

2-Etyloheksan-1-ol

Oznaczanie w powietrzu środowiska pracy¹

2-Ethylhexan-1-ol

Determination in working air

dr inż. ANNA JEŻEWSKA
e-mail: anjez@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Numer CAS 104-76-7

Słowa kluczowe: 2-etyloheksan-1-ol, 2-etyloheksanol, metoda analityczna, chromatografia gazowa, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: 2-ethylhexan-1-ol, 2-ethylhexanol, determination method, gas chromatographic analysis, workplace air.

Streszczenie

2-Etyloheksan-1-ol (2-EH) jest bezbarwną cieczą, słabo rozpuszczalną w wodzie, jednak dobrze mieszającą się z większością rozpuszczalników organicznych. Na skalę przemysłową jest produkowany z butyraldehydu. Związek jest głównie stosowany do produkcji plastyfikowanego poli(chlorku winylu), (PCW) oraz w procesach przetwórstwa plastyfikowanego PCW. 2-Etyloheksan-1-ol jest substancją drażniącą.

Celem pracy było opracowanie metody oznaczania 2-etyloheksan-1-olu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń od $0,54 \div 10,8$ mg/m³, zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482.

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy (GC) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym

(FID), wyposażony w kolumnę kapilarną Stabilwax (60 m x 0,32 mm, 0,5 µm).

Metoda polega na: adsorpcji par 2-etyloheksan-1-olu na węglu aktywnym, desorpcji dichlorometanem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Zastosowanie do analizy kolumny Stabilwax pozwala na selektywne oznaczenie 2-etyloheksan-1-olu w obecności innych substancji. Uzyskane krzywe kalibracyjne charakteryzują się wysoką wartością współczynnika korelacji ($r = 0,9998$), który świadczy o liniowości wskazań detektora FID w zakresie stężeń $0,013 \div 0,26$ mg/ml dla próbki powietrza o objętości 24 l. Granica wykrywalności (LOD) tej metody wynosi 8,05 ng/ml, a granica oznaczalności (LOQ) – 24,14 ng/ml.

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowanego w latach 2014-2016 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej (Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej).

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych. Metoda może być stosowana do wykonywania pomiarów stężeń 2-etyloheksan-1-olu w powietrzu na stanowiskach

pracy w celu oceny narażenia zawodowego, stwarzanego przez tę substancję.

Opracowaną metodę oznaczania 2-etyloheksan-1-olu zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Summary

2-Ethylhexan-1-ol (2-EH) is a colorless liquid that is poorly soluble in water but soluble in most organic solvents. On an industrial scale, 2-Ethylhexanol is produced in the aldol condensation of n-butyraldehyde. It is mainly used as an alcohol component in manufacturing ester plasticizers for soft poly(vinyl chloride) (PVC).

The aim of this study was to develop a method for determining concentrations of 2-ethylhexan-1-ol in workplace air in the range from 0.54 to 10.8 mg/m³, in accordance with the requirements of Standard No. EN 482.

The study was performed using a gas chromatograph (GC) with a flame ionization detector (FID) equipped with a capillary column Stabilwax (60 m × 0.32 mm, 0.5 μm).

The method is based on the adsorption of 2-ethylhexan-1-ol vapours on activated charcoal,

desorption with dichloromethane and GC-FID analysis. The use of Stabilwax column enabled selective determination of 2-ethylhexan-1-ol in the presence of other substances. The measurement range was from 0.013 to 0.26 mg/ml for a 24-L air sample. The limit of detection was 8.05 ng/ml and the limit of quantification was 24.14 ng/ml.

This method is precise, accurate and it meets the criteria for procedures for measuring chemical agents listed in Standard No. EN 482. The method can be used for assessing occupational exposure to 2-ethylhexan-1-ol and associated risk to workers' health.

The developed method of determining 2-ethylhexan-1-ol has been recorded as an analytical procedure (see appendix).

WPROWADZENIE

2-Etyloheksan-1-ol (2-EH) jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym zapachu. Masa molowa 2-etyloheksan-1-olu wynosi 130,23 g/mol, temperatura wrzenia 182 °C, temperatura topnienia < -132 °C, temperatura zapłonu 73°C, rozpuszczalność w wodzie w temperaturze 20 °C = 0,6 g/l, prężność par w temperaturze 20 °C wynosi 0,48 hPa. 2-Etyloheksan-1-ol dobrze rozpuszcza się w: etanolu, acetonie, benzynie, chloroformie, sulfotlenku dimetylu i eterze dietylowym. Może reagować niebezpiecznie w obecności środków silnie utleniających i mocnych zasad (CHEMPYL 2016; GESTIS 2016).

2-Etyloheksan-1-ol jest substancją wielkotonazową. Na skalę przemysłową jest otrzymywany z butyraldehydu. Jest stosowany jako dodatek do: paliw, plastyfikatorów (do zmiękczenia PCW), akrylanów i innych produktów

chemicznych (Bortel 2008; Brenntag 2015; Konieczko, Czerczak 2015).

2-Etyloheksan-1-ol jest substancją drażniącą. W przypadku zatrucia przewlekłego objawami szkodliwego działania 2-etyloheksan-1-olu są: podrażnienie skóry, oczu i górnych dróg oddechowych, zmiany skórne, bóle i zawroty głowy, zaburzenia ze strony przewodu pokarmowego (nudności, wymioty, biegunka), (CHEMPYL 2016). Substancji tej przypisano (WE nr 1272/2008) następujące zwroty zagrożenia:

- H315: działa drażniąco na skórę
- H319: działa drażniąco na oczy
- H332: działa szkodliwie w następstwie wdychania
- H335: może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

Obowiązująca w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) 2-etyloheksan-1-olu w powietrzu na stanowiskach pracy wynosi 160 mg/m^3 , a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 320 mg/m^3 (DzU 2014, poz. 817). Wartości te zostały ustalone na podstawie badań wykonanych na zwierzętach w 2003 r. Przeprowadzone w ostatniej dekadzie badania, z udziałem ochotników, wykazały silniejsze działanie drażniące 2-etyloheksan-1-olu. Z tego powodu eksperci SCOEL (*Scientific Committee for Occupational Exposure Limits for Chemical Agents* – Komitet Naukowy ds. Dopuszczalnych Norm Zawodowego Narażenia na Oddziaływanie Czynniki Chemiczne w Pracy) zaproponowali dopuszczalną wartość narażenia zawodowego (OEL), (*occupational exposure limits*) dla 2-etyloheksan-1-olu na dużo niższym poziomie, niż obowiązująca w krajach UE – wynoszącą $5,42 \text{ mg/m}^3$ (SCOEL 2011). W Polsce wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego zostały zweryfikowane przez Zespół Ekspertów ds. Czynniki Chemiczne Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN i wynoszą odpowiednio: NDS – $5,4 \text{ mg/m}^3$ i NDSCh – $10,8 \text{ mg/m}^3$ (Konieczko, Czerczak 2015). Wartości te zostały przyjęte na 79. posiedzeniu Międzyresortowej Komisji do spraw Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń

Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy i zgłoszone ministrowi właściwemu do spraw pracy w celu ich wprowadzenia do rozporządzenia w załączniku nr 1 wykazu wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy.

W Polsce stężenia 2-etyloheksan-1-olu w powietrzu na stanowiskach pracy oznaczano z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (Jeżewska 2004; PN-Z-04398:2013). Metoda ta polega na: adsorpcji 2-etyloheksan-1-olu na węglu aktywnym, desorpcji dichlorometanem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Zakres krzywej wzorcowej wynosi od $16 \div 480 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza 12 l.

Ze względu na fakt, że zaproponowana wartość NDS jest dużo mniejsza od dotychczas obowiązującej, wynika konieczność znowelizowania normy PN-Z-04398:2013 i przeprowadzenia badań w celu zoptymalizowania warunków pobierania próbek powietrza i parametrów oznaczania chromatograficznego, które umożliwią oznaczanie 2-etyloheksan-1-olu na poziomie 1/10 nowej wartości NDS – $0,54 \text{ mg/m}^3$, zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 482.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard 6890 (Hewlett-Packard, Niemcy) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz automatycznym podajnikiem próbek. Do sterowania procesem oznaczania oraz zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. Zastosowano również kolumnę kapilarną typu Stabilwax o długości 60 m,

średnicy wewnętrznej 0,32 mm i o grubości filmu $0,5 \mu\text{m}$ (Restek, USA).

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory typu Gilian LFS (Sensidyne, USA) o zakresie pracy $1 \div 350 \text{ ml/min}$ ($0,06 \div 21 \text{ l/h}$). Do przeprowadzenia desorpcji analitów z sorbentów korzystano z wytrząsarki mechanicznej WL-2000 (JWElectronic, Polska). Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA).

Próbki i roztwory przechowywano w chłodziarko-zamrażarce ARDO CO23B-2H (Merloni, Polska).

Odczynniki i materiały

W badaniach korzystano z następujących odczynników: 2-etyloheksan-1-olu (Aldrich, USA), dichlorometanu, benzenu, toluenu (J.T. Baker, Holandia), acetonu, ftalanu dibutyli, ftalanu di(2-

-etyloheksylu), (Sigma-Aldrich, Niemcy), etylobenzenu (POCH, Polska). Do badań używano odczynników o czystości co najmniej cz.d.a. Stosowano ponadto: rurki szklane wypełnione węglem aktywnym (100/50 mg), (ZUP Analityk, Polska), naczynka do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi (wyposażone w zawór umożliwiający pobranie roztworu bez ich otwierania), szkło laboratoryjne oraz strzykawkę do cieczy.

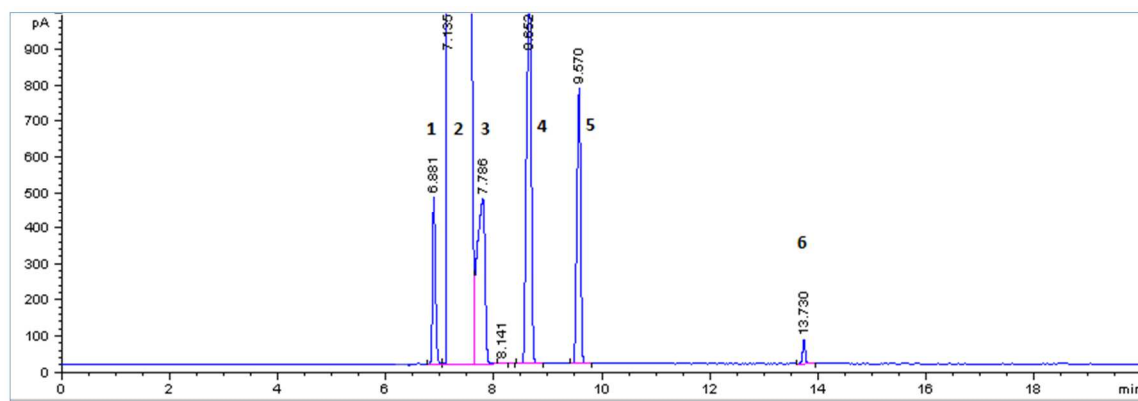
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Warunki oznaczania chromatograficznego

Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych ustalono warunki oznaczania chromatograficznego 2-etyloheksan-1-olu (2-EH). Zastosowano kolumnę kapilarną Stabilwax w temperaturze programowanej: temperatura początkowa wynosiła 100 °C przez 4 min, z przyrostem temperatury 20 °C/min do temperatury końcowej 180 °C utrzymywanej przez 7 min. Strumień objętości gazu nośnego (hel) ustalono na 1 ml/min. Próbkę o objętości 2 µl wprowadzano

do dozownika aparatu o temperaturze 180 °C, stosunek dzielenia próbki ustalono na 10: 1. Temperatura detektora FID wynosiła 220 °C, strumień objętości wodoru 40 ml/min oraz strumień objętości powietrza 450 ml/min.

W opisanych warunkach 2-etyloheksan-1-ol może być oznaczony w obecności: dichlorometanu, acetonu, benzenu, toluenu, etylobenzenu, ftalanu dibutyli i ftalanu di(2-etyloheksylu). Chromatogram roztworu 2-etyloheksan-1-olu w obecności substancji współwystępujących przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego 2-etyloheksan-1-olu (2-EH) i substancji współwystępujących. Kolumna Stabilwax, temperatura kolumny programowana, detektor FID: 1) aceton, 2) dichlorometan, 3) benzen, 4) toluen, 5) etylobenzen, 6) 2-etyloheksan-1-ol. Ftalan dibutyli i ftalan di(2-etyloheksylu) pojawiają się w tych warunkach po około 40 min

Pobieranie próbek powietrza

W metodzie przyjęto taki sam sposób pochłaniania substancji (z zastosowaniem rurek szklanych, wypełnionych dwiema warstwami węgla aktywnego – 100 mg i 50 mg), jaki zastosowano w normie podlegającej nowelizacji, jednak zwiększono objętość powietrza, które przepuszczane jest przez próbnik z 12 l do 24 l. Do desorpcji 2-etyloheksan-1-olu z węgla aktywnego stosowano dichlorometan (1 ml). W celu sprawdzenia możliwości pobierania większej objętości powietrza przeprowadzono następujące badania: do rurek pochłaniających, na włókno szklane

umieszczone przed 100 mg warstwą węgla aktywnego, naniesiono 10 µl roztworu 2-etyloheksan-1-olu w dichlorometanie o stężeniu około 31 mg/ml. Przez rurki przepuszczano 24 l powietrza ze stałym strumieniem objętości: 4; 8 i 12 l/h. Roztwory uzyskane po desorpcji dichlorometanem z pierwszej i drugiej warstwy węgla aktywnego oznaczano chromatograficznie w warunkach opisanych wcześniej. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1. Uzyskane wyniki wskazują na to, że 2-etyloheksan-1-ol zatrzymuje się całkowicie w pierwszej (100 mg) warstwie węgla aktywnego.

Tabela 1.

Przykładowe wyniki adsorpcji 2-etyloheksan-1-olu (2-EH) na węglu aktywnym. Kolumna Stabilwax, temperatura kolumny programowana, detektor FID

Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/h	Czas pochłaniania, min	Przybliżone stężenie substancji w powietrzu, mg/m ³	Powierzchnia pików 2-etyloheksan-1-olu w roztworach po desorpcji (wg wskazań integratora)		
			włókno szklane	I warstwa	II warstwa
4	360	13	–	892,3	–
8	180	13	–	877,2	–
12	60	13	–	893,5	–
12	15	13	–	953,9	–

Badania adsorpcji/desorpcji

Badania stopnia desorpcji 2-etyloheksan-1-olu (2-EH) z węgla aktywnego przeprowadzono w następujący sposób: do sześciu rurek pochłaniających, na włókno szklane umieszczone przed 100 mg warstwą węgla aktywnego, nanoszono w trakcie pobierania próbek powietrza po 1 µl roztworu 2-etyloheksan-1-olu w dichlorometanie o stężeniu 31 mg/ml, co odpowiadało 0,031 mg 2-etyloheksan-1-olu, do kolejnych sześciu rurek pochłaniających dodano po 4 i 8 µl (razem 12 rurek) tego samego roztworu 2-etyloheksan-1-olu, co odpowiadało 0,124 i 0,248 mg 2-etyloheksan-1-olu. Przez rurki przepuszczano 24 litry powietrza ze strumieniem objętości 4 l/h.

Następnie przeprowadzono desorpcję 2-etyloheksan-1-olu z pierwszej warstwy węgla i oddzielnie z drugiej warstwy zabezpieczającej, za pomocą 1 ml dichlorometanu. Po 30-minutowym wytrząsaniu uzyskane roztwory oznaczano chromatograficznie. W drugich warstwach węgla aktywnego nie stwierdzono obecności 2-etyloheksan-1-olu. Wykonano także oznaczenie 2-etyloheksan-1-olu w roztworach porównawczych wykonanych w identyczny sposób, ale bez węgla aktywnego.

Wyniki badań wydajności desorpcji (tab. 2.) wskazują na to, że zastosowany dichlorometan jest odpowiednim desorbentem 2-etyloheksan-1-olu z węgla aktywnego. Średnia wydajność desorpcji 2-etyloheksan-1-olu wynosi 98%.

Tabela 2.

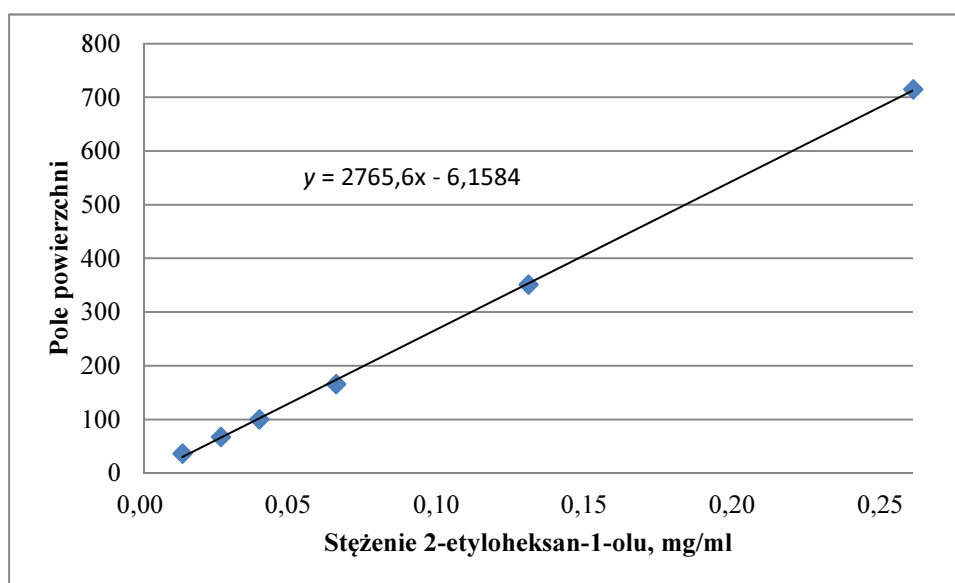
Wydajność desorpcji uzyskana po naniesieniu 2-etyloheksan-1-olu (2-EH) na węgiel aktywny, przepuszczeniu 24 l powietrza i desorpcji dichlorometanem. Kolumna Stabilwax, temperatura kolumny programowana, detektor FID

Masa 2-etyloheksan-1-olu naniesiona na węgiel aktywny, mg	Wydajność desorpcji, %	Współczynnik zmienności, %
0,031	98	4,08
0,124	98	4,26
0,248	98	2,62

Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonano dla sześciu roztworów wzorcowych 2-etyloheksan-1-olu (2-EH) w dichlorometanie. Stężenie tych roztworów wynosiło od 0,013 ÷ 0,26 mg/ml. Sporządzono trzy serie roztworów kalibracyjnych, które poddano analizie chromatograficznej. Do chromatografu wprowadzono po 2 µl roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Następnie sporządzono wykres zależności

średniej powierzchni pików 2-etyloheksan-1-olu od jego stężeń w roztworach wzorcowych. Wyniki przedstawiono graficznie na rysunku 2. Współczynnik nachylenia „*b*” krzywej kalibracji o równaniu $y = bx + a$ charakteryzujący czułość metody wynosi 2765,6. Liniowość krzywej wzorcowej charakteryzowana wartością współczynnika korelacji *r* wynosi 0,9998.



Rys. 2. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia 2-etyloheksan-1-olu (2-EH) w dichlorometanie. Kolumna Stabilwax, temperatura kolumny programowana, detektor FID

Precyzję oznaczeń kalibracyjnych oceniono na podstawie przygotowanych trzech serii po osiem roztworów roboczych o stężeniach kolejno: 0,013 (I seria); 0,13 (II seria) i 0,26 mg/ml (III seria). Po wykonaniu analizy chromatograficznej dla każdej

serii roztworów obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wyniosły odpowiednio: 1,8; 0,73 i 0,92 %.

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Granicę wykrywalności i granicę oznaczalności wyznaczono na podstawie wyników analiz (dziesięć niezależnych pomiarów powierzchni piku o czasie retencji 2-etyloheksan-1-olu) uzyskanych z trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– granica wykrywalności, LOD	8,05 ng/ml
– granica oznaczalności, LOQ	24,1 ng/ml
– całkowita precyzja badania, V_c	5,15%
– względna niepewność całkowita	11,28%

PODSUMOWANIE

Do oznaczania 2-etyloheksan-1-olu w powietrzu na stanowiskach pracy zastosowano taką samą technikę analityczną, jak w normie podlegającej nowelizacji.

W znowelizowanej metodzie znacznie zmniejszono zakres stężeń umożliwiający oznaczanie 2-etyloheksan-1-olu w powietrzu środowiska pracy z dotychczasowego $16 \div 320 \text{ mg/m}^3$ na $0,54 \div 10,8 \text{ mg/m}^3$, tj. w zakresie stężeń od 1/10 do 2 wartości NDS dla ostatnio ustalonej wartości NDS wynoszącej $5,4 \text{ mg/m}^3$. W nowym zakresie stężeń metoda została poddana walidacji, zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie

PN-EN-482. Wyznaczono takie parametry walidacyjne, jak: granica wykrywalności, granica oznaczalności, całkowita precyzja badania, względna niepewność całkowita. Walidacja metody potwierdziła jej przydatność do oznaczania stężeń 2-etyloheksan-1-olu w powietrzu na stanowiskach pracy w celu oceny narażenia zawodowego.

Opracowaną metodę oznaczania 2-etyloheksan-1-olu w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

Bortel K. (2008) Środki pomocnicze stosowane w przetwórstwie tworzyw polimerowych. Cz. 2. Przetwórstwo Tworzyw 6/(126)/14, 148–153.

Brenntag (2015) Alkohol 2-etyloheksylowy. Karta charakterystyki. Brenntag Polska Sp. z o.o., Kędzierzyn-Koźle.

CHEMPYŁ (2016) Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. Warszawa, CIOP-PIB.

GESTIS (2016) Substance database. BG Institute for Occupational Safety and Health. Sankt Augustin, Germany.

Jeżewska A. (2004) 2-Etyloheksan-1-ol – metoda oznaczania. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 4(42), 61–66.

Konieczko K., Czerczak S. (2015) 2-Etyloheksan-1-ol. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 4(86), 61–88.

PN-EN 482+A1:2016-01 Narażenie na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

PN-Z-04398:2013 Ochrona czystości powietrza. Oznaczanie 2-etyloheksan-1-olu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.

Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6.06.2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2014, poz. 817.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwanego rozporządzeniem GHS). Dz. Urz. UE z dnia 31.12.2008 r. (L 353).

SCOEL (2011) Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for 2-ethylhexanol. SCOEL/SUM/158.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA 2-ETYLOHEKSAN-1-OLU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 2-etyloheksan-1-olu (nr CAS: 104-76-7) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 2-etyloheksan-1-olu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,54 mg/m³.

2. Powołania normatywne

PN-Z-04008-7 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na: adsorpcji zawartych w badanym powietrzu par 2-etyloheksan-1-olu na węglu aktywnym, desorpcji dichlorometanem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,000 2 g

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych należy wykonywać

z użyciem środków ochrony indywidualnej, pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym. Pozostałe po analizie roztwory odczynników i wzorców należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji w uprawnionych instytucjach.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

5.1. 2-Etyloheksan-1-ol

5.2. Dichlorometan

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy
2-etyloheksan-1-olu

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 16 µl (około 13 mg) 2-etyloheksan-1-olu wg punktu 5.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski rozpuszczalnikiem wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie 2-etyloheksan-1-olu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 1,3 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość 2-etyloheksan-1-olu w 1 ml roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez cztery dni.

5.4. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 5 ml odmierzyć kolejno: 0,05; 0,1; 0,15; 0,25; 0,5 i 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3., uzupełnić do kreski dichlorometanem wg punktu 5.2. i wymieszać. Zawartość 2-etyloheksan-1-olu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 0,013; 0,026; 0,039; 0,065; 0,13 i 0,26 mg. Obliczyć dokładną zawartość 2-etyloheksan-1-olu w 1 ml tak przygotowanych roztworach.

Roztwory przechowywane w chłodziarce są trwałe przez cztery dni.

5.5. Roztwór do wyznaczania współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 1 ml odmierzyć 32 μ l 2-etyloheksan-1-olu, zważyć, uzupełnić do kreski dichlorometanem wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie 2-etyloheksan-1-olu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 26 mg/ml.

5.6. Gazy sprężone do chromatografu

Hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości wg instrukcji do chromatografu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz niżej wymieniony:

6.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie 2-etyloheksan-1-olu w obecności innych substancji występujących w badanym powietrzu, np. kolumna kapilarna z poli(glikolem etylenowym) związanym Carbowaxem o długości 60 m, o średnicy wewnętrznej 320 μ m i o grubości filmu 0,5 μ m.

6.3. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.4. Strzykawki do cieczy

Stosować strzykawki do cieczy o pojemności 5 μ l \div 1 ml.

6.5. Naczynka do desorpcji

Naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawory umożliwiające pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

6.6. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (100 mg i 50 mg), rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiem zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą przepuścić do 24 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 12 l/h.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość co najmniej pięć dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział 2-etyloheksan-1-olu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w punkcie 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 100 °C (4 min)
 - przyrost temperatury 20 °C/min
 - temperatura końcowa 180 °C (7 min),
- temperatura dozowania 180 °C
- temperatura detektora 220 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1 ml/min
- strumień objętości wodoru 40 ml/min
- strumień objętości powietrza 450 ml/min
- stosunek dzielenia próbki 10: 1
- dozowanie próbki 2 μ l.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 2 µl roztworów wzorcowych roboczych 2-etyloheksan-1-olu wg punktu 5.4. Z każdego roztworu wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych masę 2-etyloheksan-1-olu w miligramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej do naczynka do desorpcji wg punktu 6.5. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.4. po 1 ml dichlorometanu wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, intensywnie wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 2 µl roztworu z nad dłuższej warstwy węgla aktywnego i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 2-etyloheksan-1-olu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami oznaczeń a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość 2-etyloheksan-1-olu w roztworze, w miligramach.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie 2-etyloheksan-1-olu w roztworze z nad krótszej warstwy węgla aktywnego. Zawartość 2-etyloheksan-1-olu w krótszej warstwie węgla aktywnego nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

W pięciu naczynkach do desorpcji wg punktu 6.5. umieścić dłuższą warstwę węgla (100 mg) z rurki pochłaniającej wg punktu 6.6. Następnie dodać po 4 µl roztworu do wyznaczania współczynnika desorpcji 2-etyloheksan-1-olu wg punktu 5.5. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel aktywny. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.4. po 1 ml dichlorometanu. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie wykonać oznaczenia chromatograficzne. Jednocześnie wykonać oznaczanie 2-etyloheksan-1-olu, co najmniej w trzech roztworach porównawczych przygotowanych przez dodanie do 1 ml dichlorometanu po 4 µl roztworu do wyznaczania współczynnika desorpcji wg punktu 5.5.

Współczynnik desorpcji dla 2-etyloheksan-1-olu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

$$d = \frac{P_d - P_o}{P_p},$$

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików 2-etyloheksan-1-olu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 2-etyloheksan-1-olu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia pików 2-etyloheksan-1-olu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla 2-etyloheksan-1-olu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii rurek pochłaniających.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 2-etyloheksan-1-olu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{m_1 + m_2}{V \cdot \bar{d}} \cdot 1000,$$

w którym:

m_1 – masa 2-etyloheksan-1-olu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla aktywnego

odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – masa 2-etyloheksan-1-olu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach,

\bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczana zgodnie z punktem 11.