

mgr BARBARA ROMANOWICZ
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr med. Jerzego Nofera
00-950 Łódź
ul. św. Teresy 8

n-Heptan – metoda oznaczania



Numer CAS: 142-82-5

Słowa kluczowe: n-heptan, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa
Key words: n-heptane, air analysis, workplace, gas chromatography

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości par n-heptanu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzaniu kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na adsorpcji par n-heptanu na węglu aktywnym, desorpcji substancji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 60 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

n-Heptan (heptan, heptan normalny, dipropylometan i wodorek heptylu) należy do węglowodorów alifatycznych nasyconych o prostym łańcuchu. Jest bezbarwną, przezroczystą, łatwo palną, lotną cieczą o łagodnym zapachu podobnym do benzyny. Występuje w ropie naftowej, w oleju niektórych gatunków sosny oraz w orzeszkach sosny filipińskiej. Otrzymywany jest w procesie destylacji frakcyjnej ropy naftowej. Słabo rozpuszcza się w wodzie (3 mg/l w temperaturze 20 °C) i słabo rozpuszcza się w etanolu; miesza się z eterami, chloroformem i innymi rozpuszczalnikami organicznymi.

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne n-heptanu:

– masa cząsteczkowa	100,205
– temperatura wrzenia	98,4 °C

– temperatura topnienia	– 90,7 °C
– temperatura zapłonu	– 4,4 °C
– temperatura samozapłonu	285 °C
– gęstość względna (temp. 20 °C, woda = 1)	0,684
– gęstość względna par (powietrze = 1)	3,46
– próg zapachu	208 ÷ 1280 mg/m ³
– prężność par (temp. 20 °C)	4,6 kPa
– granice wybuchowości z powietrzem:	
• dolna	1,1 % obj.
• górna	6,7 % obj.
– współczynniki przeliczeniowe:	1 ppm = 4,17 mg/m ³ ; 1 mg/m ³ = 0,245 ppm.

n-Heptan jest stosowany jako wzorzec do oznaczania liczby oktanowej paliw (LO = 0), środek znieczulający, rozpuszczalnik w klejach, lakierach, atramentach, cementach oraz jako rozpuszczalnik do syntez organicznych, a także do ekstrakcji olejów naturalnych. n-Heptan jest składnikiem benzyny samochodowej i lotniczej.

Pary n-heptanu działają drażniąco na skórę i błony śluzowe oczu, nosa oraz gardła. Zatrucie powoduje uczucie mdłości, nudności i wymioty, bóle i zawroty głowy, zakłócenia czucia, utratę przytomności, hemolizę, zaburzenia funkcji wątroby i pracy nerek, a także obrzęk lub zapalenie płuc.

Obowiązujące w Polsce wartości normatywów higienicznych dla n-heptanu wynoszą: najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) 1200 mg/m³, najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh) 2000 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości par n-heptanu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie n-heptanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi 60 mg/m³.

2. Norma powołana

PN-Z-04008-7:2002 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par n-heptanu na węglu aktywnym, desorpcji substancji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy należy stosować odczynniki i substancje wzorcowe 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 toksycznymi

Wszystkie czynności związane z disiarczkiem węgla i innymi substancjami toksycznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się utylizacją.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. n-Heptan

Stosować wg rozdziału 4.

5.2. Disiarczek węgla

Stosować wg rozdziału 4.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel lub argon jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora, o czystości zgodnej z instrukcją aparatu.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy n-heptanu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, dodać około 525 μ l (około 360 mg) n-heptanu i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca. Kolbę dopełnić do kreski disiarczkiem węgla i wymieszać. Obliczyć zawartość n-heptanu w 1 ml roztworu.

Roztwór wzorcowy podstawowy przechowywany w chłodziarce i szczelnie zamknięty zachowuje trwałość przez 14 dni.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze n-heptanu

Do siedmiu naczynek wg punktu 6.6. odmierzyć, w mikrolitrach: 5; 20; 40; 70; 100; 150 i 200 roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4.; dopełnić disiarczkiem węgla do 1 ml i wymieszać. Zawartości n-heptanu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynoszą, w mikrogramach: 180; 720; 1440; 2520; 3600; 5400 i 7200.

Roztwory wzorcowe przygotowane wg punktu 5.5. są nietrwałe i należy przygotowywać je w dniu wykonywania oznaczania.

5.6. Węgiel do chromatografii

Stosować węgiel aktywny o uziarnieniu $0,7 \div 1,0$ mm. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających węgiel należy wygrzewać przez 2 h, w temperaturze około 200 °C. Używaną partię węgla należy zbadać chromatograficznie czy nie zawiera substancji przeszkadzających w oznaczaniu oraz wyznaczyć współczynnik desorpcji n-heptanu wg rozdziału 12.

5.7. Włókno szklane

Włókno szklane należy pociąć na kawałki o długości około 0,5 cm, dwukrotnie przemyć etanolem i wysuszyć. Tak przygotowane włókno szklane przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym wyposażony w integrator elektroniczny lub komputer z programem sterowania i zbierania danych.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę zapewniającą rozdział n-heptanu od innych współwystępujących w badanym powietrzu substancji, np. kolumnę kapilarną wypełnioną niepolarną fazą stacjonarną (Crosslinket Methyl Silicone Gum), o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,53 mm i grubości filmu 2,8 µm.

6.3. Kolby

Stosować kolby szklane o pojemności 10 ml.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłami do cieczy, o pojemności, w mikrolitrach: 10; 100 i 1000.

6.5. Pompa

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 8.

6.6. Naczynka szklane

Stosować naczynka kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiającą pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka i mieszczące 100 mg sorbentu wg punktu 5.6. oraz 1 ml disiarczku węgla.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki szklane o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości około 70 mm z przewężeniem w jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego (np. polietylenu, polichlorku winylu), przygotowane wg rozdziału 7. lub równoważne rurki dostępne w handlu.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 6.7. od strony przewężenia umieścić przegródkę z włókna szklanego wg punktu 5.7., wsypać węgiel aktywny wg punktu 5.6. w taki sposób, aby utworzył dwie warstwy: krótszą zawierającą 50 mg i dłuższą zawierającą 100 mg węgla aktywnego rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym wg punktu 5.7. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć kapturkami.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-7:2002. W miejscu pobierania próbek zdjąć kapturki z rurki pochłaniającej, umocować rurkę w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy węgla. Przez rurkę pochłaniającą przepuścić 3 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 12 l/h. Rurki z pobranymi próbkami, zabezpieczone kapturkami i przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 14 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy dobrać takie warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział n-heptanu od disiarczku węgla i substancji współwystępujących. W wypadku stosowania kolumny kapilarnej wg punktu 6.2., oznaczenie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 40 °C/2,1 min
 - przyrost temperatury 50 °C/min
 - temperatura końcowa 125 °C/2,5 min

– temperatura dozownika	200 °C
– temperatura detektora	250 °C
– strumień objętości gazu nośnego przez kolumnę	5 ml/min
– strumień objętości gazu uzupełniającego	25 ml/min
– strumień objętości wodoru	30 ml/min
– strumień objętości powietrza	300 ml/min.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć za pomocą mikrostrzykawką po 1 µl roztworów roboczych wg punktu 5.5. i analizować chromatograficznie w warunkach wg rozdziału 9. Przed pobraniem kolejnych roztworów strzykawkę należy kilkakrotnie przepłukać analizowanym roztworem. Do każdego roztworu wykonać co najmniej dwa oznaczenia, odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Następnie sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości n-heptanu, w mikrogramach, w 1 ml roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

11. Wykonanie oznaczenia

Po pobraniu próbki powietrza wg rozdziału 8., przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.6. Następnie dodać po 1 ml disiarczku węgla, naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, co pewien czas wstrząsając ich zawartością. Pobrać 1 µl roztworu znad dłuższej warstwy węgla i analizować chromatograficznie w warunkach wg rozdziału 9. Oznaczanie z każdego roztworu wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora; obliczyć wartość średnią. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość n-heptanu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób analizować roztwory znad krótszej warstwy węgla. Masa substancji oznaczona w krótszej warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.6. wsypać węgiel aktywny wg punktu 5.6. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej i dodać mikrostrzykawką po 100 µl roztworu wzorcowego n-heptanu wg punktu 5.4. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie do naczynek dodać po 1 ml disiarczku węgla i dalej postępować jak z próbkami badanymi wg rozdziału 11. Jednocześnie wykonać oznaczanie co najmniej dwóch roztworów porównawczych, przygotowanych przez wprowadzenie 100 µl roztworu wzorcowego wg punktu 5.4. do 1 ml disiarczku węgla oraz próbki kontrolnej zawierającej 100 mg stosowanego adsorbentu i 1 ml disiarczku węgla. Współczynnik desorpcji n-heptanu (*d*) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – wartość średnia powierzchni pików n-heptanu na chromatografie roztworu po desorpcji
- P_o – wartość średnia powierzchni pików o czasie retencji n-heptanu na chromatogramie roztworu kontrolnego
- P_p – wartość średnia powierzchni pików n-heptanu na chromatografie roztworu porównawczego.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji oznaczanej substancji (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości d . Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii węgla aktywnego.

13. Obliczanie wyniku oznaczenia

Stężenie n-heptanu (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 n-heptanu w roztworze znad dłuższej warstwy adsorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- m_2 – masa n-heptanu w roztworze znad krótszej warstwy adsorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach
- (\bar{d}) – średnia wartość współczynnika desorpcji, wyznaczona wg rozdziału 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Hewlett-Packard HP 5890 seria II, wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) i kolumnę kapilarną wypełnioną niepolarną fazą stacjonarną (Crosslinket Methyl Silicone Gum), o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,53 mm i grubość filmu 2,8 μm .

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 180 ÷ 7200 $\mu\text{g/ml}$
(60 ÷ 2400 mg/m^3 dla próbki powietrza objętości 3 l)
- granica wykrywalności: $X_{gw} = 0,15 \mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego: $X_{ozn} = 0,29 \mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej: $r = 0,99989$
- całkowita precyzja badania: $V_c = 5,30$
- całkowita niepewność metody: 12,39.

BARBARA ROMANOWICZ

n-Heptane – determination method

A b s t r a c t

The method is based on the adsorption of n-heptane vapours on activated charcoal. Samples are desorbed with carbon disulfide and analyzed by gas chromatography with a flame ionization detector (GC-FID).

The determination limit of the method is 60 mg/m³.