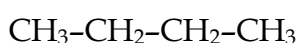


mgr inż. ANNA JEŻEWSKA  
Centralny Instytut Ochrony Pracy –  
Państwowy Instytut Badawczy  
00-701 Warszawa  
ul. Czerniakowska 16

# 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/m<sup>3</sup>.

### 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/m<sup>3</sup> (NDS) i 3000 mg/m<sup>3</sup> (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/m<sup>3</sup>.

### **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 cm<sup>3</sup> 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%-difenyl-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 cm<sup>3</sup>.

### 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-heksanu 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 nad dłuższej 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 nad krótszej 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 nad dłuższej warstwy sorbenta odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- $m_2$  – masa n-butanu w roztworze z nad krótszej 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/m<sup>3</sup> 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/m<sup>3</sup> for a 3-L air sample.