

mgr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

n-Heksanal – metoda oznaczania

Numer CAS: 66-25-1



Słowa kluczowe: n-heksanal, metoda analityczna, metoda HPLC, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: hexanal, hexanaldehyde, determination in workplace air, HPLC chromatography.

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr pokryty 2,4-dinitrofenylohydrazyną, wymyciu powstałego w wyniku chemisorpcji 2,4-dinitrofenylohydrazonu heksanalacetonyliem i analizie chromatograficznej (HPLC/UV) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 4 mg/m^3 .

UWAGI WSTĘPNE

n-Heksanal jest bezbarwną cieczą o silnym charakterystycznym zapachu, przypominającym zapach owoców lub świeżej trawy. Otrzymywany jest z soli wapniowych kwasu kapronowego i kwasu mrówkowego. Narażenie zawodowe na n-heksanal występuje w przemyśle gumowym, przy produkcji barwników, syntetycznych żywic, insektycydów oraz przy przetwórstwie tworzyw sztucznych. Stwierdzono, że n-heksanal występuje w powietrzu pomieszczeń malowanych farbami zawierającymi żywice ftalowe. Nie jest on związkiem dodawanym do farb, lecz produktem utleniania się estrów nienasyconych kwasów tłuszczowych zawartych w żywicach ftalowych.

W Polsce na n-heksanal jest narażonych około 2000 osób zatrudnionych przy produkcji i przetwórstwie polichloru winylu.

n-Heksanal w warunkach zawodowych wchłania się do organizmu przez drogi oddechowe i skórę. Jest związkiem działającym drażniąco na błony śluzowe oczu i górnych dróg oddechowych.

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) dla n-heksanalacetonyliu nie zostały w Polsce dotychczas ustalone. Zespół Ekspertów ds. Czynniki Chemiczne Międzyresorto-

wej Komisji ds. NDS i NDN zatwierdził dla n-heksanal wartości NDS wynoszącą 40 mg/m³ i wartość NDSCh wynoszącą 80 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości n-heksanal w powietrzu na stanowiskach pracy.

Najmniejsze stężenie n-heksanal, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi 4 mg/m³.

2. Norma powołana

PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr pokryty 2,4-dinitrofenylohydrazyną, wymyciu powstałego w wyniku chemisorpcji 2,4-dinitrofenylohydrazonu heksanal acetonitrylem i analizie chromatograficznej (HPLC/UV) otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Podczas analizy, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki 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 niebezpiecznymi

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji uprawnionym instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. n-Heksanal

Stosować wg punktu 4.1.

5.2. Acetonitryl

Stosować wg punktu 4.1.

5.3. 2,4-Dinitrofenylohydrazyna

Stosować wg punktu 4.1.

5.4. Kwas fosforowy, roztwór 85-procentowy

Stosować wg punktu 4.1.

5.5. 2,4-Dinitrofenylohydrazon heksanal

Stosować wg punktu 4.1.

5.6. Woda destylowana

Stosować wg punktu 4.1.

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć 13,43 mg 2,4-DNFH heksanal w punktu 5.5., uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie n-heksanal w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,48 mg/ml.

5.8. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 5 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0,125; 0,25; 0,5; 1 i 2,5 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7., uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 5.2. i wymieszać. Zawartość n-heksanal w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 9,6; 12; 24; 48; 96 i 240 µg.

Roztwory przygotowane wg punktów 5.7. oraz 5.8. i przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej 20 dni.

5.9. Roztwór do wyznaczenia współczynnika odzysku

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 59 µl (około 48 mg) n-heksanal w punktu 5.1., uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie n-heksanal w tak przygotowanym roztworze wynosi około 4,8 mg/ml.

5.10. Roztwór pokrywający

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 25 ml odważyć 100 mg 2,4-dinitrofenylohydrazyny wg punktu 5.3., dodać 0,5 ml H₃PO₄ wg punktu 5.4. i uzupełnić do kreski acetonitrylem.

5.11. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 37 mm (Whatman GF/A), z oprawkami. Na filtry nanosić po 0,5 ml roztworu pokrywającego wg punktu 5.10., acetonitryl odparować, a suche filtry przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf ciekowy

Stosować chromatograf ciekowy z detektorem spektrofotometrycznym UV, pętlą dozowniczą o pojemności 10 µl i z elektronicznym integratorem.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział 2,4-DNFH heksanal od hydrazonów innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę stalową Ultra C18 o długości 15 cm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, o uziarnieniu 5 µm z prekolumną.

6.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności: 100; 250; 1000 i 2500 µl.

6.4. Pipeta szklana

Stosować pipetę do cieczy o pojemności 5 ml.

6.5. Kolby stożkowe

Stosować kolby stożkowe Erlenmayera o pojemności 25 ml wyposażone w korki.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 7.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004. W miejscu pobierania próbek przez filtr wg punktu 5.11. umieszczony w

oprawce należy przepuścić 12 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 6 l/h. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe co najmniej 20 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu cieczowego, aby uzyskać rozdział 2,4-DNFH heksanal od substancji współwystępujących w badanym powietrzu. W razie stosowania kolumny o parametrach wg punktu 6.2. oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- | | |
|--------------------------------------------------------------|-----------|
| – faza ruchoma acetonitryl : woda | 70 : 30 |
| – przepływ fazy ruchomej | 1 ml/ min |
| – temperatura kolumny | 15 °C |
| – długość fali analitycznej detektora spektrofotometrycznego | 365 nm |
| – pętla dozownicza | 10 µl. |

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić za pomocą pętli dozowniczej po 10 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.8. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość n-heksanal w 1 ml roztworów wzorcowych w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików 2,4-DNFH heksanal.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza filtr przenieść do kolby wg punktu 6.5. Następnie dodać za pomocą pipety wg punktu 6.4. 5 ml acetonitrylu wg punktu 5.2., kolbę zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając jej zawartość co pewien czas. Następnie pobrać 10 µl roztworu z filtra i badać chromatograficznie w warunkach określonych wg rozdziału 8. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 2,4-DNFH heksanal wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Zawartość n-heksanal w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej.

11. Wyznaczanie współczynnika odzysku

W pięciu kolbach wg punktu 6.5. umieścić filtry wg punktu 5.11. Na każdy filtr nanieść po 100 µl roztworu wg punktu 5.9. i pozostawić do wyschnięcia filtrów. W szóstej kolbie przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko filtr. Następnie dodać za pomocą pipety wg punktu 6.4. po 5 ml acetonitrylu wg punktu 5.2. Kolby zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartość co pewien czas.

Współczynnik odzysku dla n-heksanal (d) obliczyć na podstawie wzoru:

$$d = \frac{5 \cdot (m - m_o)}{m_p},$$

w którym:

- m – masa n-heksanalul z roztworów po ekstrakcji odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- m_o – masa n-heksanalul w próbce kontrolnej odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- m_p – masa n-heksanalul wprowadzona na filtr, w mikrogramach
- 5 – współczynnik rozcieńczenia.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników odzysku dla n-heksanalul (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik odzysku należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii filtrów.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenia n-heksanalul (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{5 \cdot m_H}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

- m_H – masa n-heksanalul w roztworze znad filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- 5 – całkowita objętość badanego roztworu
- V – objętość przepuszczonego powietrza przez filtr, w litrach
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika odzysku.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf cieczowy Elite LaChrome z detektorem spektrofotometrycznym UV, z chromatograficznym systemem akwizycji i analizy danych EZ Chrom Elite oraz kolumną stalową Ultra C18 o długości 15 cm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, o uziarnieniu 5 μ m z prekolumną.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 9,6 ÷ 240 μ g/ml (4 ÷ 100 mg/m³ dla próbki powietrza 12 l)
- granica wykrywalności: $x_{gw} = 21,1$ ng/ml
- granica oznaczania ilościowego: $x_{ozn} = 69,9$ ng/ml
- współczynnik korelacji: $R = 1$
- całkowita precyzja badania: $V_c = 5,08\%$
- niepewność całkowita metody: 12,97%.

ANNA JEŻEWSKA

Hexanal – determination method

Abstract

This method is based on the chemisorption of hexanal on a filter with a glass fibre coated with 2,4-dinitrophenylhydrazine, extraction of 2,4-dinitrophenylhydrazone of hexanal with acetonitrile and determination of the obtained solution with HPLC chromatography.

The determination limit of the method is 4 mg/m³.