

mgr IVAN MAKHNIASHVILI
mgr JOANNA KOWALSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Lotne związki organiczne

– metoda oznaczania

Słowa kluczowe: lotne związki organiczne (LZO), metoda oznaczania, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: volatile organic compounds (VOCs), determination method, workplace air, gas chromatography method.

Opracowaną metodę stosuje się do oznaczania par lotnych związków organicznych, w tym: izopropanolu, 1-metoksy-2-propanolu, 2-(metoksymetyloetoksy)propan-2-olu, 2-(2-butoksyetoksy)etanolu, n-heksanu, cykloheksanu, cykloheksanonu, acetonu, benzenu, toluenu, etylobenzenu, ksylenów, styrenu, propylobenzenu, kumenu, trimetylobenzenów, dietybenzenenów, octanu winylu, octanu 2-metoksy-1-metyloetylu, octanu butoksyetylu i izoformu.

Metoda polega na adsorpcji par lotnych związków organicznych na węglu aktywnym, desorpcji mieszaniną 1-procentowego roztworu metanolu w disiarczku węgla i analizie chromatograficznej (GC/FID) otrzymanego roztworu.

UWAGI WSTĘPNE

Lotne związki organiczne (LZO) – w rozumieniu dyrektywy europejskiej w sprawie ograniczenia emisji lotnych związków organicznych spowodowanej użyciem organicznych rozpuszczalników podczas wykonywania niektórych czynności i w niektórych urządzeniach (Dyrektywa Rady 1999/13/WE z dnia 11 marca 1999 r.; DzU nr 85 z dnia 29 marca 1999), oznaczają związki organiczne, które w temperaturze 20 °C mają ciśnienie pary 0,01 kPa lub większe.

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS), które zostały podane w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (DzU 2002, nr 217, poz. 1833 ze zm.; DzU 2005, nr 212, poz. 1769) dla objętych badaniami lotnych związków organicznych, wynoszą:

– izopropanol (propan-2-ol)	200 mg/m ³
– 1-metoksy-2-propanol	180 mg/m ³
– 2-(metoksymetyloetoksy)propan-2-ol	240 mg/m ³
– 2-(2-butoksyetoksy)etanol	98 mg/m ³
– n-heksan	72 mg/m ³

– cykloheksan	300 mg/m ³
– cykloheksanon	40 mg/m ³
– aceton	600 mg/m ³
– benzen	1,6 mg/m ³
– toluen	100 mg/m ³
– etylobenzen	100 mg/m ³
– ksyleny (mieszanina izomerów)	100 mg/m ³
– styren	50 mg/m ³
– kumen (izopropylobenzen)	100 mg/m ³
– trimetylobenzen (mieszanina izomerów)	100 mg/m ³
– dietylobenzen (miesznina izomerów)	100 mg/m ³
– octan winylu	10 mg/m ³
– octan 2-metoksy-1-metyloetylu	260 mg/m ³
– octan butoksyetylu	100 mg/m ³
– izoforon (2,5,5-trimetylocykloheks-2-en-1-on)	5 mg/m ³ .

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości lotnych związków organicznych w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną następujących związków chemicznych: izopropanolu, 1-metoksy-2-propanolu, 2-(metoksymetyloetoksy)propan-2-olu, 2-(2-butoksyetoksy)etanolu, n-heksanu, cykloheksanu, cykloheksanonu, acetonu, benzenu, toluenu, etylobenzenu, ksylenów, styrenu, propylobenzenu, kumenu, trimetylobenzenów, dietylobenzenów, octanu winylu, octanu 2-metoksy-1-metyloetylu, octanu butoksyetylu i izoforonu.

Najmniejsze stężenia lotnych związków organicznych, które można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynoszą odpowiednio:

– izopropanol	18 mg/m ³
– 1-metoksy-2-propanol	3,6 mg/m ³
– 2-(metoksymetyloetoksy)propan-2-ol	4,8 mg/m ³
– 2-(2-butoksyetoksy)etanol	3,3 mg/m ³
– n-heksan	1,44 mg/m ³
– cykloheksan	6,00 mg/m ³
– cykloheksanon	0,80 mg/m ³
– aceton	12,00 mg/m ³
– benzen	0,032 mg/m ³
– toluen	2,00 mg/m ³
– etylobenzen	2,00 mg/m ³
– <i>o</i> -ksylen	0,33 mg/m ³
– <i>m</i> -ksylen	0,33 mg/m ³
– <i>p</i> -ksylen	0,33 mg/m ³
– styren	1,00 mg/m ³
– propylobenzen	2,00 mg/m ³
– kumen	2,00 mg/m ³

– 1,3,5-trimetylobenzen	0,50 mg/m ³
– 1,2,4-trimetylobenzen	0,50 mg/m ³
– dietylobenzeny (mieszanina izomerów)	2,00 mg/m ³
– octan winylu	0,20 mg/m ³
– octan 2-metoksy-1-metyloetylu	5,20 mg/m ³
– octan butoksyetylu	2,00 mg/m ³
– izoforon (2,5,5-trimetylocykloheks-2-en-1-on)	0,10 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 adsorpcji par lotnych związków organicznych wymienionych w punkcie 1. na węglu aktywnym, desorpcji mieszaniną 1-procentowego roztworu metanolu w disiarczku węgla i analizie chromatograficznej (GC/FID) otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Podczas analizy, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować 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. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji uprawnionym instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Izopropanol, benzen, toluen, metanol, aceton, 1-metoksy-2-propanol, 2-(metoksymetyloetoksy)propan-2-ol, 2-(2-butoksyetoksy)etanol, styren, heksan, cukloheksan, cykloheksanon, etylobenzen, ksyleny, propylobenzen, kumen, trimetylobenzeny, dietylobenzeny (mieszanina izomerów), octan winylu, octan 2-metoksy-1-metyloetylu, octan butoksyetylu, izoforon i disiarczek węgla

Stosować wg punktu 4.1.

5.2. Roztwór metanolu w disiarczku węgla

Stosować roztwór metanolu w disiarczku węgla o ułamku objętościowym 1% (v/v).

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemność 100 ml odważyć kolejno około:

– izopropanolu	10,8 g
– 1-metoksy-2-propanolu,	2,16 g
– 2-(metoksymetyloetoksy)propan-2-olu	2,88 g

– 2-(2-butoksyetoksy)etanolu	1,99 g
– n-heksanu	864 mg
– cykloheksanu	3600 mg
– cykloheksanonu	480 mg
– acetonu	7200 mg
– benzenu	19,2 mg
– toluenu	1200 mg
– etylobenzenu	1200 mg
– <i>o</i> -ksylenu	200 mg
– <i>m</i> -ksylenu	200 mg
– <i>p</i> -ksylenu	200 mg
– styrenu	600 mg
– propylobenzenu	1200 mg
– kumenu	1200 mg
– 1,3,5-trimetylobenzenu	300 mg
– 1,2,4-trimetylobenzenu	300 mg
– dietylobenzenu (miesznina izomerów)	1200 mg
– octanu winylu	120 mg
– octanu 2-metoksy-1-metyloetylu	3120 mg
– octanu butoksyetylu	1200 mg
– izoforon (2,5,5-trimetylocykloheks-2-en-1-on	60 mg.

Uzupełnić kolbę do kreski 1-procentowym roztworem metanolu w disiarczku węgla wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładną zawartość wszystkich związków w 1 ml roztworu.

5.4. Roztwory wzorcowe robocze

Do ośmiu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 2,5 i 5,0 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3., uzupełnić kolby do kreski 1-procentowym roztworem metanolu w disiarczku węgla wg punktu 5.2. i wymieszać. Obliczyć dokładną zawartość poszczególnych związków chemicznych w przygotowanych roztworach (w miligramach na mililitr).

Roztwory przygotowane wg punktów 5.3. i 5.4. szczelnie zamknięte i przechowywane w zamrażalniku lodówki są trwałe 7 dni.

5.5. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny do chromatografii o uziarnieniu $0,7 \div 1,0$ mm. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających węgiel należy wygrzewać przez 2 h w temperaturze około 150 °C. Stosowany węgiel nie powinien zawierać zanieczyszczeń przeszkadzających w oznaczaniu.

5.6. Włókno szklane

Włókno szklane należy przed użyciem pociąć na kawałki o długości 0,5 cm, a następnie przemyć dwiema porcjami etanolu i pozostawić do wyschnięcia. Tak przygotowane włókno szklane należy przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem oraz z komorą wstrzykową umożliwiającą dzielenie próbek.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział lotnych związków organicznych występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: HP-1 o długości 100 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm z usieciowanym metylosiloksanem o grubości filmu 0,50 µm.

6.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności: 10; 1000 i 2500 µl.

6.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 2 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawory umożliwiające pobranie roztworu bez ich otwierania.

6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości 5 l/h wg rozdziału 8.

6.6. Rurki pochłaniające

Stosować szklane rurki pochłaniające o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości 70 mm z przewężeniem, przygotowane wg rozdziału 7. i zaopatrzone w zatyczki z kauczuku silikonowego lub polichlorku winylu.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

Do rurek szklanych wg punktu 6.6. wsypać węgiel aktywny wg punktu 5.5. w taki sposób, aby utworzył dwie warstwy: krótszą zawierającą 50 mg i dłuższą zawierającą 200 mg węgla, rozdzielone i ograniczone od strony wlotu powietrza przegródkami z włókna szklanego wg punktu 5.6. Rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami natychmiast po napełnieniu.

Dopuszcza się stosowanie równoważnych rurek pochłaniających dostępnych w handlu.

8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobrać zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej podanymi w normie PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg rozdziału 7. należy przepuścić 30 l badanego powietrza przy stałym przepływie nie większym niż 5 l/h. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe 7 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Oznaczanie lotnych związków organicznych należy przeprowadzać, stosując kolumnę o parametrach wg punktu 6.2., w następujących warunkach pracy chromatografu GC/FID:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 40 °C/5 min
 - przyrost temperatury 5 °C/min
 - temperatura pośrednia 100 °C/5 min
 - przyrost temperatury 10 °C/min
 - temperatura końcowa 250 °C/3 min
- temperatura dozownika 250 °C
- temperatura FID 280 °C
- strumień objętości gazu nośnego (helu) 1,5 cm³/min
- strumień objętości wodoru 40 cm³/min
- strumień objętości powietrza 400 cm³/min
- dzielnik próbki 100 : 1.

10. Sporządzenie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 1 μ l roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.4. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików dla poszczególnych związków wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Następnie wykreślić krzywe wzorcowe, odkładając na osi odciętych zawartość poszczególnych lotnych związków organicznych w miligramach w 1 ml roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

11. Wykonanie oznaczenia

Po pobraniu próbek powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej wg rozdziału 7. do naczynek wg punktu 6.4. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml 1-procentowego roztworu metanolu w disiarczku węgla wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas. Następnie pobrać mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 1 μ l roztworu z nad dłuższej warstwy węgla aktywnego i badać chromatograficznie wg rozdziału 9. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatografów powierzchnie poszczególnych pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanych substancji w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie badanych związków w roztworze z nad krótszej warstwy węgla aktywnego. Ilość substancji oznaczanych w krótszej warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczenie współczynników desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.4. przesypać węgiel aktywny wg punktu 5.5. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie rurki pochłaniającej, tj. 200 mg. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 100 μ l roztworu podstawowego wg punktu 5.3. W szóstym naczynku wg punktu 6.4. przygotować próbkę kontrolną, zawierającą tylko węgiel aktywny wg punktu 5.5. w ilości 200 mg. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnego dnia dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml 1-procentowego roztworu metanolu w disiarczku węgla wg punktu 5.2. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas..

Jednocześnie wykonać oznaczenie badanych substancji w co najmniej trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie 100 μ l roztworu podstawowego wg punktu 5.3. do 1 ml 1-procentowego roztworu metanolu w disiarczku węgla wg punktu 5.2. Oznaczanie badanych substancji wykonać wg rozdziału 11.

Współczynnik desorpcji dla poszczególnych związków (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_p – średnia powierzchnia piku badanego związku na chromatogramach roztworów po desorpcji
- P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji badanego związku na chromatogramach roztworu kontrolnego
- P_p – średnia powierzchnia piku badanego związku na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla poszczególnych związków (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

13. Obliczenie wyników oznaczania

Stężenie poszczególnych związków (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

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

w którym:

- m_1 – masa badanego związku w roztworze znad dłuższej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- m_2 – masa badanego związku w roztworze znad krótszej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w litrach
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczona wg rozdziału 12.

IVAN MAKHNIASHVILI, JOANNA KOWALSKA

Volatile organic compounds – determination method

A b s t r a c t

The determination method is based on the adsorption of volatile organic compounds (VOCs) on activated charcoal (200/50 mg sections), desorption with 1 ml of 1% (v/v) methanol in carbon disulfide and a gas chromatographic with flame ionization detection (GC-FID) analysis of the resulting solution.