

Adam Niesłochowski*

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH W WYROBACH MALARSKICH

W artykule opisano metodykę oznaczania lotnych związków organicznych w farbach i lakierach. Metoda polega na przygotowaniu roztworu wyrobu o znanym stężeniu w rozpuszczalniku. Roztwór poddaje się analizie jakościowej techniką GC/MS, a następnie analizie ilościowej techniką GC/FID. Podano wyniki badań kilku przykładowych wyrobów o różnym składzie chemicznym.

1. Wstęp

Obowiązek oznaczania zawartości lotnych związków organicznych w wyrobach malarskich wynika z rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 16 stycznia 2007 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących ograniczenia emisji lotnych związków organicznych powstających w wyniku wykorzystywania rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach i lakierach oraz w preparatach do odnawiania pojazdów (Dz.U. 2007, nr 11, poz. 72). W rozporządzeniu określono dopuszczalne wartości maksymalnej zawartości lotnych związków organicznych (LZO) w farbach, lakierach i preparatach do odnawiania pojazdów. Do 1 stycznia 2010 r. wyznaczono okres przejściowy, w którym wartości te mogą być stosunkowo duże. Po wyznaczonym okresie ilość rozpuszczalników w wyrobach malarskich ma ulec radykalnemu zmniejszeniu.

W rozporządzeniu stwierdzono również, że zawartość LZO należy podawać zgodnie z metodami badań określonymi w PN-EN ISO 11890-2 *Farby i lakiery. Oznaczanie zawartości lotnych substancji organicznych (VOC). Część 2: Metoda chromatografii gazowej*, której przedmiotem jest oznaczenie zawartości lotnych substancji organicznych w wyrobach.

2. Przygotowanie wyrobów do badania

Zgodnie z cytowaną normą przed wykonaniem oznaczenia gotowy wyrób lub jego składniki należy rozpuścić w odpowiednim rozpuszczalniku. Rozpuszczalnik nie powinien wpływać na rozdział LZO wyrobu w kolumnie chromatograficznej. Dla wyrobów nie-

* doc. dr inż. – Zakład Fizyki Ciepłej, Instalacji Sanitarnych i Środowiska ITB

polarnych dobrym rozpuszczalnikiem jest n-heksan, dla wyrobów polarnych aceton, a dla wodorocieńczalnych metanol. Rozpuszczalniki powinny być wysokiej czystości, bez składników wpływających na wynik analizy LZO. Stosowano na przykład n-heksan do analizy 95%, aceton cz.d.a. i metanol cz.d.a. Wybór rozpuszczalnika powinien łączyć wymaganą jakość z aktualną ceną, która zależy od stopnia czystości odczynnika. Na chromatogramach rozpuszczalników w interesującym nas zakresie czasów retencji nie powinno być składników mogących wpływać na wynik oznaczenia związków lotnych.

Jako wzorzec wewnętrzny do badań wyrobów niepolarnych odpowiedni jest n-tridekan. Stosowano odczynnik o czystości 99-procentowej. Wstępne badania wykazały, że czas retencji wzorca wewnętrznego równy 19,54 min jest wystarczająco różny od czasu retencji wszystkich lotnych składników lakierów. Roztwór wzorca wewnętrznego przygotowujemy w takim samym rozpuszczalniku, jak badany wyrób (np. n-heksanie, acetonie lub metanolu). Stężenie roztworu podstawowego wzorca wewnętrznego powinno wynosić (5–10) mg/ml, a stężenie robocze – 0,5 mg/ml. Stężenie roztworów badanych wyrobów zależy od zawartości składników lotnych. W przypadku wyrobów rozpuszczalnikowych powinno być ono równe około (0,5–2,0) mg/ml, a w przypadku wyrobów wodorocieńczalnych (20–50) mg/ml.

Do przygotowania roztworów używa się kolb miarowych szklanych o pojemności 50 cm³ oraz pipet automatycznych o pojemności 200 µl, 1000 µl i 5000 µl.

3. Badanie zawartości lotnych związków organicznych w wyrobach

W badaniach jako związki wzorcowe zastosowano:

- n-dekan 99%,
- n-undekan 99%,
- octan 1-metoksy-2-propylu 98% (Dowanol PMA),
- 1,2,4-trimetylobenzen 98%.

Roztwory podstawowe wzorców miały stężenie około 20 mg/ml. Następnie przygotowano roztwory kalibracyjne, zawierające wzorce w stężeniu 0,25; 0,5 i 1,0 mg/ml. Wszystkie roztwory wzorcowe zawierały również wzorzec wewnętrzny w stężeniu 0,15 mg/ml.

Według cytowanej normy w Unii Europejskiej za związki lotne uznaje się te, których temperatura wrzenia nie przekracza 250°C. Do oznaczania zawartości lotnych związków organicznych stosowane są związki wskaźnikowe, których temperatura wrzenia mieści się w przedziale 250 ± 3°C. Jako związku wskaźnikowego używano n-tetradekanu mającego temperaturę wrzenia 252,6°C. Związki chemiczne, których czas retencji był większy od czasu retencji n-tetradekanu, nie były uwzględniane w obliczeniach.

Analizy jakościowe wykonano przy zastosowaniu zestawu GC/MS Clarus 500 firmy Perkin Elmer. Warunki oznaczenia były następujące:

- kolumna DB-5MS długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm, warstwa ciekła 1 µm,
- temperatura kolumny programowana od 40°C do 280°C,
- dozownik automatyczny, temperatura 250°C, objętość próbki 1 µl,
- gaz nośny hel, przepływ 0,5 ml/min, regulacja przepływu elektroniczna,

- detektor MS, jonizacja elektronowa, energia 70 eV, temperatura źródła 180°C, zakres skanowania (29–400) m/z.

Analizy ilościowe prowadzono z zastosowaniem chromatografu gazowego HP 5890 seria II z automatycznym dozownikiem próbek HP 7673. Warunki analizy były następujące:

- kolumna BPX5 długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm, warstwa ciekła 1 µm,
- temperatura kolumny programowana (50– 280)°C,
- dozownik automatyczny, temperatura 250°C, objętość próbki 1 µl,
- gaz nośny azot, przepływ 1,0 ml/min,
- detektor FID, temperatura 300°C.

4. Wynik badania zawartości lotnych związków organicznych w wyrobach malarskich

Zawartość lotnych związków organicznych wyrażoną w g/litr produktu gotowego do użycia oblicza się ze wzoru

$$VOC = \sum_{i=1}^{i=n} m_i \rho_s 1000$$

w którym: m_i – masa składnika i w gramach, w 1 g badanej próbki, g/g,
 ρ_s – gęstość badanej próbki w 23°C, g/cm³,
 1000 – współczynnik przeliczeniowy z g/g do g/litr.

W celu obliczenia zawartości LZO niezbędna jest więc znajomość gęstości badanego wyrobu. Przykładowo gęstość badanych lakierów równa była 0,858, 1,177, 1,19 i 1,28 g/cm³.

Wyniki badania zawartości LZO w kilku rodzajach wyrobów malarskich przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1. Zawartość lotnych związków organicznych w kilku rodzajach wyrobów malarskich
 Table 1. Volatile organics content in some type of painting products

Badana próbka	Masa próbki wyrobu g	Badany składnik lotny	Zawartość składnika g/g	Zawartość LZO g/litr	Średnia zawartość LZO g/litr
A	$0,838 \times 10^{-3}$	węglowodory alifatyczne	0,353	303	300
	$1,626 \times 10^{-3}$		0,346	297	
B	$1,515 \times 10^{-3}$	octan 1-metoksy-2-propylu	0,153	447–452	449
		węglowodory aromatyczne	0,198		
C	1,4775	węglowodory alifatyczne	0,0245	28,9	29,2
	1,2768		0,0250	29,4	

Badania jakościowe wykazały, że w skład wyrobu oznaczonego A wchodziły następujące składniki:

- mieszanina węglowodorów alifatycznych – od izomerów nonanu, temp. wrz. 151°C, do izomerów undekanu, temp. wrz. 196°C; największy sygnał pochodził od n-dekanu (temp. wrz. 174°C), który postanowiono uznać jako związek wzorcowy do oznaczeń ilościowych.

Badania jakościowe wyrobu oznaczonego B wykazały, że zawierał następujące składniki:

- octan 1-metoksy-2-propyłu, temp. wrz. (145–146)°C; związek ten stosowano jako wzorzec,

- mieszanina węglowodorów aromatycznych – od etylobenzenu (temp. wrz. 136°C) do 1,2,3,4-tetrametylobenzenu (temp. wrz. 204°C); największy sygnał pochodził od 1,2,4-trimetylobenzenu (temp. wrz. 168°C), który postanowiono uznać jako drugi związek wzorcowy do oznaczeń ilościowych,

- heksano-1,6-diizocyjanian, temp. wrz. 255°C,

- fosforan tri(chloropropyłu), temp. wrz. 270°C.

Zgodnie z definicją LZO heksano-1,6-diizocyjanian i fosforan tri(chloropropyłu) nie są związkami lotnymi i ich zawartości nie uwzględniano podczas obliczeń.

W badaniach jakościowych wyrobu wodorocieńczalnego oznaczonego C wyodrębniono następujące składniki:

- węglowodory alifatyczne o przedziale temperatury wrzenia od około 160°C do 210°C; największy sygnał pochodził od n-undekanu, temp. wrz. (195–6)°C, który postanowiono uznać jako związek wzorcowy do oznaczeń ilościowych.

W zależności od rodzaju wyrobu i jego przeznaczenia zawartość lotnych związków organicznych jest więc zróżnicowana. W ich skład mogą wchodzić węglowodory alifatyczne, węglowodory aromatyczne oraz rozpuszczalniki polarne. W zależności od składu jakościowego oznaczenie ilościowe LZO w wyrobie wymaga zastosowania odpowiednich związków wzorcowych.

DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN PAINTING PRODUCTS

Summary

The method of determination of volatile organic compounds in paints and vernishes was described. The solutions of products were prepared in organic solvents. The solutions were examined qualitatively by GC/MS method, and then quantity analysis were made by GC/FID method. The method was used to the several products with different chemical composition.

Praca wpłynęła do Redakcji 23 XII 2008