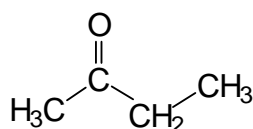


Butan-2-on

- metoda oznaczania

dr WIKTOR WESOŁOWSKI
dr MAŁGORZATA KUCHARSKA
dr JAN GROMIEC
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8



Numer CAS: 78-93-3

Słowa kluczowe: butan-2-on, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

Keywords: butan-2-one, air analysis, workplace, gas chromatography.

Streszczenie

Metodę stosuje się do oznaczania par butan-2-onu w powietrzu na stanowiskach pracy.

Metoda polega na adsorpcji par butan-2-onu na węglu aktywnym typu petroleum charcoal, desor-

pcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej z detekcją mas otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 44,5 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 4,5 l).

Summary

The method is based on the adsorption of butan-2-one on Petroleum Charcoal, desorption with carbon disulfide and gas chromatographic (GC-MSD)

analysis of the resulting solution.

The determination limit of the method is 44.5 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Butan-2-on (MEK, metyloetyloketon; keton metylo-etylowy; etylometyloketon; metylo-aceton; 2-butanon) jest bezbarwną łatwopalną cieczą o przenikliwym, słodkawym zapachu podobnym do ketonu metyloвого. Należy do

rodziny alkanonów, tzn. nasyconych ketonów alifatycznych. Jest stosowany głównie jako rozpuszczalnik, m.in. do różnych powłok powierzchniowych, np.: winylowych, nitrocelulozowych i akrylowych. Znalazł zastosowanie

podczas: odparafinowania olejów smarowych, produkcji bezbarwnych syntetycznych żywic, a także sztucznej skóry, gumy, lakierów, klejów i folii aluminiowej. Ponadto jest wykorzystywany w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym. W naturze występuje w owocach i warzywach. Stosowany jest zwykle w mieszaninie z: acetonem, octanem etylu, n-heksanem, toluenem oraz alkoholami.

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne butan-2-onu:

- wzór sumaryczny C_4H_8O
- masa cząsteczkowa 72,12
- temperatura wrzenia $79,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1013 hPa)
- temperatura topnienia $-86,3\text{ }^{\circ}\text{C}$
- gęstość w temp. $20\text{ }^{\circ}\text{C}$
(woda = 1) 0,805
- gęstość względna par 2,41 (powietrze = 1)
- prężność par 10,33 kPa w temp.
 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2,1 mmHg)
- temperatura zapłonu $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (metoda tygła zamkniętego)
- temperatura samozapłonu $515,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1013 hPa)
- granice wybuchowości z powietrzem 12 % – górna i 1,8% – dolna
- rozpuszczalność w:
 - wodzie $26,8 \div 29\text{ mg}/100\text{ ml}$ w temp. $20\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - rozpuszczalnikach etanolu, acetonie, eterze dietylowym,

benzenie, olejach oraz innych rozpuszczalnikach organicznych.

Butan-2-on, zgodnie z tabelą 3.1. załącznika VI do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 67/648/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie WE nr 1907/2006 (Dz.Urz. L 353 z dnia 31 grudnia 2008 r., 1) z późn. zm., zaklasyfikowano jako:

- Flam. Liq. 2 – klasa zagrożenia: substancja ciekła łatwopalna, kategoria 2.
- H225 – wysoce łatwopalna ciecz i pary
- Eye Irrit. 2 – klasa zagrożenia: poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy, kategoria 2.
- H319 – działa drażniąco na oczy
- STOT SE 3 – klasa zagrożenia: działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe; kategoria 3.
- H336 – może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy.

Obowiązująca w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) butan-2-onu w powietrzu środowiska pracy wynosi $450\text{ mg}/\text{m}^3$, zaś wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – $900\text{ mg}/\text{m}^3$.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania stężeń par butan-2-onu (ketonu metylowo-etylowego, MEK) w powietrzu na stanowiskach pracy. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

W przypadku współwystępowania w badanym powietrzu innych związków organicznych należy sprawdzić, czy w warunkach wykonania

oznaczania nie mają one takich samych czasów retencji jak butan-2-on.

Najmniejsze stężenie butan-2-onu, jakie można oznaczyć na chromatografie gazowej z detektorem MSD w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $44,5\text{ mg}/\text{m}^3$ powietrza.

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 par butan-2-onu na węglu aktywnym typu petroleum charcoal, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

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

4.2. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Wszystkie czynności związane z odważaniem substancji wzorcowych powinny być wykonywane w odzieży ochronnej i w rękawicach gumowych. Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się ich unieszkodliwianiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Butan-2-on

Stosować według punktu 4.

5.2. Disiarczek węgla

Stosować według punktu 4.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny.

5.4. Roztwór wzorcowy bazowy butan-2-onu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, następnie dodać około 100 mg butan-2-onu

(124 µl wzorca) i ponownie zważyć kolbę w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie butan-2-onu w roztworze.

Roztwór wzorcowy bazowy (RWB) przechowywany w chłodziarce, w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez siedem dni.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze butan-2-onu
W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do dziewięciu naczynek wg punktu 6.5. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego bazowego (RWB) wg punktu 5.4. w mikrolitrach: 20,0; 25,0; 40,0; 50,0; 80,0; 100; 200; 300 i 400, następnie uzupełnić disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Zawartość butan-2-onu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 200; 250; 400; 500; 800; 1000; 2000; 3000; 4000, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 4,5 l odpowiada stężeniom od 44,5 mg/m³ do 890 mg/m³.

Roztwory przygotowane wg punktu 5.5. są nietrwałe i dlatego należy je przygotowywać przed wykonaniem analizy.

5.6. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny typu petroleum charcoal (ORBO33 Supelco). Proponowany sorbent jest gotowy do użytku. Dla każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji według punktu 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy z detektorem MSD
Stosować komputer i chromatograf gazowy z: detektorem mas, programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami spektrometru i chromatografu oraz bibliotekami wzorcowych widm mas.

6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział butan-2-onu od składników: frakcji heksanowej, benzyny ekstrakcyjnej,

acetonu, alkoholu etylowego, izopropanolu, octanu etylu, disiarczku węgla oraz większości innych rozpuszczalników występujących jednocześnie w powietrzu, np. niepolarną kolumnę o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,2 mm i grubości filmu 0,5 μm .

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłami do cieczy, o pojemności w mikrolitrach: 10; 25; 50; 100; 500 i 1000.

6.5. Naczynka

Stosować naczynka kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiające pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka i mieszczące 300 mg sorbentu według punktu 5.6. oraz 1 ml disiarczku węgla według punktu 5.2.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości do 10 l/h lub pompy indywidualne.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane o długości około 100 mm i średnicy wewnętrznej 4 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamknięte kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu, polichlorku winylu lub dostępne w handlu rurki równoważne.

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 o grubości około 2 mm. Wsypać 50 mg sorbentu wg punktu 5.6., umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 300 mg sorbentu i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami. Dopuszcza się także stosowanie rurek pochłaniających dostępnych w handlu.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-07. W miejscu pobierania próbki zdjąć zatyczki z rurki pochłaniającej, rurkę umocować w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy sorbentu. Następnie przepuścić 4,5 l badanego powietrza ze strumieniem objętości do 5 l/h, po czym rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami. Przechowywane w chłodziarce pobrane próbki zachowują trwałość przez siedem dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy uzyskuje się zachowując następujące parametry pracy chromatografu:

- a) parametry pracy kolumny HP-PONA:
- temperatura:
 - czas izotermi początkowej 1 min
 - temperatura izotermi początkowej 40 °C
 - szybkość przyrostu temperatury (I) 5 °C/min
 - temperatura izotermi pośredniej 80 °C
 - czas izotermi pośredniej 0 min
 - szybkość przyrostu temperatury (II) 20 °C/min
 - izoterma końcowa 240 °C
 - czas izotermi końcowej 13 min
 - ciśnienie:
 - regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 20 cm/sek,
- b) parametry dozownika typu *split/splitless*:
- objętość dozowanej cieczy 1 μl
 - temperatura programowana 250 °C
 - podział próbki (*split*) 20: 1,
- c) parametry detektora masowego:
- temperatura grzejnika końca kolumny 240 °C
 - temperatura źródła jonów 230 °C
 - temperatura filtra kwadрупolowego 150 °C
 - rodzaj jonizacji EI

– rejestrowane jony	dotądnie
– tryb pracy	scan
– rejestrowane masy	20 ÷ 300 Da
– napięcie powielacza jonów w trybie	<i>autotune</i> ,
d) parametry detektora FID:	
– temperatura detektora	250 °C
– strumień objętości gazu uzupełniającego (azot)	40 ml/min
– strumień objętości wodoru	30 ml/min
– strumień objętości powietrza	250 ml/min.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Mikrostrzykawką o pojemności 10 µl lub automatycznym dozownikiem wprowadzić do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.5.

Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczenie danego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości butan-2-onu wyrażone w miligramach w 1 ml roztworu wzorcowego (co odpowiada zawartości w próbce), a na osi rzędnych – odpowiadające im powierzchnie pików wg wskazań integratora.

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

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza wg punktu 8. przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej wg punktu 7. do naczynek wg punktu 6.5. Naczynka zakapslować lub zakręcić i z każdym postępować w następujący sposób: w uszczelce umieścić igłę od strzykawki w celu wyrównania ciśnienia, a przez drugą igłę wprowadzić strzykawką 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2. Igły usunąć a naczynka pozostawić szczelnie zamknięte przez 30 min,

wstrząsając co pewien czas ich zawartość. Następnie pobrać mikrostrzykawką przez uszczelkę naczynka 1 µl roztworu znad dłuższej warstwy sorbentu i wstrzyknąć do chromatografu w takich samych warunkach, jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej według punktu 10. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość butan-2-onu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczenie zawartości butan-2-on w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu.

Zawartość substancji oznaczana w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie, gdyż w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.5. wsypać po 300 mg sorbentu wg punktu 5.6. i następnie dodać mikrostrzykawką po 200 µl roztworu wzorcowego bazowego wg punktu 5.4. Zawarta w tej objętości ilość butan-2-onu odpowiada ilości w 4,5-litrowej próbce powietrza o stężeniu zbliżonym do wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS). Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczynek disiarczek węgla wg punktu 5.2., uzupełniając zawartość do 1 ml i tak postępować jak z próbkami badanymi wg punktu 11. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą 300 mg sorbentu i 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2. Jednocześnie wykonać oznaczenie co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 200 µl roztworu wzorcowego bazowego wg punktu 5.4. do naczynek, uzupełniając ich zawartość disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. do 1 ml. Współczynnik desorpcji butan-2-onu (*d*) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_a – średnia powierzchnia pików butan-2-onu z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji butan-2-onu z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,

P_p – średnia powierzchnia pików butan-2-onu z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji butan-2-onu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości. Różnice między wynikami a wartością średnią nie powinny być większe niż $\pm 5\%$ tej wartości. Współczynnik desorpcji należy zawsze wyznaczyć dla nowej partii sorbentu.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie butan-2-onu (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 butan-2-onu w roztworze z nadłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – masa butan-2-onu w roztworze z nadkrótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w metrach sześciennych,

\bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji oznaczona według punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Agilent Technologies 6890N z detektorem mas 5973 (MSD) wyposażony w kolumnę HP-PONA o długości 50 m, średnicy 0,2 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm .

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności, X_{gw} 12,032 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} 40,106 $\mu\text{g/ml}$

- współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r 0,999
- całkowita precyzja badania, V_c 5,55%
- niepewność całkowita metody 12,94%.