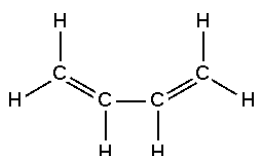


mgr JOANNA KOWALSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Buta-1,3-dien

– metoda oznaczania

Numer CAS: 106-99-0



Słowa kluczowe: buta-1,3-dien, metoda oznaczania, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: 1,3-butadiene, determination method, workplace air, gas chromatographic method.

Metoda polega na adsorpcji par buta-1,3-dienu na węglu aktywnym (200/50 mg), desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej (GC-FID) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,44 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Buta-1,3-dien (butadien) jest związkiem chemicznym produkowanym na całym świecie na znaczną skalę, w ilości sięgającej prawie 12 mln ton rocznie, m.in. w wyniku: krakingu benzyny i frakcji olejowych, katalitycznej dehydrogenacji n-butenu i n-butanu oraz oksydatywnej dehydrogenacji n-butanu. Znajduje on zastosowanie do produkcji żywic termoplastycznych, elastomerów oraz różnego rodzaju kauczuków: butadienowych, styrenowo-butadienowych, nitrylowych i chloroprenowych. Buta-1,3-dien jest także surowcem do produkcji wielu związków chemicznych, m.in.: izoprenu, 1,4-heksadienu, 1,5-cyklooktadienu, 1,4-butanolu i tetrahydrofuranu.

Zgodnie z klasyfikacją zamieszczoną w załączniku do rozporządzenia ministra zdrowia z dnia 28 września 2005r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem (DzU 2005 nr 201, poz. 1674), buta-1,3-dien został sklasyfikowany jako substancja skrajnie łatwopalna (F+, R12), która wykazuje działanie rakotwórcze (kat. 1) i mutagenne (kat. 2). Może powodować raka (R45) oraz może powodować dziedziczne wady genetyczne (R46).

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń podane w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 30 sierpnia 2007 r. (DzU 2007 nr 161, poz. 1142) dla butadienu wynoszą – NDS (najwyższe dopuszczalne stężenie) 10 mg/m^3 i NDSCh (najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe) 40 mg/m^3 . Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN zaproponował zmniejszenie wartości NDS dla butadienu do $4,4 \text{ mg/m}^3$. Nie znaleziono podstaw do ustalenia wartości NDSCh oraz wartości dopuszczalnego stężenia w materiale biologicznym (DSB) buta-1,3-dienu.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości buta-1,3-dienu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną.

Najmniejsze stężenie buta-1,3-dienu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,44 \text{ mg/m}^3$.

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 par buta-1,3-dienu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie techniką chromatografii gazowej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Podczas analizy, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

4.2. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do $0,0002 \text{ g}$.

4.3. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji uprawnionym instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Buta-1,3-dien w toluenie

Stosować roztwór buta-1,3-dienu w toluenie o ułamku wagowym 20% wg punktu 4.1.

5.2. Disiarczek węgla

Stosować disiarczki węgla wg punktu 4.1.

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 25 ml należy odmierzyć około 135 μ l (około 106 mg) buta-1,3-dieniu w toluenie wg punktu 5.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładną zawartość buta-1,3-dieniu w 1 ml roztworu. Stężenie buta-1,3-dieniu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,848 mg/ml.

Roztwór przechowywany w szczelnie zamkniętej kolbie w chłodziarce jest trwały przez 2 dni.

5.4. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 23; 50; 125; 250; 370 i 500 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3., uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. i wymieszać. Obliczyć zawartość buta-1,3-dieniu w 1 ml tak przygotowanych roztworów.

Roztwory przechowywane w szczelnie zamkniętych kolbach w chłodziarce są trwałe przez 2 dni.

5.5. Roztwór do wyznaczenia współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć około 200 μ l (około 160 mg) buta-1,3-dieniu w toluenie wg punktu 5.1., kolbę zważyć ponownie, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładnie zawartość tego związku w 1 ml roztworu. Stężenie buta-1,3-dieniu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 3,2 mg/ml.

Roztwór przechowywany w szczelnie zamkniętej kolbie w chłodziarce jest trwały przez 2 dni.

5.6. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny do chromatografii o uziarnieniu $0,7 \div 1$ mm. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających węgiel należy wygrzewać przez 2 h w temperaturze 150 °C. Używany węgiel nie powinien zawierać zanieczyszczeń przeszkadzających w oznaczaniu. Każdą partię węgla należy zbadać wg punktu 12., ustalając warunki desorpcji dla oznaczanego związku.

5.7. Włókno szklane

Włókno szklane należy przed użyciem pociąć na kawałki długości 0,5 cm, a następnie przeemyć dwoma porcjami etanolu i pozostawić do wyschnięcia. 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 FID oraz elektronicznym integratorem.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział buta-1,3-dieniu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kapilarną kolumnę chromatograficzną usieciowaną 5%-difenyl-95%-dimetylopolisiloksanem o długości 60 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm oraz grubości filmu 0,25 μ m

6.3. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości około 70 mm z przewężeniem, przygotowane wg punktu 7. i zaopatrzone w zatyczki z kauczuku silikonowego lub polichloroku winylu.

Dopuszcza się stosowanie dostępnych w handlu rurek szklanych wypełnionych rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym dwiema warstwami (200 i 50 mg) węgla aktywnego. Stosowane gotowe rurki należy zbadać chromatograficznie oraz wyznaczyć współczynnik desorpcji buta-1,3-dieniu wg punktu 12.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności: 10; 100; 500 i 1000 μ l.

6.5. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawory umożliwiające pobranie roztworu bez ich otwierania.

6.6. Pompa ssąca

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

6.7. Kolby pomiarowe

Stosować kolby szklane o pojemności: 10 i 25 ml.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

Do rurek szklanych wg punktu 6.3. wsypać węgiel aktywny wg punktu 5.6. w taki sposób, aby utworzył dwie warstwy: krótszą zawierającą 50 mg i dłuższą zawierającą 200 mg węgla, rozdzielone i ograniczone od strony wlotu powietrza przegródkami z włókna szklanego wg punktu 5.7. Natychmiast po napełnieniu rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami.

Dopuszcza się stosowanie równoważnych rurek pochłaniających dostępnych w handlu.

8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą przygotowaną wg punktu 7. przepuścić do 4,5 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 30 ml/min. Pobrane próbki przechowywane w zamrażalniku chłodziarki są trwałe 2 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział buta-1,3-dieniu od substancji jednocześnie współwystępujących. W przypadku stosowania kolumny o parametrach wg punktu 6.2., warunki oznaczania są następujące:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 45 °C przez 3 min
 - przyrost temperatury 15 °C/min
 - temperatura końcowa 125 °C przez 3 min
- temperatura dozownika 120 °C
- temperatura detektora 250 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 2,5 ml/min
- strumień objętości wodoru 40 ml/min
- strumień objętości powietrza 450 ml/min
- dzielnik próbki 10: 1
- objętość wstrzykiwanej próbki 2 μ l.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 2 μ l roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.4. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, układając na osi odciętych zawartość buta-1,3-dieniu w 1 ml roztworów wzorcowych w miligramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie dłuższą warstwę węgla aktywnego i oddzielnie krótszą warstwę kontrolną z rurki wg punktu 7. do naczynek wg punktu 6.5. Następnie dodać po 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając energicznie ich zawartością co pewien czas. Następnie wykonać oznaczenie chromatograficzne roztworu znad dłuższej warstwy rurki wg punktu 7. w warunkach określonych wg punktu 9. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar, wprowadzając do chromatografu po 2 μ l roztworów. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików buta-1,3-dieniu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie buta-1,3-dieniu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie węgla aktywnego 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 6.5. dodać po 200 mg węgla aktywnego, tj. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej wg punktu 7. Następnie dodać po 5 μ l roztworu do wyznaczenia współczynnika desorpcji wg punktu 5.5. mikrostrzykawką o pojemności 10 μ l wg punktu 6.4. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel aktywny. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia w chłodziarce. Następnie dodać po 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2. Przed wykonaniem oznaczenia chromatograficznego należy wstrząsać co pewien czas zawartością naczynek w ciągu 30 min.

Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych przygotowanych przez dodanie do 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2. po 5 μ l roztworu do wyznaczenia współczynnika desorpcji wg punktu 5.5. mikrostrzykawką o pojemności 10 μ l wg punktu 6.4. Oznaczenie badanej substancji wykonać wg punktu 11.

Współczynnik desorpcji dla buta-1,3-dieniu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików buta-1,3-dieniu na chromatogramach roztworów po desorpcji
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji buta-1,3-dieniu na chromatogramach roztworu kontrolnego
- P_p – średnia powierzchnia pików buta-1,3-dieniu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla buta-1,3-dieniu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji wyznaczyć dla każdej nowej partii rurek pochłaniających.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenia buta-1,3-dieniu (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 buta-1,3-dieniu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla aktywnego odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- m_2 – masa buta-1,3-dieniu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w metrach sześciennych
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczonego wg punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy HP 6890 firmy Hewlett Packard z detektorem FID z kolumną kapilarną o długości 60 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z 5%-difenylo-95%dimetylopolisiloksanem, o grubości filmu 0,25 μm .

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane waldacyjne:

- | | |
|---|--|
| – zakres pomiarowy | 0,002 ÷ 0,0423 mg/ml (0,44 ÷ 9,4 mg/m ³ dla próbki powietrza 4,5 l) |
| – granica wykrywalności, x_{gw} | 2,9 ng/ml |
| – granica oznaczania ilościowego, x_{ozn} | 9,6 ng/ml |
| – współczynnik korelacji, R | 0,999 |
| – całkowita precyzja metody, V_c | 5,8% |
| – niepewność całkowita metody | 15,3%. |

JOANNA KOWALSKA

1,3-Butadiene – determination method

A b s t r a c t

The determination method is based on the adsorption of 1,3-butadiene vapours on activated charcoal (200/50 mg sections), desorption with carbon disulfide and gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID) analysis of the resulting solution.

The determination limit of the method is 0.44 mg/m^3 .