



# Metoda oznaczania butan-1-olu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej<sup>1</sup>

## Method for determining butan-1-ol in the air at workplaces using gas chromatography

MAŁGORZATA KUCHARSKA

<https://orcid.org/0000-0001-6885-123x>

WIKTOR WESOŁOWSKI

<https://orcid.org/0000-0003-4047-0798>

ANNA PISARSKA

e-mail: [anna.pisarska@imp.lodz.pl](mailto:anna.pisarska@imp.lodz.pl)

<https://orcid.org/0000-0002-2301-5331>

Uniwersytet Medyczny w Łodzi [MK]

Medical University of Lodz, Łódź, Poland

Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. Jerzego Nofera w Łodzi [AP]

Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland

Numer CAS 71-36-3

### Streszczenie

Butan-1-ol (n-butanol, alkohol butylowy) jest łatwopalną, bezbarwną cieczą o silnym, charakterystycznym zapachu. Związek jest wytwarzany w reakcji katalizowanego uwodornienia butanal (aldehydu masłowego), a następnie przez destylację. Butan-1-ol jest stosowany głównie jako półprodukt, m.in. do produkcji octanu butylu oraz innych estrów i eterów butylowych. Substancja ta występuje naturalnie i jest lotnym składnikiem aromatu m.in.: jabłek, gruszek, esencji winogron, niektórych rodzajów serów oraz olejku miętowego. Główną drogą narażenia w warunkach zawodowych jest droga inhalacyjna. Związek ten wchłania się również przez skórę. Celem pracy było przygotowanie odpowiednio czulej i selektywnej metody oznaczania butan-1-olu w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi pomiary stężeń tego związku, a następnie pozwoli na dokonanie oceny narażenia zawodowego. Opracowana metoda polega na adsorpcji par substancji na węglu aktywnym z orzecha kokosowego, desorpcji przy użyciu 5-procentowego roztworu izopropanolu w disiarczku węgla oraz analizie chromatograficznej tak otrzymanego roztworu. Do badań wykorzystano chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID), wyposażony w polarną kolumnę kapilarną ZB-WAX (o długości 60 m, średnicy 0,32 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,50 μm). Wskazania detektora w funkcji stężenia butan-1-olu w badanym zakresie stężeń (20 ÷ 1000 μg/ml) mają charakter liniowy. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania normy PN-EN 482 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych. Opracowana metoda oznaczania butan-1-olu w powietrzu na stanowiskach pracy 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:** butan-1-ol, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, metoda chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

<sup>1</sup> Opracowano i wydano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Projekt nr III.PN.02 pt. „Opracowanie 9 nowych metod oznaczania szkodliwych substancji chemicznych dla potrzeb oceny środowiska pracy”. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

## Abstract

Butan-1-ol (n-butanol, butyl alcohol) is a flammable, colorless liquid with a strong, characteristic odor. It is produced by the reaction of catalyzed hydrogenation of butanal (butyraldehyde), followed by distillation. Butan-1-ol is mainly used as an intermediate in the production of butyl acetate and other butyl esters and ethers, among others. The substance occurs naturally and is a volatile component in the aroma of apples or pears, grape essence, some types of cheese and mint oil, among others. The main route of exposure in occupational settings is inhalation. The compound is also absorbed through the skin. The aim of the study was to prepare a suitably sensitive and selective method for the determination of butan-1-ol in air at workplaces, which will make it possible to measure the concentrations of this compound and then allow occupational exposure to be assessed. The method developed involves adsorption of the substance's vapors on coconut activated carbon, desorption using a solution of 5% isopropanol in carbon disulfide and chromatographic analysis. A gas chromatograph with a flame ionization detector (GC-FID) equipped with a ZB-WAX polar capillary column (60 m long, 0.32 mm in diameter and 0.50  $\mu\text{m}$  thick stationary phase film) was used for the study. The detector's readings as a function of butan-1-ol concentration over the concentration range tested (20–1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) are linear. The method has good precision and accuracy, and complies with the requirements of EN 482 for procedures for the determination of chemical agents. The developed method for the determination of butan-1-ol in air at workplaces was written in the form of an analytical procedure, which is included in the appendix. The scope of the article includes issues of health and safety and hygiene of the working environment being the subject of research in health sciences and environmental engineering.

**Keywords:** butan-1-ol, analytical method, workplace air, gas chromatography method with flame ionization detector, health science, environmental engineering.

Adres do korespondencji/Contact details: Anna Pisarska, Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. Jerzego Nofera, 91-348 Łódź, ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8, e-mail: anna.pisarska@imp.lodz.pl

## WPROWADZENIE

### Właściwości i zastosowanie

Butan-1-ol (n-butanol, alkohol butylowy) jest łatwopalną, bezbarwną cieczą o silnym, charakterystycznym zapachu (ECHA 2023; GESTIS 2023). Związek jest wytwarzany w reakcji katalizowanego uwodornienia butanal (aldehydu masłowego), a następnie przez destylację. Butan-1-ol jest stosowany głównie jako półprodukt, m.in. do produkcji octanu butylu oraz innych estrów i eterów butylowych, w mniejszym stopniu do produkcji: barwników, lakierów i żywic (OECD 2001). Według danych Europejskiej Agencji Chemikaliów (ECHA) butan-1-ol jest produkowany i/lub importowany do Europejskiego Obszaru Gospodarczego w ilości 100 000 ÷ 1 000 000 ton rocznie (ECHA 2023). Substancja ta występuje naturalnie i jest lotnym składnikiem aromatu m.in. jabłek, gruszek, esencji winogron, niektórych rodzajów serów oraz olejku miętowego (Dionisio i in. 2018; PubChem 2023; Segal i in. 2020).

Główną drogą narażenia w warunkach zawodowych na butan-1-ol jest droga inhalacyjna. Związek ten wchłania się również przez skórę (Segal i in. 2020). W Polsce w 2021 r. liczba pracowników narażonych na butan-1-ol nie przekroczyła

800 osób, a w 2022 r. wynosiła mniej niż 500 osób (IMP 2023). Nie znaleziono w dostępnym piśmiennictwie danych dotyczących ostrych zatruć u ludzi. U osób w stanie przewlekłego narażenia zawodowego na butan-1-ol odnotowano działanie drażniące na oczy i w pojedynczych przypadkach na ośrodkowy układ nerwowy (Klimczak, Kilanowicz 2023). W dostępnej literaturze nie znaleziono danych na temat działania mutagennego, genotoksycznego czy rakotwórczego butan-1-olu u ludzi.

Butan-1-ol znajduje się w wykazie zharmonizowanej klasyfikacji i oznakowania substancji stwarzających zagrożenie w załączniku VI do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji oraz mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. Ze względu na zagrożenia dla zdrowia butan-1-ol jest zaklasyfikowany do następujących klas i kategorii zagrożenia:

- Acute Tox. 4 – toksyczność ostra, kategoria 4, z przypisanym zwrotem „H302: Działa szkodliwie po połyknięciu”;
- STOT SE – działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe, kategoria 3, z przypisanymi zwrotami: „H335:

- Może powodować podrażnienie dróg oddechowych”; „H336: Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy”;
- Skin Irrit. – działanie żrące/drażniące na skórę, kategoria 2, z przypisanym zwrotem „H315: Działa drażniąco na skórę”;
  - Eye Dam. – poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy, kategoria 1, z przypisanym zwrotem „H318: Powoduje poważne uszkodzenie oczu”.

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował utrzymanie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla butan-1-olu w powietrzu środowiska pracy na dotychczasowym poziomie ( $50 \text{ mg/m}^3$ ), zmniejszenie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) z wartości  $150 \text{ mg/m}^3$  do  $100 \text{ mg/m}^3$  oraz oznakowanie związku symbolem „I” – substancja o działaniu drażniącym (Klimczak, Kilanowicz 2023).

Celem pracy było przygotowanie odpowiednio czulej i selektywnej metody oznaczania butan-1-olu w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi pomiary stężeń tego związku, a następnie pozwoli na dokonanie oceny narażenia zawodowego.

## Założenia opracowanej metody

Oznaczanie butan-1-olu na stanowiskach pracy zgodnie z obowiązującą normą PN-Z-04155-3:1994 polega na adsorpcji par alkoholu na żelu krzemionkowym, wyekstrahowaniu go wodą, a następnie utlenieniu alkoholu dichromianem(VI) potasu w środowisku stężonego kwasu siarkowego i analizie spektrofotometrycznej otrzymanego roztworu. Metoda ta ma szereg ograniczeń, gdyż nie może być stosowana w obecności izomerów alkoholu butylowego oraz innych związków ulegających utlenieniu w warunkach podanych w przepisie analitycznym. Ponadto najmniejsze stężenie butan-1-olu, jakie można oznaczyć tą metodą, wynosi  $10 \text{ mg/m}^3$ , co oznacza, że nie spełnia ona wymogów normy PN-EN 482, gdyż nie pozwala na oznaczenia substancji na poziomie co najmniej 1/10 NDS, czyli  $5 \text{ mg/m}^3$  lub poniżej. Dodatkowo stosowane w oznaczeniach odczynniki są substancjami niebezpiecznymi ze względu na ich działanie

rakotwórcze, mutagenne, reprotoksyczne – dichromian(VI) potasu (ECHA 2010) oraz działanie drażniące na wszystkie tkanki biologiczne – stężony kwas siarkowy (PubChem 2024).

Wycofana norma na oznaczanie butan-1-olu na stanowiskach pracy z 1986 r. (PN-Z-04155-02:1986) polegała na adsorpcji par 2-metylopropan-1-olu i alkoholu n-butyłowego w cykloheksanonie i analizie chromatograficznej (GC-FID) otrzymanego roztworu. W tym wypadku sposób pobierania próbek (na płuczki), jak i oznaczalność metody, wynosząca  $20 \text{ mg/m}^3$ , nie pozwalają na dokonanie oceny narażenia zawodowego na oczekiwanym poziomie. Niemniej jednak wykorzystanie metody chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną wydaje się jak najbardziej zasadne, biorąc dodatkowo pod uwagę takie własności fizykochemiczne badanej substancji, jak temperatura wrzenia ( $117,7^\circ\text{C}$ ) i prężność par ( $0,66 \text{ kPa}$  w temp.  $20^\circ\text{C}$ ), (PubChem 2024).

W literaturze opisano metody oznaczania butan-1-olu na podstawie analizy chromatograficznej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną GC-FID (NIOSH 1994; 2003; OSHA 2021). Różnią się one między sobą rodzajem sorbentu stosowanego do pobierania próbek powietrza, roztworem do desorpcji, zastosowaną kolumną chromatograficzną, czy wreszcie zakresem oznaczanych stężeń. Na podstawie powyższych danych i własnego doświadczenia w celu oznaczenia badanej substancji w warunkach narażenia zawodowego założono pobieranie próbek na węgiel aktywny z orzecha kokosowego, elucję rozpuszczalnikiem, a następnie oznaczenie metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (FID).

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### Aparatura

Badania wykonano z zastosowaniem: chromatografu gazowego Agilent Technologies 6890N z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID) oraz dozownikiem typu S/SL (z podziałem/bez podziału, ang. *split/splitless*), wyposażonego w polarną kolumnę kapilarną ZB-WAX o długości 60 m, średnicy 0,32 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej  $0,50 \mu\text{m}$ ; aspiratorów niskoprzepływowego typu Pocket Pump (SKC, USA); wagi analitycznej firmy Sartorius.

## Odczynniki i materiały

Do badań stosowano odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a.: butan-1-ol (Fluka), disiarczek węgla (Merck), propan-2-ol (Merck), 2-metylopropan-1-ol (Merck), butan-2-ol (Merck), propan-1-ol (Merck) oraz takie materiały, jak: naczynka (wialki) szklane o pojemności 2 ml, strzykawki szklane do cieczy o pojemności: 10  $\mu$ l, 50  $\mu$ l, 100  $\mu$ l, 500  $\mu$ l, 1000  $\mu$ l, kolby pomiarowe klasy A o pojemności: 1 ml, 2 ml i 100 ml, rurki sorpcyjne z węglem aktywnym SCK 226-01 (100 mg/50 mg).

## Dobór optymalnych warunków analizy chromatograficznej

Warunki rozdziału chromatograficznego dobierano tak, aby uzyskać pik butan-1-olu oddzielony od substancji współwystępujących, a także od pików rozpuszczalnika. Spodziewany efekt uzyskano na polarnej kolumnie ZB-WAX w następujących warunkach pracy aparatury:

Parametry pracy kolumny:

- czas izotermi początkowej 1 min
- temperatura izotermi początkowej 60°C
- szybkość przyrostu temperatury 20°C/min

- izoterma końcowa 160°C
- czas izotermi końcowej 6,0 min
- gaz nośny hel
- ciśnienie regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu.

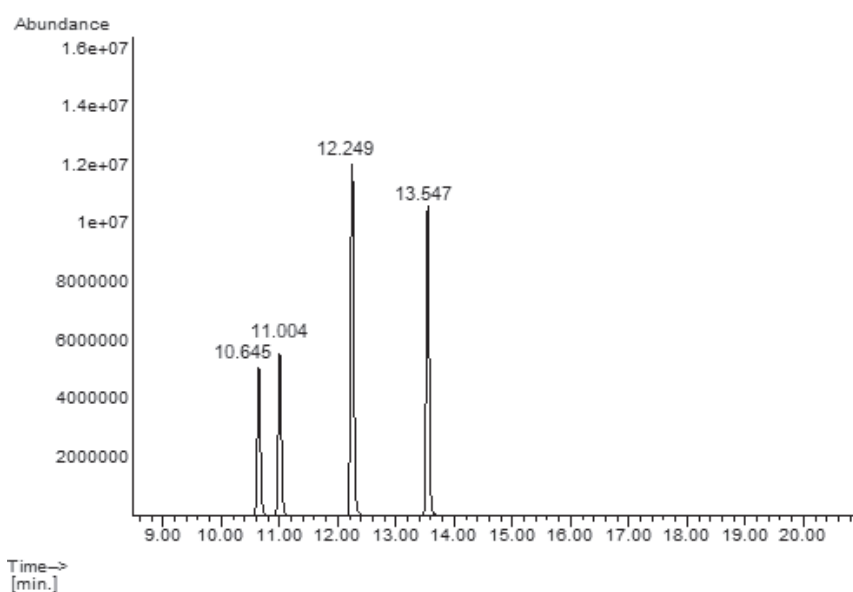
Parametry dozownika typu S/SL:

- objętość dozowanej próby 1  $\mu$ l
- temperatura 200°C
- podział próbki (*split*) 10: 1
- pojemność dozownika 900  $\mu$ l.

Parametry detektora:

- temperatura detektora 250°C
- strumień objętości gazu nośnego (helu) 1,7 ml/min
- strumień objętości wodoru 40,0 ml/min
- strumień objętości powietrza 300,0 ml/min
- strumień objętości gazu uzupełniającego (azotu) 15,0 ml/min.

Chromatogram roztworu wzorcowego butan-1-olu w obecności substancji współwystępujących przedstawiono na rycinie 1.



**Rycina 1.** Chromatogram roztworu butan-1-olu, gdzie pik o czasie retencji  $t_R$  (min): 10,645 – butan-2-ol, 11,004 – propan-1-ol, 12,249 – 2-metylopropan-1-ol, 13,547 – butan-1-ol (oznaczana substancja)

**Figure 1.** Chromatogram of butan-1-ol solution, where the peak retention time  $t_R$  [min]: 10.645 – butan-2-ol, 11.004 – propan-1-ol, 12.249 – 2-methylpropan-1-ol, 13.547 – butan-1-ol (labelled substance)

Zaproponowana metodyka z zastosowaniem GC-FID jest specyficzna dla butan-1-olu wobec takich substancji współwystępujących, jak: 2-metylobutan-1-ol, propan-1-ol, butan-2-ol (ryc. 1), propan-2-ol, a także disiarczku węgla jako rozpuszczalnika.

## Pobieranie próbek powietrza

Do badań przygotowano rurki sorpcyjne składające się w I sekcji ze 100 mg, zaś w II sekcji z 50 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego. W celu dobrania odpowiedniego eluatu zbadano współczynnik desorpcji wobec czterech rozpuszczalników: disiarczku węgla, 5-procentowego roztworu metanolu w disiarczku węgla, 5-procentowego roztworu izopropanolu w disiarczku węgla oraz mieszaniny dimetyloformamidu i disiarczku węgla w stosunku 60: 40. Badanie wykonano dla próbek zawierających 500 µg butan-1-olu, stosując do wymywania 1 ml rozpuszczalnika. Na podstawie wykonanych analiz do dalszych badań wybrano jako eluat 5-procentowy

roztwór izopropanolu w disiarczku węgla, którego użycie pozwala na osiągnięcie najwyższego współczynnika desorpcji. Uzyskane wyniki badań przedstawiono w tabeli 1. Wyniki badań desorpcji na trzech poziomach stężeń (50 µg/ml, 250 µg/ml, 500 µg/ml) przedstawiono w tabeli 2. Dane te potwierdzają, że zastosowany układ pochłaniania na węglu aktywnym z orzecha kokosowego (100 mg/50 mg) i desorpcja przy użyciu 1 ml 5-procentowego roztworu izopropanolu w disiarczku węgla zapewnia dobry odzysk pochłoniętego butan-1-olu. Wyznaczony średni współczynnik desorpcji wynosi 0,985.

W kolejnym etapie wyznaczono maksymalną objętość próbki powietrza, jaką można pobrać bez straty analitu. Badania prowadzono, przepuszczając znane objętości powietrza (10 l, 20 l, 30 l, 50 l z prędkością do 5 l/h) przez rurki zawierające w I sekcji 100 mg, a w II sekcji 50 mg węgla aktywnego, na które naniesiono (do I sekcji) około 10 µl roztworu o stężeniu 50 mg/ml butan-1-olu. Oznaczano zawartość butan-1-olu w I sekcji sorbentu

**Tabela 1.** Dobór odpowiedniego eluatu do desorpcji par butan-1-olu z węgla aktywnego z orzecha kokosowego  
**Table 1.** Selection of a suitable eluate for desorption of butan-1-ol vapors from coconut activated carbon

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików butan-1-olu w różnych rozpuszczalnikach			
	disiarczek węgla	5-procentowy metanol w disiarczku węgla	5-procentowy izopropanol w disiarczku węgla	disiarczek węgla: dimetyloformamid 40: 60
Roztwory porównawcze				
I	54 556 413	53 481 685	55 199 600	58 052 846
II	54 269 699	52 553 554	54 306 399	59 510 913
III	53 409 530	54 148 739	55 155 353	58 557 910
Średnia	54 078 547	53 394 659	54 887 117	58 707 223
Odchylenie standardowe, S	596 858	801 145	503 403	740 412
Współczynnik zmienności, CV	1,10%	1,50%	0,92%	1,26%
Roztwory badane				
I	39 015 744	48 665 032	55 380 255	57 482 534
II	39 344 028	49 273 797	54 978 635	56 810 851
III	38 838 607	48 002 210	54 159 825	57 476 107
Średnia	39 066 126	48 647 013	54 839 572	57 256 497
Odchylenie standardowe, S	256 450	635 985	621 986	385 954
Współczynnik zmienności, CV	0,66%	1,31%	1,13%	0,67%
Współczynnik desorpcji	72,2%	91,1%	99,9%	97,5%



**Tabela 2.** Wyznaczanie współczynnika desorpcji butan-1-olu z węgla aktywnego z zastosowaniem 5-procentowego roztworu izopropanolu w disiarczku węgla**Table 2.** Determination of the desorption coefficient of butan-1-ol from activated carbon using a solution of 5% izopropanol in carbon disulfide

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików butan-1-olu w roztworach o następującej zawartości w próbce, µg/ml			Średnia
	50 µg/ml	250 µg/ml	500 µg/ml	
Roztwory porównawcze				
I	5 622 922	26 838 018	56 510 054	
II	5 571 343	263 77 586	55 363 056	
III	5 647 961	26 380 426	56 099 502	
Średnia	5 614 075	26 532 010	55 990 871	
Odchylenie standardowe, S	39 068	265 015	581 164	
Współczynnik zmienności, CV	0,70%	1,00%	1,04%	0,91%
Roztwory badane				
I	5 601 191	25 226 352	54 010 356	
II	5 587 795	26 615 147	54 272 974	
III	5 571 194	27 167 814	54 160 333	
Średnia	5 586 727	26 336 438	54 147 888	
Odchylenie standardowe, S	15 027	1 000 289	131 751	
Współczynnik zmienności, CV	0,27%	3,80%	0,24%	1,44%
Współczynnik desorpcji	1,00	0,99	0,97	0,985

i obliczano odzysk substancji po przepuszczeniu powietrza. Uzyskane wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 3.

W omawianej metodyce analitycznej z zastosowaniem podanego sprzętu pomiarowego i założonego zakresu oznaczania ilościowego proponuje się pobieranie 10 l powietrza do badań. Wydajność desorpcji wynosi w takim przypadku 99,0%. Zwiększenie objętości powietrza do 50 l nadal nie powoduje strat wymywania substancji z sorbentu. Próbkę powietrza należy pobierać zgodnie z normą PN-Z-04008-7:2002/Az1: 2004 dotyczącą zasad pobierania próbek powietrza w środowisku pracy.

### Badanie zakresu stosowania liniowości i precyzji metody analitycznej

Zgodnie z wymogami normy PN-EN 482:2021-08 opracowywana metoda powinna obejmować zakres stężeń co najmniej 1/10 ÷ 2 NDS. Przy założeniach pobierania próbki powietrza o objętości 10 l i desorpcji przy użyciu 1 ml rozpuszczalnika, a także biorąc pod uwagę, że proponowana wartość NDS wynosi 50 µg/m<sup>3</sup>, zakres oznaczanych stężeń powinien

wynosić minimum 50 ÷ 1000 µg/ml. Opisane powyżej warunki oznaczenia chromatograficznego umożliwiły wykonanie krzywych kalibracyjnych w zakresie 20 ÷ 1000 µg/ml. W celu uzyskania krzywych wzorcowych sporządzono dziewięć roztworów butan-1-olu. Stężenie badanej substancji w tych roztworach wynosiło odpowiednio: 20 µg/ml; 50 µg/ml; 150 µg/ml; 200 µg/ml; 250 µg/ml; 400 µg/ml; 500 µg/ml; 700 µg/ml i 1000 µg/ml, co przy ww. założeniach stanowi zakres 1/25 ÷ 2 NDS. Wykonano trzy serie roztworów wzorcowych, które poddano analizie chromatograficznej. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 4 i na rycinie 2.

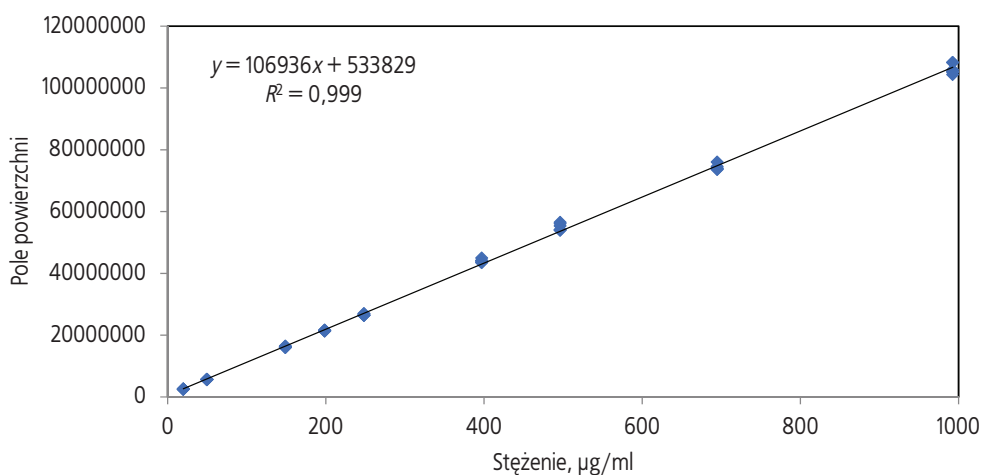
Z uzyskanych danych (tab. 4, ryc. 2) wynika, że w badanym zakresie stężeń wskazania detektora FID w funkcji stężenia butan-1-olu mają charakter liniowy. Współczynnik zmienności 5,40% świadczy o dobrej powtarzalności wyników uzyskanych w tych samych warunkach pomiarowych w zakresie krzywej kalibracyjnej. Dolna granica badanego zakresu stężeń 20 µg/ml przy wcześniej opisanych założeniach, tj. 10-litrowej próbce powietrza oraz desorpcji przy użyciu 1 ml rozpuszczalnika, odpowiada 1/25 proponowanej wartości NDS.

**Tabela 3.** Wpływ objętości przepuszczonego powietrza na wymywanie pochłoniętego butan-1-olu z sorbentu  
**Table 3.** Influence of the volume of the permeated air on the elution of the absorbed butan-1-ol from the sorbent

Badane parametry / Numer serii (500 µg butan-1-olu/próbkę)	Pole powierzchni pików butan-1-olu po przepuszczeniu następujących objętości powietrza, l				
	0 l	10 l	20 l	30 l	50 l
I	49 892 389	50 399 168	49 802 005	49 782 766	50 476 504
II	50 980 621	50 290 904	50 301 344	49 567 102	50 246 126
III	50 305 515	50 858 351	49 965 859	49 434 879	50 318 598
IV	50 737 276	49 791 515	50 065 639	54 387 761	50 535 674
V	50 819 040	49 563 283	50 587 117	54 481 522	50 233 622
VI	50 797 941	49 662 305	50 442 425	54 413 169	51 007 164
Średnia	50 588 797	50094254	50 194 065	52 011 200	50 469 615
Standardowe odchylenie, S	409 282	505104	299 988	2 649 413	290 454
Współczynnik zmienności, CV	0,81%	1,01%	0,60%	5,09%	0,58%
Odzysk	100,0%	99,0%	99,2%	10,8%	99,8%

**Tabela 4.** Badanie liniowości metody oznaczania butan-1-olu  
**Table 4.** Linearity testing of the butan-1-ol determination method

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików butan-1-olu w roztworach o stężeniu, µg/ml								
	20 µg/ml	50 µg/ml	150 µg/ml	200 µg/ml	250 µg/ml	400 µg/ml	500 µg/ml	700 µg/ml	1000 µg/ml
I	2 501 391	5 622 922	16 120 812	21 479 266	26 838 018	43 468 213	56 510 054	73 604 990	105 164 950
II	2 494 859	5 571 343	16 474 394	21 290 048	26 377 586	44 023 096	55 363 056	74 021 254	108 260 680
III	2 528 958	5 647 961	16 316 988	21 358 219	26 380 426	43 524 381	56 099 502	73 690 191	108 232 107
Średnia	2 508 402,7	5 614 075,3	16 304 065	21 375 844	26 532 010	43 671 897	55 990 871	73 772 145	107 219 246
Odchylenie standardowe, S	18 099	39 068	177 145	95 832	265 015	305 441	581 164	219 901	1 779 130
Współczynnik kalibracji	126 353	113 116	109 502	107 674	106 917	109 991	112 814	106 172	108 016
Współczynnik zmienności, CV	0,72%	0,70%	1,09%	0,45%	1,00%	0,70%	1,04%	0,30%	1,66%
Średni współczynnik kalibracji	111 173								
Średnie odchylenie standardowe, S	6007								
Średni współczynnik zmienności, CV	5,40%								



**Rycina 2.** Krzywa kalibracyjna butan-1-olu w zakresie 20 ÷ 1000 µg/ml  
**Figure 2.** Butan-1-ol calibration curve in the range 20–1000 µg/ml

W celu oceny precyzji oznaczeń przygotowano po sześć roztworów wzorcowych butan-1-olu w eluacji na trzech poziomach stężeń: 50 µg/ml, 250 µg/ml i 500 µg/ml. Współczynniki zmienności dla każdego z poziomów stężeń wynosiły odpowiednio: 0,87%; 0,95% i 2,07%, zaś średnia precyzja zakresu pomiarowego – 1,30%. Wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Zakres, liniowość i precyzja metody spełniają kryteria prawidłowej metody analitycznej.

## Badanie trwałości próbek i roztworów

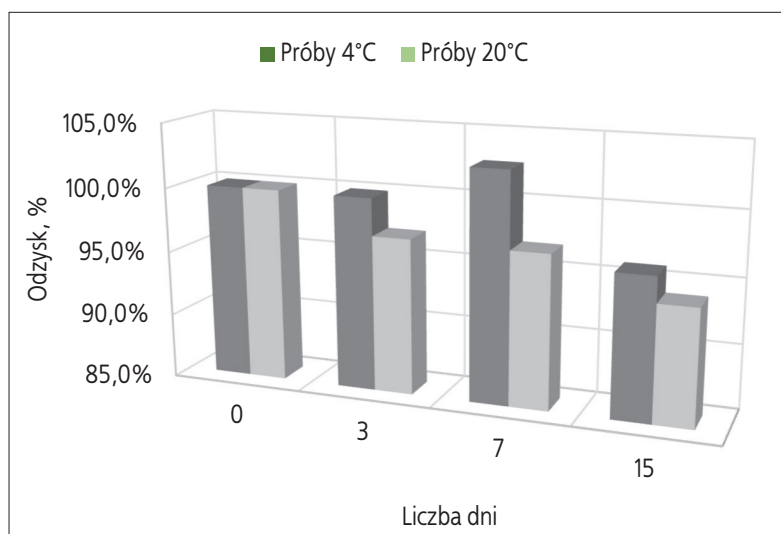
Trwałość próbek w zależności od czasu ich przechowywania badano w następujący sposób: do rurek wypełnionych węglem aktywnym w ilości: I sekcja 100 mg i II sekcja 50 mg nanoszono (do I sekcji) roztwór butan-1-olu, tak aby jego zawartość w rurce

wynosiła 500 µg. Rurki przechowywano w temperaturze pokojowej (około 20°C) oraz w chłodziarce (temp. 4°C). Dodatkowo zbadano trwałość podstawowego roztworu wzorcowego (o stężeniu 50 mg/ml przygotowanego w 5-procentowym roztworze izopropanolu w disiarczku węgla) przechowywanego w zamrażarce (temp. -20°C), w chłodziarce (temp. 4°C) oraz w temperaturze pokojowej (około 20°C). W tym celu w określonych odstępach czasu przygotowywano roztwory o stężeniu 500 µg/ml, rozcieńczając odpowiednio roztwór z zamrażarki. Każdorazowo poddawano badaniu po trzy rurki z każdego środowiska oraz przygotowywano po trzy roztwory z przechowywanego roztworu. Uzyskane dane chromatograficzne porównywano z analogicznymi roztworami przygotowanymi na bieżąco. Wyniki badań przedstawiono na rycinach 3 i 4.

**Tabela 5.** Wyniki badania precyzji metody oznaczania butan-1-olu

**Table 5.** The results of the precision study of the butan-1-ol determination method

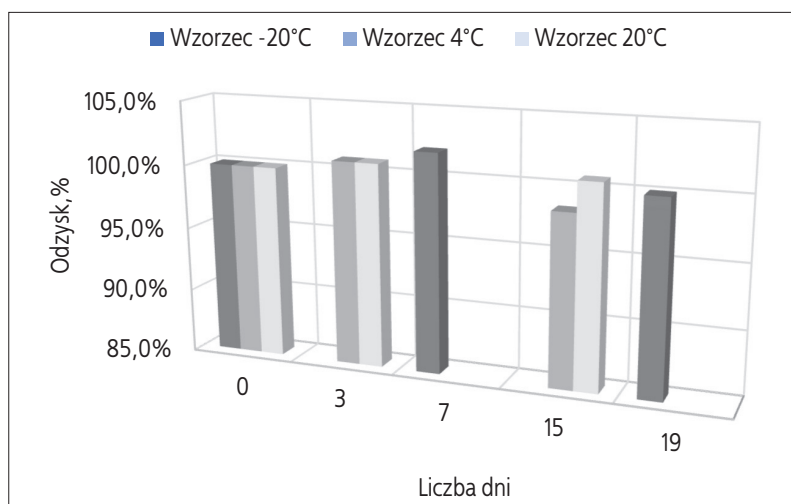
Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików butan-1-olu w roztworach o następującej zawartości w próbce, µg/ml		
	50 µg/ml	250 µg/ml	500 µg/ml
I	5 622 922	26 838 018	56 510 054
II	5 571 343	26 377 586	55 363 056
III	5 647 961	26 380 426	56 099 502
IV	5 723 543	26 496 814	54 144 523
V	5 650 806	26 485 950	53 932 939
VI	5 643 086	26 980 269	54 011 759
Średnia	5 643 277	26 593 177	55 010 306
Odczylenie standardowe, S	49 214	253 895	1 137 314
Współczynnik zmienności, CV	0,87%	0,95%	2,07%
Średnia precyzja, średni współczynnik zmienności dla zakresu pomiarowego	1,30%		



**Rycina 3.** Badanie trwałości próbek butan-1-olu (o zawartości 500 µg) przechowywanych w różnych warunkach

**Figure 3.** Stability testing of butan-1-ol samples (at a concentration of 500 µg) stored under various conditions





**Rycina 4.** Badanie trwałości podstawowego roztworu wzorcowego butan-1-olu (o stężeniu 50 mg/ml) przechowywanego w różnych warunkach

**Figure 4.** Stability testing of standard solution of butan-1-ol (at a concentration of 50 mg/ml) stored under various conditions

**Tabela 6.** Wyznaczenie granicy wykrywalności i oznaczalności butan-1-olu

**Table 6.** Determination of the detection and quantification limit of butan-1-ol

Wyznaczone parametry	Wartość sygnału prób ślepych (pole powierzchni pików), (n = 10)
	1530 268
	1535 134
	1413 970
	1400 660
	1396 090
	1388 350
	1464 333
	1477 902
	1523 754
Średnie pole powierzchni pików	1468 649
Odchylenie standardowe	59 749
Współczynnik zmienności, %	4,07
Współczynnik kierunkowy prostej wzorcowej	106 212
Granica wykrywalności, µg/ml	1,688
Granica oznaczalności, µg/ml	5,625

Jak wynika z danych przedstawionych na rycinach 3 i 4, pobrane próbki powietrza można przechowywać w temperaturze pokojowej (około 20°C) do 7 dni oraz w chłodziarce (temp. 4°C) do 15 dni. Roztwór podstawowy o stężeniu 50,0 mg/ml pozostaje trwały podczas przechowywania w temperaturze pokojowej (około 20°) oraz w chłodziarce (temp. 4°C) do 15 dni, natomiast w zamrażarce (temp. -20°C) do 19 dni.

Przeprowadzone badania trwałości próbek i roztworów są zadowalające.

### Wyznaczanie granic wykrywalności i oznaczalności

Granice wykrywalności (LOD) i granice oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analizy dziesięciu niezależnych pomiarów powierzchni pików o czasie retencji butan-1-olu dla dwóch niezależnie przygotowanych ślepych prób. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 6.

Badanie przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w literaturze (Calibration... 2018; Dobecki 2004). Obliczone granice wykrywalności i oznaczalności wynoszą odpowiednio: 1,69 µg/ml i 5,63 µg/ml.

## Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiem zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482:2021-08. Wyznaczono następujące parametry walidacyjne:

- zakres pomiarowy 20 ÷ 1000 µg/ml (2 ÷ 100 mg/m<sup>3</sup> dla próbki powietrza 10 l)
- granica wykrywalności 1,688 µg/ml
- granica oznaczalności 5,625 µg/ml
- współczynnik korelacji  $r = 0,999$
- niepewność rozszerzona metody 10,2% (poziom istotności 95%,  $k = 2$ ).

## PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania butan-1-olu w powietrzu na

stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID). Wskazania detektora w funkcji stężenia butan-1-olu w badanym zakresie stężeń (20 ÷ 1000 µg/ml) mają charakter liniowy. Do pochłaniania par butan-1-olu z powietrza należy stosować węgiel aktywny z orzecha kokosowego umieszczony w rurkach szklanych w ilości 100 mg/50 mg. Butan-1-ol jest desorbowany z węgla 1 ml 5-procentowego roztworu izopropanolu w disiarczku węgla z wydajnością 98,5%. Pobrane na proponowany sorbent próbki powietrza przechowywane w chłodziarce (4°C) zachowują trwałość do 15 dni. Próbki przechowywane w temperaturze pokojowej (około 20°C) zachowują trwałość do 7 dni. Zalecana objętość próbki pobieranego powietrza wynosząca 10 l może być zwiększona do 50 l. Zalecana prędkość pobierania powietrza wynosi do 5 l/h. Metoda w wersji przedstawionej w załączniku umożliwi oznaczanie butan-1-olu w powietrzu środowiska pracy w stężeniach od 2 mg/m<sup>3</sup>, czyli 1/25 proponowanej wartości NDS.

Zaproponowana metodyka jest specyficzna dla butan-1-olu wobec: butan-2-olu, 1-propanolu, 2-metylobutan-1-olu, a także 2-propanolu i disiarczku węgla jako składników stosowanego eluatu.

Na podstawie przeprowadzonych badań można uznać, że opracowana metoda może być stosowana do oceny narażenia na butan-1-ol.

## PIŚMIENNICTWO

Calibration and validation of analytical methods – a sampling of current approaches (2018). [W:] Validation of Analytical Methods InTech [Red.] M.T. Stauffer, <https://www.intechopen.com/books/6379> [dostęp: 1.10.2024].

Centralny Rejestr Danych o Narażeniu na Substancje Chemiczne, ich Mieszanki, Czynniki lub Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagennym (2023). IMP, Łódź [dane niepublikowane].

Dobecki M. (2004). Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Wyd. 3 popr. IMP, Łódź.

Dionisio K., Philips K., Price P. i in. (2018). The chemical and products database, a resource for exposure-relevant data on chemicals in consumer products. Scientific Data.

ECHA, European Chemical Agency (2010). Inclusion of substances of very high concern in the candidate list, <https://echa.europa.eu/pl/candidate-list-table> [dostęp: 5.09.2023].

ECHA, European Chemical Agency (2023). Registration dossier of n-butanol, <https://echa.europa.eu/pl/registration-dossier/-/registered-dossier/15322> [dostęp: 5.09.2023].

GESTIS (2023). Gestic substance database. 1-Butanol, <https://gestis-database.dguv.de/data?name=012650> [dostęp: 5.09.2023].

Klimczak M., Kilanowicz A. (2023). Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego – butan-1-ol [praca niepublikowana].

NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (1994). Alcohols II: Method 1401, NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Issue 2.

NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (2003) Alcohols Combined: Method 1405, NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Issue 1.

OECD, Organisation for Economic Cooperation and Development (2001). SIDS – screening information dataset. n-Butyl alcohol. 2. General Information on exposure, 6–7.

- OSHA, Occupational Safety and Health Administration (2021). Organic vapor sampling group 2 (OVSG-2). Alcohol analytes collected on synthetic Charcoal Sorbent Tubes. Method 5001. Appendix D.
- PubChem (2023). 1-Butanol. Compound summary, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/263#section=Uses> [dostęp: 5.09.2023].
- PubChem (2024). Sulfuric acid. 13. Toxicity, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1118#section=Toxicity-Summary> [dostęp: 1.02.2024].
- PN-EN 482: 2021-08 Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania stężenia czynników chemicznych – Podstawowe wymagania dotyczące parametrów procedur.
- PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacja wyników.
- PN-Z-04155-02:1986 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości alkoholu butylowego – Oznaczanie alkoholu izobutylowego i *n*-butylowego na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej [norma wycofana].
- PN-Z-04155-3:1994 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości alkoholu butylowego – Oznaczenie alkoholu *n*-butylowego na stanowiskach pracy metodą spektrofotometryczną w świetle widzialnym.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. Dz. Urz. UE L 353 z 31.12.2008, s. 1–1389 ze zm.
- Segal D., Bale A., Philips L. i in. (2020). Issues in assessing the health risks of *n*-butanol. *J. Appl. Toxicol.*, 40(1): 72–86.



## PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA BUTAN-1-OLU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY Z ZASTOSOWANIEM CHROMATOGRAFII GAZOWEJ Z DETEKcją PŁOMIENIOWO-JONIZACYJNĄ

### 1. Zakres normy

W niniejszej procedurze analitycznej podano metodę oznaczania butan-1-olu w powietrzu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie butan-1-olu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 2,0 mg/m<sup>3</sup>.

### 2. Powołania normatywne

Do stosowania niniejszego dokumentu są niezbędne podane niżej dokumenty, które w całości lub w części zostały w nim normatywnie powołane. W przypadku powołań datowanych ma zastosowanie wyłącznie wydanie cytowane. W przypadku powołań niedatowanych stosuje się ostatnie wydanie dokumentu powołanego (łącznie ze zmianami).

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 zatrzymaniu par butan-1-olu na węglu aktywnym z orzecha kokosowego, desorpcji 5-procentowym roztworem izopropanolu w disiarczku węgla oraz 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 roztwory odczynników należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji w uprawnionych instytucjach.

### 5. Odczynniki, roztwory i materiały

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

#### 5.1. Butan-1-ol

#### 5.2. Izopropanol

#### 5.3. Disiarczek węgla

#### 5.4. Roztwór 5% izopropanolu

w disiarczku węgla do elucji

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 5 ml izopropanolu wg punktu 5.2 i dopełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.3. Kolbę zamknąć korkiem i wymieszać.

#### 5.5. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny do chromatografu stosować hel, do detektora FID stosować wodór i powietrze.

#### 5.6. Roztwór wzorcowy podstawowy butan-1-olu

Kolbę pomiarową o pojemności 1 ml zważyć, następnie odmierzyć 61,7 µl (około 50 mg) butan-1-olu, ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie zawartość kolby uzupełnić do kreski roztworem do elucji wg punktu 5.4. Uzyskany w ten sposób roztwór ma stężenie około 50,0 mg/ml. Obliczyć dokładne stężenie butan-1-olu w roztworze.

Roztwór przechowywany w temperaturze pokojowej (około 20°C) oraz w chłodziarce (4°C),



zachowuje trwałość przez 15 dni, natomiast przechowywany w zamrażarce (-20°C) zachowuje trwałość przez 19 dni.

#### 5.7. Roztwór wzorcowy pośredni butan-1-olu

Do kolby pomiarowej o pojemności 2 ml dodać 100,0 µl roztworu wzorcowego podstawowego butan-1-olu wg punktu 5.6, a następnie zawartość kolby uzupełnić do kreski roztworem do eluacji wg punktu 5.4. Uzyskany w ten sposób roztwór ma stężenie około 2,5 mg/ml. Obliczyć dokładne stężenie butan-1-olu w roztworze.

Roztwór przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

#### 5.8. Roztwory wzorcowe robocze butan-1-olu

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do dziewięciu kolb pomiarowych o pojemności 1 ml odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.7, w mikrolitrach: 8; 20; 60; 80; 100; 160; 200; 280; 400, a następnie uzupełnić do kreski roztworem do eluacji wg punktu 5.4, szczelnie zamknąć i wymieszać. Zawartość butan-1-olu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 20; 50; 150; 200; 250; 400; 500; 700; 1000, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l odpowiada stężeniom  $2 \div 100 \text{ mg/m}^3$ .

Roztwory przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

#### 5.9. Węgiel aktywny z orzecha kokosowego

Stosować węgiel aktywny z orzecha kokosowego. Proponowany sorbent jest gotowy do użytku. Dla każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji wg rozdziału 12.

## 6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

#### 6.1. Chromatograf gazowy

z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym  
Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.

#### 6.2. Kolby

Kolby pomiarowe o pojemności: 1 ml, 2 ml, 100 ml.

#### 6.3. Kolumna chromatograficzna

Kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział butan-1-olu od substancji współlistniejących, a także od piku rozpuszczalnika, np. polarną kolumnę

o długości 60 m, o średnicy wewnętrznej 0,32 mm i o grubości filmu 0,50 µm.

#### 6.4. Mikrostrzykawkki

Szklane mikrostrzykawkki z igłą do cieczy o pojemności, w mikrolitrach: 10; 50; 100; 500 i 1000.

#### 6.5. Naczynka

Naczynka szczelnie zamykane o pojemności 2 ml.

#### 6.6. Pompa ssąca

Pompę ssącą umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 7.

Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

#### 6.7. Rurki pochłaniające

Rurki pochłaniające szklane, o długości około 60 mm, o średnicy wewnętrznej 5 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu, poli(chloru winylu).

## 7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 6.7 umieścić na przewężeniu, w dłuższej części rurki, przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna szklanego grubości około 2 mm. Wsypać 50 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego wg punktu 5.9, umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 100 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego wg punktu 5.9 i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami.

Dopuszcza się stosowanie gotowych rurek pochłaniających dostępnych w handlu.

## 8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg normy PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbki powietrza przez rurkę pochłaniającą przygotowaną wg rozdziału 7 przepuścić 10 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 5 l/h.

Pobrane próbki powietrza można przechowywać w temperaturze pokojowej (około 20°C) przez 7 dni oraz w chłodziarce (około 4°C) przez 15 dni.

## 9. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielenie butan-1-olu od substancji współlistniejących, a także od piku rozpuszczalnika. W przypadku stosowania kolumny

chromatograficznej o parametrach wg punktu 6.3 optymalne warunki wykonania oznaczania są następujące:

Parametry pracy kolumny:

- czas izotermy początkowej 1 min
- temperatura izotermy początkowej 60°C
- szybkość przyrostu temperatury 20°C/min
- izoterma końcowa 160°C
- czas izotermy końcowej 6,0 min
- gaz nośny hel
- ciśnienie regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu.

Parametry dozownika typu S/SL:

- objętość dozowanej próby 1 µl
- temperatura 200°C
- podział próbki (*split*) 10: 1
- pojemność dozownika 900 µl.

Parametry detektora:

- temperatura detektora 250°C
- strumień objętości gazu nośnego (helu) 1,7 ml/min
- strumień objętości wodoru 40,0 ml/min
- strumień objętości powietrza 300,0 ml/min
- strumień objętości gazu uzupełniającego (azotu) 15,0 ml/min.

## 10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych butan-1-olu wg punktu 5.8. Z każdego roztworu wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików z uzyskanych chromatogramów 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 zawartość butan-1-olu w roztworach, w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

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

## 11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza wg rozdziału 8 przesyłać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z orzecha kokosowego przygotowaną wg rozdziału 7 do naczynek wg punktu 6.5. Do naczynek dodać po 1 ml roztworu do eluacji wg punktu 5.4. Naczynka pozostawić szczelnie zamknięte przez 30 min, co pewien czas wstrząsać ich zawartością. Następnie wykonać oznaczanie chromatograficzne roztworu znad dłuższej warstwy węgla aktywnego z orzecha kokosowego w warunkach określonych w rozdziale 9. Z każdego roztworu wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików z uzyskanych chromatogramów i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Zawartość butan-1-olu, w mikrogramach, w badanym roztworze odczytać z krzywej wzorcowej.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie za wartości butan-1-olu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu. Zawartość butan-1-olu oznaczana w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie. W przeciwnym wypadku wynik należy traktować jako orientacyjny.

## 12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.5 wsypać po 100 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego wg punktu 5.9, tj. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej przygotowanej wg rozdziału 7. Następnie dodać mikrostrzykawką po 10 µl roztworu wzorcowego podstawowego butan-1-olu wg punktu 5.6. W szóstym naczynku przygotować roztwór kontrolny zawierający tylko dłuższą warstwę węgla aktywnego. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 1 ml roztworu do eluacji wg punktu 5.4. Naczynka pozostawić

szczelnie zamknięte przez 30 min, co pewien czas wstrząsać ich zawartością.

Jednocześnie wykonać oznaczanie butan-1-olu co najmniej w trzech roztworach porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 10 µl roztworu wzorcowego podstawowego butan-1-olu wg punktu 5.6 do naczynek zawierających po 1 ml roztworu do elucji wg punktu 5.4.

Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 9.

Współczynnik desorpcji butan-1-olu ( $d$ ) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

$P_d$  – średnia powierzchnia piku butan-1-olu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

$P_o$  – średnia powierzchnia piku o czasie retencji butan-1-olu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

$P_p$  – średnia powierzchnia piku butan-1-olu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji butan-1-olu ( $\bar{d}$ ) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości.

Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii węgla aktywnego z orzecha kokosowego wg punktu 5.9.

### 13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie butan-1-olu ( $X$ ) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{m_1 + m_2}{V \cdot \bar{d}}$$

w którym:

$m_1$  – zawartość butan-1-olu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu, odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

$m_2$  – masa butan-1-olu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

$V$  – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach,

$\bar{d}$  – średnia wartość współczynnika desorpcji oznaczona na podstawie rozdziału 12.