

# Metanol

## Chromatograficzne oznaczanie w powietrzu środowiska pracy<sup>1</sup>

### Methanol

### Chromatographic determination in workplace air

---

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

Numer CAS: 67-56-1

**Słowa kluczowe:** metanol, metoda analityczna, chromatografia gazowa, powietrze na stanowiskach.

**Keywords:** methanol, determination method, gas chromatographic analysis, workplace air.

#### STRESZCZENIE

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania metanolu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID).

Metoda polega na adsorpcji metanolu na węglu aktywnym i desorpcji mieszaniną rozpuszczalników (disiarczek węgla, *N,N*-dimetyloformamid).

Uzyskany roztwór jest analizowany chromatograficznie.

Metoda umożliwia oznaczanie metanolu w zakresie stężeń 10 ÷ 200 mg/m<sup>3</sup> dla próbki powietrza o objętości 5 l.

Opracowaną metodę oznaczania metanolu zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

---

<sup>1</sup> 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 (nr zadania 1.Z.03.). Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy (nr zadania 1.Z.03).

## SUMMARY

This article presents a method for analysing methanol with gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID). This method is based on adsorbing methanol vapors on active charcoal and desorbing the solvent mixture (carbon disulfide, *N,N*-dimethylformamide). The

obtained solution is analysed with gas chromatography. The working range is 10 to 200 mg/m<sup>3</sup> for a 5-L air sample. The developed method of determining methanol has been recorded as an analytical procedure, which is available in the Appendix.

## WPROWADZENIE

Metanol jest bezbarwną, palną cieczą o charakterystycznym zapachu. Bardzo dobrze rozpuszcza się w: wodzie, etanolu, eterze dietylowym i wielu rozpuszczalnikach organicznych. Jest wytwarzany z gazu syntezowego lub węgla (*Chmielniak i in.* 2009). Obecnie są prowadzone badania nad produkcją metanolu z biomasy (*Ejgerd, Rażny* 2004; *Ciechanowicz, Szczukowski* 2009).

Metanol służy do produkcji: tworzyw sztucznych i włókien syntetycznych, barwników, leków, środków ochrony roślin i innych wyrobów użytkowych (np. płynów do mycia i odmrażania szyb samochodowych) oraz jako rozpuszczalnik w syntezie organicznej. Związek ten jest również stosowany do produkcji: formaldehydu, kwasu octowego i glikolu etylenowego (*Starek* 2002). Metanol łącznie z: acetonem, octanem metylu, benzenem i butan-2-onu wchodzi w skład zanieczyszczeń emitowanych do powietrza podczas produkcji kwasu octowego metodą utleniania aldehydu octowego i utleniania lekkich *n*-alkanów (*Lipińska-Luczyn* 2005). W najbliższej przyszłości metanol będzie wykorzystywany w ogniwach paliwowych (DMFC, *direct methanol fuel cell*), (*Ciechanowicz, Szczukowski* 2009).

Metanol jest substancją toksyczną, działa depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy. W przypadku zatrucia ostrego pary metanolu występujące w bardzo dużych stężeniach w powietrzu mogą wywołać ból głowy, a nawet uszkodzenie nerwów wzrokowych. Następstwem

zatrucia drogą pokarmową jest: utrata wzroku, uszkodzenie mięśnia sercowego oraz ostre uszkodzenie nerek (*Chempył* 2014).

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi metanol został zaklasyfikowany w WE (nr 1272/2008) jako:

- H225: wysoce łatwopalna ciecz i pary
- H301: działa toksycznie po połknięciu
- H311: działa toksycznie w kontakcie ze skórą
- H331: działa toksycznie w następstwie wdychania
- H370: powoduje uszkodzenie narządów.

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń podane w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6.06.2014 r. (MPiPS 2014) dla metanolu wynoszą odpowiednio:

- najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) – 100 mg/m<sup>3</sup>
- najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh) – 300 mg/m<sup>3</sup>.

W światowym piśmiennictwie do oznaczania metanolu w powietrzu na stanowiskach pracy jest stosowana metoda chromatografii gazowej. W NIOSH (*National Institute for Occupational Safety and Health* – Narodowy Instytut Bezpieczeństwa Zawodowego i Zdrowia, USA) próbki powietrza zawierające metanol pobierano do rurek szklanych wypełnionych żelem krzemionkowym (*Pendergrass*

1998). Analit desorbowano wodnym roztworem propan-2-olu. Tak uzyskany roztwór analizowano z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID). Zakres pomiarowy wynosi  $140 \div 540 \text{ mg/m}^3$  dla próbki powietrza 5 l. W metodzie OSHA (*Occupational Safety and Health Administration* – Agenda rządu USA – Ministerstwa Bezpieczeństwa Zawodowego i Zdrowia) powietrze zawierające metanol przepuszczano przez dwie rurki z węglem Anasorb 747 połączone szeregowo (Hendrics 1991). Zaadsorbowany analit desorbowano mieszaniną rozpuszczalników – disiarczkiem węgla oraz *N,N*-dimetyloformamidem. Uzyskany w ten sposób roztwór oznaczano chromatograficznie (GC-FID). Oznaczalność metody wynosi  $186 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ .

W Polsce do oznaczania metanolu w powietrzu na stanowiskach pracy stosowano metodę zgodną z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04028-01: 1981P, która obecnie jest wycofana. Metoda ta polega na pochłanianiu par metanolu w wodzie zawartej w płuczkach. Roztwór z płuczek analizowano chromatograficznie (GC-FID). Omawiana norma nie spełnia wymagań normy PN-EN 482:2012E dotyczącej charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych i dlatego wynikła potrzeba opracowania nowej metody oznaczania metanolu, która umożliwi pobieranie tej substancji z powietrza metodą dozymetrii indywidualnej i jej oznaczanie na poziomie 1/10 wartości NDS.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard 6890 (Hewlett-Packard, 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 HP-20M o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm z Carbowaxem 20M i o grubości filmu  $0,3 \text{ } \mu\text{m}$  (Agilent Technologies, USA).

Do pobierania próbek powietrza zawierających metanol wykorzystano aspiratory typu Pocket pump (SKC Inc., USA) o zakresie pracy  $20 \div 225 \text{ ml/min}$  ( $1,2 \div 13,5 \text{ l/h}$ ). Do przeprowadzenia desorpcji analitów z sorbentów korzystano z wytrząsarki mechanicznej WL-2000 (JWElectronic, Polska). Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA). Próbki

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 odczynników: metanolu, octanu metylu (Merck, Niemcy), disiarczka węgla, acetonu, glikolu etylenowego (Sigma-Aldrich, Niemcy), benzenu (JT Baker, Holandia), kwasu octowego (Riedel-de-Haën, Niemcy), *N,N*-dimetyloformamidu oraz formaliny (POCH, Polska). Do badań używano odczynników o czystości co najmniej cz.d.a. Ponadto stosowano: rurki szklane wypełnione węglem aktywnym (400/200 mg), (ZUP Analityk, Polska), rurki szklane z przewężeniem o wymiarach  $140 \times 4 \text{ mm}$  i  $100 \times 4 \text{ mm}$ , pipetę gazową o pojemności 1 l, naczynka do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi (wyposażone w

zawór umożliwiający pobranie roztworu bez strzykawki do cieczy. ich otwierania), szkło laboratoryjne oraz

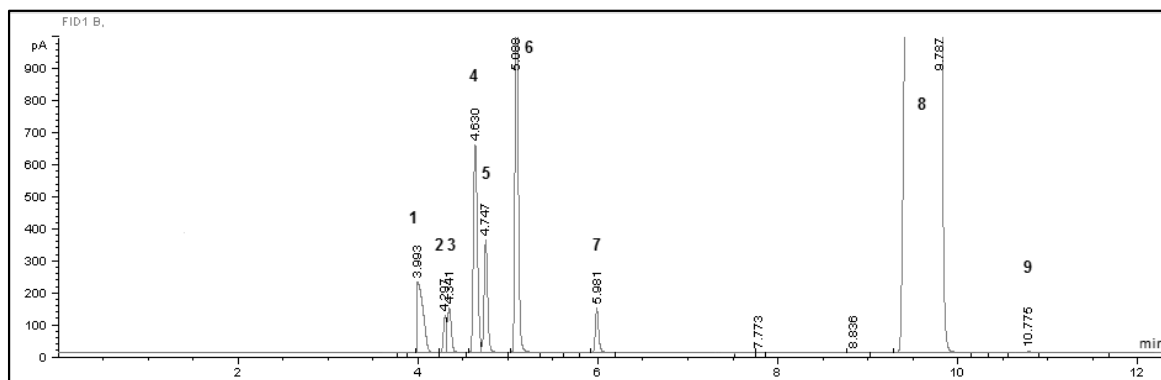
## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### Warunki oznaczania chromatograficznego

Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych ustalono następujące warunki oznaczania chromatograficznego: do oznaczania metanolu zastosowano kolumnę kapilarną HP-20M w temperaturze programowanej: temperatura początkowa 60 °C (1 min), przyrost temperatury 10 °C/min, temperatura końcowa 180 °C (2 min). Strumień objętości gazu nośnego (hel) ustalono na 1,5 ml/min. Próbkę o objętości 1 µl wprowadzano do dozownika aparatu o tempe-

raturze 200 °C, dzielnik próbki 9: 1. Temperatura detektora FID wynosiła 240 °C, strumień objętości wodoru 45 ml/min oraz strumień objętości powietrza 400 ml/min.

W opisanych wcześniej warunkach metanol może być oznaczany w obecności: disiarczku węgla, acetonu, octanu metylu, formaldehydu, butan-2-onu, benzenu, kwasu octowego, *N,N*-dimetyloformamidu i etano-1,2-diolu. Chromatogram roztworu metanolu i substancji współwystępujących przedstawiono na rysunku 1.



**Rys. 1.** Chromatogram roztworu metanolu i substancji współwystępujących. Kolumna HP-20M, temperatura kolumny programowana, detektor FID: 1) disiarczek węgla, 2) aceton i octan metylu, 3) formaldehyd, 4) metanol, 5) butan-2-on (metyloetyloketon), 6) benzen, 7) kwas octowy, 8) *N,N*-dimetyloformamid, 9) etano-1,2-diol (glikol etylenowy)

### Badania sorpcji metanolu i warunków pobierania próbek powietrza

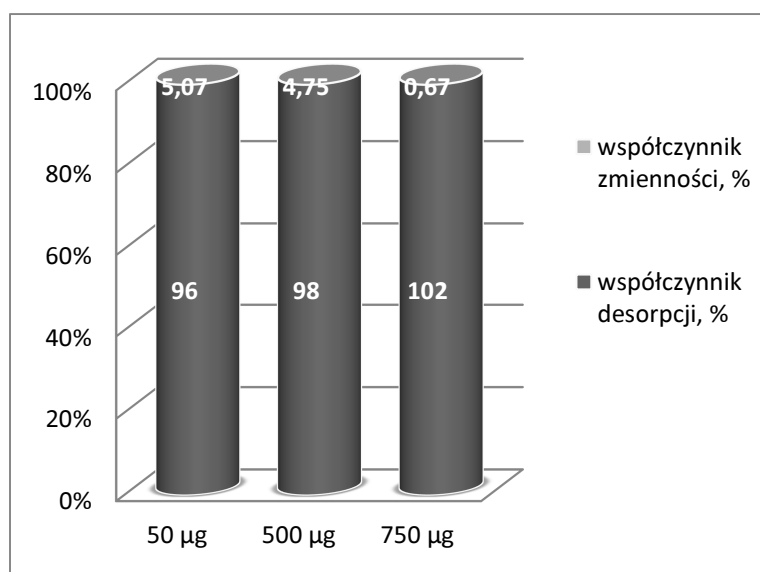
Do sorpcji metanolu z powietrza wytypowano węgiel aktywny umieszczony w dwóch rurkach pochłaniających połączonych szeregowo (400 i 200 mg). Rozdzielenie warstw sorbentu na dwie rurki ma na celu wyeliminowanie migracji metanolu z jednej warstwy do drugiej podczas przechowywania próbek. Do desorpcji metanolu z węgla aktywnego zastosowano:

disiarczek węgla i *N,N*-dimetyloformamid (DMF), (1:1, v/v). W celu potwierdzenia ustalonych warunków przeprowadzono badanie stopnia desorpcji metanolu dla trzech stężeń zakresu pomiarowego. W tym celu do sześciu rurek adsorpcyjnych, na włókno szklane umieszczone przed 400 mg warstwą węgla aktywnego, nanoszono w trakcie pobierania próbek powietrza po: 1; 10 i 15 µl (do 18 rurek) roztworu metanolu w mieszaninie rozpuszczalników (disiarczek węgla i DMF) o

stężeniu 50 mg/ml, co odpowiadało: 50; 500 i 750 µg metanolu. Następnie przeprowadzono desorpcję metanolu za pomocą 2,5 ml desorbenta (mieszanka disiarczku węgla i DMF, 1:1, v/v) z węgla aktywnego zawartego w pierwszej rurce i osobno z drugiej rurki, tzw. zabezpieczającej. Po 30-minutowym intensywnym wytrząsaniu uzyskany roztwór z nad węglą oznaczano chromatograficznie. Wyko-

nano również oznaczanie metanolu w roztworach porównawczych wykonanych w identyczny sposób, lecz bez węgla aktywnego.

Wyniki badań wydajności desorpcji (rys. 2.) wskazują na to, że zastosowany desorbent (disiarczek węgla i DMF) jest odpowiedni do desorpcji metanolu z węgla aktywnego. Średni współczynnik desorpcji dla metanolu wynosi 0,99.



**Rys. 2.** Współczynniki desorpcji uzyskane po naniesieniu: 50; 500 i 750 µg metanolu na węgiel aktywny, przepuszczeniu 5 l powietrza i ekstrakcji mieszaniną disiarczku węgla i DMF (1:1, v/v). Odchylenie standardowe ( $n = 6$ ) wyrażone w procentach (współczynnik zmienności)

W celu ustalenia warunków pobierania próbek powietrza złożono układ składający się z: pipety gazowej, dwóch rurek z węglem aktywnym (400 i 200 mg) połączonych szeregowo, pompy ssącej o regulowanym i kontrolowanym strumieniem objętości powietrza za pomocą rotametu. Do pipety wprowadzano 2 µl metanolu (czystej substancji) i przepuszczano 5 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 14 ml/min. Po pobraniu próbki powietrza każdą warstwę węgla aktywnego desorbowano mieszaniną rozpuszczalników (disiarczek węgla i DMF), a uzyskany roztwór oznaczano chromatograficznie. Roztwór po desorpcji węgla aktywnego z drugiej rurki nie zawierał metanolu. Przebadano również moż-

liwość pochłaniania par metanolu przy zastosowaniu większego strumienia objętości powietrza, tzn. 50 ml/min, w celu umożliwienia pobrania próbki powietrza do oceny zgodności warunków pracy z NDSC. Uzyskany roztwór po desorpcji węgla aktywnego z drugiej rurki nie zawierał metanolu. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Na podstawie uzyskanych wyników badań zaproponowano następujący sposób pobierania próbek powietrza do oznaczania w nim zawartości metanolu: przez dwie rurki pochłaniające (zawierające 400 i 200 mg węgla aktywnego), połączone szeregowo, przepuszcza się do 5 l powietrza ze strumieniem objętości nie większym niż 50 ml/min.

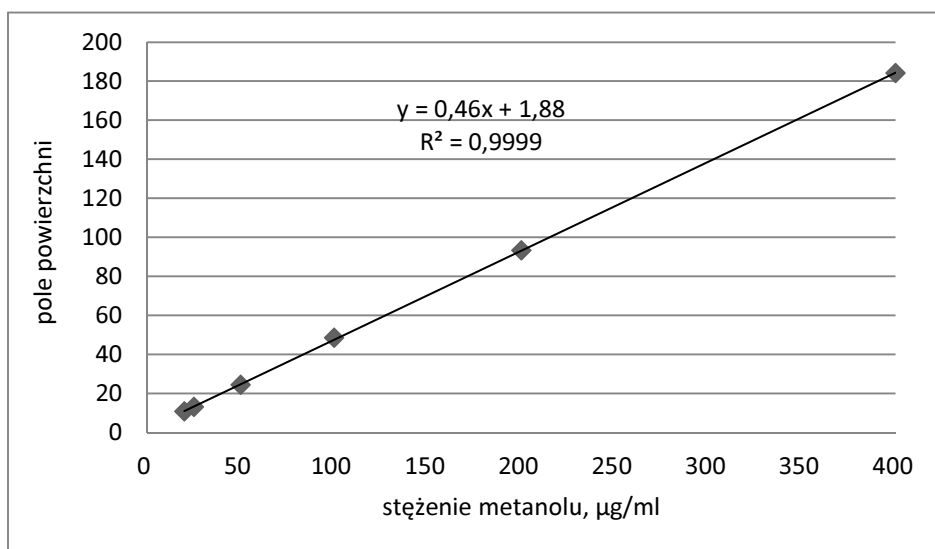
**Tabela 1.**  
Przykładowe wyniki adsorpcji metanolu na węglu aktywnym

| Strumień objętości pochłanianego powietrza, ml/min | Czas pochłaniania, min | Przybliżone stężenie substancji w powietrzu, mg/m <sup>3</sup> | Pole powierzchni pików metanolu w roztworach po desorpcji wg wskazań ChemStation |            | Zawartość substancji w II warstwie (procent ilości oznaczonej w pierwszej warstwie) |
|--|------------------------|--|--|------------|---|
|  |                        |  | I warstwa  | II warstwa |   |
| 14   | 360                    | 316,8  | 313,8  | –          | –   |
| 50   | 50                     | 475,2  | 614,1  | –          | –   |

### Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonano dla sześciu roztworów wzorcowych metanolu w mieszaninie rozpuszczalników (disiarczek węgla i DMF, 1:1, v/v). Stężenie tych roztworów wynosiło: 20 ÷ 400 µg/ml. Sporządzono trzy serie roztworów kalibracyjnych, które poddano analizie chromatograficznej. Do chromatografu wprowadzono po 1 µl roztworów wzor-

cowych o wzrastających stężeniach. Następnie sporządzono wykres zależności średniej powierzchni pików metanolu od jego stężeń w roztworach wzorcowych (rys. 3.). Współczynnik nachylenia „b” krzywej kalibracji o równaniu  $y = bx + a$  charakteryzujący czułość metody wynosi 0,46. Liniowość krzywej wzorcowej charakteryzowana wartością współczynnika korelacji. Współczynnik korelacji  $R$  wynosi 1.



**Rys. 3.** Wykres zależności powierzchni pików od stężenia metanolu w mieszaninie disiarczku węgla i DMF. Kolumna HP-20M, temperatura kolumny programowana, detektor FID

Precyzję oznaczeń kalibracyjnych oceniono na podstawie trzech serii po osiem roztworów roboczych o stężeniach kolejno: 20 (I seria); 200 (II seria) i 300 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: 4,02; 2,38 i 1,65%.

### Badanie trwałości próbek i roztworów

Trwałość zaadsorbowanego na węglu aktywnym metanolu badano w następujący sposób:

na włókno szklane umieszczone w rurce pochłaniającej przed 400 mg warstwą węgla aktywnego naniesiono po 10 µl roztworu metanolu o stężeniu 50 mg/ml przygotowanego w mieszaninie disiarczku węgla i DMF (1:1, v/v) i przepuszczono 5 l powietrza. Zawartość dwóch rurek oznaczano bezpośrednio po po-

braniu, natomiast kolejne po: jednym, czterech i sześciu dniach. Do czasu oznaczania rurki przechowywano w eksykatorze. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2. Uzyskane wyniki badań wskazują, że próbki powietrza mogą być przechowywane w eksykatorze co najmniej przez sześć dni.

Tabela 2.

**Badanie trwałości metanolu w pobranych próbkach powietrza. Kolumna HP-20M, temperatura kolumny programowana, detektor FID.**

| Numer rurki | Czas przechowywania, liczba dni | Średnie pola powierzchni pików | Średnia | Odchylenie standardowe | Współczynnik zmienności, % |
|-------------|---------------------------------|--------------------------------|---------|------------------------|----------------------------|
| 1           | 0                               | 89,50                          | 89,75   | 0,4                    | 0,4                        |
| 2           |                                 | 90,00                          |         |                        |                            |
| 1           | 1                               | 89,95                          | 89,88   | 0,1                    | 0,1                        |
| 2           |                                 | 89,80                          |         |                        |                            |
| 1           | 4                               | 86,75                          | 87,98   | 1,7                    | 2,0                        |
| 2           |                                 | 89,20                          |         |                        |                            |
| 1           | 6                               | 93,75                          | 88,33   | 7,7                    | 8,7                        |
| 2           |                                 | 82,90                          |         |                        |                            |

Badanie trwałości roztworów przeprowadzono dla trzech roztworów metanolu w mieszaninie disiarczku węgla i DMF o stężeniu 200 µg/ml. Roztwory analizowano bezpośrednio po ich sporządzeniu oraz po pięciu i

siedmiu dniach przechowywania w zamrażalniku chłodziarki. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3. Uzyskane wyniki wskazują, że roztwory mogą być przechowywane w zamrażalniku chłodziarki do pięciu dni.

Tabela 3.

**Badanie trwałości roztworów wzorcowych metanolu. Kolumna HP-20M, temperatura kolumny programowana, detektor FID.**

| Numer roztworu | Czas przechowywania, liczba dni | Średnie pola powierzchni pików | Średnia | Odchylenie standardowe | Współczynnik zmienności, % |
|----------------|---------------------------------|--------------------------------|---------|------------------------|----------------------------|
| 1              | 0                               | 100,25                         | 100,50  | 0,57                   | 0,56                       |
| 2              |                                 | 100,20                         |         |                        |                            |
| 3              |                                 | 101,05                         |         |                        |                            |
| 1              | 5                               | 101,65                         | 99,47   | 2,33                   | 2,35                       |
| 2              |                                 | 98,4                           |         |                        |                            |
| 3              |                                 | 98,35                          |         |                        |                            |
| 1              | 7                               | 96,15                          | 96,40   | 0,81                   | 0,84                       |
| 2              |                                 | 95,75                          |         |                        |                            |
| 3              |                                 | 97,3                           |         |                        |                            |

## Walidacja

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

Granice wykrywalności (*LOD*) obliczono na podstawie wzoru:

$$LOD = \frac{3,3 \cdot s_o}{b}$$

w którym :

- b* – współczynnik nachylenia krzywej kalibracji,
- s<sub>o</sub>* – odchylenie standardowe.

W celu obliczenia odchylenia standardowego (*s<sub>o</sub>*) wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych przeprowadzono dziesięć niezależnych pomiarów powierzchni pików przy czasie retencji badanego analitu dla trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób (próbka przygotowana w identyczny sposób jak próbka rzeczywista, bez analitu).

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności, *LOD* 1 µg/ml
- granica oznaczalności, *LOQ* 3 µg/ml
- współczynnik korelacji, *R* 1
- całkowita precyzja badania, *V<sub>c</sub>* 5,76%
- względna niepewność całkowita 12,51%.

## PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników badań ustalono warunki oznaczania metanolu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń 10 ÷ 200 mg/m<sup>3</sup> metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Wytypowana kolumna kapilarna HP-20M o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i o grubości filmu 0,3 µm w temperaturze programowanej umożliwia oznaczanie metanolu w obecności: disiarczku węgla, acetonu, octanu metylu, formaldehydu, butan-2-onu, benzenu, kwasu octowego, *N,N*-dimetyloformamidu i etano-1,2-diolu.

Zastosowanie dwóch rurek adsorpcyjnych połączonych szeregowo zawierających 400 i 200 mg węgla aktywnego zapewnia ilościowe

wyodrębnienie par metanolu z badanego powietrza. Mieszanina rozpuszczalników zawierająca disiarczek węgla i *N,N*-dimetyloformamid w stosunku objętościowym 1:1 jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do desorpcji metanolu z węgla aktywnego.

Opracowana metoda umożliwia pobieranie metanolu z powietrza za pomocą dozymetrii indywidualnej, jak również oznaczanie metanolu w powietrzu środowiska pracy na poziomie 1/10 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia.

Opracowaną metodę oznaczania metanolu w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.



## PIŚMIENNICTWO

- Chempył (2014) Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. Warszawa, CIOP-PIB.
- Chmielniak T., Popowicz J., Sarnecki W. (2009) Koncepcja układu produkcji metanolu zintegrowanego ze zgazowaniem węgla brunatnego. *Górnictwo i Geoinżynieria* 2(33), 69–76.
- Ciechanowicz W., Szczukowski S. (2009) Transformacja Europy z ery ognia do ekonomii wodoru. Przyszłość ogniw paliwowych spalających metanol. Czy Polska wykorzysta szansę? *Energetyka* 4(658), 253–260.
- Ejgerd I., Rażny J. (2004) Zastosowanie metanolu w produkcji paliw pochodzenia roślinnego. *Chemical Review* (6), 60–62.
- Hendrics W. (1991) Sampling and analytical methods: methyl alcohol. Method no. 91. Occupational Safety and Health Administration. Salt Lake City.
- Lipińska-Luczyn E. (2005) Najlepsze dostępne techniki (BAT). Wytyczne dla branży chemicznej w Polsce. Wielkotonażowe chemikalia organiczne. Warszawa, Ministerstwo Środowiska, 68.
- Pendergrass S.M. (1998) Methanol. Method 2000. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Fourth Edition, Cincinnati, OH. National Institute for Occupational Safety and Health.
- PN-EN 482:2012E Powietrze na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.
- PN-Z-04028-01:1981P Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości alkoholu metylowego. Oznaczanie alkoholu metylowego na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.
- Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6.06.2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. *DzU* 2014, poz. 817.
- Starek A. (2002) Metanol. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2(32), 117–135.
- 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 METANOLU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

### 1. Zakres stosowania procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości metanolu (nr CAS: 67-56-1) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie metanolu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi  $10 \text{ mg/m}^3$ .

### 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 metanolu na węglu aktywnym, desorpcji mieszaniną rozpuszczalników disiarczku węgla i *N,N*-dimetyloformamidu 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  $0,0002 \text{ g}$ .

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. Metanol

4.2. Mieszanina disiarczku węgla i *N,N*-dimetyloformamidu (1:1, v/v)

4.3. Roztwór wzorcowy podstawowy metanolu

Do ważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 13  $\mu\text{l}$  (około 10 mg) metanolu wg punktu 4.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski mieszaniną wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie metanolu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 1 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość metanolu w 1 ml roztworu.

Roztwór przechowywany w zamrażalniku chłodziarki jest trwały przez pięć dni.

4.4. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 5 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0,125; 0,25; 0,5; 1 i 2 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 4.3., uzupełnić do kreski mieszaniną wg punktu 4.2. i wymieszać. Zawartość metanolu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 0,02; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2 i 0,4 mg.

Roztwory przechowywane w zamrażalniku chłodziarki są trwałe przez pięć dni.

4.5. Roztwór do wyznaczania współczynnika desorpcji

Do ważonej kolby miarowej o pojemności 1 ml odmierzyć 63  $\mu\text{l}$  (około 50 mg) metanolu wg punktu 4.1., zważyć, uzupełnić do kreski mieszaniną wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładną zawartość metanolu. Stężenie metanolu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 50 mg/ml.

4.6 Gazy sprężone do chromatografu  
Hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości wg instrukcji do chromatografu.

4.7 Rurki adsorpcyjne  
Stosować rurki szklane z przewężeniem o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości około 140 mm oraz o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości około 70 mm połączone szeregowo, wypełnione węglem aktywnym (dłuższa rurka – 400 mg, krótsza rurka – 200 mg węgla aktywnego). Warstwy węgla należy ograniczyć za pomocą włókna szklanego.

## 5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz wymieniony niżej:

### 5.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.

### 5.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie metanolu w obecności substancji współwystępujących, np. kolumna kapilarna z Carbowaxem 20M o długości 50 m, o średnicy wewnętrznej 320  $\mu\text{m}$  i o grubości filmu 0,3  $\mu\text{m}$ .

### 5.3. Strzykawki do cieczy

Strzykawki do cieczy o pojemności 5 ÷ 2,5 ml.

### 5.4. Naczynka do desorpcji

Naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawory umożliwiające pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

### 5.5. Pompa ssąca

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

## 6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez

rurki adsorpcyjne połączone szeregowo wg punktu 4.6. przepuścić do 5 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 50 ml/min.

Pobrane próbki, przechowywane w temperaturze pokojowej, zachowują trwałość co najmniej sześć dni.

## 7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział metanolu od substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu.

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

- temperatura kolumny programowana:
  - temperatura początkowa 60 °C (1 min)
  - przyrost temperatury 10 °C/min
  - temperatura końcowa 180 °C (2 min)
- temperatura dozownika 200 °C
- temperatura detektora płomieniowo-jonizacyjnego 240 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,5 ml/min
- strumień objętości wodoru 45 ml/min
- strumień objętości powietrza 400 ml/min
- dzielnik próbki 9: 1
- objętość próbki 1  $\mu\text{l}$ .

## 8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 1  $\mu\text{l}$  roztworów wzorcowych roboczych metanolu wg punktu 4.4. Z każdego roztworu wzorcowego

należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie metanolu w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

## 9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie węgiel aktywny z pierwszej i drugiej rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 5.4. Następnie dodać strzykawką wg punktu 5.3. po 2,5 ml mieszaniny wg punktu 4.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, intensywnie wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 1 µl roztworu znad węgla i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików metanolu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ±5% tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu znad 400 mg warstwy węgla.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie metanolu w roztworze znad 200 mg warstwy węgla. Ilość substancji oznaczonej w 200 mg warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w 400 mg warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

## 10. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

W pięciu naczynkach wg punktu 5.4. umieścić 400 mg warstwę węgla aktywnego z pierwszej

rurki adsorpcyjnej wg punktu 4.6. Następnie dodać po 10 µl roztworu do desorpcji wg punktu 4.5. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką wg punktu 5.3. po 2,5 ml mieszaniny wg punktu 4.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, intensywnie wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 2,5 ml mieszaniny wg punktu 4.2. po 10 µl roztworu do desorpcji wg punktu 4.5. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7.

Współczynnik desorpcji dla metanolu ( $d$ ) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

$P_d$  – średnia powierzchnia pików metanolu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

$P_o$  – średnia powierzchnia pików o czasie retencji metanolu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

$P_p$  – średnia powierzchnia pików metanolu na chromatogramach roztworów porównawczych.

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

Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii węgla.

## 11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie metanolu ( $X$ ) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{2,5 \cdot (c_1 + c_2)}{V \cdot d},$$

w którym:

$c_1$  – stężenie metanolu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla odczytane z krzywej wzorcowej, w miligramach na mililitr,

$c_2$  – stężenie metanolu w roztworze znad krótszej warstwy węgla odczytane z krzywej wzorcowej, w miligramach na mililitr,

$V$  – objętość powietrza przepuszczonego przez węgiel, w metrach sześciennych,

$\bar{d}$  – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczana zgodnie z punktem 10.,

2,5 – ilość rozpuszczalnika stosowanego do desorpcji, w mililitrach.