

inż. AGNIESZKA WOŹNICA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Propan

– metoda oznaczania

Numer CAS: 74-98-6



Słowa kluczowe: propan, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: propane, determination method, workplace air, gas chromatographic analysis.

Metoda polega na adsorpcji propanu na węglu modyfikowanym, desorpcji n-heksanem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 180 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Propan jest skrajnie łatwopalnym gazem bez koloru i bez zapachu – mdły zapach ma jedynie w dużych stężeniach. Propan jest otrzymywany z niżej wrzących frakcji ropy naftowej lub gazu ziemnego. Stosowany jest jako paliwo, często w mieszaninie z butanem. Gaz płynny propan-butan ma wszechstronne zastosowanie do zasilania: silników spalinowych (samochodowych i wózków widłowych), kuchenek gazowych oraz turystycznych, a także używa się go w gastronomii i rolnictwie. Propan jest również stosowany w syntezie i jako czynnik chłodzący.

Propan wchłania się do organizmu człowieka przez drogi oddechowe. Jest substancją powodującą asfiksję (uduszenie), ponieważ wypiera tlen z powietrza, może także działać depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy. Oblanie lub skażenie skóry skroplonym gazem może wywołać ostry stan zapalny. Powtarzane narażenie może wywołać zaburzenia neuropsychiczne. Narażenie zawodowe występuje głównie wśród pracowników rozlewni gazu płynnego i na stacjach autogazu.

W klasyfikacji podanej w rozporządzeniu ministra zdrowia propan jest substancją skrajnie łatwopalną (F+; R12). Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) podana w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. (DzU 217, poz. 1833 ze zmianami) dla propanu wynosi 1800 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

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

Najmniejsze stężenie propanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 180 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 propanu 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. Propan

Stosować propan sprężony o czystości co najmniej 99,5-procentowej.

5.2. n-Heksan

Stosować n-heksan według punktu 4.1.

5.3. Roztwór podstawowy propanu

Worek Tedlar według punktu 6.8. należy napelnić propanem z butli gazowej według punktu 5.1.

5.4. Roztwory wzorcowe robocze propanu

W sześciu naczynkach według punktu 6.5. umieścić po 400 mg węgla modyfikowanego według punktu 6.7. i naczynka szczelnie zamknąć. Strzykawkami według punktu 6.3. nanieść kolejno: 0,3; 0,5; 1; 2; 3 i 6 cm³ propanu pobranego z worka według punktu 5.3. i pozostawić przez około 1 h. Po tym czasie dodać po 1 ml n-heksanu według punktu 5.2. i wytrząsać zawartość naczynek przez 30 min. W 1 ml tak uzyskanych roztworów jest od około 0,5 do około 10 mg propanu. Masę propanu w tak uzyskanych roztworach obliczyć w miligramach na podstawie wzoru:

$$m = \frac{273 \cdot pV \cdot 44,09}{1013 \cdot T \cdot 22,4},$$

w którym:

p – ciśnienie atmosferyczne w trakcie przygotowywania wzorców, w hektopaskalach,

V – objętość propanu, w centymetrach sześciennych,

T – temperatura pomieszczenia podczas przygotowania wzorca, w kelwinach.

Roztwory należy sporządzać w dniu wykonywania oznaczania substancji.

5.5. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny oraz 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 propanu od n-butanu, n-heksanu i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną z usieciowanym poli(5%-difenyl-95%-dimetylosiloksanem) o długości 60 m, 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, rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym, warstwami (400 i 200 mg) węgla modyfikowanego Carbosieve S-III.

6.8. Worek Tedlar

Stosować worek Tedlar do pobierania próbek gazu.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać według metody zawartej w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą według punktu 6.6. trzeba przepuścić do 3 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości, nie większym niż 1,5 l/h. Należy 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

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział propanu od n-butanu, 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 5.4. 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 propanu 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 należy 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 ich zawartość co pewien czas. Następnie pobrać po 1 μ l 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 propanu według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać masę oznaczanej substancji.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie propanu 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 propanu (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 propanu w roztworze z nad dłuższej warstwy sorbenta odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- m_2 – masa propanu 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 ChemiStation, detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz kolumną kapilarną Rtx-5MS o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowanym poli(5%-difenilo-95%-dimetylosiloksanem) i o grubości filmu 0,25 μ m.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 0,54 ÷ 10,8 mg/ml (180 ÷ 3600 mg/m³ dla próbki powietrza 3 l)
- granica wykrywalności, x_{gw} 1,02 ng/ml

– granica oznaczania ilościowego, x_{ozn}	3,07 ng/ml
– współczynnik korelacji, R	0,9993
– całkowita precyzja badania, V_c	5,71%
– względna niepewność całkowita	19,81%
– niepewność metody	39,62%.

AGNIESZKA WOŹNICA

Propane - determination method

A b s t r a c t

Workers' exposure to airborne propane is determined with 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 for a 3-L air sample is 180-3600 mg/m³.