

 POLSKI KOMITET NORMALIZACJI I MIAR	POLSKA NORMA		PN-78 Z-04119
	Ochrona czystości powietrza Badania zawartości estrów kwasu octowego Oznaczanie octanów: metylu, etylu, propylu, butylu i amylu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej z wzbogacaniem próbki		Arkusze 01
			Grupa katalogowa XIV 79
Air purity protection Tests for acetic acid esters Determination of acetates: methyl, ethyl, propyl, butyl and amyl in work places by gas chromatography with sample enrichment	Protection de la pureté de l'atmosphère Essais des esters de l'acide acétique Dosage du acétate: de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle et d'amyle aux lieux de travail par méthode chromatographie en phase gazeuse avec enrichissement de sample	Охрана чистоты воздуха Исследования содержания эфиров уксусной кислоты Определение ацетатов: метила, этила, пропила, бутила и амила на рабочих местах методом газовой хроматографии с поглощением пробы	

1. Zakres stosowania metody. Metodę stosuje się do oznaczania stężeń octanów: metylu, etylu, propylu, butylu i amylu, występujących łącznie lub oddzielnie w powietrzu otaczającym stanowiska pracy, przy przeprowadzaniu kontroli warunków sanitarno-higienicznych.

Metody tej nie należy stosować w przypadku obecności substancji o takich samych lub podobnych czasach retencji, co substancje badane.

2. Oznaczalność. Najmniejsze ilości octanów, jakie możliwości oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza wg p. 7 i wykonania oznaczania wg p. 10 wynoszą: 50 mg octanu metylu, 100 mg octanu etylu, 100 mg octanu propylu, 100 mg octanu butylu i 50 mg octanu amylu w 1 cm³ powietrza.

3. Zasada metody. Metoda polega na adsorpcji par związków oznaczanych na węglu aktywnym, desorpcji pochłoniętych par dwusiarczkiem węgla i chromatografowaniu otrzymanego roztworu w warunkach zapewniających rozdział poszczególnych składników.

4. Aparatura i przyrządy

a) Aspirator butelkowy lub pompa ssąca umożliwiająca stały przepływ objętości powietrza

$$30 \text{ dm}^3/\text{h} \left(30 \cdot \frac{1}{3600} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s} \right).$$

b) Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, np. typu N-503 produkcji MERA-ELMAT (Polska).

c) Kolumna stalowa o długości 3 m, średnicy wewnętrznej 4 mm, wypełniona Carbowaxem 20M naniesionym na nośnik chromosorb o uziarnieniu (0,177 ÷ 0,150)mm¹) w ilości 10% w stosunku do ilości nośnika.

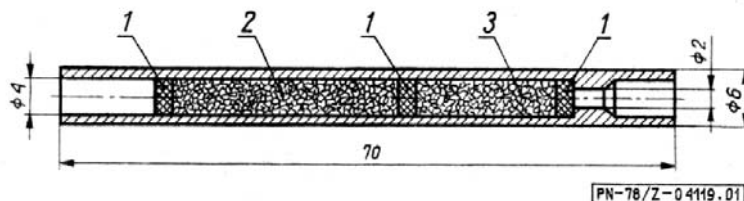
Dopuszcza się stosowanie innego wypełnienia kolumny, jeśli zapewnia rozdział oznaczanych związków między sobą i od rozpuszczalnika (CS₂).

d) Mikrostrzykawki do cieczy, pojemności 0,5 cm³ i 0,01 cm³.

e) Probówki o średnicy wewnętrznej 8 ÷ 10 mm, wysokości 40 mm, z korkami z kauczuku silikonowego.

f) Rurki pochłaniające szklane o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości 70 mm, zamknięte z obu końców kapturkami z polietylenu lub z uplastycznionego polichlorku winylu – wg rysunku.

¹⁾ Patrz informacje dodatkowo p. 6.



1 – przegrody z pianki poliuretanowej lub waty szklanej o grubości 2 mm, 2 – warstwa węgla aktywnego 100 mg,
3 – warstwa węgla aktywnego 50 mg

Zgłoszona przez Centralny Instytut Ochrony Pracy
Ustanowiona przez Polski Komitet Normalizacji i Miar dnia 19 grudnia 1978 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1979 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 3/1979 poz. 13)
Przedruk dozwolony tylko za zgodą Polskiego Komitetu Normalizacji i Miar

5. Odczynniki i roztwory

a) Dwusiareczek węgla, spektralnie cz. Dopuszcza się stosowanie dwusiarczku węgla rektyfikowanego o temperaturze wrzenia ($46,0 \div 46,5$)°C lub cz.d.a., jeżeli nie zawiera zanieczyszczeń maskujących chromatogram oznaczanych związków.

b) Gazy sprężone do chromatografu:

- azot (gaz nośny) – wg PN-71/C-84912, gatunek I,
- wodór (gaz do detektora) – wg PN-61/C-84908, gatunek I,
- powietrze (gaz do detektora) – wg PN-74/C-84913.

c) Węgiel aktywny do chromatografii gazowej HZCh o uziarnieniu ($0,7 \div 1,0$ mm¹). Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających, węgiel należy suszyć przez 3 h w suszarce o temperaturze 120 °C. Używaną partię węgla należy zbadać wg p. 12, ustalając współczynniki desorpcji oznaczanych substancji.

d) Roztwór wzorcowy podstawowy estrów kwasu octowego: do pięciu kolb pomiarowych pojemności po 10 cm³ odważyć kolejno: 5 g (5,3 cm³) octanu metylu cz.d.a., 5 g (5,5 cm³) octanu etylu cz.d.a., 5 g (5,6 cm³) octanu propylu cz.d.a., 5 g (5,7 cm³) octanu butylu cz.d.a. i 5 g (5,7 cm³) octanu amylu cz.d.a., uzupełnić dwusiarczkiem węgla do kreski i wymieszać. Następnie do kolby pomiarowej pojemności 10 cm³ dodać kolejno po 1 cm³ przygotowanych poprzednio roztworów octanu metylu i octanu amylu oraz po 2 cm³ roztworów octanu etylu, octanu propylu, octanu butylu, uzupełnić do kreski dwusiarczkiem węgla i wymieszać. 1 cm³ tak przygotowanego roztworu zawiera po 50 mg octanu metylu i amylu oraz po 100 mg octanu etylu, propylu i butylu.

e) Roztwory wzorcowe robocze estrów kwasu octowego: do czterech probówek wg 4e) wstrzyknąć po 0,5 cm³ dwusiarczku węgla, następnie kolejno: 0,005; 0,01; 0,02 i 0,03 cm³ roztworu przygotowanego wg poz. d) 0,004 cm³ tak przygotowanych roztworów zawiera odpowiednio: po 0,002; 0,004; 0,008 i 0,012 mg octanów metylu i amylu oraz po 0,004; 0,008; 0,016 i 0,024 mg octanów etylu, propylu i butylu. W przypadku oznaczania stężeń przekraczających ten zakres, należy przygotować roztwory wzorcowe o odpowiednio większych stężeniach.

6. Przygotowanie rurek pochłaniających. Jeden koniec rurki pochłaniającej wg 4f) zamknąć zatyczką, umieścić na dnie przegródkę z pianki poliuretanowej lub waty szklanej o grubości 2 mm, a następnie wsypać węgiel aktywny wg 5c) w taki sposób, aby utworzył dwie warstwy: pierwszą (krótszą) zawierającą 50 mg węgla aktywnego i drugą (dłuższą) zawierającą 100 mg węgla aktywnego, rozdzielone przegródką, taką jak poprzednio podano. Natychmiast po napełnieniu rurki węglem aktywnym umieścić na wierzchu przegródkę taką jak poprzednio podano i zamknąć zatyczką.

7. Pobieranie i przygotowanie próbek. W miejscu pobierania próbki powietrza rurkę pochłaniającą przygotowaną wg p. 6 umocować w pozycji pionowej, usunąć kapturki zamykające końce rurki, a następnie koniec rurki od strony krótszej warstwy węgla połączyć z urządzeniem zasysającym i przepuścić 5 dm³ powietrza przy stałym przepływie 30 dm³/h. Po pobraniu próbki powietrza końce rurki należy zamknąć kapturkami.

Rurki pochłaniające należy chronić przed wilgocią. Próbkę są trwałe przez 30 dni od chwili ich pobrania, jeżeli przechowywane są w temperaturze -20°C (np. w zamrażalniku

lodówki). Jeżeli przy wykonywaniu oznaczania, w krótszej warstwie węgla stwierdzi się obecność badanych substancji w ilości przekraczającej 10% stężenia oznaczonego w dłuższej warstwie węgla, próbkę należy pobrać powtórnie, przepuszczając mniejszą objętość powietrza.

8. Warunki pracy chromatografu

- kolumna stalowa wg 4c),
- temperatura kolumny 100 °C,
- temperatura detektora 175 °C,
- przepływ objętości azotu 30 cm³/min,
- przepływ objętości wodoru 30 cm³/min,
- przepływ objętości powietrza 300 cm³/min.

Nową kolumnę należy przed użyciem kondycjonować w strumieniu gazu nośnego, w temperaturze 180 °C przez 48 h lub dłużej, do otrzymania prawidłowej linii zerowej.

Kolejność pików oznaczanych związków na chromatogramie jest następująca: 1 – octan metylu, 2 – octan etylu, 3 – octan propylu, 4 – octan butylu, 5 – octan amylu.

9. Sporządzanie krzywych wzorcowych. Do parokrotnie przepłukanej dwusiarczkiem węgla mikrostrzykawki pojemności 0,01 cm³ zassać około 0,002 cm³ dwusiarczku węgla, następnie 0,001 cm³ powietrza, 0,004 cm³ pierwszego roztworu wzorcowego roboczego wg 5e) i cofnąć tłok tak, aby cała objętość roztworu wprowadzona do mikrostrzykawki, była widoczna na skali. Po wprowadzeniu do kolumny chromatografu zmierzyć wysokości otrzymanych pików. Chromatografowanie pierwszego roztworu wzorcowego roboczego wykonać dwukrotnie i jeżeli różnice wysokości pików tych samych substancji na obydwu chromatogramach nie przekraczają 10% wyniku mniejszego, obliczyć średnie arytmetyczne. W identyczny sposób wykonać oznaczanie pozostałych roztworów wzorcowych roboczych. Następnie wykreślić krzywe wzorcowe dla poszczególnych octanów, odkładając na osiach odczytane stężenia substancji w próbkach wprowadzonych do chromatografu w mg na 0,003 cm³, a na osiach rzędnych wysokości pików w mm.

Krzywe wzorcowe należy sporządzać każdorazowo przed wykonaniem serii oznaczeń.

10. Wykonanie oznaczania. Węgiel aktywny z rurki pochłaniającej po pobraniu próbki wg p. 7 przesypać (oddzielnie każdą warstwę) do probówek wg 4e), zamknąć je korkami i z każdą postępować w następujący sposób: w korku probówki umieścić igłę do mikrostrzykawki w celu wyrównania ciśnienia, a przez drugą igłę wprowadzić mikrostrzykawkę 0,5 cm³ dwusiarczku węgla. Igłę usunąć, a probówkę pozostawić szczelnie zamkniętą przez 30 min, wstrząsając, co pewien czas jej zawartość. Po tym czasie pobrać mikrostrzykawką przez korek probówki 0,004 cm³ roztworu znad węgla aktywnego i wstrzyknąć do kolumny chromatografu w taki sam sposób, jak roztwory wzorcowe wg p. 9. Oznaczanie wykonać dwukrotnie.

Zmierzyć wysokości pików, obliczyć średnie arytmetyczne i odczytać z krzywych wzorcowych zawartości poszczególnych substancji w próbce wprowadzonej do chromatografu.

Ilość substancji znaleziona w krótszej warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% ilości znalezionej w dłuższej warstwie węgla.

¹⁾ Patrz Informacje dodatkowe p. 5.

11. Oznaczanie współczynników desorpcji. Do pięciu próbek wg 4e) wsypać po 100 mg węgla aktywnego wg 5c) i dodać za pomocą mikrostrzykawki po 0,01 cm³ roztworu wzorcowego podstawowego wg 5d).

Próbki zamknąć szczelnie korkami z kauczuku silikonowego i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wstrzyknąć do próbek po 0,5 cm³ dwusiarczku węgla i postępować dalej jak z próbkami badanymi wg p. 10. Jednocześnie wykonać oznaczania roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie po 0,01 cm³ roztworu podstawowego wg 5d) bezpośrednio do próbek wg 4e), zawierających po 0,5 cm³ dwusiarczku węgla. Współczynniki desorpcji dla danej substancji (n) obliczyć wg wzoru:

$$n = \frac{H_d}{H_p} \quad (1)$$

w którym:

H_d – wysokość piku roztworu po desorpcji na chromatogramie, mm,

H_p – wysokość piku roztworu porównawczego na chromatogramie, mm,

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji ($\bar{n}$) z pięciu oznaczanych roztworów.

12. Obliczanie wyniku oznaczania. Stężenia poszczególnych substancji w badanym powietrzu (X) obliczyć w mg/m³ wg wzoru:

$$X = \frac{(m_1 + m_2) \cdot 1000}{V \cdot \bar{n}} \quad (2)$$

w którym:

m_1 – ilość substancji odczytana z krzywej wzorcowej w próbce roztworu z dłuższej warstwy węgla, mg,

m_2 – ilość substancji odczytana z krzywej wzorcowej w próbce roztworu z krótszej warstwy węgla, mg,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, dm³,

$\bar{n}$ – średnia wartość współczynnika desorpcji oznaczonego wg p. 11.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę – Centralny Instytut Ochrony Pracy, Warszawa.

2. Normy związane

PN-61/C-84908 Wodór techniczny sprężony

PN-71/C-84912 Azot sprężony techniczny

PN-74/C-84913 Powietrze sprężone

3. Literatura

White L.D., Taylor D.G., Mauer P.A., Kupel R.E.: A convenient optimized method for the analysis of selected vapors in the industrial atmosphere, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1970, 31. s. 225.

Gromiec J., Czerczak S., Krajewski J., Oznaczanie par estrów kwasu octowego w powietrzu metodą chromatografii gazowej, Warszawa: PZWL Medycyna pracy (w druku).

4. Autorzy projektu normy – dr Jan Krajewski,

mgr Jan Gromiec, mgr Stanisław Czerczak – Instytut Medycyny Pracy w Przemyśle Włókienniczym i Chemicznym Zakład Chemicznych Zanieczyszczeń Powietrza, Łódź.

5. Informacja dotycząca węgla aktywnego wg 5c.

Producent – Hajnowskie Przedsiębiorstwo Suchoj Destylacji Węgla w Hajnówce.

6. Informacja dotycząca nośnika.

Chromosorb W 80/100 mesh odpowiada uziarnieniu (0,177÷ 0,150) mm. Odczynnik importowany.

7. Dotychczas ustanowione normy

dotyczące oznaczania estrów kwasu octowego:

PN-68/Z-04051

PN-78/Z-04119.00

PN-78/Z-04119.

