

mgr BARBARA ROMANOWICZ
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Ftalan benzylu butylu

– metoda oznaczania

Numer CAS: 85-68-7

Słowa kluczowe: ftalan benzylu butylu, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

Key words: butyl benzyl phthalate, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości stężeń par ftalanu benzylu butylu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr z włókna szklanego, ekstrakcji związku di-siarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi $0,5 \text{ mg/m}^3$.

UWAGI WSTĘPNE

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne ftalanu benzylu butylu (ftalan benzylu n-butylu, ftalan butylu benzylu, ftalan n-butylu benzylu, ester butylo-*o*-fenylometylowy kwasu benzeno-1,2-dikarboksyowego, ester benzylowo-butylowy kwasu ftalowego, BBP, Palatinol BB, Saniticizer 160, Sicol 160 i Unimoll BB):

– wzór sumaryczny	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$
– masa cząsteczkowa	312,35
– temperatura topnienia	$\leq 35 \text{ }^\circ\text{C}$
– temperatura wrzenia	$370 \text{ }^\circ\text{C}$
– temperatura zapłonu	$198 \text{ }^\circ\text{C}$ (metoda tygła otwartego)
– temperatura samozapłonu	$425 \text{ }^\circ\text{C}$
– gęstość względna	1,1 (w temp. $25 \text{ }^\circ\text{C}$, woda = 1)
– gęstość względna par (powietrze = 1)	10,8
– prężność par	$4 \cdot 10^{-5} \text{ kPa}$ w temp. $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ftalan benzylu butylu jest przezroczystą, oleistą cieczą, o łagodnym zapachu. Na skalę przemysłową jest otrzymywany w procesie estryfikacji bezwodnika ftalowego (układ zamknięty przy nadmiarze alkoholu) prowadzonej w temperaturze około $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Początkowy

produkt (monobutylový ester kvasu ftalowego) jest poddawany następnie reakcji z fenylchlorometanem, w której wyniku powstaje ftalan benzylu-n-butylový. Związek dobrze rozpuszcza się w większości rozpuszczalników organicznych, natomiast w wodzie rozpuszcza się słabo (2,8 mg/l).

Ftalan benzylu butylu jest stosowany przede wszystkim jako dodatek zmiękcżający do polimerów i produktów z nich wytwarzanych. Najpowszechniej stosuje się go podczas produkcji płytek, pianek i wykładzin PCV. Ponadto jest wykorzystywany do produkcji uszczelniaczy (na bazie polisiarczków, poliuretanów i akrylanów), klejów i spoin (na bazie poliakrylanów i polioctanu winylu) oraz podczas produkcji atramentów i lakierów (na bazie akrylanów, nitrocelulozy i żywic winylowych).

Ze względu na niską prężność par w temperaturze pokojowej, duże stężenia ftalanu benzylu butylu mogą wystąpić jedynie w procesach technologicznych przebiegających w wysokiej temperaturze lub w procesach, w których ftalan benzylu butylu występuje w postaci aerozoli.

Oznakowanie substancji według rozporządzenia ministra zdrowia z dnia 28 września 2005 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem (DzU nr 201, poz. 1674) – aktu wykonawczego do Ustawy z dnia 11 stycznia 2001 r. o substancjach i preparatach chemicznych (DzU nr 11, poz. 84, z późniejszymi zmianami) jest następujące: numer indeksowy – 607-430-00-3; Repro. Kat. 2; R61 – substancja działająca szkodliwie na rozrodczość w kategorii 2., może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki; Repro. Kat. 3, R62 – substancja działająca szkodliwie na rozrodczość w kategorii 3., możliwe ryzyko upośledzenia płodności; N – substancja niebezpieczna dla środowiska; R50 – działa bardzo toksycznie na organizmy wodne; R53 – może powodować długo utrzymujące się zmiany w środowisku wodnym.

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji do spraw Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował przyjęcie stężenia 5 mg/m^3 ftalanu benzylu butylu za wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) związku.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości par ftalanu benzylu butylu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną.

Najmniejsze stężenie ftalanu benzylu butylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi $0,5 \text{ mg/m}^3$.

2. Norma powołana

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

3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr z włókna szklanego, ekstrakcji związku disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

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

4.2. Dokładność ważenia

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

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Wszystkie czynności, podczas których używa się substancji wzorcowych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się utylizacją.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Ftalan benzylu butylu, około 98%

Stosować według punktu 4.

5.2. Disiarczek węgla

Stosować wg punktu 4.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel lub argon jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora, o czystości zgodnej z instrukcją aparatu.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy ftalanu benzylu butylu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, dodać 4,5 µl (około 5 mg) ftalanu benzylu butylu i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca. Kolbę dopełnić do kreski disiarczkiem węgla i wymieszać. Obliczyć zawartość ftalanu benzylu butylu w 1 ml roztworu.

Roztwór wzorcowy podstawowy przechowywany w chłodziarce i szczelnie zamknięty zachowuje trwałość przez 14 dni.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze ftalanu benzylu butylu

Do siedmiu naczynek wg punktu 6.6. odmierzyć w mikrolitrach: 10; 20; 50; 70; 100; 150 i 200 roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4., następnie dopełnić disiarczkiem węgla do 1 ml i wymieszać. Zawartości ftalanu benzylu butylu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynoszą odpowiednio, w mikrogramach: 5; 10; 25; 35; 50; 75 i 100.

Roztwory wzorcowe przygotowane wg punktu 5.5. są nietrwałe i należy przygotowywać je w dniu wykonywania oznaczania.

5.6. Filtr szklany

Stosować filtr z włókna szklanego o średnicy 37 mm (np. GF/A, firmy Whatman). Używaną partię filtrów należy zbadać chromatograficznie, aby stwierdzić, czy nie zawierają substancji przeszkadzających w oznaczaniu oraz wyznaczyć współczynnik odzysku ftalanu benzylu butylu wg punktu 11.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) wyposażony w integrator elektroniczny lub komputer z programem sterowania i zbierania danych.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę zapewniającą rozdział ftalanu benzylu butylu od innych współwystępujących w badanym powietrzu substancji, np. kolumnę kapilarną o długości 10 m i średnicy wewnętrznej 0,53 mm, wypełnioną średniopolarną fazą stacjonarną (np. poly(20% diphenyl/80% dimethylsiloxane) o grubość filmu 1 μm .

6.3. Szkło laboratoryjne

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.4. Mikrostrzykawkki

Stosować mikrostrzykawkki szklane z igłami do cieczy, o pojemności: 10; 100 i 1000 μl .

6.5. Naczynka

Stosować naczynka kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiającą pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka i mieszczące filtr szklany wg punktu 5.6. oraz 1 ml disiarczku węgla.

6.6. Pompki

Stosować pompki, umożliwiające pobieranie powietrza w strefie oddychania pracownika, ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.7. Łąznia

Stosować łąźnię ultradźwiękową.

7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004. Przez filtr wg punktu 5.6., umieszczony w oprawce i połączony z pompą wg punktu 6.5. przepuścić około 10 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 60 l/h. Przechowywane temperaturze pokojowej pobrane próbki są trwale przez 7 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy dobrać takie warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział ftalanu benzylu butylu od disiarczku węgla i substancji współwystępujących. W przypadku stosowania kolumny kapilarnej wg punktu 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura dozownika 250 °C
- temperatura detektora 300 °C
- praca komory nastrzykowej bez dzielenia próbki (*splitless*)
- temperatura kolumny programowana:
40 °C (0,5 min) → przyrost 50 °C/min → 250 °C (7 min)
- gaz nośny hel

- strumień objętości gazu nośnego przez kolumnę 5 ml/min
- strumień objętości gazu uzupełniającego 25 ml/min
- strumień objętości wodoru 30 ml/min
- strumień objętości powietrza 300 ml/min.

Nową kolumnę należy kondycjonować w strumieniu gazu nośnego w temperaturze 250 °C do otrzymania prawidłowej linii zerowej.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć za pomocą mikrostrzykawki według punktu 6.4. po 1 µl roztworów roboczych wg punktu 5.5. i analizować chromatograficznie w warunkach wg punktu 8. Przed pobraniem kolejnych roztworów strzykawkę należy kilkakrotnie przepłukać analizowanym roztworem. Dla każdego roztworu wykonać co najmniej dwa oznaczenia, odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Następnie sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości ftalanu benzylu butylu w mikrogramach w 1 ml roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików. Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

10. Wykonanie oznaczenia

Po pobraniu próbki powietrza według punktu 7., filtr (i oddzielnie czysty filtr jako próbkę kontrolną) umieścić w naczynkach wg punktu 6.6. Następnie dodać po 1 ml disiarczku węgla, naczynka szczelnie zamknąć, umieścić w łaźni ultradźwiękowej wg punktu 6.7. i pozostawić na 30 min. Pobrać 1 µl roztworu znad filtra i analizować chromatograficznie w warunkach rozdziału wg punktu 8. Oznaczanie z każdego roztworu wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora; obliczyć wartość średnią. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość ftalanu benzylu butylu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub obliczyć.

11. Wyznaczanie współczynnika odzysku

Na pięć filtrów przygotowanych według punktu 5.6. nanieść mikrostrzykawką po 100 µl roztworu wzorcowego podstawowego ftalanu benzylu butylu wg punktu 5.4. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą sam filtr. Pozostawić do następnego dnia. Następnie filtry umieścić w naczynkach wg punktu 6.6., dodać po 1 ml disiarczku węgla i dalej postępować jak z próbkami badanymi wg punktu 10. Jednocześnie wykonać oznaczenie co najmniej dwóch roztworów porównawczych, przygotowanych przez wprowadzenie 100 µl roztworu wzorcowego wg punktu 5.4. do 1 ml disiarczku węgla oraz próbki kontrolnej zawierającej sam filtr wg punktu 5.6. i 1 ml disiarczku węgla. Współczynnik odzysku ftalanu benzylu butylu (w) obliczyć na podstawie wzoru:

$$w = \frac{P_f - P_k}{P_p},$$

w którym:

- P_f – wartość średnia powierzchni pików ftalanu benzylu butylu na chromatogramie roztworu znad filtra
- P_k – wartość średnia powierzchni pików o czasie retencji ftalanu benzylu butylu na chromatogramie roztworu kontrolnego
- P_p – wartość średnia powierzchni pików ftalanu benzylu butylu na chromatogramie roztworu porównawczego.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika odzysku dla oznaczanej substancji (\bar{w}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości w . Współczynnik odzysku należy wyznaczać dla każdej nowej partii stosowanych filtrów.

12. Obliczanie wyniku oznaczenia

Stężenie ftalanu benzylu butylu (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{m}{V \times \bar{w}},$$

w którym:

- m – masa ftalanu benzylu butylu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- V – objętość przepuszczonego powietrza, w litrach
- \bar{w} – średnia wartość współczynnika desorpcji, oznaczona wg punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Hewlett-Packard HP 5890 seria II, wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) i kolumnę kapilarną o długości 10 m, średnicy wewnętrznej 0,53 mm, wypełnioną średniopolarną fazą stacjonarną poly(20% di-phenyl/80% dimethyl)siloxane o grubość filmu 1 μm .

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 5 ÷ 100 $\mu\text{g/ml}$
- granica wykrywalności, x_{gw} : 0,08 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego, x_{ozn} : 0,27 $\mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej: r : 0,9995
- całkowita precyzja badania, V_c : 5,45
- całkowita niepewność metody: 24,1.

BARBARA ROMANOWICZ

Butyl benzyl phthalate – determination method

A b s t r a c t

Air samples are collected by drawing a known volume of air through glass fiber filters (37 mm). The filters are transferred into vials and benzyl butyl phthalate is extracted with carbon disulfide.

The obtained extracts are analyzed by gas chromatography with a flame ionization detector (GC-FID).

The determination limit of the method is 0.5 mg/m^3 .