

Cyklopentan

Oznaczanie w powietrzu środowiska pracy metodą chromatografii gazowej ze spektrometrią mas¹

Cyclopentane

Determining cyclopentane in workplace air with gas chromatography with mass detection (GC-MS)

dr MAŁGORZATA KUCHARSKA

e-mail: mkuch@imp.lodz.pl

dr WIKTOR WESOŁOWSKI

e-mail: wwesolow@imp.lodz.pl

dr JAN GROMIEC

e-mail: jpgrom@imp.lodz.pl

Instytut Medycyny Pracy

im. prof. dr. med. Jerzego Nofera w Łodzi

91-348 Łódź

ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Numer CAS: 287-92-3

Słowa kluczowe: cyklopentan, metoda oznaczania, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: cyclopentane, determination method, workplace air, GC-MS.

Streszczenie

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania cyklopentanu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas.

Metoda polega na: adsorpcji cyklopentanu w rurce wypełnionej węglem aktywnym, desorpcji zatrzymanego związku disiarczkiem węgla oraz chromatograficznym oznaczeniu otrzymanego eluatu.

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach II etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” finansowanego w latach 2011-2013 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Metoda umożliwia oznaczanie cyklopentanu w zakresie stężeń $150 \div 5000 \mu\text{g/ml}$ ($300 \div 10\,000 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza o objętości $0,5 \text{ l}$ i $30 \div 1000 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza 5 l). Granica oznaczalności (LOQ) tej metody wynosi $131,2 \mu\text{g/ml}$.

Opracowaną metodę oznaczania cyklopentanu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas zapisaną w postaci procedury zamieszczono w Załączniku.

Summary

A new procedure has been developed for the assay of cyclopentane using gas chromatography with mass detection. The method is based on the adsorption of cyclopentane on activated charcoal and desorption with carbon disulfide. The resulted solutions are analysed with gas chromatography with mass detection. The working range of the

analytical method is $150 \div 5000 \mu\text{g/ml}$ ($300 \div 10000 \text{ mg/m}^3$ for a 0.5-L air sample and $30 \div 1000 \text{ mg/m}^3$ for a 5-L air sample). Limit of quantification: $131.2 \mu\text{g/ml}$. The developed method of determining cyclopentane has been recorded as an analytical procedure (see Appendix).

WPROWADZENIE

Cyklopentan jest lotną (temperatura wrzenia: $49,5 \text{ }^\circ\text{C}$, prężność par $533,2 \text{ hPa}$ w temperaturze 31°C), łatwopalną cieczą obecną jako zanieczyszczenie w eterze naftowym i technicznym heksanie oraz w innych rozpuszczalnikach komercyjnych stosowanych jako: paliwo, czynnik do ekstrakcji tłuszczów i wosków, rozpuszczalnik farb i składnik klejów dla przemysłu obuwniczego (Hawley's... 1993).

W chwili obecnej cyklopentan jest wykorzystywany najczęściej jako czynnik pędny (prepeleant), (Galvin, Marashi 1999) i spieniający (porofor). Cyklopentan jest otrzymywany z frakcji cykloalkanowej ciekłego gazu ziemnego oraz w procesie rafinacji ropy naftowej. Związek ten można również otrzymać na drodze syntetycznej w procesie krakingu cykloheksanu w obecności tlenku glinu w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem (The Merck.. 2006). Narażenie na ten związek ma miejsce głównie przy wykorzystywaniu jego wspomnianych właściwości pianotwórczych, czyli przy produkcji pianek poliuretanowych i izolacyjnych (UNEP 1994). Na związek o małym stężeniu są narażeni także pracownicy zakładów

petrochemicznych i kierowcy, przez kontakt z benzyną, która zawiera cyklopentan (Rappaport i in. 1987).

Cyklopentan nie jest klasyfikowany jako związek toksyczny zgodnie z prawodawstwem Unii Europejskiej. Skutkiem krytycznym jego działania jest działanie narkotyczne. Związek wykazuje również słabe działanie pierwotnie drażniące na skórę i błony śluzowe (Baxter 2012). Nie wykazuje natomiast ani działania mutagennego, ani genotoksycznego. W dostępnym piśmiennictwie nie ma danych dotyczących działania rakotwórczego i wpływu na rozrodczość cyklopentanu. Nie wykazano również toksyczności układowej tego związku (Starek 2013).

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi i środowiska cyklopentan został sklasyfikowany (WE nr 1272/2008) jako substancja: ciekła, łatwopalna, kategoria 2. (Flam. Liq. 2) stwarzająca przewlekłe zagrożenie dla środowiska wodnego, kategoria 3. (Aquatic Chronic 3).

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środo-

wisku Pracy zaproponował przyjęcie stężenia 3000 mg/m^3 cyklopentanu za wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) związku w powietrzu środowiska pracy bez ustalania wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh), (Starek 2013).

Cyklopentan jest substancją bardzo lotną, ale trwałą w podwyższonej temperaturze, dlatego chromatografia gazowa wydaje się najbardziej optymalną techniką jej oznaczania. Do tego celu są wykorzystywane głównie metody chromatograficzne z detekcją płomieniowo-jonizacyjną.

Metoda NIOSH (1994) jest szczególnie przydatna dla węglowodorów wrzących w temperaturach $36 \div 216 \text{ }^\circ\text{C}$. Pewnym problemem przy opracowaniu niniejszej metody jest dość

duża wartość NDS (3000 mg/m^3). Wiąże się to z koniecznością zastosowania większej ilości sorbentu, który byłby w stanie pochłoniąć tak duże ilości substancji, a także opracowania metody chromatograficznej przy wysokim podziale próbki, aby nie dopuścić do przeładowania kolumny i detektora, co mogłoby spowodować utratę liniowości sygnału detektora, a nawet jego uszkodzenie.

Celem badań było opracowanie metody umożliwiającej oznaczenie cyklopentanu w powietrzu środowiska pracy w zakresie stężeń $300 \div 10\,000 \text{ mg/m}^3$, czyli od $1/50$ do 3 wartości NDS, zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 482:2012.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano: chromatograf gazowy Agilent Technologies 6890N ze spektrometrią mas 5973 (MSD) oraz komorą nastrzykową typu *split/splitless*. Próbkę wprowadzano za pomocą automatycznego podajnika próbek 7683B Injector (Agilent Technologies).

Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. W badaniu stosowano polarną kolumnę chromatograficzną typu INNOWAX o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm . Kolumna ta zapewnia specyficzność oznaczania cyklopentanu w obecności w próbce substancji współwystępujących oraz rozpuszczalnika, użytego do desorpcji.

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory firmy SKC (SKC Inc., PA,

USA) o zakresie pracy $20 \div 225 \text{ ml/min}$ ($1,2 \div 13,5 \text{ l/h}$).

Odczynniki i materiały

W badaniach wykorzystano jako wzorzec cyklopentan (firmy Sigma-Aldrich, Niemcy), metylcykloheksan (firmy Sigma-Aldrich, Niemcy) jako wzorzec wewnętrzny oraz disiarczki węgla (firmy Analytik, Polska) jako rozpuszczalnik do desorpcji. Do badań stosowano odczynniki o czystości, co najmniej cz.d.a. Ponadto węgiel aktywny ze skorupy orzecha kokosowego (coconut Shell charcoal, SKC Inc., USA) do pobierania próbek powietrza, a także szkło laboratoryjne, tj.: kolby miarowe, mikrostrzykawki, naczynka kapslowane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiające pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka o pojemności około 2 ml z kapslami.

Ustalenie warunków oznaczania

Warunki oznaczania chromatograficznego

Warunki rozdzielania chromatograficznego tak dobraćano, aby uzyskać pik cyklopentanu oddzielony od pików substancji współwystępujących, a także od pików rozpuszczalnika (disiarczek węgla). Spodziewany skutek uzyskano, stosując kapilarną kolumnę polarną INNOWAX o długości 60 m, średnicy 0,25 mm oraz grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm i detekcję mas. Ustalono następujące warunki oznaczania chromatograficznego:

1) parametry pracy kolumny INNOWAX:

a) temperatura:

- czas izotermii początkowej 2 min
- temperatura izotermii początkowej 45 °C
- szybkość przyrostu temperatury I 10 °C/min
- temperatura izotermii pośredniej 80 °C
- czas izotermii pośredniej 0 min
- szybkość przyrostu temperatury II 30 °C/min
- izoterma końcowa 170 °C

- czas izotermii końcowej 1,5 min,

b) ciśnienie:

- regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 25 cm/sek,

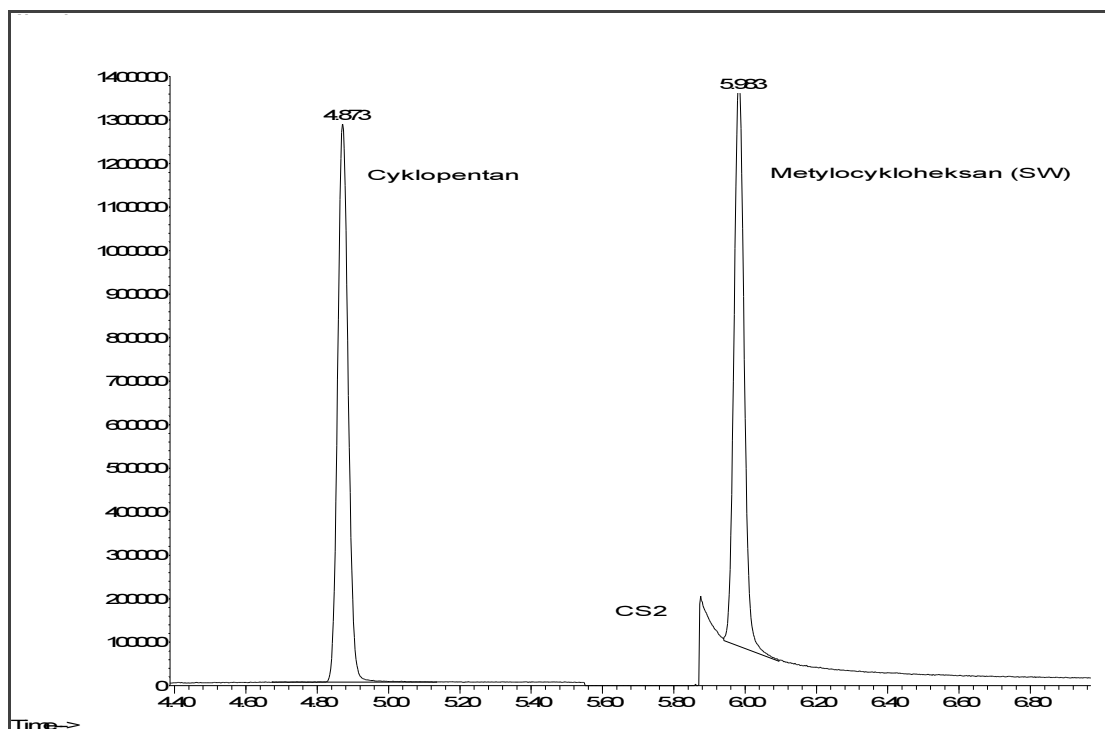
2) parametry dozownika typu *split/splitless*:

- objętość dozowanej cieczy 1 μl
- temperatura programowana 200 °C
- podział próbki (*split*) 50: 1,

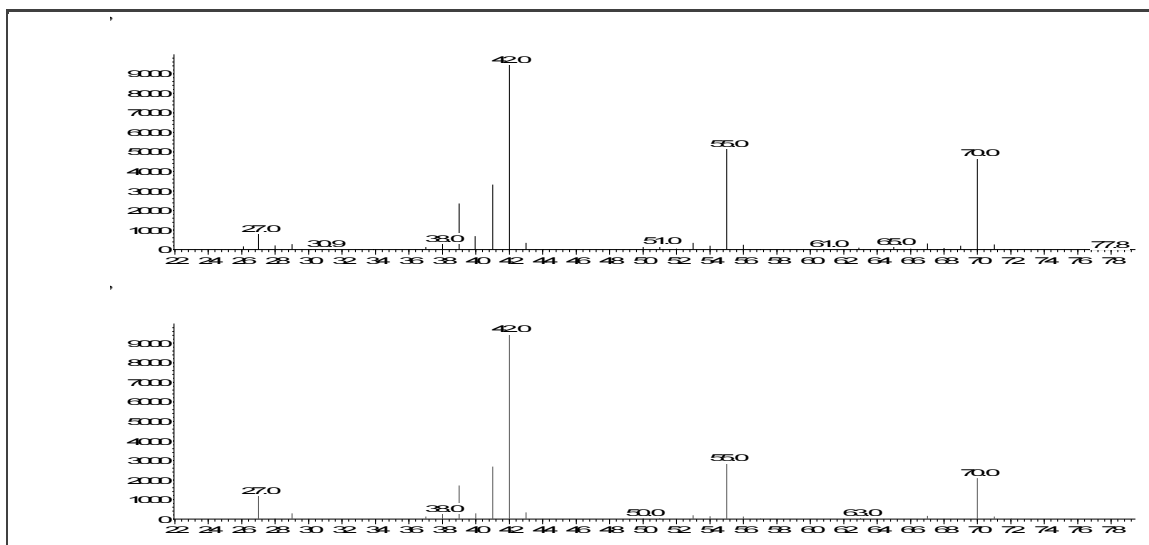
3) parametry detektora mas:

- temperatura grzejnika końca kolumny 200 °C
- temperatura źródła jonów 230 °C
- temperatura filtra kwadropolowego 150 °C
- rodzaj jonizacji EI
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy scan
- rejestrowane masy 15 ÷ 200 Da
- napięcie powielacza jonów w trybie „autotune” (1588V).

Objętość dozowanej do chromatografu próbki w badaniach wynosiła 1 μl . Chromatogram roztworu wzorcowego cyklopentanu przedstawiono na rysunku 1., a widmo mas na rysunku 2.



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego cyklopentanu o stężeniu 1500 $\mu\text{g/ml}$ wykonany na chromatografii gazowym z detektorem mas (GC/MS), gdzie: RT-4,87 – cyklopentan, RT-5,96 – metylocykloheksan (wzorec wewnętrzny)



Rys. 2. Widmo mas substancji o czasie retencji, RT 4,87 (część górna) oraz widmo mas cyklopentanu z biblioteki widm Wiley7 (część dolna)

Badanie sorpcji cyklopentanu i warunków pobierania próbek powietrza

Przebadano kilka sorbentów (węgiel aktywny typu: coconut Shell charcoal, petroleum charcoal) oraz kilka rozpuszczalników do desorpcji (disiarczek węgla, toluen) w celu uzyskania jak najlepszej wydajności desorpcji. Najlepsze wyniki otrzymano przy zastosowaniu jako sorbentu węgla aktywnego z orzecha kokosowego (*coconut Shell charcoal*) oraz desorpcji za pomocą disiarczku węgla i dlatego taki układ zastosowano w dalszych badaniach.

Podczas badań przepuszczano znane objętości powietrza ze strumieniem objętości 5 l/h przez standardowe rurki zawierające w I warstwie 100 mg, a w II warstwie 50 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego, na które naniesiono (do I warstwy) 15 000 μg cyklopentanu. Na podstawie wyników badań wykazano, że z tak przygotowanych rurek cyklopentan jest wymywany w około 40% w wyniku przepuszczenia około 5 l powietrza. Badania powtórzone, przepuszczając znane objętości powietrza przez rurki zawierające w I warstwie 300 mg, a w II warstwie 50 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego, na które naniesiono (do I warstwy) 15 000 μg cyklopentanu.

Oznaczano zawartość cyklopentanu w I warstwie sorbentu i obliczano współczynnik desorpcji cyklopentanu po przepuszczeniu powie-

trza. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 1. Pobranie próbki o objętości $1 \div 5$ l powietrza nie powoduje wymywania cyklopentanu z sorbentu. Zwiększenie objętości przepuszczonego powietrza do 10 l powoduje stratę około 10% badanej substancji. Należy zauważyć, że przy spodziewanych dużych stężeniach badanej substancji (około 1 wartości NDS lub powyżej), należy pobrać jak najmniejszą próbkę powietrza, gdyż w przeciwnym razie ilość pochłoniętego cyklopentanu może przekroczyć możliwości sorpcyjne nawet tak dużej ilości sorbentu (300 mg). Zaleca się dlatego pobieranie próbek o objętości rzędu $0,5 \div 1$ l. Przy spodziewanych małych stężeniach cyklopentanu w powietrzu objętość tę można zwiększyć do 5 l.

Aby potwierdzić poprawność ustalonych warunków desorpcji cyklopentanu, przeprowadzono badanie stopnia desorpcji dla trzech stężeń zakresu pomiarowego. Do dziewięciu naczynek kapslowanych dodawano po 300 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego, następnie mikrostrzykawką dodawano po: 2; 11 i 20 μl (trzykrotnie dla każdego stężenia) czystego wzorca – co odpowiada wartościom około: 0,1; 0,5 i 1 wartość NDS (dla próbki powietrza o objętości 5 l), aby po desorpcji za pomocą 1 ml rozpuszczalnika uzyskać stężenia odpowiednio: 1500; 8000 i 15000 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Naczynka kapslowa-

no i zamknięte pozostawiano do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzano do naczynek po 1 ml rozpuszczalnika i następnie tak postępowano jak z roztworami wzorcowymi. Wyniki oznaczeń serii analiz przedstawiono w tabeli 2. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że

zastosowany układ pochłaniania na węglu z orzecha kokosowego i desorpcji disiarczkiem węgla zapewnia dobry odzysk pochłoniętego cyklopentanu. Wyznaczony współczynnik desorpcji wynosi 97,7%.

Tabela 1.**Wpływ objętości przepuszczonego powietrza na wymywanie pochłoniętego cyklopentanu z sorbentu**

Naniesiona ilość cyklopentanu, 15 000 µg	Objętość przepuszczonego powietrza, l				
	0	1	2	5	10
	powierzchnia pików				
I	398 969 630	390 666 773	405 730 001	389 539 895	346 902 095
II	404 027 476	394 019 626	399 389 695	390 689 751	346 455 858
III	404 832 274	395 984 928	393 961 695	394 524 486	350 029 918
IV	400 078 255	394 210 313	387 305 099	393 309 337	353 470 507
V	402 168 703	394 995 821	391 299 229	396 066 986	353 369 563
VI	404 912 665	399 162 070	396 407 257	395 119 559	353 187 283
Średnia	40 249 8167	394 839 922	395 682 163	393 208 336	350 569 204
Standardowe odchylenie, <i>S</i>	2 531 076	2 774 915	6 443 228	2 583 325	3 279 391
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	0,63%	0,70%	1,63%	0,66%	0,94%
Odzysk, %	100%	98,1%	98,3%	97,7%	88,8%

Tabela 2.**Wyznaczanie współczynnika desorpcji cyklopentanu z węgla aktywnego za pomocą disiarczku węgla**

Numer serii	Naniesiona ilość cyklopentanu, µg			Średnia
	1500	8000	15 000	
Roztwory badane	powierzchnia pików			
I	25 628 094	98 853 150	161 715 964	
II	25 552 534	98 367 537	158 542 039	
III	25 116 042	96 651 979	147 751 595	
Średnia	25 432 223	97957555	156 003 199	
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	276 415	1156439	7320190	
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	1,09%	1,18%	4,69%	2,32%
Roztwory porównawcze	powierzchnia pików			
I	26 194 095	102 276 789	161 414 942	
II	25 919 491	100 394 820	162 105 098	
III	25 921 189	100 733 835	152 057 748	
Średnia	26 011 592	101 135 148	158 525 929	

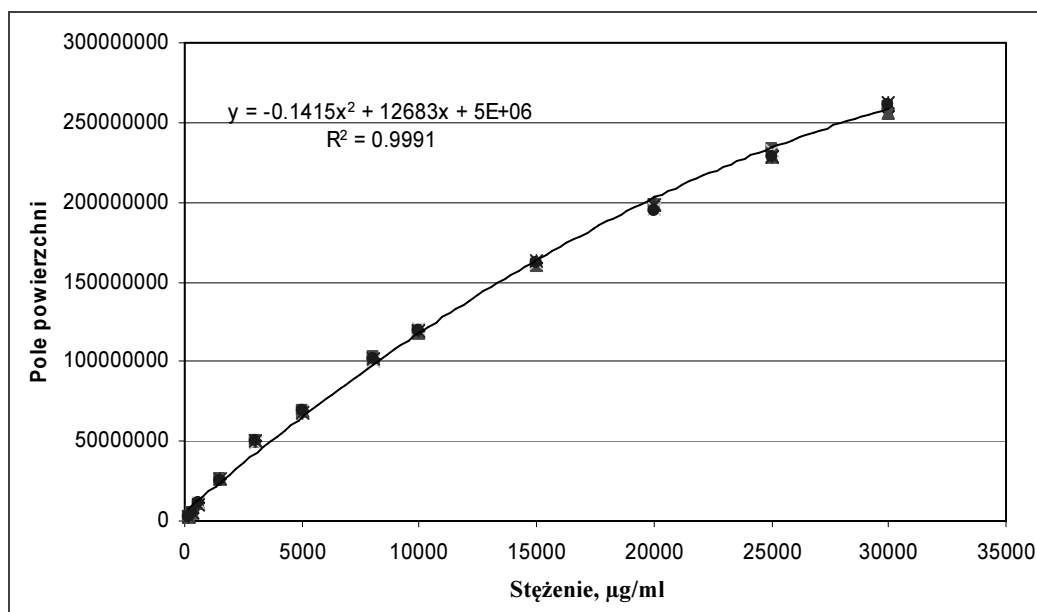
cd. tab. 2.

Numer serii	Naniesiona ilość cyklopentanu, µg			Średnia
	1500	8000	15 000	
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	158 055	1 003 116	5612 228	
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	0,61%	0,99%	3,54%	1,71%
Odzysk, %	97,8%	96,9%	98,4%	97,7%

Kalibracja i precyzja

Oznaczenie kalibracyjne wykonywano, stosując roztwory wzorcowe cyklopentanu w disiarczku węgla. Stężenie tych roztworów ustalono na podstawie następujących założeń: dolna granica oznaczania ilościowego na poziomie około 1/100 wartości NDS (zakres pomiarowy obejmujący wartość NDS 3000 mg/m³), objętość rozpuszczalnika stosowanego do desorpcji 1 ml.

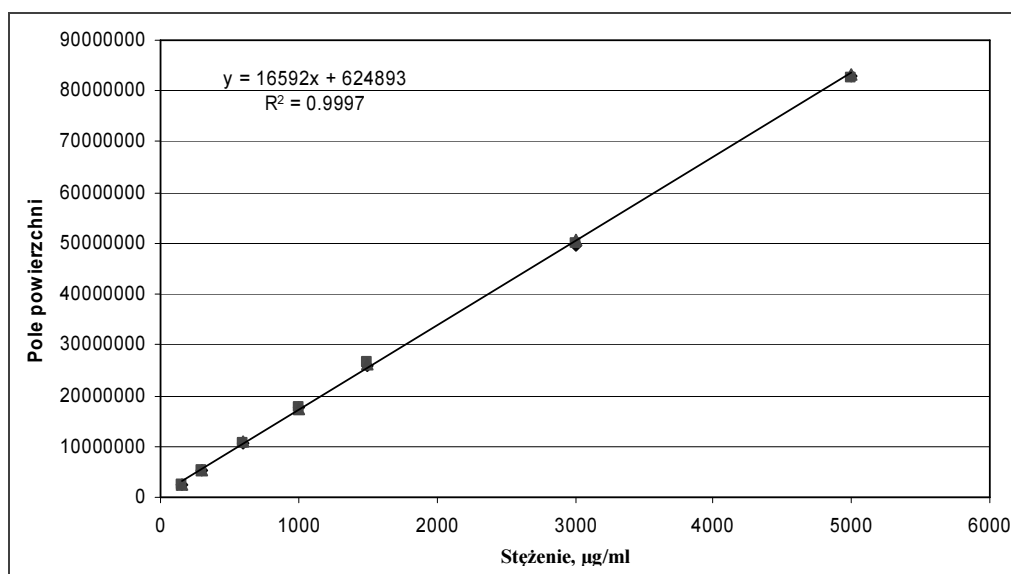
Takie założenia wymagały wykonania skali wzorcowej w bardzo szerokim zakresie stężeń 150 ÷ 30 000 µg/ml. Krzywa wzorcowa uzyskana dla takiego zakresu nie ma przebiegu prosto-liniowego (rys. 3.). Dlatego też zawężono zakres oznaczania 150 ÷ 5000 µg/ml, co przy poborze próbki powietrza o objętości 1 l odpowiada zakresowi 1/20 ÷ 1 2/3 NDS, a w przypadku próbki powietrza o objętości 0,5 l zakresowi 1/10 ÷ 3 1/3 NDS.



Rys. 3. Krzywa wzorcowa cyklopentanu w zakresie 150 ÷ 30 000 µg/ml

Celem uzyskania krzywych wzorcowych w powyższym zakresie sporządzono siedem roztworów cyklopentanu w disiarczku węgla. Stężenie cyklopentanu w tych roztworach wynosiło odpowiednio: 150; 300; 600; 1000; 1500; 3000 i 5000 µg/ml. Roztwory poddawano analizie chromatograficznej. Wykonano trzy serie wzorcowania. Dla każdego stężenia wykonano po dwa oznaczenia. Następnie odczytano powierzchnie pików według wskazań integratora i

sporządzono wykres zależności powierzchni pików badanej substancji od jej stężeń w roztworach wzorcowych (rys. 4.). Z uzyskanych danych wynika, że w badanym zakresie stężeń wskazania detektora w funkcji stężenia cyklopentanu mają charakter liniowy (współczynnik korelacji *R* wynosi 1). Współczynnik zmienności 0,923% świadczy o dobrej powtarzalności opracowanej metody.



Rys. 4. Krzywa wzorcową cyklopentanu w zakresie 150 ÷ 5000 µg/ml

Badanie warunków przechowywania pobranych próbek

Trwałość próbek, w zależności od czasu ich przechowywania, badano w sposób następujący: do rurek wypełnionych węglem aktywnym z orzecha kokosowego w ilości: I warstwa 300 mg i II warstwa 50 mg, tak nanoszono (do I warstwy) czysty cyklopentan, aby jego zawartość w rurce wynosiła 7500 µg. Rurki umieszczano w części chłodzącej lodówki (temp. około +4 °C) i analizowano w kilku odstępach czasowych. Z przeprowadzonych badań wynika, że pobrane próbki powietrza można przechowywać w chłodziarce (+4 °C) nawet do trzydziestu dni bez znaczących strat analitu. Roztwór wzorcowy podstawowy cyklopentanu przechowywany w chłodziarce, w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez co najmniej trzydzieści dni, natomiast roztwory wzorcowe robocze należy przygotowywać w dniu analizy.

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482:2012 oraz odpowiednimi wytycznymi w tym zakresie (Dobecki 2004). Celem określenia

granic wykrywalności i oznaczalności metody analizowano chromatograficznie dziesięć roztworów cyklopentanu o stężeniu 150,0 µg/ml w disiarczku węgla.

Obliczone granice wykrywalności i oznaczalności wynoszą odpowiednio: 39,3 i 131,2 µg/ml; zakres roboczy metody 300 ÷ 10 000 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 0,5 l) i 30 ÷ 1000 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 5 l). Uzyskane krzywe kalibracyjne charakteryzują się dużą wartością współczynnika korelacji ($R = 1$), który świadczy o liniowości wskazań detektora. Względna niepewność całkowita metody wynosi 12,4%.

Specyficzność

Zastosowana do opracowania metody polarna kolumna INNOWAX o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 µm umożliwia oddzielenie cyklopentanu od rozpuszczalnika: disiarczku węgla oraz toluenu, acetonu, n-heksanu, n-pentanu, metylocyklopentanu.

Analiza z zastosowaniem detektora mas zapewnia identyfikację badanej substancji na podstawie widma mas w mieszaninie wielkoskładnikowej.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania pozwoliły na ustalenie warunków oznaczania cyklopentanu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń $30 \div 10\,000 \text{ mg/m}^3$ (w zależności od objętości pobranej próbki powietrza) metodą chromatografii gazowej z detekcją mas. Rurki pochłaniające zawierające węgiel aktywny z łupiny orzecha kokosowego zapewniają ilościowe wyodrębnienie cyklopentanu z badanego powietrza. Najbardziej odpowiednim rozpuszczalnikiem do desorpcji cyklopentanu z węgla aktywnego jest disiarczki węgla.

Opracowana metoda umożliwia oznaczanie cyklopentanu na poziomie 1/100 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) i może być wykorzystana przez laboratoria higieny pracy i stacje sanitarno-epidemiologiczne do wykonywania pomiarów stężeń tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy, w celu oceny narażenia pracowników i oceny ryzyka zawodowego stwarzanego przez tę substancję.

Opracowaną metodę oznaczania cyklopentanu w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

PIŚMIENNICTWO

- Baxter C.S. (2012) Alicyclic hydrocarbons. [W:] Patty's Toxicology [Red.] E. Bingham, B. Cohnsen. John Wiley & Sons, Inc., 6th ed., vol. 2, 105–107.
- Dobecki M. (2004) Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Łódź, Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofer, wyd. trzecie popr.
- Galvin J.B., Marashi F. (1999) Cyclopentane CAS # 287-92-3. J. Toxicol. Environ. Health, Part A, 58, 57–74.
- Hawley's Condensed chemical dictionary (1993) [Red.] R.J. Lewis. 12th ed. Van Nostrand Reinhold Company, New York 340.
- NIOSH (1994) Method 1500. Hydrocarbons with boiling points 36°-216°C. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical Methods, 3rd ed., vol. 1 and 2 with 1985 supplement, and revisions. Washington, DC: U.S. Government Printing Office, August 1994., 1500–1.
- Rappaport S.M., Selvin S., Waters M.A. (1987) Exposures to hydrocarbon components of gasoline in the petroleum industry. Appl. Ind. Hyg. 2(4), 148–154.
- Starek A. (2013) Cyklopentan. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN w Środowisku Pracy [materiały niepublikowane].
- The Merck Index (2006) [Red.] M.J. O'Neill, P.E. Heckelman, C.B. Koch, K.J. Roman. NJ, USA, Merck & Co., Inc. Whitehouse Station, 14 ed., 2745.
- UNEP (1994) Cyclopentane. A blowing agent for polyurethane foams for insulation in domestic refrigerator-freezers. Industry and Environment United Nations Environment Programme, October 1994.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA CYKLOPENTANU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania procedury

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania stężeń par cyklopentanu (nr CAS: 287-92-3) w powietrzu na stanowiskach pracy. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarno-epidemiologicznych.

W przypadku współwystępowania w badanym powietrzu innych związków organicznych należy sprawdzić, czy w warunkach wykonania oznaczania nie mają one takich samych czasów retencji jak cyklopentan.

Najmniejsze stężenie cyklopentanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi 30 mg/m^3 powietrza (przy objętości próbki 5 l) lub 150 mg/m^3 (przy objętości próbki 1l).

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 par cyklopentanu na węglu aktywnym z orzecha kokosowego, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

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

4.2. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Wszystkie czynności związane z odważaniem substancji wzorcowych powinno się wykonywać w rękawicach gumowych i w odzieży ochronnej. Wszystkie czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem.

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się ich unieszkodliwianiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Cyklopentan

Stosować wg punktu 4.1.

5.2. Disiarczek węgla

Stosować wg punktu 4.1.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny stosować azot lub hel, do detektora stosować wodór i powietrze.

5.4. Roztwór wzorcowy bazowy cyklopentanu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml, zważyć, następnie dodać około 100 mg cyklopentanu (134 μl wzorca), ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie cyklopentanu w roztworze.

Roztwór wzorcowy bazowy (RWB) przechowywany w chłodziarce, w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez co najmniej trzydzieści dni.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze cyklopentanu

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do siedmiu naczynek wg punktu 6.5. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego bazowego (RWB) wg punktu 5.4. w mikrolitrach: 15,0; 30,0; 60,0; 100; 150; 300 i 500, a następnie uzupełnić

disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Zawartość cyklopentanu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 150; 300; 600; 1000; 1500; 3000 i 5000, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 1 l odpowiada stężeniom w zakresie $150 \div 5000 \text{ mg/m}^3$.

Roztwory wymienione w punkcie 5.5. są nietrwałe i należy je przygotowywać przed wykonaniem analizy.

5.6. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny z orzecha kokosowego o uziarnieniu $0,5 \div 1 \text{ mm}$. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających suszyć węgiel przez 3 h w suszarce o temperaturze $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Dla każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji wg punktu 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy z detektorem MSD
Stosować chromatograf gazowy z detektorem mas, z programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami spektrometru i chromatografu, bibliotekami wzorcowych widm mas oraz komputer.

6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział cyklopentanu od disiarczku węgla oraz większości innych rozpuszczalników występujących jednocześnie w powietrzu, np. polarną kolumnę o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu $0,5 \mu\text{m}$.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłą do cieczy, o pojemności, w mikrolitrach: 25; 50; 100; 500 i 1000.

6.5. Naczynka

Stosować naczynka kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiające pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka i mieszczące 300 mg sorbentu wg punktu 5.8. i 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.4.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości do 5 l/h lub pompy indywidualne.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane, o długości około 100 mm, średnicy wewnętrznej 4 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu lub polichlorku winylu.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 6.7. umieścić na przewężeniu, w dłuższej części rurki, przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna szklanego grubości około 2 mm. Wsypać 50 mg sorbentu wg punktu 5.6., umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 300 mg sorbentu i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami. Dopuszcza się stosowanie gotowych rurek pochłaniających, dostępnych w handlu.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-07. W miejscu pobierania próbki zdjąć zatyczki z rurki pochłaniającej, rurkę umocować w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy sorbentu. Następnie przepuścić do 1 l badanego powietrza (przy spodziewanych dużych stężeniach cyklopentanu) lub 5 l (przy spodziewanych małych stężeniach) ze strumieniem objętości do 5 l/h, a następnie rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez co najmniej trzydzieści dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy następujących parametrach pracy chromatografu:

1) parametry pracy kolumny INNOWAX:

- a) temperatura:
- czas izotermi początkowej 2 min
 - temperatura izotermi początkowej 45 °C
 - szybkość przyrostu temperatury I 10 °C/min
 - temperatura izotermi pośredniej 80 °C
 - czas izotermi pośredniej 0 min
 - szybkość przyrostu temperatury II 30 °C/min
 - izoterma końcowa 170 °C
 - czas izotermi końcowej 1,5 min,

- b) ciśnienie:
- regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 25 cm/sek,

2) parametry dozownika typu *split/splitless*:

- objętość dozowanej cieczy 1 µl
- temperatura programowana 200 °C
- podział próbki (*split*) 50: 1,

3) parametry detektora mas:

- temperatura grzejnika końca kolumny 200 °C
- temperatura źródła jonów 230 °C
- temperatura filtra kwadrupolowego 150 °C
- rodzaj jonizacji EI
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy scan
- rejestrowane masy 15 ÷ 200 Da
- napięcie powielacza jonów w trybie „autotune” (1588V).

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Mikrostrzykawką o pojemności 10 µl lub za pomocą automatycznego dozownika wprowadzić

do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.5.

Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczenie danego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości cyklopentanu wyrażone w miligramach w 1 ml roztworu wzorcowego (co odpowiada zawartości w próbce), a na osi rzędnych – odpowiadające im powierzchnie pików według wskazań integratora.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza według punktu 8., przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej według punktu 7. do naczynek wg punktu 6.5. Naczynka zakapslować lub zakręcić i z każdym postępować w następujący sposób: w uszczelce umieścić igłę od strzykawki w celu wyrównania ciśnienia, a przez drugą igłę wprowadzić strzykawką 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2. Igły usunąć, a naczynka pozostawić szczelnie zamknięte przez 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartość. Następnie pobrać mikrostrzykawką przez uszczelkę naczynka 1 µl roztworu znad dłuższej warstwy sorbentu i wstrzyknąć do chromatografu w takich samych warunkach, jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej według punktu 10. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość cyklopentanu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczenie zawartości w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu.

Zawartość substancji oznaczana w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek według punktu 6.5. wsypać po 300 mg sorbentu wg punktu 5.6. i następnie dodać mikrostrzykawką po 150 μ l roztworu wzorcowego bazowego wg punktu 5.4. Zawarta w tej objętości ilość cyklopentanu odpowiada ilości w 1-litrowej próbce powietrza o stężeniu zbliżonym do 0,5 wartości NDS. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2. i dalej postępować jak z próbkami badanymi wg punktu 11. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą 300 mg sorbentu i 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2. Jednocześnie wykonać oznaczenie, co najmniej trzech, roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 150 μ l roztworu wzorcowego bazowego wg punktu 5.4. do naczynek i uzupełnieniu ich zawartości do 1 ml disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. Współczynnik desorpcji cyklopentanu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_a – średnia powierzchnia piku cyklopentanu z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora,

P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji cyklopentanu z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,

P_p – średnia powierzchnia piku cyklopentanu z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji cyklopentanu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości. Różnice między wynikami a wartością średnią nie powinny być większe niż $\pm 5\%$ tej wartości. Współczynnik desorpcji należy zawsze wyznaczać dla nowej partii sorbentu.

13. Obliczanie wyniku oznaczenia

Stężenie cyklopentanu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

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

w którym:

m_1 – masa cyklopentanu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – masa cyklopentanu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w metrach sześciennych,

\bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji oznaczona według punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując: chromatograf gazowy Agilent Technologies 6890N z detektorem mas 5973 (MSD) wyposażony w kolumnę

INNOWAX o długości 60 m, średnicy 0,25 mm oraz grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μ m.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 150 ÷ 5000 µg/ml
300 ÷ 10 000 mg/m³
(dla próbki powietrza
0,5 l)
150 ÷ 5000 mg/m³
(dla próbki powietrza
1 l)
30 ÷ 1000 mg/m³ (dla
próbki powietrza 5 l)
- granica wykrywalności,
 X_{g_w} 39,3 µg/ml
- granica oznaczania
ilościowego, X_{ozn} 131,2 µg/ml
- współczynnik korelacji,
charakteryzujący liniowość
krzywej wzorcowej, $r = 0,999$
- całkowita precyzja
badania, V_c 5,05%
- niepewność
całkowita metody 12,4%.