

# Propan-2-ol

## Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy<sup>1</sup>

### Propan-2-ol

### Determining in workplace air with gas chromatography

dr inż. ANNA JEŻEWSKA

<https://orcid.org/0000-0002-8765-4079>

inż. AGNIESZKA WOŹNICA

<https://orcid.org/0000-0001-5335-5970>

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute

Numer CAS            67-63-0

---

---

#### Streszczenie

Propan-2-ol jest lotną, bezbarwną cieczą o ostrym charakterystycznym zapachu. W przemyśle jest stosowany jako: rozpuszczalnik, środek odwadniający, środek czyszczący i dezynfekujący. Propan-2-ol działa drażniąco oraz narkotycznie. Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy.

Celem pracy była nowelizacja normy PN-Z-04224-02:1992 przeprowadzona zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Metoda została opracowana w zakresie stężeń od 1/10 do 2 wartości NDS.

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy (GC) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) wyposażony w kolumnę kapilarną HP-INNOWAX (60 m × 0,25 mm, 0,15 µm).

Metoda polega na: adsorpcji par propan-2-olu na węglu aktywnym, desorpcji mieszaniną disiarczku węgla i *N,N*-dimetyloformamidu oraz analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Zastosowanie do analizy kolumny HP-INNOWAX pozwala na selektywne oznaczanie propan-2-olu w obecności: disiarczku węgla i *N,N*-dimetyloformamidu. Zakres pomiarowy wynosi  $90 \div 1\ 800$  mg/m<sup>3</sup> dla próbki powietrza o objętości 9 l. Granica wykrywalności tej metody wynosi 0,09 µg/ml, a granica oznaczalności – 0,28 µg/ml.

Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych.

Opracowana metoda oznaczania propan-2-olu została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

**Słowa kluczowe:** alkohol izopropylowy, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

---

<sup>1</sup> Publikacja opracowana na podstawie wyników IV etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2017-2019 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

## Abstract

Propan-2-ol is an easily volatile, colourless liquid with a pungent characteristic odour. In industry it is used as a solvent and a dewatering, cleaning and disinfecting agent. Propan-2-ol has an irritating and narcotic effect. It may cause drowsiness or dizziness. The aim of the study was to amend the PN-Z-04224-02:1992 standard in accordance with the requirements of European standard PN-EN 482. The method was developed in the range of concentrations from 1/10 to 2 of the MAC value. The tests were performed using a gas chromatograph (GC) with a flame ionization detector (FID) equipped with a capillary column HP-INNOWAX (60 m × 0.25 × mm, 0.15 μm). The method is based on adsorption of propan-2-ol vapours on activated carbon, desorption with a mixture of carbon disulphide and *N,N*-dimethylformamide and chromatographic analysis of the obtained solution. Using an HP-INNOWAX column for the analysis makes it possible to selectively determine propan-2-ol in the presence of carbon disulphide, *N,N*-dimethylformamide. The measurement range is 90/1 800 mg/m<sup>3</sup> for a 9-L air sample. The detection limit of this method is 0.09 μg/ml and the limit of quantification is 0.28 μg/ml. The method is characterized by good precision and accuracy and meets the criteria listed in EN 482 for procedures for measuring chemical agents. The method may be used for assessing occupational exposure to propan-2-ol and the associated risk to workers' health. The developed method of determining propan-2-ol has been recorded as an analytical procedure (see Appendix). This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

**Keywords:** isopropanol, determination method, workplace air, health sciences, environmental engineering.

## WPROWADZENIE

Propan-2-ol jest lotną, bezbarwną cieczą o ostrym charakterystycznym zapachu. Jego pary tworzą mieszaniny wybuchowe z powietrzem. W wodzie rozpuszcza się bez ograniczeń i bardzo dobrze rozpuszcza się w większości rozpuszczalników organicznych (CHEMPYŁ 2019; GESTIS 2019).

W Polsce propan-2-ol jest produkowany w Kędzierzynie-Koźlu przez firmę Brenntag Polska Sp. z o.o. Propan-2-ol jest szeroko stosowany jako: rozpuszczalnik, środek odwadniający i środek czyszczący w przemyśle: farmaceutycznym, kosmetycznym (do produkcji chusteczek, balsamów do rąk i ciała, środków konserwujących, perfum), elektronicznym (do czyszczenia urządzeń), motoryzacyjnym (w płynach do spryskiwaczy oraz jako dodatek do paliw, w celu przeciwdziałania powstawania zatorów lodowych w przewodach paliwowych) i do czyszczenia tworzyw sztucznych. Znajduje także zastosowanie jako środek dezynfekujący (roztwór 70%), do dezynfekcji powierzchni w szpitalach, w zakładach przetwórstwa żywności itp. Jest odczynnikiem szeroko stosowanym w analizie chemicznej (np. w chromatografii). Z propan-2-olu wytwarza się: aceton, glicerol i octan izopropylu (Brenntag 2018; HSDB 2019; Lewis 2007).

Propan-2-ol działa drażniąco oraz narkotycznie. Pary w dużych stężeniach (bliskich najwyższych dopuszczalnych wartości) u osób wrażliwych powodują łzawienie oczu i uczucie podrażnienia nosa. Próg wyczuwalności zapachu wynosi 90 mg/m<sup>3</sup>. Wdycha-

nie par w dużych stężeniach powoduje: ból i zawroty głowy, mdłości, spadek ciśnienia tętniczego krwi, halucynacje, kaszel, duszność, zaburzenia oddechowe, zaburzenia świadomości, utratę przytomności i śpiączkę. Skażenie skóry może wywołać jej zaczerwienienie i stan zapalny, a wchłanianie przez skórę może spowodować ogólne objawy zatrucia. Skażenie oczu powoduje: zaczerwienienie, ostry stan zapalny i oparzenia rogówki z powikłaniami ze strony gałki ocznej. Zatrucie drogą pokarmową wywołuje: nudności, wymioty, bóle brzucha, biegunkę z ryzykiem krwotocznego zapalenia żołądka (w dawce 10 ml) oraz objawów narkotycznych, jak w zatruciu drogą inhalacyjną. Wypicie 100 ml może spowodować śmierć. Następstwem ostrego zatrucia może być uszkodzenie wątroby i nerek (CHEMPYŁ 2019). Substancji tej przypisano następujące zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia (Rozporządzenie Komisji (UE)... 2018):

- H225: Wysoce łatwopalna ciecz i pary.
- H319: Działa drażniąco na oczy.
- H336: Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy.

W Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla propan-2-olu wynosi 900 mg/m<sup>3</sup>, a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 1 200 mg/m<sup>3</sup> (Rozporządzenie... 2018).

Do oznaczania zawartości propan-2-olu w powietrzu na stanowiskach pracy stosowana była polska norma PN-Z-04224-02:1992. W tej normie propan-2-ol oznaczany był z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID). Metoda polega na: adsorpcji par propan-2-olu na żelu krzemionkowym, wyekstrahowaniu go wodą destylowaną i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Oznaczalność metody wynosi 240 mg

w 1 metrze sześciennym powietrza. Omawiana norma została wycofana ze zbioru Polskich Norm.

Nowelizacja normy PN-Z-04224-02:1992 została przeprowadzona w celu umożliwienia oznaczania zawartości propan-2-olu w powietrzu na stanowiskach pracy, w zakresie od 1/10 do 2 wartości NDS, tj. od 90 do 1 800 mg/m<sup>3</sup>, oraz przeprowadzenia walidacji opracowanej metody zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN 482.

## 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-INNOWAX o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,15 µm (Agilent Technologies, USA).

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory typu Gilian LFS (Sensidyne, USA) o zakresie pracy 1 ÷ 350 ml/min (0,06 ÷ 21 l/h). Do przeprowadzenia desorpcji analitów z węgla aktywnego korzystano z wytrząsarki mechanicznej WL-2000 (JWElectronic, Polska). Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA).

### Odczynniki i materiały

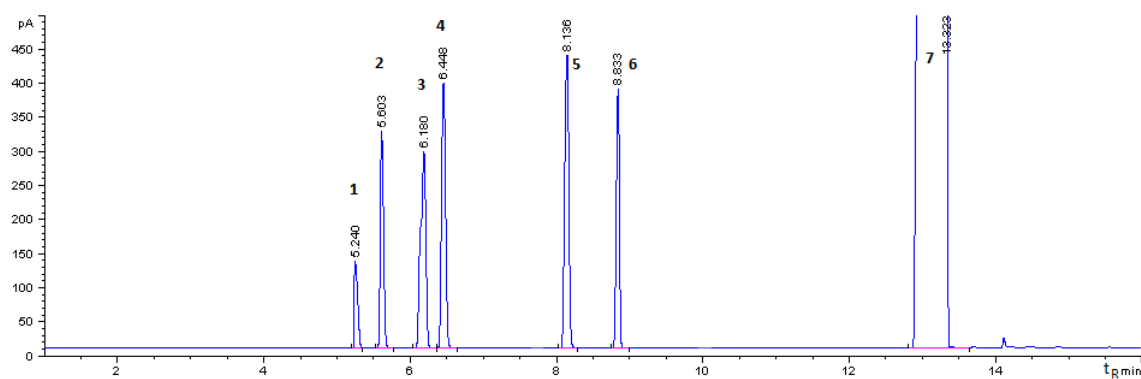
W badaniach korzystano z następujących odczynników: propan-2-ol, propan-1-ol, octan *n*-butylu, octan izopropylu, disiarczek węgla (Sigma-Aldrich, Niemcy), metanol (Merck, Niemcy), aceton, *N,N*-dimetyloformamid, glicerol (POCH, Polska). Do badań używano odczynników o czystości co najmniej cz.d.a. Ponadto stosowano: rurki szklane wypełnione węglem aktywnym (400/200 mg oraz 100/50 mg), (Zakład Usługowo Produkcyjny „Analityk”, Polska), naczynka do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi (wyposażone w zawór umożliwiający pobranie roztworu bez ich otwierania), szkło laboratoryjne oraz strzykawki do cieczy.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### Warunki oznaczania chromatograficznego

Warunki oznaczania chromatograficznego dla propan-2-olu ustalono na podstawie wyników przeprowadzonych badań z zastosowaniem kolumny kapilarnej HP-INNOWAX. Temperatura kolumny programowana wynosiła: temperatura początkowa 60 °C utrzymywana przez 7 min, przyrost temperatury 20 °C/min, temperatura końcowa 180 °C utrzymywana przez 3 min. Strumień objętości gazu nośnego (helu) ustalono na 1,5 ml/min. Próbkę o objętości 1 µl wprowadzano do dozownika aparatu o temperaturze 200 °C, stosunek dzielenia próbki ustalono na

30:1. Temperatura detektora FID wynosiła 240 °C, strumień objętości wodoru 45 ml/min oraz strumień objętości powietrza 400 ml/min. W tych warunkach propan-2-ol może być oznaczany w obecności: disiarczku węgla, *N,N*-dimetyloformamidu, acetonu, metanolu, octanu izopropylu, propan-1-olu, octanu *n*-butylu i glicerolu. Chromatogram roztworu wzorcowego propan-2-olu w obecności substancji współwystępujących przedstawiono na rysunku 1. Glicerol nie pojawił się na chromatogramie badanych substancji w ciągu 15 min trwania analizy.



**Rys. 1.** Chromatogram roztworu wzorcowego propan-2-olu i substancji współwystępujących. Kolumna HP-INNOWAX, temperatura kolumny programowana, detektor FID: 1) disiarczek węgla, 2) aceton, 3) metanol i octan izopropylu, 4) propan-2-ol, 5) propan-1-ol, 6) octan *n*-butylu, 7) *N,N*-dimetyloformamid

### Wstępne badania desorpcji

W nowelizowanej normie próbki powietrza zawierającego propan-2-ol pobierano na żel krzemionkowy i desorbowano wodą, po czym analizowano próbki z zastosowaniem GC-FID. Woda nie jest najlepszym rozpuszczalnikiem do analizy przy zastosowaniu detektora płomieniowo-jonizacyjnego, dlatego podjęto działania w celu zastosowania innego rozpuszczalnika (desorbentu) i innego adsorbentu do pobierania próbek powietrza zawierającego propan-2-ol. Inne alkohole, np. propan-1-ol, adsorbowano na węglu aktywnym, desorbowano roztworem propan-2-olu w disiarczku węgla i tak uzyskany roztwór analizowano z zastosowaniem GC-FID (Kozieł 1998; PN-Z-04224-3:2003). Z kolei metanol adsorbowano na węglu aktywnym, desorbowano mieszaniną rozpuszczalników zawierającą disiarczek węgla i *N,N*-dimetyloformamid w stosunku objętościowym 1:1 i tak uzyskany roztwór oznaczano chromatograficznie (GC-FID), (Jeżewska, Woźnica 2014; PN-Z-04476:2016).

Wstępne badania desorpcji przeprowadzono, stosując węgiel aktywny jako adsorbent oraz disiarczek

węgla i mieszaninę disiarczku węgla z *N,N*-dimetyloformamidem (1:1, v/v) jako rozpuszczalniki do desorpcji propan-2-olu z węgla aktywnego. Badania te miały na celu wybranie najlepszego rozpuszczalnika do desorpcji propan-2-olu z węgla aktywnego. Na 100-miligramową warstwę węgla aktywnego umieszczonego w naczynkach do desorpcji naniesiono po 10  $\mu$ l czystego propan-2-olu i pozostawiono do następnego dnia. Następnie desorbowano propan-2-ol z węgla za pomocą wymienionych rozpuszczalników (2 ml). Sporządzono także roztwory porównawcze w identyczny sposób, ale bez sorbentu. Średni współczynnik desorpcji propan-2-olu z węgla aktywnego przy stosowaniu disiarczku węgla jako desorbentu wynosi 0,83, a przy stosowaniu mieszaniny disiarczku węgla z *N,N*-dimetyloformamidem 0,97. Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

W dalszych badaniach stosowano mieszaninę disiarczku węgla z *N,N*-dimetyloformamidem (1:1, v/v) jako roztwór do desorpcji propan-2-olu z węgla aktywnego.

**Tabela 1.**

**Wyniki desorpcji propan-2-olu (7,8 mg) z węgla aktywnego za pomocą 2 ml: A) disiarczku węgla, B) mieszaniny disiarczku węgla i *N,N*-dimetyloformamidu (1:1, v/v). Kolumna HP-INNOWAX, temperatura kolumny programowana, detektor FID**

Rodzaj rozpuszczalnika do desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Średni współczynnik desorpcji
A	886,3	1062,6	0,83
B	1170,5	1209,5	0,97

## Pobieranie próbek powietrza

Do pobierania próbek powietrza zawierającego propan-2-ol wytypowano rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego: 100/50 mg oraz 400/200 mg. Założono, że przez próbnik będzie przepuszczane 9 litrów powietrza. W celu sprawdzenia założonego sposobu pobierania próbek powietrza na włókno szklane znajdujące się (w rurkach pochłaniających) przed dłuższą warstwą węgla aktywnego naniesiono po 20 µl czystej substancji (stężenie propan-2-olu po desorpcji odpowiada około 2 NDS) i przez rurki przepuszczano 9 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 9 l/h. Przy stosowaniu rurek zawierających warstwę węgla 100/50 mg do drugiej, 50-miligramowej warstwy węgla przedostało się około 12,7% propan-2-olu w stosunku do ilości substancji zaadsorbowanej w pierwszej, 100-miligramowej warstwie węgla. Przy stosowaniu rurek o dłuższych warstwach węgla (400/200 mg) nie zauważono obecności propan-2-olu w drugiej (200 mg) zabezpieczającej warstwie węgla (tabela 2.). Dalsze badania prowadzono, stosując rurki wy-

pełnione dwiema warstwami węgla aktywnego: 400 i 200 mg. Na włókno szklane znajdujące się (w rurkach pochłaniających) przed dłuższą warstwą węgla aktywnego naniesiono kolejno: 20 i 50 µl czystej substancji (stężenie propan-2-olu po desorpcji odpowiada około 2 i 5 NDS). Przez rurki przepuszczano 9 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 1,5 l/h. Roztwory uzyskane po desorpcji 2 ml mieszaniny rozpuszczalników (disiarczek węgla i *N,N*-dimetyloformamid; 1:1, v/v) z pierwszej i drugiej warstwy węgla aktywnego oznaczano chromatograficznie w warunkach opisanych wcześniej. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że propan-2-ol zatrzymuje się w pierwszej, 400-miligramowej warstwie węgla aktywnego. W drugiej, zabezpieczającej warstwie węgla nie stwierdzono obecności propan-2-olu. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że propan-2-ol zatrzymuje się w pierwszej warstwie węgla aktywnego, jeżeli do pobierania próbek powietrza stosowane są rurki szklane wypełnione węglem aktywnym w ilości 400/200 mg.

Tabela 2.

Przykładowe wyniki adsorpcji propan-2-olu na węglu aktywnym. Kolumna HP-INNOWAX, temperatura kolumny programowana, detektor FID

Próbnik – rurka szklana wypełniona dwiema warstwami węgla aktywnego	Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/h	Czas pochłaniania, h	Przybliżone stężenie substancji w powietrzu, mg/m <sup>3</sup>	Powierzchnia pików propan-2-olu w roztworach po desorpcji (wg wskazań integratora)		Zawartość substancji w II warstwie (w % ilości oznaczonej w pierwszej warstwie)
				I warstwa	II warstwa	
100/50 mg	9	1	1800	2 143,2	272,8	12,7
400/200 mg	9	1	1800	2 552,2	–	–
	1,5	6	1800	2 384,6	–	–
	1,5	6	1800	2 447,8	–	–
	1,5	6	4 500	5 553,2	–	–

## Badania adsorpcji/desorpcji

Badanie stopnia desorpcji propan-2-olu z węgla aktywnego przeprowadzono w następujący sposób: do sześciu rurek pochłaniających, na włókno szklane umieszczone przed 400-miligramową warstwą węgla aktywnego, nanoszono w trakcie pobierania próbek powietrza po 1 µl czystego propan-2-olu, do kolejnych sześciu rurek pochłaniających dodano po 10 µl propan-2-olu, a do następnych sześciu rurek dodano po 20 µl czystej substancji. Przez rurki przepuszczano 9 litrów powietrza ze strumieniem objętości 1,5 l/h. Następnie przeprowadzono desorpcję propan-2-olu z pierwszej warstwy węgla i z drugiej

warstwy zabezpieczającej, za pomocą 2 ml rozpuszczalnika. Po 30-minutowym wytrząsaniu uzyskane roztwory oznaczano chromatograficznie. Drugie, zabezpieczające warstwy węgla nie zawierały badanej substancji. Wykonano także oznaczanie propan-2-olu w roztworach porównawczych wykonanych w identyczny sposób, ale bez węgla aktywnego.

Po odczytaniu powierzchni pików z chromatogramów badanych roztworów (wg oprogramowania ChemStation) obliczono współczynniki desorpcji. Średni współczynnik desorpcji dla trzech poziomów stężeń wynosi 0,99. Wyniki badań podano w tabeli 3.

Tabela 3.

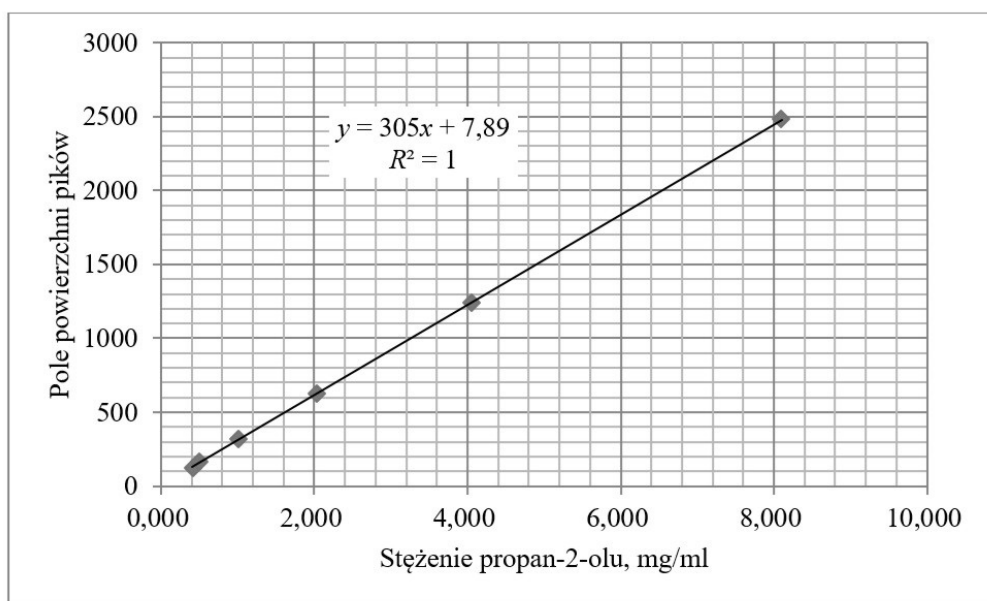
Badania stopnia desorpcji propan-2-olu z węgla aktywnego. Kolumna HP-INNOWAX, temperatura kolumny programowana, detektor FID

Masa propan-2-olu naniesiona na węgiel, mg	Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Średni współczynnik desorpcji
0,405	129	140,4	0,92
4,05	1 259	1 255,2	1,00
8,1	2 638,5	2 494,9	1,06

### Kalibracja i precyzja

Oznaczenie kalibracyjne wykonano dla sześciu roztworów wzorcowych propan-2-olu w mieszaninie disiarczku węgla i *N,N*-dimetyloformamidu w zakresie stężeń 0,405 ÷ 8,1 mg/ml. Sporządzono trzy serie roztworów kalibracyjnych, które poddano analizie chromatograficznej. Do chromatografu wprowadzono po 1 µl roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Następnie sporządzono wykres zależności

średniej powierzchni pików propan-2-olu od jego stężeń w roztworach wzorcowych. Wyniki przedstawiono na rysunku 2. Współczynnik nachylenia „*b*” krzywej kalibracji o równaniu  $y = bx + a$  charakteryzujący czułość metody wynosi 305. Współczynnik korelacji „*r*” charakteryzujący liniowość krzywej kalibracyjnej wynosi 1.



Rys. 2. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia propan-2-olu w roztworach wzorcowych. Kolumna HP-INNOWAX, temperatura kolumny programowana, detektor FID

Precyzję oznaczeń kalibracyjnych oceniono na podstawie wyników analizy trzech serii po osiem roztworów roboczych o stężeniach kolejno: 0,405 mg/ml (I seria); 4,05 mg/ml (II seria) i 8,1 mg/ml (III seria). Po wykonaniu analizy chromatograficznej dla każdej serii obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Współczynniki zmien-

ności dla kolejnych poziomów stężenia wyniosły odpowiednio: 1,31; 2,56 i 2,44%.

### Trwałość roztworów i próbek

Trwałość roztworów wzorcowych propan-2-olu w mieszaninie disiarczku węgla i *N,N*-dimetyloformamidu (1:1, v/v) o stężeniu 4,05 mg/ml, przecho-

wywanych w chłodziarce, badano bezpośrednio po sporządzeniu roztworów oraz po: 2; 4 i 7 dniach przechowywania. Uzyskane dane przedstawiono w tabeli 4.

Roztwory kalibracyjne propan-2-olu w mieszaninie disiarczku węgla i *N,N*-dimetyloformamidu,

przechowywane w chłodziarce, są trwałe przez 4 dni.

Trwałość próbek badano bezpośrednio po pobraniu próbek oraz po: 5; 7; 10 i 13 dniach przechowywania w zamrażalniku chłodziarki i w eksykatorze. Wyniki przedstawiono w tabeli 5.

**Tabela 4.**

**Trwałość roztworów wzorcowych propan-2-olu w mieszaninie disiarczku węgla i *N,N*-dimetyloformamidu. Kolumna HP-INNO-WAX, temperatura kolumny programowana, detektor FID**

Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia
0	1218,0	1237,5
	1233,8	
	1260,7	
2	1267,7	1253,3
	1224,5	
	1267,7	
4	1224,5	1215,3
	1205,2	
	1216,4	
7	1197,6	1157,5
	1124,6	
	1150,4	

**Tabela 5.**

**Trwałość próbek przechowywanych w zamrażalniku chłodziarki i w eksykatorze. Kolumna HP-INNOWAX, temperatura kolumny programowana, detektor FID**

Numer rurki	Miejsce przechowywania	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia
1	oznaczanie bezpośrednio po pobraniu próbek	0	2 516,2	2 506,5
2			2 496,8	
1	zamrażalnik chłodziarki	5	2 511,2	2 490,95
2			2 470,7	
1	eksykator		2 291,7	2 302,05
2			2 312,4	
1	zamrażalnik chłodziarki	7	2 452,2	2 417,5
2			2 382,8	
1	eksykator		2 266,2	2 306,25
2			2 346,3	
1	zamrażalnik chłodziarki	10	2 504,1	2 488,65
2			2 473,2	
1	eksykator		2 332,2	2 292,9
2			2 253,6	
1	zamrażalnik chłodziarki	13	2 370,7	2 364,55
2			2 358,4	
1	eksykator		2 323,3	2 325,0
2			2 326,7	

Próbki powietrza przechowywane w zamrażalniku chłodziarki są trwałe przez 10 dni. Przechowywanie próbek w eksykatorze (w temperaturze pokojowej) nie jest wskazane – uzyskano mniejsze pola powierzchni pików w roztworach po desorpcji niż w przypadku próbek przechowywanych przez taki sam czas w zamrażalniku chłodziarki.

## Walidacja

Walidację metody przeprowadzono według normy PN-EN 482. Granicę wykrywalności i granicę oznaczalności wyznaczono na podstawie wyników analiz (dziesięciu niezależnych pomiarów powierzch-

ni pików o czasie retencji propan-2-olu) uzyskanych z trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności 0,09 µg/ml (20 µg/m<sup>3</sup>)
- granica oznaczalności 0,28 µg/ml (62 µg/m<sup>3</sup>)
- współczynnik korelacji,  $r$  1
- całkowita precyzja badania 5,45%
- względna niepewność całkowita 12%
- niepewność rozszerzona 24%.

## PODSUMOWANIE

Do oznaczania propan-2-olu w powietrzu na stanowiskach pracy zastosowano taką samą technikę analityczną (GC-FID) jak w normie podlegającej nowelizacji, ale zastosowano inny sposób pobierania próbek powietrza. Metoda polega na: adsorpcji par propan-2-olu na węglu aktywnym, desorpcji mieszaniną disiarczku węgla i *N,N*-dimetyloformamidu, a następnie analizie chromatograficznej tak otrzymanego roztworu. Zastosowanie do analizy kolumny HP-INNOWAX pozwoliło na selektywne oznaczenie propan-2-olu w obecności: disiarczku węgla, *N,N*-dimetyloformamidu i innych substancji, które mogą współwystępować w badanym powietrzu. Dobrano warunki oznaczania chromatograficznego umożliwiające oznaczanie propan-2-olu w zakresie stężeń  $90 \div 1\ 800$  mg/m<sup>3</sup>, tj. od 1/10 do 2 wartości

najwyższego dopuszczalnego stężenia. W tym zakresie stężeń metoda została poddana walidacji, zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN 482. Wyznaczono takie parametry walidacyjne, jak: granica wykrywalności, granica oznaczalności, całkowita precyzja badania, względna niepewność całkowita i niepewność rozszerzona. Metoda może być stosowana do oznaczania zawartości propan-2-olu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Opracowaną metodę oznaczania propan-2-olu w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

## PIŚMIENNICTWO

Brenntag (2018). Specyfikacja techniczna nr ST-IXO 014-1/97. Alkohol izopropylowy. Brenntag Polska Sp. z o.o. Polska, Kędzierzyn Koźle.

CHEMPYL (2019). Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. Warszawa, CIOP-PIB.

GESTIS (2019). Substance database. BG Institute for Occupational Safety and Health, Germany, Sankt Augustin.

HSDB (2019). Toxnet database – Toxicology Data Network. U.S. NIH – National Library of Medicine [<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~sxtYX3:1>].

Jeżewska A., Woźnica A. (2014). Metanol. Chromatograficzne oznaczanie w powietrzu środowiska pracy [Methanol.

Chromatographic determination in workplace air]. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy [Principles and Methods of Assessing the Working Environment] 3(81), 89–101.

Kozieł E. (1998). Propan-1-ol. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Prac [Principles and Methods of Assessing the Working Environment] 19, 160–164.

Lewis R.J. Sr. (2007). Hawley's Condensed Chemical Dictionary. 15th Edition. New York, NY, John Wiley & Sons Inc., 715.

PN-EN 482+A1:2016 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych [Workplace exposure –



General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents].

PN-Z-04224-02:1992 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości alkoholu propylowego – Oznaczanie alkoholu izopropylowego na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej [Polish standard].

PN-Z-04224-3:2003 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości alkoholu propylowego – Oznaczanie propan-1-olu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej [Polish standard].

PN-Z-04476:2016 Ochrona czystości powietrza – Oznaczanie metanolu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną [Polish standard].

Rozporządzenie Komisji (UE) 2018/669 z dnia 16 kwietnia 2018 r. zmieniające, w celu dostosowania do postępu naukowo-technicznego, rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin. Dz. Urz. UE z dnia 4.05.2018 r. (L 115/1) [Commission Regulation (EU) 2018/669 of 16 April 2018 amending, for the purposes of its adaptation to technical and scientific progress, Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council on classification, labelling and packaging of substances and mixtures (Text with EEA relevance)].

Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2018 poz. 1286 [Polish legal act].



## PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA PROPAN-2-OLU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

### 1. Zakres stosowania procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości propan-2-olu w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie propan-2-olu, jakie można oznaczać w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 90 mg/m<sup>3</sup> (dla próbki powietrza o objętości 9 l).

### 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 zawartych w badanym powietrzu par propan-2-olu na węglu aktywnym, desorpcji mieszaniną disiarczku węgla i *N,N*-dimetyloformamidu i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

### 4. Postanowienia ogólne

#### 4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi  
Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać z użyciem środków ochrony indywidualnej, pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie substancje i roztwory należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji w uprawnionych instytucjach.

### 5. Odczynniki, roztwory i materiały

Podczas analizy, jeśli nie ma innych wymagań, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

#### 5.1. Propan-2-ol

5.2. Mieszanina disiarczku węgla i *N,N*-dimetyloformamidu, w stosunku objętościowym 1:1

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy propan-2-olu

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 260 µl (około 202,5 mg) propan-2-olu, kolbę zważyć, uzupełnić do kreski mieszaniną disiarczku węgla i *N,N*-dimetyloformamidu wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie propan-2-olu w 1 ml tak przygotowanego roztworu wynosi około 20,25 mg/ml.

Roztwór przechowywany w szczelnie zamkniętej kolbie, w chłodziarce, jest trwały przez 4 dni.

#### 5.4. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 2 ml odmierzyć kolejno: 40; 50; 100; 200; 400 i 800 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3., uzupełnić do kreski rozpuszczalnikiem wg punktu 5.2. i wymieszać. Stężenie propan-2-olu w tak przygotowanych roztworach wynosi odpowiednio: 0,405; 0,51; 1,01; 2,03; 4,05 i 8,1 mg/ml.

Roztwory przechowywane w szczelnie zamkniętych kolbach, w chłodziarce, są trwałe przez 4 dni.

#### 5.5. Gazy sprężone do chromatografu

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

#### 5.6. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (400 i 200 mg), rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym. Każdą używaną partię rurek zawierających węgiel aktywny należy zbadać zgodnie z punktem 11.

### 6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz wymieniony niżej:

#### 6.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.

#### 6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie propan-2-olu, np. kolumna kapilarna HP-IN-NOWAX o długości 60 m, o średnicy wewnętrznej 0,25 mm i o grubości filmu 0,15 µm.

### 6.3. Strzykawki do cieczy

Strzykawki do cieczy o pojemności 5  $\mu\text{l}$   $\div$  2,5 ml.

### 6.4. 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.

### 6.5. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

## 7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. Do oceny warunków pracy z NDS, w miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 5.6., przepuścić do 9 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 9 l/h. Do oceny warunków pracy z NDSCh przepuścić 2,25 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości 9 l/h.

Pobrane próbki, przechowywane w zamrażalniku chłodziarki, zachowują trwałość przez 10 dni.

## 8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdzielenie propan-2-olu od substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w punkcie 6.2. oznaczenie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura dozowania 200 °C
- temperatura kolumny:
  - temperatura początkowa 60 °C przez 7 min
  - przyrost temperatury 20 °C/min
  - temperatura końcowa 180 °C przez 3 min
- temperatura detektora płomieniowo-jonizacyjnego 240 °C
- strumień objętości gazu nośnego (helu) 1 ml/min
- strumień objętości wodoru 45 ml/min
- strumień objętości powietrza 400 ml/min
- stosunek dzielenia próbki 30:1
- dozowanie próbki 1  $\mu\text{l}$ .

## 9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 1  $\mu\text{l}$  roztworów wzorcowych roboczych propan-2-olu wg punktu 5.4. 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 propan-2-olu, w miligramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

## 10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.4. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.3. po 2 ml rozpuszczalnika wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 1  $\mu\text{l}$  roztworu z nadłuższej warstwy węgla i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików propan-2-olu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż  $\pm 5\%$  wartości średniej. Stężenie propan-2-olu w badanym roztworze odczytać z krzywej wzorcowej, w miligramach na mililitr.

W taki sam sposób wykonać oznaczenie propan-2-olu w roztworze z nad krótszej warstwy węgla. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

## 11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.4. wsypać węgiel aktywny z dłuższej (400 mg) warstwy rurki pochłaniającej wg punktu 5.6. Następnie dodać po 10  $\mu\text{l}$  propan-2-olu wg punktu 5.1. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.3. po 2 ml rozpuszczalnika wg punktu 5.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Jednocześnie wykonać oznaczenie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 2 ml rozpuszczalnika wg punktu 5.2. po 10  $\mu\text{l}$  propan-2-olu wg punktu 5.1. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8.

Współczynnik desorpcji dla propan-2-olu ( $d$ ) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- $P_d$  – średnia powierzchnia pików propan-2-olu na chromatogramach roztworów po desorpcji,
- $P_o$  – średnia powierzchnia pików o czasie retencji propan-2-olu na chromatogramach roztworu kontrolnego,
- $P_p$  – średnia powierzchnia pików propan-2-olu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla propan-2-olu ( $\bar{d}$ ) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości ( $d$ ).

Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii węgla.

## 12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie propan-2-olu ( $X$ ) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{2(c^1 + c^2)}{V \cdot \bar{d}} \cdot 1\,000,$$

w którym:

- $c_1$  – stężenie propan-2-olu w roztworze z nad dłuższej warstwy węgla odczytane z krzywej wzorcowej, w miligramach na mililitr,
- $c_2$  – stężenie propan-2-olu w roztworze z nad krótszej warstwy węgla odczytane z krzywej wzorcowej, w miligramach na mililitr,
- $V$  – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach,
- $\bar{d}$  – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczana zgodnie z punktem 11.,
- 2 – objętość rozpuszczalnika stosowanego do desorpcji, w mililitrach.

### Adres do korespondencji/Contact details:

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

