



Oznaczanie 4-*tert*-butylotoluenu w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Determination of 4-*tert*-butyl-toluene in workplace air

JOANNA KOWALSKA

<https://orcid.org/0000-0002-1431-3089>

e-mail: jokow@ciop.pl

DOROTA KONDEJ

<https://orcid.org/0000-0001-9033-1273>

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw, Poland

Numer CAS 98-51-1

Streszczenie

4-*tert*-Butylotoluen (TBT) jest bezbarwną, słabo rozpuszczalną w wodzie cieczą o zapachu przypominającym benzynę. Związek ma znaczenie handlowe jako półprodukt w produkcji kwasu 4-*tert*-butylobenzoowego i 4-*tert*-butylobenzaldehydu, które znajdują zastosowanie jako modyfikatory w żywicach alkilowanych oraz w produkcji: substancji zapachowych, farmaceutyków, regulatorów polimeryzacji poliestrów i herbicydów. Celem badań było opracowanie metody oznaczania 4-*tert*-butylotoluenu do oceny narażenia zawodowego w zakresie 1/10 ÷ 2 zaproponowanej wartości NDS (30 mg/m³). Opracowana metoda oznaczania polega na przepuszczeniu powietrza zawierającego 4-*tert*-butylotoluen przez rurkę pochłaniającą zawierającą dwie warstwy węgla aktywnego (100 mg/50 mg), desorpcji disiarczkiem węgla i analizie otrzymanego roztworu z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID). Do analizy chromatograficznej stosowano kolumnę HP-1 o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,25 μm. Opracowana metoda jest liniowa w zakresie stężeń 36 ÷ 720 μg/ml, co odpowiada zakresowi 3,0 ÷ 60 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 12 l. 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 wykorzystana do oceny narażenia zawodowego na 4-*tert*-butylotoluen w powietrzu na stanowiskach pracy. 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: 4-*tert*-butylotoluen, chromatografia gazowa, powietrze na stanowiskach pracy, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Abstract

4-*tert*-Butyl-toluene (TBT) is a colorless, slightly water-soluble liquid with a gasoline-like odor. It is of commercial importance as an intermediate in the production of 4-*tert*-butylbenzoic acid and 4-*tert*-butylbenzaldehyde, which are used as modifiers in alkylated resins, in the production of fragrances, pharmaceuticals and regulators of the polymerization

¹ Opracowano i wydano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Projekt nr III.PN.02 pt. „Opracowanie 9 nowych metod oznaczania szkodliwych substancji chemicznych dla potrzeb oceny środowiska pracy”. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

of polyesters, herbicides. The aim of this study was to develop a method for determining 4-*tert*-butyl-toluene to assess occupational exposure within range of 1/10–2 of the proposed MAC value (30 mg/m³). The determination method is based on the adsorption of TBT on activated charcoal (100/50 mg sections), desorption with carbon disulfide and the analysis of the resulting solution with gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID). A capillary column HP-1 (60 m × 0.32 mm, i.d. × 0.25 µm film thickness) was used. The method is linear within the working range from 36 µg/ml to 720 µg/ml, which is equivalent to air concentrations from 3.0 to 60 mg/m³ for a 12-L air sample. The method is precise, accurate and it meets the criteria for procedures for measuring chemical agents listed in Standard No. EN 482. This method can be used for assessing occupational exposure to 4-*tert*-butyl-toluene and associated risk to workers' health. The scope of the article includes occupational safety and health issues being the subject of research in health sciences and environmental engineering.

Keywords: 4-*tert*-butyl-toluene, gas chromatography, workplace air, health sciences, environmental engineering.

Adres do korespondencji/Contact details: Joanna Kowalska, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: jokow@ciop.pl

WPROWADZENIE

4-*tert*-Butylotoluen (numer CAS: 98-51-1) jest klarowną, bezbarwną cieczą o zapachu przypominającym benzynę. Słabo rozpuszcza się w wodzie. 4-*tert*-Butylotoluen jest substancją łatwopalną. Pary mogą tworzyć wybuchowe mieszaniny z powietrzem, gdy substancja zostanie podgrzana powyżej temperatury zapłonu. Po podgrzaniu do rozkładu wydziela drażniące opary (GESTIS 2024; PubChem 2024). Właściwości fizykochemiczne 4-*tert*-butylo-toluenu przedstawiono w tabeli 1.

4-*tert*-Butylotoluen jest półproduktem stosowanym w syntezie chemicznej w ściśle kontrolowanych

warunkach (ECHA 2024). Ma znaczenie handlowe jako półprodukt w produkcji kwasu 4-*tert*-butylo-benzoesowego i 4-*tert*-butylobenzaldehydu, które znajdują zastosowanie jako modyfikatory w żywnościach alkilowanych oraz w produkcji: substancji zapachowych, farmaceutyków, regulatorów polimeryzacji poliestrów i herbicydów (Selvaraj i in. 2005; Wang i in. 2019).

4-*tert*-Butylotoluen jest wytwarzany przez alkilowanie toluenu takimi środkami alkilującymi, jak: izobutylen, diizobutylen i alkohol *tert*-butylo- wy (Raganati i in. 2013). W produkcji 4-*tert*-buty- lotoluenu (w fazie ciekłej) powszechnie stosowa- nymi katalizatorami homogenicznymi są: H₂SO₄,

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne 4- *tert*-butylotoluenu (ECHA 2024; GESTIS 2024; PubChem 2024)

Table 1. Physicochemical properties of 4- *tert*-butyl- toluene (ECHA 2024; GESTIS 2024; PubChem 2024)

Nazwa parametru	Właściwości 4- <i>tert</i> -butylotoluenu
Numer w rejestrze CAS	98-51-1
Masa cząsteczkowa	148,24 g/mol
Temperatura topnienia	-52°C
Temperatura wrzenia	193°C
Temperatura zapłonu	61,5°C
Temperatura samozapłonu	510°C
Gęstość (w temp. 20°C)	0,8612 g/cm ³
Gęstość względna par (powietrze = 1)	4,62
Prężność par: – w temp. 20°C – w temp. 30°C	0,8 hPa 1,3 hPa
Stężenie pary nasyconej (w temp. 30°C)	1,3 g/m ³
Granice wybuchowości w mieszaninie z powietrzem: – dolna – górna	0,7% obj. 7,0% obj.
Współczynnik podziału n-oktanol/woda (log P _{ow})	4,35
Rozpuszczalność	słaba rozpuszczalność w wodzie; rozpuszcza się w: eterze, chloroformie, acetonie, benzenie
Synonimy	<i>p</i> - <i>tert</i> -butylotoluen, para- <i>tert</i> -butylotoluen, 1- <i>tert</i> -butyl-4- methylbenzene <i>p</i> -methyl- <i>tert</i> - butylbenzene, 1-(1,1-dimethylethyl)-4- methylbenzene

HF i H_3PO_4 , które nie są przyjazne dla środowiska, ponadto prowadzą do korozji sprzętu (Shen i in. 2015).

4-*tert*-Butyltoluenu został zarejestrowany zgodnie z rozporządzeniem REACH i jest produkowany i/lub importowany do Europejskiego Obszaru Gospodarczego wyłącznie do zastosowań pośrednich. Substancja ta może być stosowana w następujących czynnościach lub procesach w miejscu pracy: zamknięte procesy bez prawdopodobieństwa narażenia, zamknięte (ciągłe) procesy ze sporadycznym kontrolowanym narażeniem, zamknięte operacje dozowania w syntezie lub formułacji, transport chemikaliów, prace laboratoryjne. Na dzień 26.08.2024 r. związek miał dwie aktywne rejestracje w ramach REACH (z Niemiec i Francji), (ECHA 2024).

4-*tert*-Butyltoluenu nie ma zharmonizowanej klasyfikacji i oznakowania – nie jest wpisany w tabelę 3 załącznika VI do rozporządzenia WE nr 12/72 (CLP), (Rozporządzenie... 2008). Zgodnie z klasyfikacją przedstawioną przez producentów i importerów w dokumentacjach rejestracyjnych REACH i CLP substancji tej (według kryteriów klasyfikacji podanych w CLP) przypisano następujące zwroty określające rodzaj zagrożenia (ECHA 2024):

- H226: Łatwopalna ciecz i pary
- H302: Działa szkodliwie po połknięciu
- H312: działa szkodliwie w kontakcie ze skórą
- H315: Działa drażniąco na skórę
- H319: Działa drażniąco na oczy
- H330: Wdychanie grozi śmiercią
- H332: Działa szkodliwie w następstwie wdychania
- H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych
- H361: Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność lub dziecko w łonie matki
- H370: Powoduje uszkodzenie narządów
- H411: Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Obowiązująca w Polsce wartość normatywu higienicznego – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla 4-*tert*-butyltoluenu w powietrzu na stanowiskach pracy wynosi 30 mg/m^3 (Rozporządzenie... 2018).

W literaturze światowej do oznaczania 4-*tert*-butyltoluenu jest zalecana metoda nr 1501 podana przez National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), na którą powołuje się także Occupational Safety and Health Administration

(OSHA). Polega ona na przepuszczaniu 44 l powietrza przez rurkę zawierającą węgiel aktywny, desorpcji związku disiarczkiem węgla i analizie tak uzyskanego roztworu z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID), (NIOSH 2003; OSHA 2024).

W Polsce do oznaczania zawartości 4-*tert*-butyltoluenu w powietrzu na stanowiskach pracy stosowano metodę przedstawioną w opracowaniu „Metody oznaczania wybranych substancji chemicznych w powietrzu środowiska pracy” (Wesołowski 1994). Metoda polegała na adsorpcji par 4-*tert*-butyltoluenu na węglu aktywnym, wyekstrahowaniu ich disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Celem prac badawczych było opracowanie metody oznaczania 4-*tert*-butyltoluenu w powietrzu na stanowiskach pracy, spełniającej wymagania dotyczące procedur oznaczania czynników chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482 i przygotowanie projektu polskiej normy do ustanowienia przez PKN. Opracowana metoda umożliwi oznaczanie 4-*tert*-butyltoluenu w zakresie stężeń od 1/10 do 2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia ($3 \div 60 \text{ mg/m}^3$).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy (Agilent Technologies Inc., USA) model HP 6890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) oraz oprogramowaniem HP ChemStation A.06.03 (509). Do oznaczania substancji zastosowano kolumnę kapilarną HP-1, o długości 60 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm, o grubości filmu 0,25 μm (J&W Scientific, USA). Badania wykonano z zastosowaniem: aspiratorów do pobierania próbek powietrza – Gilian LFS-113DC (Sensidyne, USA) o zakresie pracy: $1 \div 350 \text{ ml/min}$ ($0,06 \div 21 \text{ l/h}$), wytrząsarki mechanicznej do przeprowadzenia ekstrakcji analitu z sorbentów – WL-2000 (JWElectronic, Polska), wagi analitycznej firmy Sartorius BP 221S (Sartorius, Niemcy).

Odczynniki i materiały

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki: 4-*tert*-butyltoluenu (Sigma-Aldrich, USA),

disiarczkek węgla (Honeywell, Wielka Brytania), toluen (J.T. Baker, Holandia), dekan (Sigma, USA), 4-*tert*-butylobenzaldehyd (Merck, Japonia) oraz kwas 4-*tert*-butylobenzoesowy (Sigma-Aldrich, USA). Do pobierania próbek zastosowano rurki szklane Anasorb CSC wypełnione węglem aktywnym (100 mg/50 mg), (SKC, USA), szkło laboratoryjne, tj.: kolby miarowe, naczynka do desorpcji, strzykawki do cieczy i inne.

Ustalenie parametrów oznaczania chromatograficznego

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono następujące parametry oznaczania chromatograficznego 4-*tert*-butylotoluenu:

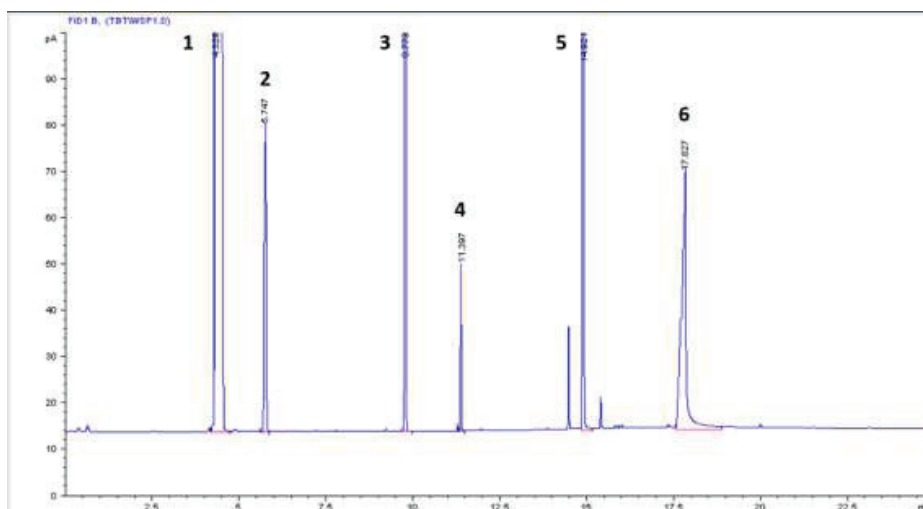
- kolumna kapilarna HP-1 (60m×0,32mm; 0,25 µm)
- temperatura kolumny 80°C (5 min); Δt 10°C/min do 180°C (10 min)
- temperatura dozownika 220°C
- temperatura detektora 280°C
- strumień objętości gazu nośnego (azot) 1,5 ml/min
- strumień objętości wodoru 45 ml/min
- strumień objętości powietrza 400 ml/min

- stosunek dzielenia próbki 10: 1
- objętość próbki 1 µl.

Sprawdzono, że 4-*tert*-butylotoluen może być oznaczany w ustalonych wyżej warunkach w obecności: toluenu, dekanu, 4-*tert*-butylobenzaldehydu i kwasu 4-*tert*-butylobenzoesowego (ryc. 1).

Pobieranie próbek powietrza

W celu wykonania badań pochłaniania par 4-*tert*-butylotoluenu z powietrza zestawiono sześć układów składających się z rurki pochłaniającej zawierającej dwie warstwy węgla aktywnego (100 mg i 50 mg), oddzielonych i ograniczonych (od strony wlotu powietrza) włóknem szklanym oraz pompy ssącej o regulowanym i kontrolowanym (za pomocą rotametu) strumieniu objętości. Do rurek wypełnionych węglem aktywnym wprowadzono na zwitek waty z włókna szklanego (przed I warstwą węgla) po 2 µl czystego wzorca 4-*tert*-butylotoluenu. Przez rurki przepuszczano 12 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 70 ml/min i 35 ml/min. Po zakończeniu pochłaniania przeprowadzono desorpcję z dłuższej warstwy węgla (I warstwa) i oddzielnie z krótszej warstwy kontrolnej (II warstwa). Do desorpcji stosowano 1 ml disiarczku węgla. Po 30 min desorpcji (z użyciem



Rycina 1. Chromatogram roztworu 4-*tert*-butylotoluenu i substancji współwystępujących. Detektor FID, kolumna HP-1.

Objaśnienia: 1) disiarczkek węgla (4,33 min), 2) toluen (5,75 min), 3) dekan (9,78 min), 4) 4-*tert*-butylotoluen (11,40 min), 5) 4-*tert*-butylobenzaldehyd (14,92 min), 6) kwas 4-*tert*-butylobenzoesowy (17,83 min)

Figure 1. Chromatogram of a solution of 4-*tert*-butyl-toluene and co-occurring substances. FID detector, HP-1 column.

Explanations: 1) carbon disulfide (4.33 min), 2) toluene (5.75 min), 3) decane (9.78 min), 4) 4-*tert*-butyl-toluene (11.40 min), 5) 4-*tert*-butyl-benzaldehyde (14.92 min), 6) 4-*tert*-butyl-benzoic acid (17.83 min)

wytrząsarki) przeprowadzono oznaczanie 4-tert-butylotoluenu w ustalonych warunkach pracy chromatografu gazowego z detektorem płomienio-jonizacyjnym. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Uzyskane wyniki wskazują, że 4-tert-butylotoluen zatrzymuje się w pierwszej warstwie węgla aktywnego. W drugiej zabezpieczającej warstwie węgla nie stwierdzono obecności 4-tert-butylotoluenu.

Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonywano, stosując roztwory wzorcowe 4-tert-butylotoluenu w disiarczku węgla jako rozpuszczalniku. Stężenie tych roztworów ustalono na podstawie następujących założeń:

- zakres pomiarowy 0,3 ÷ 60 mg/m³
- objętość powietrza przepuszczonego przez próbnik 12 l
- objętość rozpuszczalnika stosowanego do desorpcji 1 ml.

Przygotowano po trzy serie roztworów kalibracyjnych w zakresie 0,036 ÷ 0,720 mg/ml, które poddano analizie chromatograficznej w ustalonych warunkach pracy chromatografu gazowego z detektorem płomienio-jonizacyjnym. Do chromatografu wprowadzano po 1 ml roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Dla każdego stężenia wykonano po dwa oznaczenia. Następnie

odczytano powierzchnie pików i sporządzono wykres zależności powierzchni pików 4-tert-butylotoluenu od jego stężeń w roztworach wzorcowych (ryc. 2). W tabeli 3 przedstawiono wyniki oznaczeń kalibracyjnych dla 4-tert-butylotoluenu.

Współczynnik nachylenia *b* krzywej kalibracji (ryc. 2) o równaniu $y = bx + a$, charakteryzujący czułość metody, wynosi 1310,07. Współczynnik korelacji *R* charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej wynosi 1,000.

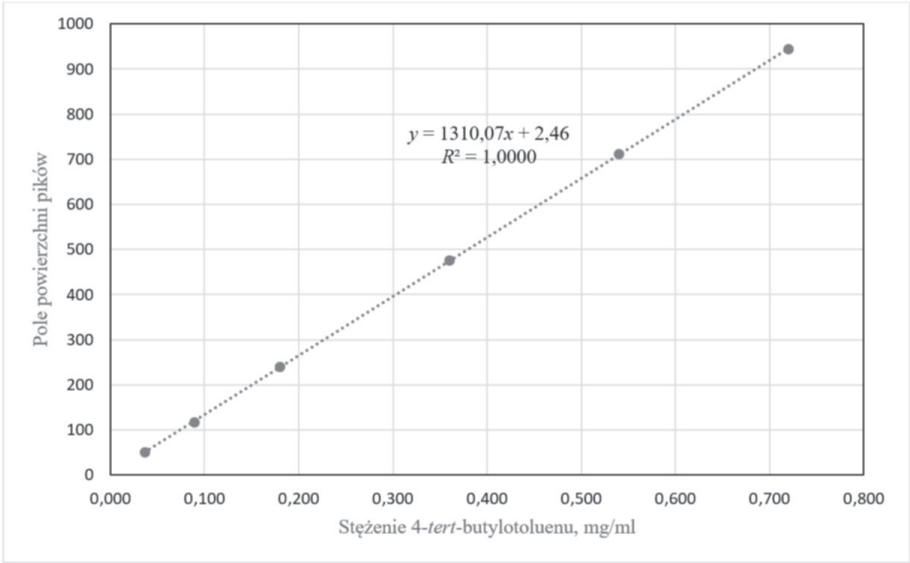
W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano roztwór podstawowy 4-tert-butylotoluenu o stężeniu 9 mg/ml. Wykonano z niego trzy serie po osiem roztworów roboczych przez odmierzenie do kolb miarowych o pojemności 5 ml po: 20 µl (I seria), 200 µl (II seria), 400 µl (III seria) roztworu podstawowego i dopełnienie rozpuszczalnikiem do kreski. W 1 ml tak przygotowanych roztworów zawierało się kolejno: 36 µg, 360 µg i 720 µg 4-tert-butylotoluenu. 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 zestawiono w tabeli 3. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynoszą odpowiednio: 1,99%; 0,87%; 0,53%.

Tabela 2. Wyniki adsorpcji 4-tert-butylotoluenu na węglu aktywnym. GC-FID, kolumna HP-1
Table 2. Results of adsorption studies of 4-tert-butyl-toluene using the adsorption tube with charcoal

Numer rurki	Strumień objętości pochłanianego powietrza, ml/min	Czas pochłaniania, h	Przybliżone stężenie substancji, mg/m³	Średnia powierzchnia pików 4- <i>tert</i> -butylotoluenu w roztworach porównawczych	Powierzchnia pików 4- <i>tert</i> -butylotoluenu w roztworach po desorpcji	
					I warstwa	II warstwa
1a	70	3	140	1909,3	1998,5	0,0
1b					2144,2	3,3
1c					2100,0	0,0
2a	35	6			2080,4	0,0
2b					1793,1	2,8
2c					1816,3	0,0

Tabela 3. Precyzja oznaczeń kalibracyjnych 4-*tert*-butylotoluenu. GC-FID, kolumna HP-1
Table 3. Precision of 4-*tert*-butyl-toluene calibration determinations. GC-FID, HP-1 column

Powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia z powierzchni	Powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia z powierzchni	Powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia z powierzchni
roztwór o stężeniu 36 µg/ml		roztwór o stężeniu 360 µg/ml		roztwór o stężeniu 720 µg/ml	
I seria		II seria		III seria	
50,4	49,6	478,4	476,2	946,4	945,2
48,7		473,9		943,9	
49,8	49,4	479,6	477,4	948,6	949,2
49,0		475,2		949,7	
46,3	47,8	471,9	468,1	950,5	954,6
49,2		464,3		958,6	
50,0	50,1	475,0	476,6	944,3	945,7
50,1		478,1		947,0	
48,2	48,3	482,5	483,5	945,2	944,2
48,3		484,5		943,2	
47,1	47,7	476,2	477,2	953,8	953,2
48,3		478,2		952,5	
47,1	47,7	478,5	477,0	947,8	945,4
48,3		475,5		943,0	
49,4	49,4	477,9	476,9	942,1	939,4
49,3		475,9		936,6	
Średnia powierzchnia pików	48,7	średnia powierzchnia pików	476,6	średnia powierzchnia pików	947,1
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	0,97	odchylenie standardowe, <i>S</i>	4,16	odchylenie standardowe, <i>S</i>	4,98
Współczynnik zmienności, <i>v</i> ₁ , %	1,99	współczynnik zmienności, <i>v</i> ₂ , %	0,87	współczynnik zmienności, <i>v</i> ₃ , %	0,53
Średnia precyzja – średni współczynnik zmienności dla zakresu <i>v</i> , %			1,3		



Rycina 2. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia 4-*tert*-butylotoluenu w roztworach wzorcowych. GC-FID, kolumna HP-1
Figure 2. Plot of peak area dependence of 4-*tert*-butyl-toluene concentration in calibration solutions. GC-FID, HP-1 column

Badanie stopnia desorpcji

Badanie stopnia desorpcji 4-tert-butylotoluenu z węgla aktywnego przeprowadzano w następujący sposób: na sorbent (w ilości odpowiadającej pierwszej warstwie sorbentu w rurce pochłaniającej, tj. 100 mg) umieszczony w sześciu naczynkach do desorpcji naniesiono po 5 µl roztworu 4-tert-butylotoluenu w disiarczku węgla o stężeniu 7,2 mg/ml, co odpowiadało 36 µg 4-tert-butylotoluenu. Do kolejnych sześciu naczynek z węglem aktywnym dodano po 5 µl roztworu 4-tert-butylotoluenu w disiarczku węgla o stężeniu 72 mg/ml, co odpowiadało 360 µg 4-tert-butylotoluenu, a do kolejnych sześciu naczynek z sorbentem dodano po 10 µl tego samego roztworu 4-tert-butylotoluenu o stężeniu 72 mg/ml, co odpowiadało 720 µg 4-tert-butylotoluenu. Naczynka pozostawiono w warunkach laboratoryjnych na 4 h. Następnie przeprowadzono desorpcję 4-tert-butylotoluenu za pomocą 1 ml disiarczku węgla. Po 30-minutowym wytrząsaniu uzyskane roztwory oznaczano chromatograficznie. Wykonano także oznaczanie 4-tert-butylotoluenu w roztworach porównawczych wykonanych w identyczny sposób, ale bez węgla aktywnego. Średni współczynnik desorpcji dla trzech poziomów stężeń wynosi 1,0. Wyniki badań podano w tabeli 4.

Trwałość próbek powietrza i roztworów

Pobrane próbki powietrza (rurki pochłaniające z węglem aktywnym z naniesionym 4-tert-butylotoluenem o masie 360 µg) oraz roztwory 4-tert-butylotoluenu w disiarczku węgla o stężeniu 360 µg/ml przechowywano w chłodziarce i analizowano po: 5, 8 oraz 12 dniach przechowywania. Uzyskane wyniki wskazują, że próbki i roztwory przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 12 dni (tab. 5 i 6).

Tabela 4. Współczynniki desorpcji 4-tert-butylotoluenu z węgla aktywnego. GC-FID, kolumna HP-1
Table 4. Desorption efficiency of 4-tert-butyl-toluene with carbon disulfide from charcoal. GC-FID, HP-1 column

Numer próbki	Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Współczynnik desorpcji	Średni współczynnik desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Współczynnik desorpcji	Średni współczynnik desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Współczynnik desorpcji	Średni współczynnik desorpcji
	36 µg 4-tert-butylotoluenu			360 µg 4-tert-butylotoluenu			720 µg 4-tert-butylotoluenu					
1	46,05	45,63	1,01	0,97	454,40	453,28	1,00	1,00	887,55	869,57	1,02	1,01
2	43,90		0,96		465,13		1,03		865,20		0,99	
3	45,70		1,00		461,58		1,02		810,25		0,93	
4	46,40		1,02		450,00		0,99		904,40		1,04	
5	39,85		0,87		436,48		0,96		906,40		1,04	
6	44,10		0,97		442,50		0,98		903,90		1,04	
Średnia powierzchnia pików			44,3			średnia powierzchnia pików, S			średnia powierzchnia pików, S			879,6
Odchylenie standardowe, S			2,426			odchylenie standardowe			odchylenie standardowe			37,427
Współczynnik zmienności v, %			5,47			współczynnik zmienności v, %			współczynnik zmienności v, %			4,25

Tabela 5. Trwałość próbek 4- tert-butylotoluenu przechowywanych w chłodziarce. GC-FID, kolumna HP-1

Table 5. Stability of samples stored in a refrigerator. GC-FID, HP-1 column. GC-FID, HP-1 column

Numer próbki	Miejsce przechowywania	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pole powierzchni pików	Średnia	Średnie pole powierzchni pików po czasie przechowywania, %
1 2 3	chłodziarka	0	472,8 466,6 475,4	471,57	100,00
1 2 3			458,2 489,7 466,6		
1 2 3			470,1 469,7 473,7		
1 2 3		5	461,6 444,2 445,6	450,43	95,52
1 2 3			458,2 489,7 466,6		
1 2 3			470,1 469,7 473,7		
1 2 3		8	477,4 476,6 476,9	476,95	100,00
1 2 3			478,1 474,4 472,9		
1 2 3			475,6 479,1 474,7		
1 2 3		12	467,7 465,6 474,0	469,07	98,35
1 2 3			477,4 476,6 476,9		
1 2 3			478,1 474,4 472,9		

Tabela 6. Trwałość roztworów 4- tert-butylotoluenu w disiarczku węgla. GC-FID, kolumna HP-1

Table 6. Stability of solutions of 4- tert-butyl-toluene in carbon disulfide stored in a refrigerator. GC-FID, HP-1 column

Numer próbki	Miejsce przechowywania	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pole powierzchni pików	Średnia	Średnie pole powierzchni pików po czasie przechowywania, %
1 2 3	chłodziarka	0	477,4 476,6 476,9	476,95	100,00
1 2 3			478,1 474,4 472,9		
1 2 3			475,6 479,1 474,7		
1 2 3		5	467,7 465,6 474,0	469,07	98,35
1 2 3			477,4 476,6 476,9		
1 2 3			478,1 474,4 472,9		
1 2 3		8	477,4 476,6 476,9	476,95	100,00
1 2 3			478,1 474,4 472,9		
1 2 3			475,6 479,1 474,7		
1 2 3		12	467,7 465,6 474,0	469,07	98,35
1 2 3			477,4 476,6 476,9		
1 2 3			478,1 474,4 472,9		

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono w celu spełnienia wymagań stawianych procedurom oznaczania stężenia czynników chemicznych zgodnie z wymaganiami zawartymi w Normie Europejskiej PN-EN 482. Granicę wykrywalności (LOD) i granicę oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analiz (dziesięć niezależnych pomiarów powierzchni piku o czasie retencji 4-tert-butylotoluenu) uzyskanych z trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 3 ÷ 60 mg/m³ (dla próbki powietrza 12 l)
- granica wykrywalności, LOD 0,020 µg/ml
- granica oznaczalności, LOQ 0,060 µg/ml
- całkowita precyzja badania 5,16%
- względna niepewność całkowita 11,16%
- niepewność rozszerzona (dla poziomu ufności 95% i współczynnika rozszerzenia *k* = 2) 22,32%.

PODSUMOWANIE

Opracowano metodę oznaczania 4-*tert*-butylotoluenu w powietrzu na stanowiskach pracy. Pobieranie próbek powietrza polega na adsorpcji 4-*tert*-butylotoluenu na węglu aktywnym umieszczonym w rurce pochłaniającej. Tak pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 12 dni. Roztwory uzyskane po desorpcji sorbentu 1 ml disiarczkiem węgla analizowano metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Zastosowanie do analizy kolumny HP-1 pozwoliło na selektywne oznaczenie 4-*tert*-butylotoluenu w obecności: toluenu, dekanu, 4-*tert*-butylobenzaldehydu i kwasu

4-*tert*-butylobenzoowego. Metoda umożliwia oznaczanie 4-*tert*-butylotoluenu w zakresie stężeń $3 \div 60 \text{ mg/m}^3$, tj. $1/10 \div 2$ wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia. Wyznaczono takie parametry walidacyjne, jak: granica wykrywalności, granica oznaczalności, całkowita precyzja badania, względna niepewność całkowita i niepewność rozszerzona. Dokładną procedurę oznaczania 4-*tert*-butylotoluenu w powietrzu na stanowiskach pracy, opracowaną na podstawie uzyskanych wyników badań, podano w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

- ECHA, European Chemicals Agency (2024). 4-*tert*-Butyltoluene, <https://echa.europa.eu/pl/substance-information/-/substanceinfo/100.002.433> [dostęp: 26.08.2024].
- GESTIS Substance Database (2024). 4-*tert*-Butyltoluene, <https://gestis-database.dguv.de/data?name=037030> [dostęp: 23.08.2024].
- NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (2003). Method No. 1501. Hydrocarbons, aromatic. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition.
- OSHA, Occupational Safety and Health Administration (2024). 4-*tert*-Butyltoluene, <https://www.osha.gov/chemicaldata/774> [dostęp: 26.08.2024].
- PN-EN 482:2021 Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania stężenia czynników chemicznych – Podstawowe wymagania dotyczące parametrów procedur.
- PubChem (2024). 4-*tert*-Butyltoluene, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7390> [dostęp: 23.08.2024].
- Raganati F., Olivieri G., Procentese A. i in. (2013). Butanol production by bioconversion of cheese whey in a continuous packed bed reactor. *Bioresour. Technol.* 138, 259–265. doi: 10.1016/j.biortech.2013.03.180.
- 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.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (Tekst mający znaczenie dla EOG). Dz. Urz. L 353 z 31.12.2008 ze zm.
- Selvaraj M., Jeon S. H., Han J. i in. (2005). A novel route to produce 4-*t*-butyltoluene by *t*-butylation of toluene with *t*-butylalcohol over mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves. *Appl. Catal. A-Gen.* 286(1), 44–51. doi: 10.1016/j.apcata.2005.02.027.
- Shen Y., Yuan S., Fan L. i in. (2015). Synthesis of 4-*tert*-butyltoluene by vapor phase *tert*-butylation of toluene with *tert*-butylalcohol over USY zeolite. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 10(1), 1–7. doi.org/10.9767/bcrec.10.1.7140.1-7.
- Wang Y., Han Y., Sun X. i in. (2019). *tert*-Butylation of toluene catalyzed by phosphotungstic acid supported on HBEA zeolite. *Russ. J. Phys. Chem. A* 93, 250–254. doi: 10.1134/S0036024419020341.
- Wesołowski W. (1994). *p-tert*-Butyltoluol. Metody oznaczania wybranych substancji chemicznych w powietrzu środowiska pracy. IMP, Łódź, 33–37.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA 4- *TERT*-BUTYLOTOLUENU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 4-*tert*-butylotoluenu (numer CAS: 98-51-1) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych. Najmniejsze stężenie 4-*tert*-butylotoluenu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 3 mg/m^3 (dla próbki powietrza o objętości 12 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 zawartego w badanym powietrzu 4-*tert*-butylotoluenu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem 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 uprawnionym instytucjom.

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. 4-*tert*-Butylotoluen

5.2. Disiarczek węgla

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy 4-*tert*-butylotoluenu

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 105 μl (około 90 mg) 4-*tert*-butylotoluenu wg punktu 5.1, kolbę zważyć, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2 i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładne stężenie 4-*tert*-butylotoluenu w roztworze. Stężenie 4-*tert*-butylotoluenu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 9 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez 12 dni.

5.4. Roztwory wzorcowe robocze 4-*tert*-butylotoluenu

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 5 ml odmierzyć kolejno: 20 μl ; 25 μl ; 50 μl ; 100 μl ; 200 μl i 400 μl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2 i wymieszać. Zawartość 4-*tert*-butylotoluenu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 0,036 mg; 0,045 mg; 0,090 mg; 0,180 mg; 0,360 mg i 0,720 mg.

Roztwory przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 12 dni.

5.5. Roztwór do wyznaczania współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 5 ml odmierzyć 418 μl (ok. 360 mg) 4-*tert*-butylotoluenu wg punktu 5.1, kolbę zważyć, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2 i dokładnie wymieszać. Stężenie 4-*tert*-butylotoluenu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 72 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez 12 dni.

5.6. Gazy sprężone do chromatografu

Azot 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 następujący:

6.1. Chromatograf gazowy

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

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca rozdzielanie 4-*tert*-butylotoluenu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna kapilarna HP-1 o długości 60 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm, o grubości filmu 0,25 µm.

6.3. Pompa ssąca

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

6.4. Naczynka do desorpcji

Naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami.

6.5. Rurki pochłaniające

Gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (100 mg i 50 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 wg normy PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 6.5. przepuścić do 12 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 70 ml/min. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 12 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdzielanie 4-*tert*-butylotoluenu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny o parametrach wg punktu 6.2 przykładowe warunki wykonania oznaczania są następujące:

- temperatura kolumny programowana:
- temperatura początkowa 80°C (5 min)

- przyrost temperatury 10°C/min
- temperatura końcowa 180°C (10 min)
- temperatura dozownika 220°C
- temperatura detektora 280°C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,5 ml/min
- strumień objętości azotu 25 ml/min
- strumień objętości wodoru 45 ml/min
- strumień objętości powietrza 400 ml/min
- stosunek dzielenia próbki 10: 1
- objętość próbki 1 ml.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowania

Do chromatografu wprowadzić po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych 4-*tert*-butylotoluenu wg punktu 5.4. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami oznaczeń a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość 4-*tert*-butylotoluenu w 1 ml roztworu wzorcowego, w miligramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające substancji średnie pole powierzchni 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 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2, naczynka szczelnie zamknąć i wstrząsać ich zawartością przez 30 min w wytrząsarce. Roztwór znad dłuższej warstwy węgla aktywnego badać chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatografów powierzchnie pików 4-*tert*-butylotoluenu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Zawartość 4-*tert*-butylotoluenu w 1 ml badanego roztworu, w miligramach, odczytać z krzywej wzorcowania.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie 4-*tert*-butylotoluenu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego. Zawartość 4-*tert*-butylotoluenu

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 węgiel aktywny z dłuższej (100 mg) warstwy z rurek pochłaniających wg punktu 6.5. Następnie dodać po 5 µl roztworu wg punktu 5.5. 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 1 ml roztworu disiarczku węgla wg punktu 5.2. Naczynka ponownie zamknąć i wstrząsać ich zawartością przez 30 min. Jednocześnie wykonać oznaczanie 4-*tert*-butylotoluenu co najmniej w trzech roztworach porównawczych przygotowanych przez dodanie do 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2 po 5 µl roztworu wg punktu 5.5. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 8.

Współczynnik desorpcji 4-*tert*-butylotoluenu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików 4-*tert*-butylotoluenu na chromatogramach roztworów po desorpcji,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 4-*tert*-butylotoluenu na chromatogramach roztworu kontrolnego,
- P_p – średnia powierzchnia pików 4-*tert*-butylotoluenu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji 4-*tert*-butylotoluenu ($\bar{d}$) 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 4-*tert*-butylotoluenu (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 4-*tert*-butylotoluenu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla aktywnego, odczytana z krzywej wzorcowania, w miligramach,
- m_2 – masa 4-*tert*-butylotoluenu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego, odczytana z krzywej wzorcowania, w miligramach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach,
- $\bar{d}$ – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczona wg rozdziału 11.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Agilent Technologies model 6890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) i oprogramowaniem HP ChemStation A.06.03 (509) oraz kolumnę kapilarną HP-1 o długości 60 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm, o grubości filmu 0,25 µm.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 3 ÷ 60 mg/m³ (dla próbki powietrza 12 l)
- granica wykrywalności, LOD 0,020 µg/ml
- granica oznaczalności, LOQ 0,060 µg/ml
- całkowita precyzja badania, V_C 5,16%
- względna niepewność całkowita, U_T 11,16%
- niepewność rozszerzona, U 22,32%.

