

4-Chloro-3-metylofenol

Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy¹

4-Chloro-3-methylphenol

Determination in workplace air

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

Numer CAS: 59-50-7

Słowa kluczowe: 4-chloro-3-metylofenol, chlorokrezol, metoda analityczna, chromatografia gazowa, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: 4-chloro-3-methylphenol, chlorocresol, determination method, gas chromatographic analysis, workplace air.

Streszczenie

W artykule przedstawiono metodę oznaczania 4-chloro-3-metylofenolu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID).

Metoda polega na: adsorpcji 4-chloro-3-metylofenolu na filtrze polipropylenowym, ekstrakcji acetonitrylem i analizie chromatograficz-

nej otrzymanego roztworu.

Metoda umożliwia oznaczanie 4-chloro-3-metylofenolu w zakresie stężeń 0,5 ÷ 10 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 90 l.

Opracowaną metodę oznaczania 4-chloro-3-metylofenolu zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowanego w latach 2014-2016 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Summary

A method for the analysis of 4-chloro-3-methylphenol by gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID) was described. This method is based on the adsorption of 4-chloro-3-methylphenol on a polypropylene filter, extraction with acetonitrile and chromatographic ana-

lysis of the obtained solution. The working range is 0,5 to 10 mg/m³ for a 90 l air sample. The developed method of determining 4-chloro-3-methylphenol has been recorded as an analytical procedure, which is available in the Appendix.

WPROWADZENIE

4-Chloro-3-metylofenol (PCMC), znany jako *p*-chloro-*m*-krezol, jest białą lub jasnoróżową krystaliczną substancją stałą o lekko fenolowym zapachu. 4-Chloro-3-metylofenol dobrze rozpuszcza się w etanolu i eterze dietylowym, słabo w wodzie. Może niebezpiecznie reagować z: zasadami, chlorkami kwasowymi i substancjami utleniającymi (GESTIS 2014; POCH 2008).

4-Chloro-3-metylofenol jest otrzymywany w wyniku chlorowania 3-metylofenolu (*m*-krezolu). Substancja jest stosowana jako konserwant: środków kosmetycznych, klejów, gumy, farb i lakierów, atramentów, wyrobów włókienniczych i skórzaných (GESTIS 2014; *Sitarek* 2014; *Galwas-Zakrzewska* 2004). 4-Chloro-3-metylofenol wchodzi w skład takich środków bakteriobójczych, przeciwgrzybiczych i do dezynfekcji, jak: Helipur (B. Braun, Niemcy), Aldecoc XD i Adecoc CMK (EWABO, Niemcy), Rafasept i Septyl R (SEPTOMA, Polska), które są obecne na polskim rynku. Konserwatory dzieł sztuki stosują alkoholowe roztwory 4-chloro-3-metylofenolu do: dezynfekcji obrazów, rzeźb drewnianych, papieru (dokumentów, książek), polichromii wewnątrz pomieszczeń (sufitów, ścian, posadzek), czasami dodają substancję do klejów i żywic.

4-Chloro-3-metylofenol u ludzi wykazuje miejscowe działanie drażniące na oczy i skórę

(*Sitarek* 2014). Substancji tej przypisano (WE nr 1272/2008) następujące zwroty zagrożenia:

- H302: działa szkodliwie po połknięciu
- H312: działa szkodliwie w kontakcie ze skórą
- H317: może powodować reakcję alergiczną skóry
- H318: powoduje poważne uszkodzenie oczu
- H400: działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.

W Polsce dotychczas nie ustalono wartości normatywów higienicznych dla 4-chloro-3-metylofenolu. Zespół Ekspertów Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynniki Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował przyjęcie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla 4-chloro-3-metylofenolu (dla frakcji wdychalnej) na poziomie 5 mg/m³ (*Sitarek* 2014).

W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono informacji na temat metod oznaczania 4-chloro-3-metylofenolu w powietrzu na stanowiskach pracy, ale znane są metody oznaczania chlorokrezoli w: środowisku wodnym (PN-EN 12673: 2004; *Dmitruk* i in. 2006), farmaceutykach (*Gatti* i in. 1997; *Johnston* i in. 2010; *Lee* i

in. 2012), moczu (Niwa 1993; Tsuruta i in. 1996), glebach i osadach (Furlong i in. 1996).

Do oznaczania chlorofenoli i chlorokrezoli wykorzystuje się techniki chromatograficzne: chromatografię gazową (GC) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID), z detektorem wychwytu elektronów (GC-ECD)

lub ze spektrometrem mas (GC-MS) oraz wysokosprawną chromatografię cieczą (HPLC).

Celem badań było opracowanie metody umożliwiającej oznaczanie 4-chloro-3-metylofenolu w powietrzu środowiska pracy w zakresie stężeń $0,5 \div 10 \text{ mg/m}^3$, czyli od 1/10 do 2 wartości NDS.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard 6890 (HP, Niemcy) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz automatycznym podajnikiem próbek. Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. W badaniu stosowano kolumnę kapilarną typu Rtx-5MS o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm z poli(5%-difenylo-95% dimetylosiloksanem) i o grubości filmu 25 μm (Restek, USA).

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory typu Gilian LFS-113 (Sensidyne, USA) o zakresie pracy $1 \div 350 \text{ ml/min}$ ($0,06 \div 21 \text{ l/h}$). Do przeprowadzenia ekstrakcji analitów z filtrów korzystano z wytrząsarki mechanicznej WL-2000 (JWElectronic, Polska). Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA). Próbkę przechowywano w eksykatorze szafkowym serii EKS (WSL, Polska), natomiast roztwory w chłodziarko-zamrażarce ARDO CO23B-2H (Merloni, Polska).

Odczynniki i materiały

W badaniach korzystano z następujących od-

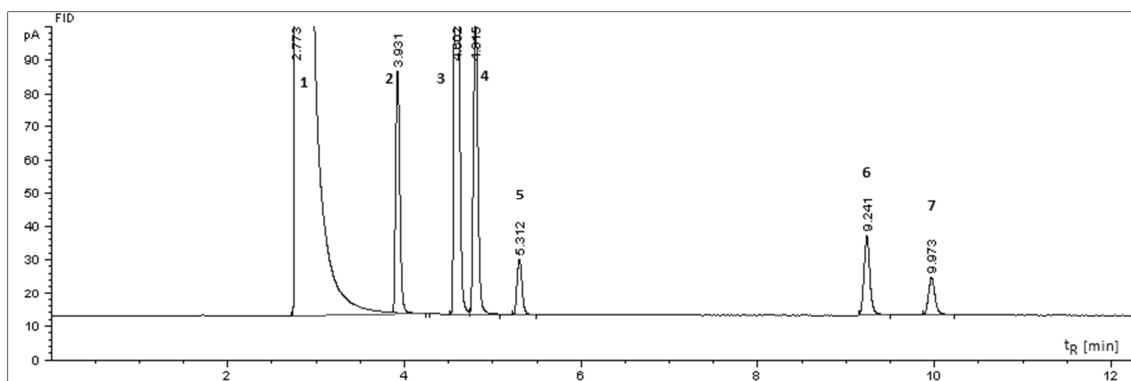
czynników: acetonitrylu (Merck, Niemcy), 4-chloro-3-metylofenolu, 4-chloro-2-metylofenolu, 2-metylofenolu (*o*-krezol), 3-metylofenolu (*m*-krezol), 4-metylofenolu (*p*-krezol) oraz fenolu (Sigma-Aldrich, Niemcy). Do badań używano odczynników o czystości co najmniej cz.d.a. Ponadto stosowano: filtry polipropylenowe FIPRO-37 o średnicy 37 mm (Instytut Włókiennictwa, Polska), filtry z włókna szklanego o średnicy 37 mm Whatman GF/A (Whatman, Anglia), filtry teflonowe PTFE o średnicy 37 mm (SKC, USA) nr kat. 225-1709, szkło laboratoryjne oraz strzykawki do cieczy.

Ustalenie warunków oznaczania

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono warunki oznaczania chromatograficznego 4-chloro-3-metylofenolu. Zastosowano kolumnę kapilarną Rtx-5MS w temperaturze 120 °C. Strumień objętości gazu nośnego (hel) ustalono na 1,5 ml/min. Próbkę o objętości 1 μl wprowadzano do dozownika aparatu o temperaturze 250 °C, dzielnik próbki ustalono na 10: 1. Temperatura detektora FID wynosiła 280 °C, strumień objętości wodoru 40 ml/min oraz strumień objętości powietrza 450 ml/min.

W opisanych wcześniej warunkach 4-chloro-3-metylofenol może być oznaczany w obecności: acetonitrylu, fenolu, *o*-, *p*- i *m*-krezolu, 2-chloro-4-metylofenolu i 4-chloro-2-metylo-

fenolu. Chromatogram roztworu wzorcowego 4-chloro-3-metylofenolu i substancji współwystępujących przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego 4-chloro-3-metylofenolu (PCMC) i substancji współwystępujących. Kolumna Rtx-5MS, temperatura kolumny 120 °C, detektor FID: 1) acetonitryl, 2) fenol, 3) *o*-krezol, 4) *p*-i *m*-krezol, 5) 2-chloro-4-metylofenol, 6) 4-chloro-2-metylofenol, 7) 4-chloro-3-metylofenol

Badania sorpcji 4-chloro-3-metylofenolu i warunków pobierania próbek powietrza

Badania sorpcji 4-chloro-3-metylofenolu z powietrza przeprowadzono, stosując filtry: z włókna szklanego, polipropylenowe i teflonowe. Do odzysku 4-chloro-3-metylofenolu z filtrów stosowano acetonitryl. Wstępne badania odzysku przeprowadzono w następujący sposób: na pięć filtrów naniesiono po 100 μ l roztworu 4-chloro-3-metylofenolu w acetonitrylu o stężeniu 4,5 mg/ml. Po wyschnięciu filtry ekstrahowano acetonitrylem (10 ml) i oznaczano chromatograficznie. Wykonano również oznaczanie 4-chloro-3-metylofenolu w roztworach porównawczych. Średnia wartość współczynnika odzysku 4-chloro-3-metylofenolu dla filtrów polipropylenowych wyniosła 0,99, z filtrów z włókna szklanego 0,93, natomiast z filtrów teflonowych 0,88.

Najwyższy odzysk 4-chloro-3-metylofenolu uzyskano z filtrów polipropylenowych i do dalszych badań stosowano właśnie te filtry.

W celu ustalenia warunków pobierania próbek powietrza złożono układ składający się z: dwóch filtrów polipropylenowych połączonych szeregowo (pierwszy filtr z naniesionym analityem w ilości odpowiadającej wartości 5 i 10 NDS, drugi zabezpieczający bez analitu), pompy o regulowanym i kontrolowanym strumieniu objętości powietrza za pomocą rotametu. Po pobraniu próbki powietrza przeprowadzono ekstrakcję 4-chloro-3-metylofenolu oddzielnie z pierwszego i drugiego filtra za pomocą acetonitrylu. Tak uzyskane roztwory oznaczano chromatograficznie w ustalonych wcześniej warunkach. W roztworze uzyskanym z ekstrakcji drugiego filtra nie stwierdzono obecności 4-chloro-3-metylofenolu. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.

Przykładowe wyniki adsorpcji 4-chloro-3-metylofenolu (PCMC) na filtrze polipropylenowym. Kolumna Rtx-5MS, temperatura kolumny 120 °C, detektor FID

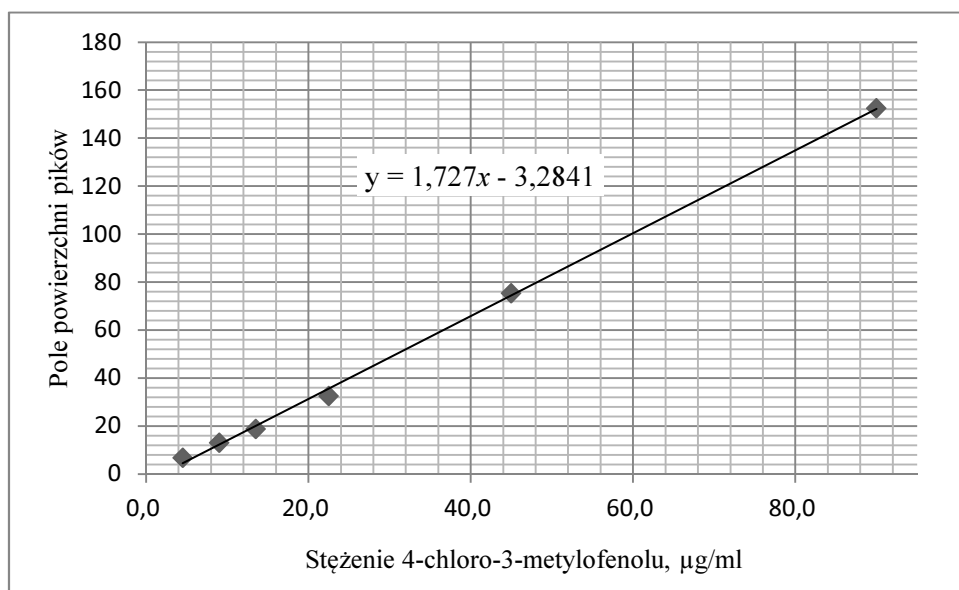
Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/h	Czas pochłaniania, h	Przybliżone stężenie substancji w powietrzu, mg/m ³	Pole powierzchni pików 4-chloro-3-metylofenolu w roztworach po odzysku wg wskazań ChemStation	
			I filtr	II filtr
30	3	25	395,1	–
30	3	50	828,6	–
15	6	25	359,9	–
15	6	50	712,4	–

Uzyskane wyniki badań wskazują na to, że zastosowanie filtra polipropylenowego zapewnia ilościowe wyodrębnienie 4-chloro-3-metylofenolu z powietrza.

Na podstawie uzyskanych wyników badań ustalono następujący sposób pobierania próbek powietrza zawierającego 4-chloro-3-metylofenol: przez filtr polipropylenowy przepuszcza się do 90 l badanego powietrza ze strumieniem objętości nie większym niż 30 l/h. Następnie przeprowadza się ekstrakcję acetonitrylem (10 ml).

Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonywano z roztworów uzyskanych po naniesieniu na filtry kolejno: 10; 20; 30; 50; 100 i 200 µl roztworu wzorcowego 4-chloro-3-metylofenolu w acetonitrylu o stężeniu 4,5 mg/ml i ekstrakcji za pomocą 10 ml acetonitrylu. Zakres stężeń tak uzyskanych roztworów wynosił 4,5 ÷ 90 µg/ml. Wyniki przedstawiono graficznie na rysunku 3. Współczynnik nachylenia „b” krzywej kalibracji o równaniu $y = bx + a$ charakteryzujący czułość metody wynosi 1,73. Współczynnik korelacji R wynosi 0,9994.



Rys. 3. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia 4-chloro-3-metylofenolu (PCMC) w roztworach uzyskanych po odzysku analitu z filtrów. Kolumna Rtx-5MS, temperatura kolumny 120 °C, detektor FID

Ocenę precyzji oznaczeń kalibracyjnych wykonano dla trzech serii roztworów sporządzonych z jednego roztworu podstawowego 4-chloro-3-metylofenolu w acetonitrylu o stężeniu 0,45 mg/ml. Z tego roztworu wykonano trzy serie po osiem roztworów roboczych o stężeniach: 4,5 (I seria); 45 (II seria) i 90 µg/ml (III seria). Po wykonaniu analizy chromatograficznej dla każdej serii obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wyniosły odpowiednio: 2,39; 1,86 i 2,29%.

Badanie trwałości próbek

Trwałość pobranych próbek powietrza, w zależności od czasu ich przechowywania, badano w następujący sposób: na osiem filtrów наносono po 100 µl roztworu 4-chloro-3-metylofenolu w acetonitrylu o stężeniu 4,5 mg/ml, co odpowiadało 450 µg 4-chloro-3-metylofenolu. Filtry wysuszono, przepuszczano przez nie 90 l powietrza i przeprowadzono analizę chromatograficzną roztworów uzyskanych z dwóch filtrów (odzysk acetonitrylem). Pozostałe próbki analizowano po: jednym, trzech i siedmiu dniach przechowywania w ekcykatorze. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2.

Wyniki badania trwałości próbek powietrza zawierających 450 µg 4-chloro-3-metylofenolu (PCMC). Kolumna Rtx-5MS, temperatura kolumny 120 °C, detektor FID

Numer filtra	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności, %
1 2	0	76,75 75,00	75,88	1,2	1,6
1 2	1	75,20 76,20	75,70	0,7	0,9
1 2	3	74,60 75,10	74,85	0,4	0,5
1 2	7	73,90 75,25	74,58	1,0	1,3

Z przeprowadzonych badań wynika, że pobrane próbki są trwałe co najmniej przez siedem dni.

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482:2012.

Granice wykrywalności (LOD) oraz granicę oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analizy dziesięciu niezależnych pomiarów powierzchni pików przy czasie retencji 4-chloro-3-metylofenolu dla trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób. Dane walidacyjne przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3.
Dane walidacyjne metody oznaczania 4-chloro-3-metylofenolu

Walidowane parametry	Wartość
Zakres pomiarowy	0,5 ÷ 10 mg/m ³
Ilość pobranego powietrza	90 l
Zakres krzywej wzorcowej	4,5 ÷ 90 µg/ml
Granica wykrywalności, LOD	10,49 ng/ml
Granica oznaczalności, LOQ	31,49 ng/ml
Całkowita precyzja badania	5,46%
Względna niepewność całkowita	11,92%

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników badań ustalono warunki oznaczania 4-chloro-3-metylofenolu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomienio-jonizacyjną.

Zastosowanie kolumny kapilarnej Rtx-5MS o długości 60 m umożliwi rozdzielenie 4-chloro-3-metylofenolu od: acetonitrylu, fenolu, *o*-, *p*- i *m*-krezolu, 2-chloro-4-metylofenolu i 4-chloro-2-metylofenolu – substancji, które mogą współwystępować z 4-chloro-3-metylofenolem w środowisku pracy.

Zastosowanie filtra z polipropylenu zapewnia ilościowe wyodrębnienie 4-chloro-3-me-

tylofenolu z badanego powietrza. Acetonitryl jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do ekstrakcji 4-chloro-3-metylofenolu z filtra polipropylenowego. Uwzględnienie procesu odzysku w krzywej kalibracji powoduje skrócenie czasu analizy.

Opracowana metoda umożliwia oznaczanie 4-chloro-3-metylofenolu w powietrzu środowiska pracy w zakresie stężeń 0,5 ÷ 10 mg/m³, czyli od 1/10 do 2 wartości NDS.

Opracowaną metodę oznaczania 4-chloro-3-metylofenolu w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

PIŚMIENNICTWO

Dimitruk U., Zbieć E., Dojlido J. (2006) Występowanie i oznaczanie chlorofenoli w środowisku wodnym. *Ochrona Środowiska* 3(28), 25–28.

Furlong E.T., Vaught D.G., Merten L.M., Foreman W.T., Gates P.M. (1996) Methods of analysis by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory. Determination of semivolatile organic compounds in bottom sediment by solvent extraction, gel permeation chromatographic fractionation, and capillary-

column gas chromatography/mass spectrometry. U.S. Geological Survey Open-File Report 95–719.

Galwas-Zakrzewska M. (2004) Biocydy w środowisku pracy. *Bezpieczeństwo Pracy* 11, 26–28.

Gatti R., Roveri P., Bonazzi D., Cavrini V. (1997) HPLC-fluorescence determination of chlorocresol and chloroxylenol in pharmaceuticals. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 16, 405–412.

GESTIS (2014) Substance database. BG Institute for Occupational Safety and Health, Sankt Augustin, Germany.

Johnston S.E., Gill N.L., Wei Y.C., Markovich R., Rustum A.M. (2010) Development and validation of a stability-indicating RP-HPLC method for simultaneous assay of betamethasone dipropionate, chlorocresol, and for the estimation of betamethasone dipropionate related compounds in a pharmaceutical cream and ointment. *J. Chromatogr. Sci.* 48, 733–741.

Lee J.G., Shin S., Shin H., Huh Y., Lee S.J., Kim D.H., Lee S., Kim Y.O., Han S.B., Lee J., Park J.H., Kwon S.W. (2012) Determination of three preservatives, cresol, chlorocresol and benzethonium, in drugs by high performance liquid chromatography – ultraviolet (HPLC–UV) detection. *Journal of Pharmaceutical Investigation* 42, 47–50.

Niwa T. (1993) Phenol and *p*-cresol accumulated in uremic serum measured by HPLC with fluorescence detection. *Clin. Chem.* 39, 108–111.

PN-EN 12673:2004 Jakość wody. Oznaczanie niektórych wybranych chlorofenoli w wodzie z zastosowaniem chromatografii gazowej.

PN-EN 482:2012 Narażenie na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

POCH, Polskie Odczynniki Chemiczne (2008) 4-Chloro-*m*-krezol. Karta Charakterystyki Substancji/Preparatu.

Sitarek K. (2014) 4-Chloro-3-metylofenol – frakcja wdychalna. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 1(79), 7–24.

Tsuruta Y., Watanabe S., Inoue H. (1996) Fluorometric determination of phenol and *p*-cresol in urine by precolumn high-performance liquid chromatography using 4-(*N*-phthalimidinyl)benzenesulfonyl chloride. *Anal. Biochem.* 243, 86–91.

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

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA 4-CHLORO-3-METYLOFENOLU

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 4-chloro-3-metylofenolu (nr CAS: 59-50-7) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 4-chloro-3-metylofenolu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,5 \text{ mg/m}^3$.

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 4-chloro-3-metylofenolu na filtrze polipropylenowym, ekstrakcji acetonitrylem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

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

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do $0,0002 \text{ g}$.

Wszystkie czynności związane z odważaniem substancji wzorcowych powinny odbywać się z użyciem środków ochrony indywidualnej.

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

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

4.1. Acetonitryl

4.2. 4-Chloro-3-metylofenol

4.3. Gazy sprężone do chromatografu

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

4.4. Roztwór wzorcowy podstawowy 4-chloro-3-metylofenolu

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml odważyć około 45 mg 4-chloro-3-metylofenolu, uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 4.1. i dokładnie wymieszać. Stężenie 4-chloro-3-metylofenolu w tak przygotowanym roztworze wynosi $4,5 \text{ mg/ml}$. Obliczyć dokładną zawartość 4-chloro-3-metylofenolu w 1 ml roztworu.

Roztwór należy przygotować bezpośrednio przed użyciem.

4.5. Filtry

Filtry polipropylenowe.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz wymieniony niżej:

5.1. Chromatograf gazowy

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

5.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca rozdział 4-chloro-3-metylofenolu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kapilarna kolumna chromatograficzna z usieciowanym poli(5% difenyl-95% dimetylosiloksanem) o długości 60 m, o średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 25 µm.

5.3. Kolby

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

5.4. Strzykawki do cieczy

Strzykawki do cieczy o pojemności 5 µl ÷ 10 ml.

5.5. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 6.

5.6. Próbnik

Próbnik do wyodrębnienia frakcji wdychalnej z filtrem polipropylenowym.

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiem zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez próbnik wg punktu 5.6. przepuścić do 90 l badanego po-

wietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 30 l/h.

Pobrane próbki zachowują trwałość przez siedem dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział 4-chloro-3-metylofenolu od substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 5.2., oznaczenie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny 120 °C
- temperatura dozownika 250 °C
- temperatura detektora 280 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,5 ml/min
- strumień objętości wodoru 40 ml/min
- strumień objętości powietrza 450 ml/min
- dzielnik próbki 10: 1
- objętość próbki 1 µl.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Na sześć filtrów wg punktu 4.5. umieszczonych w kolbach wg punktu 5.3. nanieść roztwór wzorcowy podstawowy 4-chloro-3-metylofenolu wg punktu 4.4.: 10; 20; 30; 50; 100 i 200 µl. Filtry pozostawić do wyschnięcia. Następnie dodać po 10 ml acetonitrylu wg punktu 4.1. i pozostawić kolby na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. W 1 ml tak uzyskanych roztworów znajduje się odpowiednio: 4,5; 9; 13,5; 22,5; 45 i 90 µg

4-chloro-3-metylofenolu. Do chromatografu wprowadzić dwukrotnie po 1 µl każdego z roztworów. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5%. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość 4-chloro-3-metylofenolu w 1 ml roztworów wzorcowych w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza filtr przenieść do kolby wg punktu 5.3., dodać 10 ml acetonitrylu wg punktu 4.1., kolbę zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas jej zawartością. Następnie pobrać po 1 µl roztworu znad filtra i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogra-

mów powierzchnie pików 4-chloro-3-metylofenolu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość 4-chloro-3-metylofenolu w mikrogramach.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 4-chloro-3-metylofenolu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{10 \cdot m}{V},$$

w którym:

- m – zawartość 4-chloro-3-metylofenolu w roztworze znad filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez próbnik, w litrach,
- 10 – współczynnik wynikający z objętości roztworu użytego do odzysku.