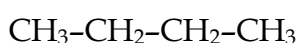


mgr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

n-Butan

– metoda oznaczania

Numer CAS: 106-97-8



Słowa kluczowe: n-butan, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: n-butane, determination method, workplace air, gas chromatographic analysis.

Metoda polega na adsorpcji n-butanu na węglu modyfikowanym, desorpcji n-heksanem i analizie chromatograficznej (GC-FID) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 190 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

n-Butan jest bezbarwnym i bezwonnym gazem. Należy do grupy lekkich węglowodorów nasyconych. Wydobywa się go bezpośrednio z odwiertów ropy naftowej (jeżeli wydobywaniu ropy naftowej towarzyszy gaz) lub ze specjalnych odwiertów gazu ziemnego. Wydobyty w ten sposób gaz może być skroplony pod niewielkim ciśnieniem. Największe ilości gazu otrzymuje się podczas przeróbki ropy naftowej. Powstaje on w procesie krakowania i uwodornienia ropy naftowej.

n-Butan jest stosowany jako paliwo do celów grzewczych, komunalnych oraz jako surowiec dla przemysłu chemicznego i gaz do zapalniczek. Jest składnikiem gazu płynnego. Gaz płynny propan-butan ma wszechstronne zastosowanie – stosuje się go do zasilania silników spalinowych (samochodowych i wózków widłowych), kuchenek gazowych oraz turystycznych. Narażenie zawodowe występuje głównie wśród pracowników rozlewni gazu płynnego i na stacjach autogazu.

n-Butan wchłania się do organizmu człowieka przez drogi oddechowe. Jest substancją słabo drażniącą, o umiarkowanym wpływie depresyjnym na ośrodkowy układ nerwowy.

Zgodnie z rozporządzeniem ministra zdrowia z dnia 28 września 2005 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem (DzU nr 201, poz. 1674 wraz z załącznikiem wydanym dnia 14 października 2005 r.) n-butan jest substancją skrajnie łatwopalną (F+; R12).

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń podane w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. (DzU 217, poz. 1833 ze zm.) dla n-butanu wynoszą 1900 mg/m³ (NDS) i 3000 mg/m³ (NDSCh).

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości n-butanu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie n-butanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 190 mg/m³.

2. Norma powołana

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 n-butanu na węglu modyfikowanym, desorpcji n-heksanem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

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

4.2. Dokładność ważenia

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

4.3. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

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 ich unieszkodliwianiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. n-Butan

Stosować n-butan sprężony o czystości co najmniej 99,5%.

5.2. n-Heksan

Stosować n-heksan według punktu 4.1.

5.3. Roztwór podstawowy n-butanu

Worek Tedlar według punktu 6.8. napełnić n-butanem według punktu 5.1. z butli gazowej.

5.4. Roztwory wzorcowe robocze n-butanu

W sześciu naczynkach według punktu 6.5. umieścić po 400 mg węgla modyfikowanego według punktu 6.7. i naczynka szczelnie zamknąć. Za pomocą strzykawek według punktu 6.3. nanieść kolejno: 0,2; 0,5; 1; 2; 3 i 4 cm³ n-butanu pobranego z worka według punktu 5.3. i pozostawić na około 1 h. Po tym czasie dodać po 1 ml n-heksanu według punktu 5.2. i wytrząsać zawartość przez 30 min; 1 ml tak uzyskanych roztworów zawiera od około 0,5 do około 10 mg n-butanu. Masę n-butanu w tak uzyskanych roztworach należy obliczyć w miligramach na podstawie wzoru:

$$m = \frac{273 \cdot pV \cdot 58,12}{1013 \cdot T \cdot 22,4},$$

w którym:

p – ciśnienie atmosferyczne, w którym przygotowywano wzorce, w hektopaskalach,

V – objętość n-butanu, w centymetrach sześciennych,

T – temperatura, przy której przygotowywano wzorce, w kelwinach.

Roztwory należy sporządzać w dniu wykonywania oznaczania substancji.

5.5. Gazy sprężone do chromatografu

Należy jako gaz nośny stosować hel, wodór i powietrze do detektora o czystości według instrukcji do chromatografu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział n-butanu od propanu, n-heksanu i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną z usieciowanym poli(5%-difenilo-95%-dimetylosiloksanem) o długości 60 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm oraz grubości filmu 0,25 μm.

6.3. Strzykawki do gazu

Stosować strzykawki do gazu o pojemności 0,25 ÷ 5 cm³.

6.4. Mikrostrzykawki do cieczy

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności 10 ÷ 1000 μl.

6.5. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 2 ml z nakrętkami wyposażonymi w zawory i uszczelki silikonowe, co umożliwi pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości według punktu 7.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla modyfikowanego Carbosieve S-III (400 i 200 mg), rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym.

6.8. Worek Tedlar

Stosować worek Tedlar do pobierania próbek gazu.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zaleceniami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą według punktu 6.6. przepuścić do 3 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 1,5 l/h. Zapisać wartość ciśnienia atmosferycznego i temperatury, jaka panowała podczas pobierania próbek powietrza. Pobrane próbki przechowywane w zamrażalniku chłodziarki zachowują trwałość 7 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział n-butanu od: propanu, n-heksanu oraz innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach według punktu 6.2., przykładowe warunki wykonania oznaczania są następujące:

– temperatura kolumny	60 °C
– temperatura dozownika	180 °C
– temperatura detektora	220 °C
– strumień objętości helu przez kolumnę	1 ml/min
– strumień objętości wodoru	40 ml/min
– strumień objętości powietrza	400 ml/min
– dzielnik próbki	15: 1.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć mikrostrzykawką o pojemności 10 µl według punktu 6.4. po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych według punktu 5.3. Przed pobraniem próbki do wstrzyknięcia mikrostrzykawkę należy wielokrotnie przepłukać odmierzonym roztworem. Wykonać dwukrotny pomiar z każdego roztworu wzorcowego. Odczytać powierzchnię pików według 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 masę n-butanu w miligramach, a na osi rzędnych – odpowiadające jej średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla z rurki pochłaniającej do naczynek według punktu 6.5. Następnie dodać mikrostrzykawką według punktu 6.4. po 1 ml n-hekšanu według punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 1 µl roztworu z nadłuższej warstwy sorbenta i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików n-butanu według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ±5% tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać masę oznaczanej substancji.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie n-butanu w roztworze z nadkrótszej warstwy sorbenta. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie sorbenta nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie n-butanu (X) w badanym powietrzu należy obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(m_1 + m_2)}{V} \cdot 1000,$$

w którym:

- m_1 – masa n-butanu w roztworze z nadłuższej warstwy sorbenta odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- m_2 – masa n-butanu w roztworze z nadkrótszej warstwy sorbenta odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w litrach.

U w a g a

Przy podawaniu wyniku oznaczania należy podać temperaturę i ciśnienie atmosferyczne panujące podczas pobierania próbek powietrza.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Hewlett-Packard model HP 6890 z systemem komputerowym Hewlett-Packard i programem ChemStation, detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz kolumną kapilarną Rtx-5MS o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowanym poli(5%-difenyl-95%-dimetylosiloksanem) i o grubości filmu 0,25 µm.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 0,5 ÷ 10 mg/ml (190 ÷ 3800 mg/m³ dla próbki powietrza 3 l)
- granica wykrywalności, *LOD* 1 ng/ml
- granica oznaczalności, *LOQ* 2,99 ng/ml

- współczynnik korelacji, R 0,9997
- całkowita precyzja badania, V_c 6,43%
- względna niepewność całkowita 16,97%
- niepewność rozszerzona 33,95%.

ANNA JEŻEWSKA

n-Butane – determination method

A b s t r a c t

Determination of a worker's exposure to airborne n-butane is made by using an Anasorb CMS tube (400/200 mg sections). Samples are collected at a maximum flow rate of 1.5 L/h until a maximum collection volume of 3 L is reached. After sampling, the Anasorb CMS tube is desorbed in n-hexane. The obtained solution is analyzed with gas chromatography (GC-FID).

The working range is $190 \div 3800$ mg/m³ for a 3-L air sample.