

Bicyklo[4.4.0]dekan Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Bicyclo[4.4.0]decane Determination in workplace air

dr inż. ANNA JEŻEWSKA
<https://orcid.org/0000-0002-8765-4079>

inż. AGNIESZKA WOŹNICA
<https://orcid.org/0000-0001-5335-5970>

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw, Poland

Numer CAS 91-17-8

Streszczenie

Bicyklo[4.4.0]dekan (BCD), znany też jako dekalina, to bezbarwna ciecz o zapachu: kamfory, mentolu i naftaliny. Związek może powodować śmierć w wyniku połknięcia i przedostania się do dróg oddechowych. Bicyklo[4.4.0]dekan może również wywoływać poważne oparzenia skóry i uszkodzenia oczu, działa toksycznie w przypadku wdychania. Celem prac badawczych było opracowanie metody oznaczania bicyklo[4.4.0]dekanu w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi oznaczanie jego stężeń na poziomie 5 mg/m³. Metoda polega na: adsorpcji zawartych w badanym powietrzu par bicyklo[4.4.0]dekanu na węglu aktywnym, desorpcji roztworem acetonu w disiarczku węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Badania wykonano z zastosowaniem chromatografu gazowego (GC) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) wyposażonym w kolumnę kapilarną DB-VRX (60 m × 0,25 mm, 1,4 μm). Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Metoda umożliwia oznaczanie bicyklo[4.4.0]dekanu w powietrzu środowiska pracy w zakresie stężeń 5 ÷ 200 mg/m³. Metoda oznaczania bicyklo[4.4.0]dekanu została przedstawiona w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: dekahydronaftalen, dekalina, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Abstract

Bicyclo[4.4.0]decane (BCD), also known as decalin, is a colorless liquid with the scent of camphor, menthol and naphthalene. This substance can be fatal if swallowed or entered a respiratory tract. It can cause severe skin burns and eye damage, and is toxic if inhaled. The aim of this study was to develop a method for determining BCD in workplace air, which will allow the determination of its concentrations at the level of 5 mg/m³. The method was based on adsorption of BCD vapors on activated carbon, desorption with acetone solution in carbon disulfide and chromatographic analysis of the obtained solution. The study was performed with a gas chromatograph (GC) with a flame ionization detector (FID) equipped with a DB-VRX capillary column (60 m × 0.25 mm, 1.4 μm). The method was validated in accordance with the requirements of Standard No. EN 482. The method allows the determination

¹ Opracowano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rozwoju, Pracy i Technologii (zadanie nr 1.SP.02 pt.: „Opracowanie metod oznaczania 9 szkodliwych substancji chemicznych dla potrzeb oceny środowiska pracy”).

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

BCD in workplace air in the concentration range 5–200 mg/m³. The method for determining BCD has been recorded in the form of an analytical procedure (see Appendix). This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: decahydronaphthalene, decalin, determination method, workplace air, health sciences, environmental engineering.

WPROWADZENIE

Bicyklo[4.4.0]dekan (BCD), znany też jako dekalina, to bezbarwna ciecz o zapachu: kamfory, mentolu i naftaliny. Występuje w postaci dwóch izomerów geometrycznych – *cis* i *trans*. W stanie równowagi termodynamicznej jest mieszaniną izomerów zawierającą około 90% izomeru *trans* o temperaturze wrzenia 185,5 °C i 10% izomeru *cis* o temperaturze wrzenia 194 °C. Produkt handlowy jest zazwyczaj mieszaniną obu izomerów w stosunku 1: 1 (ECHA 2021). Bicyklo[4.4.0]dekan jest substancją łatwopalną, praktycznie nierozpuszczalną w wodzie (lżejszą od wody), natomiast rozpuszcza się w: węglowodorach i ich chlorowcopochodnych, alkoholach i większości estrów (ChemPył 2021; ECHA 2021; GESTIS 2021a; 2021b; ILO 2018; PubChem 2021).

Bicyklo[4.4.0]dekan otrzymuje się poprzez uwodornienie naftalenu w obecności niklu jako katalizatora. Związek jest stosowany jako rozpuszczalnik (np. żywic). Używany również jako składnik paliw do silników spalinowych, a także w produkcji lakierów i pokostów (jako zamiennik terpentyny), (ECHA 2021).

Bicyklo[4.4.0]dekan może wchłaniać się do organizmu drogą oddechową, pokarmową i przez skórę. Skutkami ostrego zatrucia parami o stężeniach przekraczających NDSCh (>600 mg/m³) mogą być: łzawienie oczu, zaczerwienienie spojówek, podrażnienie błony śluzowej nosa z zaburzeniami węchu, kaszel oraz ból głowy. Po narażeniu na związek występuje zielono-brązowe zabarwienie moczu. Narażenie drogą pokarmową może wywołać wymioty i ból brzucha. Następstwem zatrucia może być uszkodzenie nerek. Przewlekłe narażenie może

skutkować odłuszczeniem skóry z podatnością na wtórne infekcje oraz zmianami wypryskowymi (ChemPył 2021).

Zgodnie z klasyfikacją podaną przez firmy do Europejskiej Agencji Chemikaliów (ECHA – European Chemicals Agency) bicyklo[4.4.0]dekan może spowodować śmierć w przypadku połknięcia i przedostania się do dróg oddechowych. Związek powoduje również poważne oparzenia skóry i uszkodzenia oczu, działa toksycznie w przypadku wdychania, działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki. Substancji tej przypisano następujące zwroty określające rodzaj zagrożenia:

- H226: łatwopalna ciecz i pary.
- H331: działa toksycznie w następstwie wdychania.
- H304: połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią.
- H314: powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
- H411: działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Obowiązująca w Polsce wartość normatywu higienicznego – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla bicyklo[4.4.0]dekanu w powietrzu na stanowiskach pracy – wynosi 100 mg/m³, a najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 300 mg/m³ (Rozporządzenie... 2018). Zestawienie wartości obowiązujących normatywów higienicznych ustalonych dla bicyklo[4.4.0]dekanu w środowisku pracy w różnych państwach przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości normatywów higienicznych bicyklo[4.4.0]dekanu przyjęte w różnych państwach (GESTS 2021a)

Table 1. Hygiene standard values for bicyklo[4.4.0]decane in other countries (GESTS 2021a)

Państwo	Normatywy higieniczne	
	Wartość NDS, mg/m ³	Wartość NDSCh, mg/m ³
Niemcy	29	58
Chiny	60	–
Polska	100	300

cd. tab. 1.

Państwo	Normatywy higieniczne	
	Wartość NDS, mg/m ³	Wartość NDSch, mg/m ³
Rumunia	100	200
Szwajcaria	68	136

W Polsce do oznaczania zawartości bicyklo[4.4.0]dekanu w powietrzu na stanowiskach pracy stosowano normę PN-Z-04077:1984. Metoda opisana w normie polega na: adsorpcji par bicyklo[4.4.0]dekanu na węglu aktywnym, desorpcji toluenem i analizie chromatograficznej tak uzyskanego roztworu. Z uwagi na niespełnianie wymogów normy PN-EN 482 w zakresie oznaczalności metody na poziomie 1/10 NDS norma ta została wycofana ze zbioru Polskich Norm. W Polsce brak jest obecnie innych metod oznaczania stężeń bicyklo[4.4.0]dekanu w powietrzu na stanowiskach pracy.

Ze względu na brak znormalizowanej metody oznaczania bicyklo[4.4.0]dekanu w powietrzu na stanowiskach pracy oraz potencjalną możliwość zmniejszenia wartości NDS związanej z dostosowaniem do wartości obowiązującej w innych państwach (Niemcy, Chiny), opracowano metodę oznaczania związku w szerszym zakresie stężeń od 1/20 do 2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia NDS ($5 \div 200 \text{ mg/m}^3$).

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagrożenia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard 6890 (HP, Niemcy) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) oraz automatycznym podajnikiem próbek. Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. W badaniu stosowano kolumnę kapilarną typu DB-VRX o wymiarach: 60 m × 0,25 mm, 1,4 μm (Agilent Technologies, USA).

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory typu Gilian FLS (Sensidyne, USA). Do przeprowadzenia ekstrakcji analitów z sorbentów korzystano z wytrząsarki mechanicznej WL-2000 (JW Electronic, Polska). Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA). Próbkę przechowywano w ekssykatorze szafkowym serii EKS (WSL, Polska) i w chłodziarce ARDO CO23B-2H (Merloni, Polska).

Odczynniki i materiały

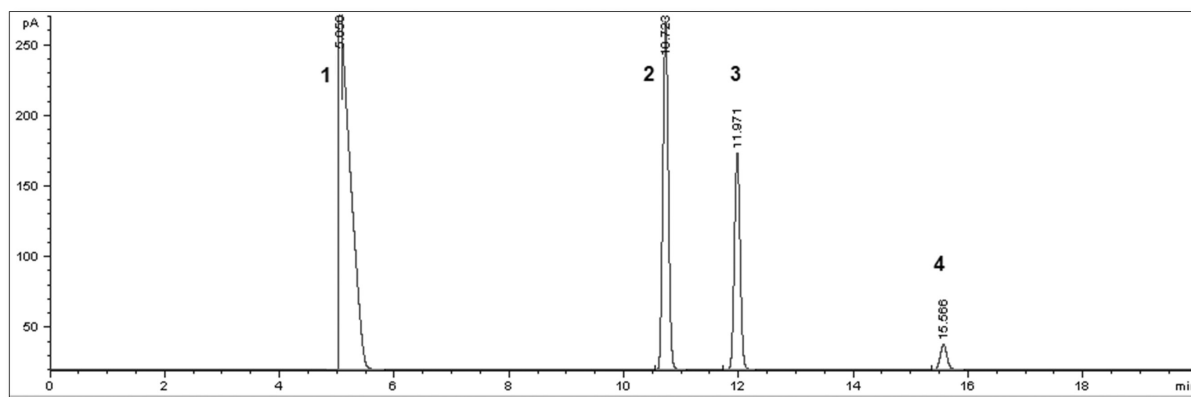
W badaniach stosowano następujące odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a.: bicyklo[4.4.0]dekan, *cis*-bicyklo[4.4.0]dekan, *trans*-bicyklo[4.4.0]-

dekan, aceton, disiarczek węgla, toluen, naftalen (Sigma-Aldrich, Niemcy). Ponadto stosowano: rurki szklane wypełnione węglem aktywnym (400 mg /200 mg), (Zakład Usługowo Produkcyjny „Analityk”, Polska), szkło laboratoryjne oraz strzykawki do ciecży.

Ustalenie warunków oznaczania

Na podstawie badań wstępnych ustalono warunki oznaczania chromatograficznego bicyklo[4.4.0]-dekanu. Zastosowano kolumnę kapilarną DB-VRX w temperaturze 180 °C. Strumień objętości gazu nośnego (hel) ustalono na 1 ml/min. Próbkę o objętości 1 μl dozowano w temperaturze 200 °C, stosunek dzielenia próbki ustalono na 10: 1. Temperatura detektora FID wynosiła 230 °C, strumień objętości wodoru 45 ml/min, a powietrza 450 ml/min.

W opisanych warunkach sprawdzono możliwość oznaczania bicyklo[4.4.0]dekanu (*cis*- i *trans*-bicyklo[4.4.0]dekanu) w obecności: disiarczku węgla, acetonu i naftalenu (ryc. 1.).



Ryc. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego bicyklo[4.4.0]dekanu i substancji współwystępujących. Kolumna DB-VXR, temperatura kolumny 180°C, detektor FID.

Legenda: 1) aceton, disiarczek węgla, 2) bicyklo[4.4.0]dekan – izomer *trans*, 3) bicyklo[4.4.0]dekan – izomer *cis*, 4) naftalen

Fig. 1. Chromatogram of a standard solution of bicyclo[4.4.0]decane and co-occurring substances. DB-VXR column, column temperature 180°C, FID detector.

Legend: 1) acetone, carbon disulfide, 2) bicyclo[4.4.0]decane – trans isomer, 3) bicyclo[4.4.0]decane – cis isomer, 4) naphthalene

Zastosowana do analizy kolumna DB-VRX oraz ustalone warunki oznaczania umożliwiły selektywne oznaczenie bicyklo[4.4.0]dekanu w obecności: disiarczku węgla, acetonu i naftalenu – substancji, które mogą współwystępować w środowisku pracy.

Wstępne badania stopnia desorpcji

Wstępne badania stopnia desorpcji bicyklo[4.4.0]dekanu z węgla aktywnego przeprowadzono, stosując węgiel aktywny jako sorbent oraz disiarczek węgla, toluen, aceton i mieszaninę acetonu w disiarczku węgla (2: 98, v/v) jako rozpuszczalniki do desorpcji bicyklo[4.4.0]dekanu z węgla aktywnego. Badania te miały na celu wybranie najlepszego rozpuszczalnika do desorpcji bicyklo[4.4.0]dekanu z węgla aktywnego.

Na 400-miligramową warstwę węgla aktywnego, umieszczonego w naczynkach do desorpcji, naniesiono po 5 µl roztworu bicyklo[4.4.0]dekanu w disiarczku węgla o stężeniu 300 mg/ml. Po 4 godzinach desorbowano bicyklo[4.4.0]dekan z węgla za pomocą wyżej wymienionych rozpuszczalników (2 ml). Jako roztwory porównawcze stosowano roztwory bicyklo[4.4.0]dekanu o identycznym stężeniu przygotowane w mieszaninie acetonu i disiarczku węgla. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Najlepsze wyniki badań uzyskano dla próbek, w których jako desorbent zastosowano mieszaninę rozpuszczalników organicznych aceton/disiarczek węgla (2: 98, v/v).

Tabela 2. Badania stopnia desorpcji bicyklo[4.4.0]dekanu z węgla aktywnego. GC-FID, kolumna DB-VRX

Table 2. Studies on the desorption rate of bicyclo[4.4.0]decane from activated carbon. GC-FID, DB-VRX column

Desorbent	Ilość BCD naniesiona na węgiel, mg	Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Średni współczynnik desorpcji
Disiarczek węgla	1,5	2 921,3	3 011,1	0,97
Aceton/disiarczek węgla		3 022,5	3 011,1	1,00
Aceton		1 374,0	3 144,7	0,46
Toluen		1 795,0	3 007,0	0,60

Ustalenie warunków pobierania próbek powietrza

Badania adsorpcji bicyklo[4.4.0]dekanu z powietrza przeprowadzono z zastosowaniem rurek szklanych wypełnionych dwiema warstwami węgla aktywnego (400 i 200 mg). Na włókno szklane (znajdujące się w rurkach pochłaniających przed 400 miligramową warstwą węgla aktywnego) naniesiono w trakcie przepuszczania powietrza po 14 i 34 μl czystej substancji, co odpowiadało około 200 mg/m^3 (około 2 NDS) i około 500 mg/m^3 (około 5 NDS) bicyklo[4.4.0]dekanu. Przez rurki przepuszczano 60 l powietrza ze strumieniem objętości 20 i 10 l/h. Roztwory uzyskane po desorpcji rozpuszczalnikiem (aceton w disiarczku węgla) z pierwszej i drugiej warstwy węgla aktywnego oznaczano chromatograficznie w warunkach opisanych powyżej. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3.

Uzyskane wyniki wskazują na całkowite zatrzymanie bicyklo[4.4.0]dekanu w pierwszej warstwie węgla aktywnego. W drugiej zabezpieczającej warstwie węgla nie stwierdzono obecności bicyklo[4.4.0]dekanu. Na podstawie uzyskanych wyników ustalono, że rurka pochłaniająca wypełniona węglem aktywnym w ilości 400/200 mg jest odpowiednim adsorbentem do pobierania bicyklo[4.4.0]dekanu z powietrza.

Badanie stopnia desorpcji

Badanie stopnia desorpcji bicyklo[4.4.0]dekanu z węgla aktywnego przeprowadzono w następujący sposób: do sześciu rurek pochłaniających, na włókno szklane umieszczone przed 400 miligramową warstwą węgla aktywnego, nanoszono w trakcie pobierania próbek powietrza po 5 μl roztworu bicyklo[4.4.0]dekanu w rozpuszczalniku o stężeniu 300 mg/ml , co odpowiadało 1,5 mg bicyklo[4.4.0]dekanu. Do kolejnych sześciu rurek dodano po 10 μl tego samego roztworu bicyklo[4.4.0]dekanu, co odpowiadało 3 mg bicyklo[4.4.0]dekanu, a do kolejnych sześciu rurek dodano po 5 μl roztworu bicyklo[4.4.0]dekanu o stężeniu 30 mg/ml , co odpowiadało 0,15 mg bicyklo[4.4.0]dekanu. Przez rurki przepuszczano 60 l powietrza ze strumieniem objętości 10 l/h. Następnie przeprowadzono desorpcję bicyklo[4.4.0]dekanu z pierwszej warstwy węgla i z drugiej warstwy zabezpieczającej za pomocą 2 ml rozpuszczalnika (aceton w disiarczku węgla). Po 30-minutowym wytrząsaniu uzyskane roztwory oznaczano chromatograficznie. Drugie zabezpieczające warstwy węgla nie zawierały badanej substancji. Wykonano także oznaczanie bicyklo[4.4.0]dekanu w roztworach porównawczych przygotowanych w identyczny sposób, ale bez węgla aktywnego. Średni współczynnik desorpcji dla trzech

Tabela 3. Wyniki adsorpcji bicyklo[4.4.0]dekanu na węglu aktywnym. GC-FID, kolumna DB-VRX

Table 3. Adsorption results of bicyclo[4.4.0]decane on activated carbon. GC-FID, DB-VRX column

Ilość bicyklo[4.4.0]dekanu naniesiona na węgiel, mg	Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Średni współczynnik desorpcji
0,15	292,15	295,50	1,00
1,5	3 025,73	3 055,90	0,99
3	6 389,43	6 333,40	1,01

Tabela 4. Badania stopnia desorpcji bicyklo[4.4.0]dekanu z węgla aktywnego. GC-FID, kolumna DB-VRX

Table 4. Studies on the desorption rate of bicyclo[4.4.0]decane from activated carbon. GC-FID, DB-VRX column

Numer rurki	Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/h	Czas pochłaniania, min	Przybliżone stężenie substancji w powietrzu, mg/m^3	Średnia powierzchnia pików bicyklo[4.4.0]dekanu w roztworach po desorpcji		
				włókno szklane	I warstwa węgla	II warstwa węgla
1	10	360	200	brak pików	11 294,0	brak pików
2				brak pików	11 170,5	brak pików
3			500	brak pików	25 990,0	brak pików
4				brak pików	26 125,2	brak pików
5	20	180	200	brak pików	10 777,3	brak pików
6				brak pików	10 789,9	brak pików
7			500	brak pików	26 330,0	brak pików
8				brak pików	26 480,2	brak pików

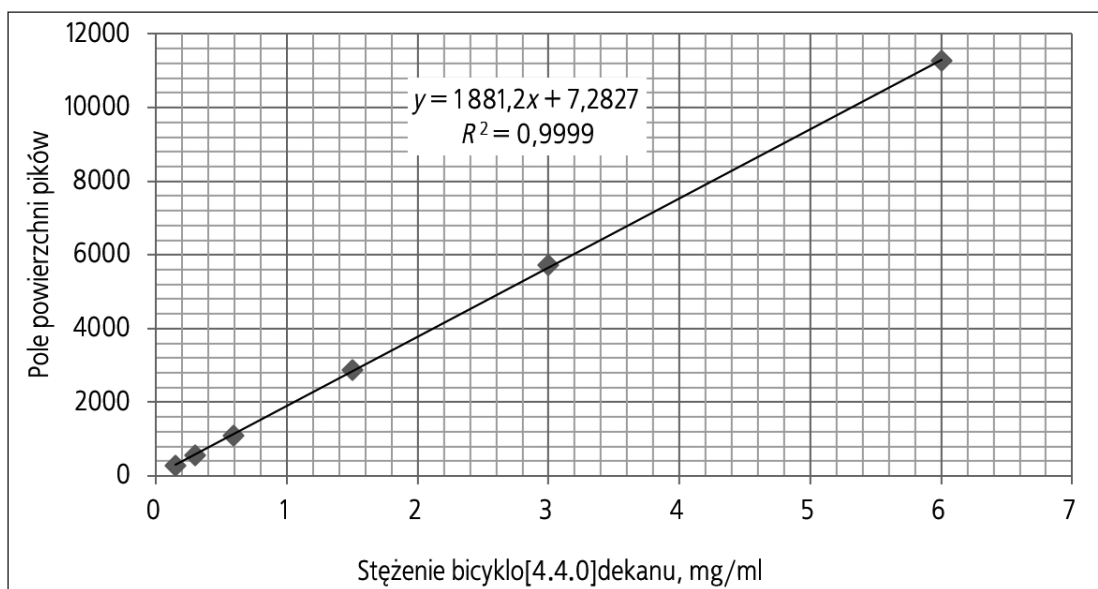
poziomów stężeń wynosi 1. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 4.

Na podstawie uzyskanych wyników ustalono, że roztwór acetonu w disiarczku węgla jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do desorpcji bicyklo[4.4.0]dekanu z węgla aktywnego.

Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonano dla sześciu roztworów wzorcowych bicyklo[4.4.0]dekanu w rozpuszczalniku (aceton i disiarczek węgla; 2: 98, v/v) w zakresie stężeń 0,15 ÷ 6 mg/ml. Sporządzono trzy serie roztworów kalibracyjnych, które poddano analizie chromatograficznej. Do chromatografu wprowadzono po 1 µl roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Dla każdego stężenia wykonano po dwa oznaczenia. Następnie odczytano powierzchnie pików (*cis*- i *trans*-bicyklo[4.4.0]dekanu, które zsumowano) i sporządzono wykres zależności powierzchni pików bicyklo[4.4.0]dekanu od jego stężeń w roztworach wzorcowych (ryc. 2.). Współczyn-

nik nachylenia b krzywej kalibracji o równaniu $y = bx + a$, charakteryzujący czułość metody, wynosi 1 881,2. Współczynnik korelacji r charakteryzujący liniowość krzywej kalibracyjnej wynosi 0,9999. W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano roztwór wzorcowy podstawowy bicyklo[4.4.0]dekanu o stężeniu 30 mg/ml. Wykonano z niego trzy serie po osiem roztworów roboczych przez odmierzenie do kolb miarowych o pojemności 2 ml po: 20 (I seria); 100 (II seria) i 200 µl (III seria) roztworu podstawowego i dopełnienie rozpuszczalnikiem do kreski; 1 ml tak przygotowanych roztworów zawierał kolejno: 0,3; 1,5 i 3 mg bicyklo[4.4.0]dekanu. Wykonano pomiary chromatograficzne po dwa z każdego roztworu w identycznych warunkach jak przy wykonaniu oznaczeń kalibracyjnych. Na podstawie odczytanych powierzchni pików uzyskanych na chromatogramach obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Wartości charakteryzujące precyzję oznaczeń kalibracyjnych przedstawiono w tabeli 5.



Ryc. 2. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia bicyklo[4.4.0]dekanu w roztworach wzorcowych. GC-FID, kolumna DB-VRX
Fig. 2. Plot of peak area dependence of bicyclo[4.4.0]decane concentration in standard solutions. GC-FID, DB-VRX column

Tabela 5. Precyzja oznaczeń kalibracyjnych bicyklo[4.4.0]dekanu. GC-FID, kolumna DB-VRX

Table 5. Precision of calibration determinations of bicyclo[4.4.0]decane. GC-FID, DB-VRX column

Badany parametr	Seria pomiarów ($n = 8$)		
	I seria	II seria	III seria
Stężenie roztworu, mg/ml	0,3	1,5	3
Średnia powierzchnia pików	558,78	2 874,00	5 772,11
Odchylenie standardowe	7,21	25,79	53,33
Współczynnik zmienności, %	1,29	0,90	0,92
Średnia precyzja – średni współczynnik zmienności dla zakresu pomiarowego	1,05%		

Badanie trwałości próbek

Badanie trwałości pobranych próbek powietrza (w zależności od sposobu przechowywania) przeprowadzono w następujący sposób: do rurek wypełnionych węglem aktywnym nanoszono roztwór bicyklo[4.4.0]dekanu o określonym stężeniu. Trwałość w ten sposób przygotowanych rurek badano w dniu naniesienia substancji na węgiel oraz po: jednym, trzech i siedmiu dniach przechowywania próbek w laboratorium i w chłodziarce. Wyniki badań przedstawiono na rycinie 3.

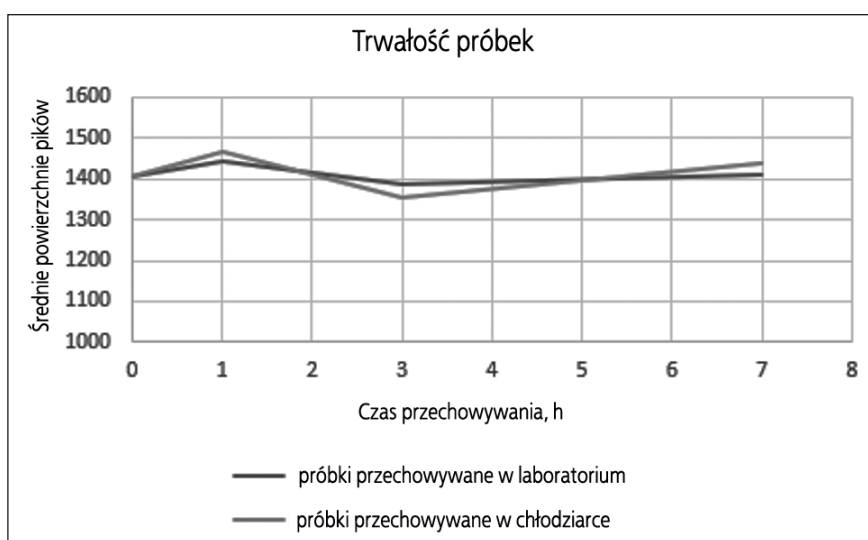
Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że próbki zachowują trwałość przez co najmniej siedem dni bez względu na sposób przechowywania.

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482.

Granice wykrywalności oraz granice oznaczalności wyznaczono na podstawie wyników analiz (dziesięć niezależnych pomiarów powierzchni piku o czasie retencji BCD) uzyskanych z trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób.

Dane walidacyjne metody oznaczania bicyklo[4.4.0]dekanu uzyskane na podstawie przeprowadzonych badań, przedstawiono w tabeli 6.



Ryc. 3. Wykres badania trwałości próbek powietrza zawierających bicyklo[4.4.0]dekan. GC-FID, kolumna DB-VRX
Fig. 3. Plot of stability study of air samples containing bicyklo[4.4.0]decane. GC-FID, DB-VRX column

Tabela 6. Dane walidacyjne metody oznaczania bicyklo[4.4.0]dekanu

Table 6. Validation data of a method for bicyklo[4.4.0]decane determination

Walidowane parametry	Wartość
Zakres pomiarowy	5 ÷ 200 mg/m ³
Ilość pobranego powietrza	60 l
Zakres krzywej wzorcowej	0,15 ÷ 6 mg/ml
Granica wykrywalności	0,042 µg/ml
Granica oznaczalności	0,125 µg/ml
Całkowita precyzja badania	5,11%
Względna niepewność całkowita	12%
Niepewność rozszerzona	23%

PODSUMOWANIE

W artykule przedstawiono metodę oznaczania bicyklo[4.4.0]dekanu w powietrzu na stanowiskach pracy. Metoda polega na: adsorpcji par bicyklo[4.4.0]dekanu na węglu aktywnym, desorpcji substancji z węgla aktywnego mieszaniną acetonu i disiarczku węgla oraz analizie otrzymanego roztworu z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Zastosowanie do analizy kolumny DB-VRX pozwoliło na selektywne oznaczenie bicyklo[4.4.0]dekanu w obecności: disiarczku węgla, acetonu i naftalenu – substancji, które mogą współwystępować w środowisku pracy.

Metoda umożliwia oznaczanie bicyklo[4.4.0]dekanu w zakresie stężeń $5 \div 200 \text{ mg/m}^3$, tj. od 1/20 do 2 wartości obowiązującego najwyższego dopuszczalnego stężenia. W tym zakresie stężeń metoda została poddana walidacji. Wyznaczono takie parametry walidacyjne, jak: granica wykrywalności, granica oznaczalności, całkowita precyzja badania, względna niepewność całkowita i niepewność rozszerzona.

PIŚMIENNICTWO

ChemPył (2021). Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych [Knowledge base on chemical and dust hazards]. Warszawa, CIOP-PIB [https://www.ciop.pl/CIOP-PortalWAR/appmanager/ciop/pl?_nfpb=true&_pageLabel=P2740017141410159698248].

ECHA (2021). Decahydronaphthalene. General information. European Chemicals Agency [<https://echa.europa.eu/pl/registration-dossier/-/registered-dossier/10843>, dostęp: 19.01.2021].

GESTIS Substance database (2021a). Decahydronaphthalene. The Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance [<https://gestis-database.dguv.de/data?name=035140>, dostęp: 20.01.2021].

GESTIS International Limit Values (2021b). Decahydronaphthalene. The Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance [https://limitvalue.ifa.dguv.de/WebForm_ueliste2.aspx, dostęp: 20.01.2021].

ILO (2018). Dekahydronaftalen (mieszanina izomerów cis/trans). International Chemical Safety Cards (ICSC): 1548 (2004) [https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=pl&p_card_id=1548&p_version=2, dostęp: 19.01.2021].

PN-EN 482+A1:2016 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych. [Workplace exposure – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents].

PN-Z-04077:1984 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości dekaliny – Oznaczanie dekaliny na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej z wzbogaceniem próbki. [Air purity protection – Test for decalin content – Determination of decalin at workplaces by gas chromatography with sample enrichment].

PubChem (2021). Bethesda (MDO): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information [<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Decahydronaphthalene#datasheet=lcsc>, dostęp: 19.01.2021].

Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2018, poz. 1286, ze zm. [Polish legal act].

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA BICYKLO[4.4.0]DEKANU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości bicyklo[4.4.0]dekanu (numer CAS: 97-17-8) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.

Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie bicyklo[4.4.0]dekanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 5 mg/m^3 (dla próbki powietrza o objętości 60 l).

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 bicyklo[4.4.0]dekanu na węglu aktywnym, desorpcji roztworem acetonu w disiarczku węgla 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 0,0002 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

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

5.1. Bicyklo[4.4.0]dekan

5.2. Aceton

5.3. Disiarczek węgla

5.4. Roztwór acetonu w disiarczku węgla

Stosować roztwór acetonu wg punktu 5.2. w disiarczku węgla wg punktu 5.3. w stosunku objętościowym 2: 98, v/v.

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy bicyklo[4.4.0]dekanu

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć około 300 mg bicyklo[4.4.0]dekanu, kolbę zważyć, uzupełnić do kreski roztworem acetonu w disiarczku węgla wg punktu 5.4. i zawartość dokładnie wymieszać. Stężenie bicyklo[4.4.0]dekanu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 30 mg/ml. Obliczyć dokładne stężenie bicyklo[4.4.0]dekanu w roztworze.

5.6. Roztwory wzorcowe robocze bicyklo[4.4.0]dekanu

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 2 ml odmierzyć kolejno: 10; 20; 40; 100; 200 i 400 μl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5., uzupełnić do kreski roztworem acetonu w disiarczku węgla wg punktu 5.4. i wymieszać. Zawartość bicyklo[4.4.0]dekanu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio około: 0,15; 0,3; 0,6; 1,5; 3 i 6 mg.

5.7. Roztwór do wyznaczania współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 1 ml odważyć około 300 mg bicyklo[4.4.0]dekanu, kolbę zważyć, uzupełnić do kreski roztworem acetonu

w disiarczku węgla wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie bicyklo[4.4.0]dekanu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 300 mg/ml.

Roztwory wg punktów 5.5., 5.6. i 5.7. przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość co najmniej trzy dni.

5.8. Gazy sprężone do chromatografu
Hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości według instrukcji do chromatografu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy z detektorem płomienio-jonizacyjnym oraz z dozownikiem umożliwiającym dzielenie próbek.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca rozdzielanie bicyklo[4.4.0]dekanu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna DB-VRX (60 m × 0,25 mm; 1,4 μm).

6.3. Pompa ssąca

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

6.4. Naczynka do desorpcji

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

6.5. Rurki pochłaniające

Gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (400 i 200 mg), rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym.

6.6. Strzykawki do cieczy

Strzykawki do cieczy o pojemności 5 μl ÷ 1 ml.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 6.5. przepuścić do 60 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 20 l/h.

Pobrane próbki przechowywane w laboratorium zachowują trwałość co najmniej przez siedem dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdzielanie bicyklo[4.4.0]dekanu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 6.2., przykładowe warunki wykonania oznaczania są następujące:

- temperatura kolumny	180 °C
- temperatura dozowania	200 °C
- temperatura detektora	230 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel)	1 ml/min
- strumień objętości wodoru	45 ml/min
- strumień objętości powietrza	450 ml/min
- stosunek dzielenia próbki	10: 1
- dozowanie próbki	1 μl.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 1 μl roztworów wzorcowych roboczych bicyklo[4.4.0]dekanu wg punktu 5.6. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików (zsumowanych obu izomerów bicyklo[4.4.0]dekanu) według 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 stężenie bicyklo[4.4.0]dekanu w roztworach wzorcowych, w miligramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające mu średnie powierzchnie pików.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej wg punktu 6.5. do naczynek do desorpcji wg punktu 6.4. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.6. po 2 ml roztworu acetonu w disiarczku węgla wg punktu 5.4., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 1 μl roztworu znad 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 bicyklo[4.4.0]dekanu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenie bicyklo[4.4.0]dekanu w badanym roztworze odczytać z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie bicyklo[4.4.0]dekanu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego. Zawartość bicyklo[4.4.0]dekanu oznaczona w krótszej warstwie węgla aktywnego nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczonej w dłuższej warstwie węgla. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek do desorpcji wg punktu 6.4. przesypać dłuższą warstwę węgla aktywnego (400 mg) z rurek pochłaniających wg punktu 6.5. Następnie dodać po 10 µl roztworu do wyznaczenia współczynnika desorpcji wg punktu 5.7. W szóstym naczynku przygotować roztwór kontrolny zawierający tylko dłuższą warstwę węgla aktywnego. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.6. po 2 ml roztworu acetonu w disiarczku węgla wg punktu 5.4. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Jednocześnie wykonać oznaczanie bicyklo[4.4.0]dekanu w co najmniej trzech roztworach porównawczych przygotowanych przez dodanie do 2 ml roztworu acetonu w disiarczku węgla wg punktu 5.4. po 10 µl roztworu do wyznaczenia współczynnika desorpcji wg punktu 5.7. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8.

Współczynnik desorpcji bicyklo[4.4.0]dekanu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików bicyklo[4.4.0]dekanu na chromatogramach roztworów po desorpcji,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji bicyklo[4.4.0]dekanu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia pików bicyklo[4.4.0]dekanu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji bicyklo[4.4.0]dekanu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii rurek pochłaniających wg punktu 6.5.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie bicyklo[4.4.0]dekanu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{2(C_1 + C_2)}{V \cdot \bar{d}} \cdot 1000,$$

w którym:

- C_1 – stężenie bicyklo[4.4.0]dekanu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla aktywnego, odczytane z krzywej wzorcowej, w miligramach na mililitr,
- C_2 – stężenie bicyklo[4.4.0]dekanu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego, odczytane z krzywej wzorcowej, w miligramach na mililitr,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurek pochłaniającą, w litrach,
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczona zgodnie z punktem 11.

Adres do korespondencji/Contact details:

inż. AGNIESZKA WOŹNICA
e-mail: agwoz@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa, ul. Czerniakowska 16
POLAND

