

ANALYSE AV FURFURYLALKOHOL

OG BENZYLALKOHOL I LUFT

Syvert Thorud

Ahmed Mohamed Ali

HD 876/82

Avdeling: Avdeling for organisk kjemi

Ansvarshavende: Cand.real. Syvert Thorud

Stikkord: Furfurylalkohol, benzylalkohol, kullrør, GC-analyse

YRKESHYGIENISK INSTITUTT

AUGUST 1982



## INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
1. SAMMENDRAG	1
2. INNLEDNING	2
3. EKSISTERENDE ANALYSEMETODER	3
3.1 Furfurylalkohol	3
3.2 Benzylalkohol	4
4. ANALYSE AV FURFURYLALKOHOL I LUFT	5
4.1 Desorpsjonsmidler, analysebetingelser	5
4.2 Desorpsjons- og lagringsforsøk	6
5. ANALYSE AV BENZYLALKOHOL I LUFT	9
5.1 Desorpsjonsforsøk	9
5.2 Lagringsforsøk	12
5.3 Oppsamlingsforsøk	13
6. KONKLUSJON	15
7. LITTERATURHENVISNINGER	16



## 1. SAMMENDRAG

Rapporten omtaler utarbeiding av prøvetakings- og analysemetoder for furfurylalkohol og benzylalkohol i luft.

Som prøvetakingsmetode for furfurylalkohol og benzylalkohol benyttes oppsamling på aktivt kull. Desorpsjon av kullet utføres med en blanding av karbondisulfid/isopropanol (blandingsforhold 20:3), og desorpsjonsløsningen analyseres gasskromatografisk på en Carbowax 20M kolonne.

Desorpsjons/lagringsforsøk med kullrør påsatt furfurylalkohol ga et utbytte på  $92.4 \pm 5.8\%$  som furfurylalkohol etter 55 døgns lagring i kjøleskap. I tillegg ble det funnet  $5.1 \pm 0.76\%$  som furfural, dvs. det finner sted en viss oksydasjon under lagring av prøvene.

Ved desorpsjonsforsøk med kullrør påsatt benzylalkohol ble det gjenfunnet  $102.2 \pm 6.9\%$ . Ved lagring i kjøleskap i 40 døgn ble det gjenfunnet  $95.5 \pm 1.9\%$ . Etter lagring ble det også funnet små mengder benzaldehyd i prøvene (utgjorde  $1.3 \pm 0.2\%$  av benzylalkoholarealet). Oppsamling av benzylalkohol-damp på kullrør ga et utbytte på  $88.5 \pm 4.3\%$ .

## 2. INNLEDNING

Furfurylalkohol anvendes i størst utstrekning som utgangsmateriale og løsemiddel ved produksjon av furanharpiksker. Harpiksene, som har god stabilitet overfor syrer, alkali, løsemidler og varme, fremstilles ved polymerisering av furfurylalkohol og andre monomere som f.eks. furfural, formaldehyd, glyksal, fenoler (f.eks. fenol eller resorcinol), epoksyder og urea-forbindelser. Furanharpiksker brukes som bindemidler i støperiindustrien, og eksponering for furfurylalkohol vil i Norge først og fremst forekomme i denne industrien. Noen eksponeringsdata fra støperier i Norge foreligger (2). Furanharpiksker benyttes også i syrereristent sement og mørtel samt i korrosjonsresistent, glassfiberarmert plast og i visse former for lite brannfarlig skum. Andre anvendelser av furfurylalkohol er som løsemiddel i diverse malingsfjernere og rensemidler.

Benzylalkohol inngår som bestanddel i en rekke grafiske produkter, bl.a. i fremkallingsvæsker for levende fargefilm og fargetransparenter. I tekstilindustrien anvendes benzylalkohol som hjelpemiddel ved farging av ull og nylon, og i farmasøytisk industri som konserveringsmiddel for parenterale medikamenter. I kosmetikkindustrien benyttes benzylalkohol bl.a. som utgangspunkt for alifatiske estere som brukes i såper og parfymer, i neglelakk og til fargefremkalling i hårfarger.

I jordbruket anvendes benzylalkohol i behandling av frukt og grønnsaker og i diverse insektsmidler. I polymerindustrien er benzylalkohol mye anvendt som løsemiddel for metylmetakrylat-polymere. Eksponeringsdata for benzylalkohol er ikke funnet.

Den tradisjonelle kullrørsmetoden med karbondisulfid- eller dimetylformamid-desorpsjon gir ikke tilfredsstillende resultater for furfurylalkohol og benzylalkohol. Karbondisulfid gir meget lavt desorpsjonsutbytte, mens dimetylformamid interferer ved den gasskromatografiske analysen. En modifikasjon av kullrørsmetoden synes derfor å være den enkleste måten for å utarbeide en metode for furfurylalkohol og benzylalkohol. Denne rapporten omtaler arbeidet med tilpasning av kullrørsmetoden for bestemmelse av furfurylalkohol og benzylalkohol i luft.

### 3. EKSISTERENDE ANALYSEMETODER

#### 3.1 Furfurylalkohol

De eldre metodene for bestemmelse av furfurylalkohol var titrimetriske metoder som benyttet oksydasjon med bromater (3) eller kromater (5). Alle lett oksyderbare materialer ga imidlertid interferens i disse metodene, og de var lite egnet.

Pfäffli (8) utviklet en spektrofotometrisk metode for bestemmelse av furfurylalkohol i luft. Etter oppsamling i impinger med vann blir furfurylalkohol spaltet til levulinsyre metylester (metyl 4-oksopentanoat) i sur vandig metanolløsning. Reaksjon med hydrazin gir en cyclisk forbindelse (se fig. 3.1) som bestemmes spektrofotometrisk ved 242 nm.

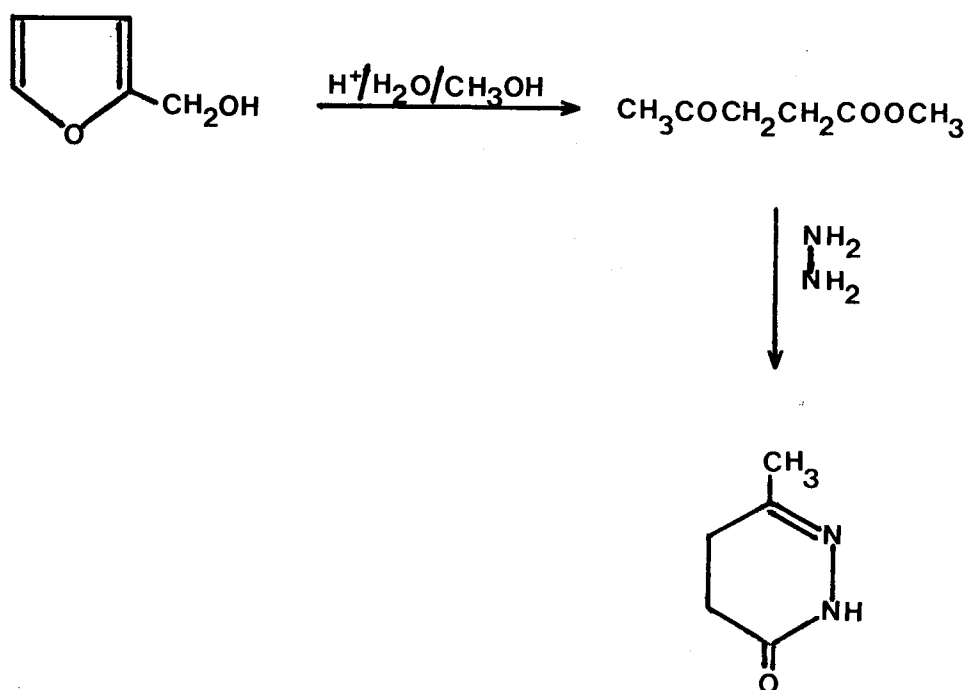


Fig. 3.1. Reaksjonsskjema ved Pfäfflis spektrofotometriske metode for bestemmelse av furfurylalkohol.

NIOSH (7) har utviklet en metode med oppsamling på adsorpsjonsrør med Porapak Q. Analysen utføres gasskromatografisk etter desorpsjon med aceton. I Sverige har Levin et. al. (6) benyttet Amberlite XAD-2 og gasskromatografisk analyse etter desorpsjon med dietyleter. Arbeidsmiljøinstituttet i Danmark anvender kullrør som oppsamlingsmedium og toluen som desorpsjonsmiddel (4). Teknologisk institutt i København (1) har brukt kloroform som desorpsjonsmiddel etter adsorpsjon på kullrør.

### 3.2 Benzylalkohol

Det er ikke funnet prøvetakings- og analysemetoder for bestemmelse av benzylalkohol i luft.



#### 4. ANALYSE AV FURFURYLALKOHOL I LUFT

##### 4.1 Desorpsjonsmidler, analysebetingelser

På grunn av omfattende kjennskap til aktivt kull som adsorpsjonsmiddel valgte vi å benytte kullrør også til oppsamling av furfurylalkohol. En rekke desorpsjonsmidler ble vurdert. Enkelte ble forkastet fordi de forårsaket analytiske problemer som f.eks. "tailing" under kromatograferingen, bl.a. toluen, dimetylformamid og metanol. Andre desorpsjonsmidler som karbondisulfid og kloroform var kromatografisk gunstige, men ga for dårlig utbytte. Innledende forsøk indikerte at karbondisulfid ga 20-30% utbytte og kloroform ca. 50%. Karbondisulfid tilsatt varierende mengder alkohol (metanol eller isopropanol) ble forsøkt, og dette syntes å gi akseptable resultater. Karbondisulfid og isopropanol i blandingsforholdet 20:3 ble valgt som desorpsjonsmiddel. Blandingen er flyktig og gir forholdsvis beskjedne respons i flammeionisasjonsdetektor, noe som medfører at GC-betingelsene lettere kan optimaliseres med hensyn på furfurylalkohol. De endelige analysebetingelser er vist i tabell 4.1. Figur 4.1 viser et gasskromatogram under disse betingelser.

---

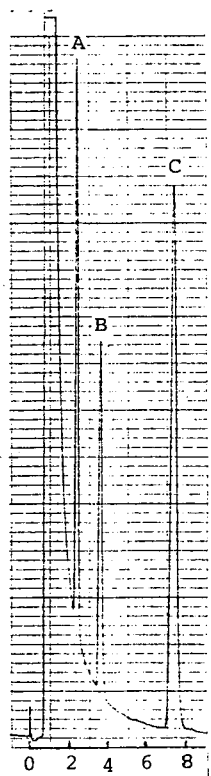
Kolonne	2m glass (i.d. 4mm)
Kolonnemateriale	10% Carbowax 20 M på 80/100 mesh Supelcoport
Kolonnetemperatur	185 - 190°C
Injektortemperatur	250°C
Bæregasshastighet (N <sub>2</sub> )	50 - 55 ml/min. (0.8kg/cm <sup>2</sup> )
FID: H <sub>2</sub>	0.8 kg/cm <sup>2</sup>
Luft	1.1 kg/cm <sup>2</sup>

---

Retensjonstid for furfurylalkohol	ca. 3.60 min.
Retensjonstid for benzyllalkohol	ca. 7.55 min.

---

Tabell 4.1 Analysebetingelser for furfurylalkohol og benzyllalkohol.

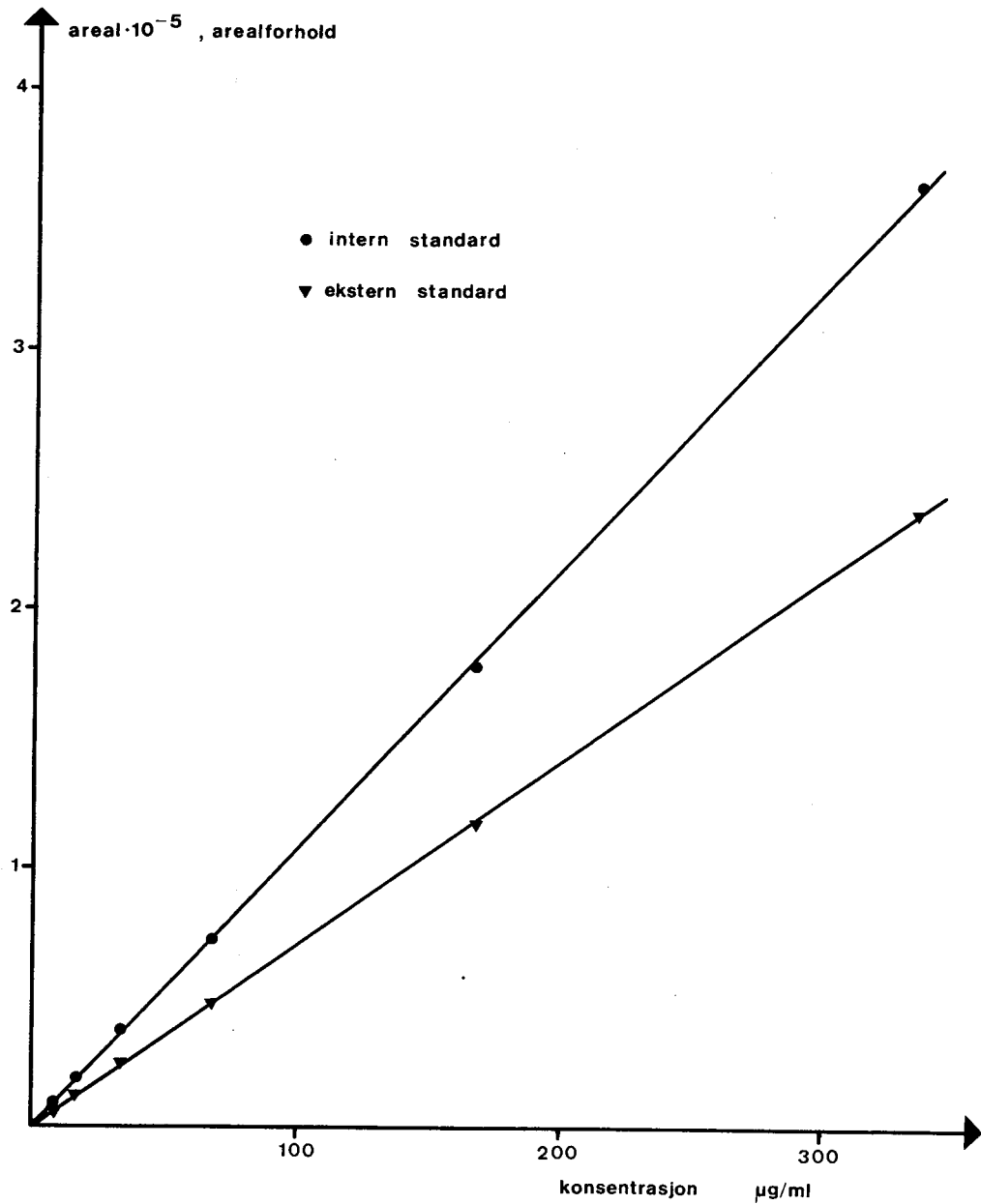


A: Furfural  
B: Furfurylalkohol  
C: Benzylalkohol

Fig. 4.1 Eksempel på gasskromatogram under de angitte analysebetingelser.

#### 4.2 Desorpsjons- og lagringsforsøk.

For å undersøke effektiviteten av CS<sub>2</sub>/isopropanol (20:3) som desorpsjonsmiddel ble det gjennomført et kombinert desorpsjons- og lagringsforsøk. I alt 18 kullrør ble påsatt kjente mengder (25-1000 µg) furfurylalkohol i isopropanol med mikrolitersprøyte. Prøvene ble oppbevart 55 døgn i kjøleskap og deretter desorbtert med 1.5 ml CS<sub>2</sub>/isopropanol (20:3) tilsatt benzylalkohol som intern standard (konsentrasjon  $5 \cdot 10^{-5}$  µl/µl). Etter ca. 1 døgn desorpsjonstid i kjøleskap ble prøvene temperert, rystet godt og analysert på gasskromatograf mot standarder med kjente konsentrasjoner av furfurylalkohol. Eksempler på en typisk standardkurve er vist i figur 4.2.



Figur 4.2 Standardkurve for furfurylalkohol i karbondisulfid/isopropanol (20:3) tilsatt aktivt kull.

Beregning av prøvene med og uten bruk av benzylalkohol som intern standard ga praktisk talt samme resultat. Resultatene, som er gitt i tabell 4.2, er beregnet med bruk av intern standard.

Påsatt mengde furfurylalkohol µg	Funnet mengde furfural µg	Funnet mengde furfurylalkohol µg	% gjenfunnet som furfural	% gjenfunnet som furfuryl- alkohol
25.268	*	24.0		94.9
"	*	24.1		95.2
"	*	24.0		95.0
50.536	2.46	45.5	5.0	90.0
"	1.83	46.3	3.8	91.6
"	1.89	45.8	3.8	90.6
100.44	4.75	95.4	4.9	95.0
"	4.63	96.5	4.7	96.1
"	4.51	94.9	4.6	94.4
200.88	11.0	191	5.6	94.9
"	10.5	195	5.4	96.9
"	10.9	190	5.5	94.3
503.36	28.3	480	5.7	95.3
"	22.3	394	4.6	78.2
"	27.9	467	5.7	92.7
1006.72	45.1	769	4.5	76.4
"	64.0	981	6.6	97.4
"	54.9	941	5.6	93.5

Tabell 4.2. Desorpsjons- og lagringsforsøk med kullrør påsatt furfurylalkohol. Lagringstid: 55 døgn i kjøleskap.

\*ikke detekterbare mengder.

Resultatene viste at gjennomsnittlig  $92.4 \pm 5.8\%$  furfurylalkohol ble gjenfunnet etter 55 døgns lagring i kjøleskap. I tillegg ble det funnet mindre mengder furfural i prøvene som følge av en delvis oksydasjon av furfurylalkohol under lagringsperioden. Omregnet til furfurylalkohol utgjør dette gjennomsnittlig  $5.1 \pm 0.76\%$  av påsatt mengde.

Dette kombinerte desorpsjons- og lagringsforsøk viste at CS<sub>2</sub>/isopropanol-blandingen var et effektivt desorpsjonsmiddel, og at i løpet av omtrent 2 måneder vil ca. 5% av påsatt furfurylalkohol oksyderes til furfural.

## 5. ANALYSE AV BENZYLALKOHOL I LUFT

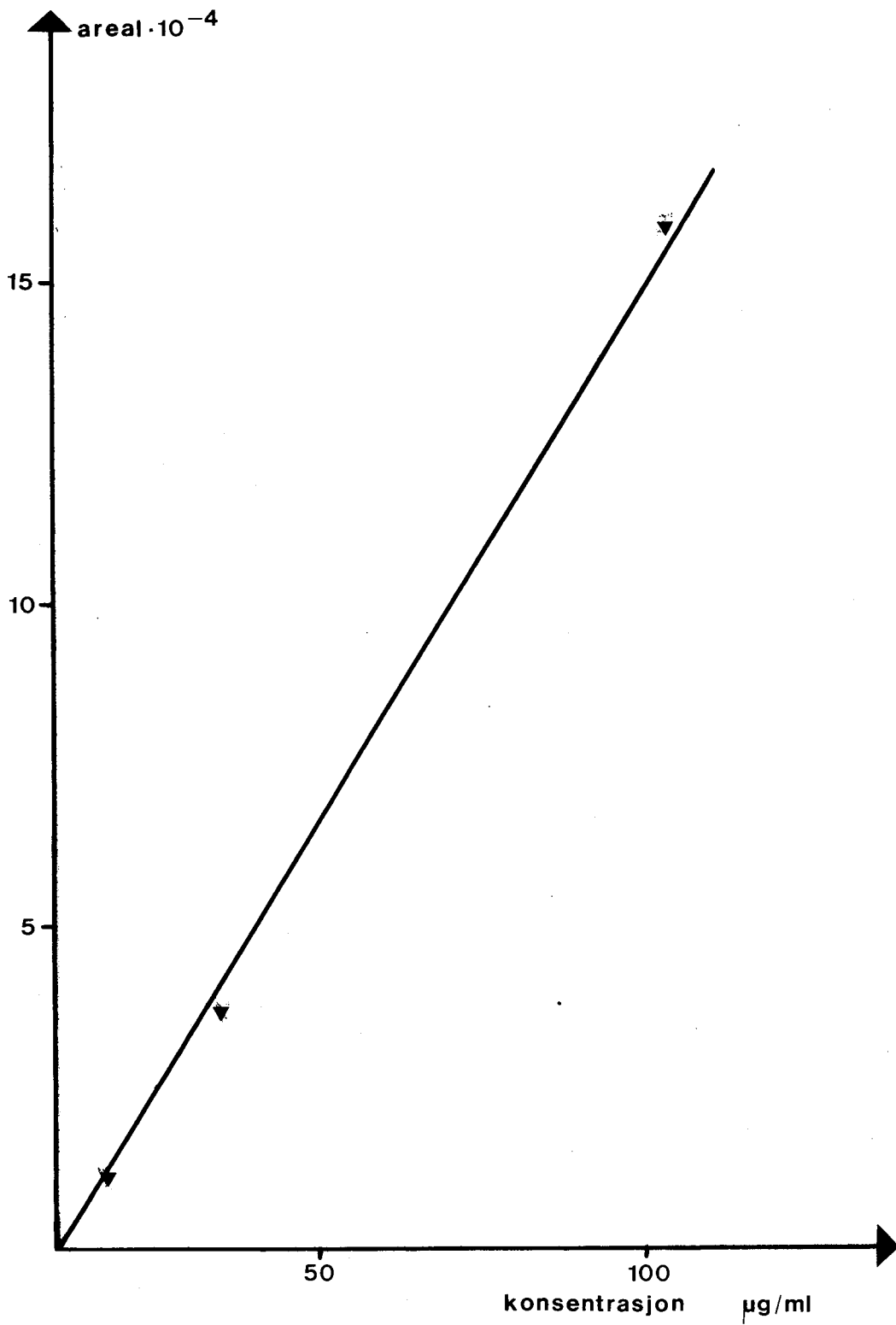
Erfaringene med utprøvingen av metoden for furfurylalkohol indikerte at de samme betingelser burde kunne anvendes til bestemmelse av benzylalkohol i luft. Desorpsjons-, lagrings- og oppsamling/desorpsjonsforsøk ble gjennomført med aktivt kull som adsorbent og CS<sub>2</sub>/isopropanol (20:3) som desorpsjonsmiddel. Prøvene ble analysert under de samme gasskromatografiske betingelser som furfurylalkohol (se tabell 4.1).

### 5.1 Desorpsjonsforsøk.

Tilsammen 24 kullrør ble påsatt kjente mengder (10-1000 µg) benzylalkohol i isopropanol med mikrolitersprøyte. Rørene ble oppbevart natten over og deretter desorbert med 1.5 ml CS<sub>2</sub>/isopropanol-blanding (20:3) i et døgn. Analyse av prøvene ga et gjennomsnittlig utbytte på  $102.2 \pm 6.9\%$ , dvs. CS<sub>2</sub>/isopropanol var et effektivt og velegnet desorpsjonsmiddel for benzylalkohol på aktivt kull. Resultatene som er vist i tabell 5.1, er beregnet ut fra standarder tilsatt kull og med omtrent samme styrke som prøvene. Eksempel på standardkurve er vist i figur 5.1.

Påsatt mengde benzylalkohol µg	Funnet mengde benzylalkohol µg	% gjenfunnet
10.5	10.1	96.0
"	10.5	99.9
"	8.88	84.6
"	10.3	97.9
26.28	27.5	104.6
"	26.9	102.4
"	22.2	84.3
"	27.7	105.5
52.54	56.1	106.3
"	58.8	111.9
"	56.7	107.8
"	58.0	110.4
101.18	109	107.9
"	105	103.4
"	109	107.7
"	106	104.4
202.2	216	106.6
"	213	105.3
"	208	103.1
"	214	105.8
1042.0	1031	98.9
"	1001	96.0
"	1071	102.7
"	1045	100.3

Tabell 5.1. Desorpsjonsforsøk med kullrør påsatt benzylalkohol.



Figur 5.1. Typisk standardkurve for benzylalkohol i karbondisulfid/isopropanol (20:3) tilsatt aktivt kull.

## 5.2 Lagringsforsøk.

I alt 16 rør ble påsatt 202.2  $\mu\text{g}$  benzylalkohol med mikrolitersprøyte. Etter 40 døgns lagring i kjøleskap ble prøvene desorbent i 1 døgn med 1.5 ml  $\text{CS}_2$ /isopropanol og analysert mot standard med omtrent samme konsentrasjon som prøvene. Resultatene av lagringsforsøket er vist i tabell 5.2. Gjennomsnittlig ble det gjenfunnet  $95.5 \pm 1,9\%$  av påsatt benzylalkohol. Etter 40 døgns lagring i kjøleskap ble det også observert litt benzaldehyd i prøvene. I areal utgjorde dette  $1.3 \pm 0.2\%$  av arealet for benzylalkohol.

Lagringsforsøket viste at utbyttet etter 40 døgns lagring var godt og at kun små mengder benzylalkohol ble oksydert til benzaldehyd.

Påsatt mengde benzylalkohol $\mu\text{g}$	Funnet mengde benzylalkohol $\mu\text{g}$	% gjenfunnet*
202.2	195	96.6
"	194	95.7
"	190	94.0
"	195	96.3
"	198	98.1
"	200	98.9
"	196	96.9
"	196	96.9
"	196	97.0
"	189	93.3
"	192	95.2
"	190	93.9
"	194	95.8
"	191	94.6
"	186	91.9
"	188	92.9

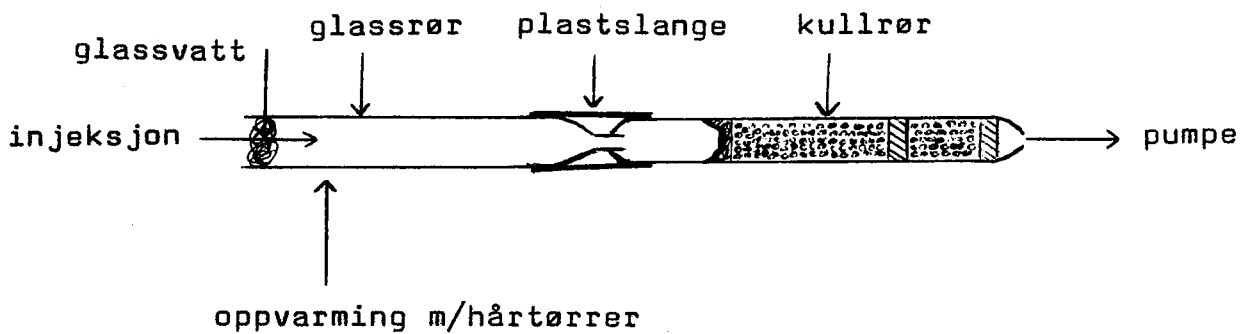
Tabell 5.2. Lagringsforsøk med kullrør påsatt benzylalkohol.  
Lagringstid 40 døgn i kjøleskap.

\* I tillegg ble litt benzaldehyd funnet i prøvene. I areal utgjorde dette  $1.3 \pm 0.2\%$ .



### 5.3. Oppsamlingsforsøk.

For å undersøke om aktivt kull er et effektivt oppsamlingsmedium for benzylalkohol ble et oppsett som vist i figur 5.2 benyttet.



Figur 5.2. Oppsett for oppsamling av benzylalkoholdamp.

Kjente mengder benzylalkohol i isopropanol ble injisert i "forrøret", og ved hjelp av Sipinpumpe ble luft sugd gjennom kullrøret i 2 timer (luftmengde 5-6 l). For å oppnå fullstendig fordampning av injisert benzylalkohol ble "forrøret" den siste halvtimen oppvarmet ved hjelp av hårtørrer. I alt 16 kullrør med 25-500  $\mu\text{g}$  benzylalkohol ble preparert på denne måten. Rørene ble oppbevart henholdsvis 5 og 10 døgn i kjøleskap og deretter desorbent med 1.5 ml  $\text{CS}_2$ /isopropanol. Resultatene av oppsamlingsforsøket er vist i tabell 5.3.

Dosert mengde benzylalkohol $\mu\text{g}$	Funnet mengde benzylalkohol $\mu\text{g}$	% gjenfunnet
25.1	24.3	96.7
"	22.4	89.2
"	22.2	88.4
"	23.2	92.3
99.34	86.1	86.7
"	92.4	93.0
"	82.0	82.6
"	89.0	89.6
196.82	169	85.8
"	186	94.5
"	181	92.1
"	171	86.6
478.84	388	81.1
"	411	85.8
"	407	84.9
"	415	86.6

Tabell 5.3. Utbytte ved oppsamling av benzylalkohol på kullrør.

Gjennomsnittlig ble det gjenfunnet  $88.5 \pm 4.3\%$  av injisert mengde, dvs. forsøket viste at oppsamlingseffektiviteten var god.

## 6. KONKLUSJON

De gjennomførte undersøkelser viste at aktivt kull er en velegnet adsorbent for både furfurylalkohol og benzylalkohol.

Karbondisulfid/isopropanol (blandingsforhold 20:3) ga meget godt desorpsjonsutbytte for begge alkoholene og var dessuten gunstig rent gasskromatografisk.

Lagringsforsøkene viste at ca. 5% av påsatt furfurylalkohol ble oksydert til furfural ved 55 døgn oppbevaring i kjøleskap. 40 døgns lagring i kjøleskap medførte at ca 1% av påsatt benzylalkohol ble gjenfunnet som benzaldehyd. Selv om lagringsforsøkene viste forholdsvis beskjeden grad av oksydasjon indikerer forsøkene at prøver med furfurylalkohol og benzylalkohol bør analyseres hurtigst mulig etter endt prøvetaking.

7. LITTERATURHENVISNINGER

1. H. Berg, Teknologisk institutt, København. Analysemetode referert i W. Eduard: Organiske bindemidler. Miljøproblemer. Statens Teknologiske institutt, Oslo, 1977.
2. R. Bruun, W. Eduard, S. Thorud: Arbeidsplassundersøkelse ved Thune-Eureka A/S, Lier. Rapport HD 847/80, Yrkeshygienisk institutt.
3. K.H. Jacobson, W.E. Rinehart, H. Wheelwright jr., M.A. Ross, J.L. Papin, R.C. Daly, E.A. Greene, W.A. Gioff: The toxicology of an aniline, furfuryl alcohol, hydrazin vapor mixture. Am. Ind. Hyg. Ass. J. 19 (2) (1958), 91-100.
4. I. Johansen: Bestemmelse af furfurylalkohol i luft. Arbejds miljøinstituttet, København 1977.
5. R. Kemka, A. Domskey: A simultaneous determination of furfuryl alcohol and furfural. Pracor. lek. 7 (8) (1965), 353-356.
6. J.O. Levin, S.O. Westermark: Analys av organiska ämnen på gränsvärdeslistan. II. Fenol, furfural, furfurylalkohol. Undersökningsrapport 1977:24, Arbetarskyddsstyrelsen 1977.
7. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): S 365 Furfuryl alcohol. NIOSH Manual of analytical methods Vol. 4, 2nd. ed., Cincinnati, Ohio 1978.
8. P. Pfäffli: Determination of small concentrations of furfuryl alcohol in air samples. Work. Environment Health 8 (2) (1971), 33-38.