

Octan n-butyłu i jego izomery – octan izobutyłu i octan *sec*-butyłu

Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy¹

n-Butyl acetate and its isomers –
isobutyl acetate and *sec*-butyl acetate
Determination in workplace air

dr JOANNA KOWALSKA
e-mail: jokow@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Numery CAS: 123-86-4 octan n-butyłu
110-19-0 octan izobutyłu
105-46-4 octan *sec*-butyłu

Słowa kluczowe: octan n-butyłu, octan izobutyłu, octan *sec*-butyłu, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: n-butyl acetate, isobutyl acetate, *sec*-butyl acetate, determination method, gas chromatographic analysis, workplace air.

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowanego w latach 2014-2016 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej (Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej).
Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Streszczenie

Octan n-butyłu i jego izomery (octan izobutyłu i octan *sec*-butyłu) są bezbarwnymi, palnymi cieczami o owocowym zapachu. Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne są powszechnie stosowane jako rozpuszczalniki organiczne oraz składniki mieszanek rozpuszczalnikowych w różnych gałęziach przemysłu.

Celem pracy było opracowanie i walidacja metody oznaczania: octanu n-butyłu, octanu izobutyłu i octanu *sec*-butyłu, która umożliwi jednocześnie oznaczenie stężeń tych substancji w powietrzu na stanowiskach pracy.

Opracowana metoda oznaczania polega na: przepuszczeniu powietrza zawierającego octan n-butyłu i jego izomery przez rurkę pochłaniającą zawierającą dwie warstwy węgla aktywnego (100/50 mg), desorpcji disiarczkiem węgla i analizie otrzymanego roztworu z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID). Do rozdzielenia izomerów stosowano kolumnę HP-FFAP o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i o grubości filmu 0,50 μ m.

Opracowana metoda jest liniowa w zakresie stężeń 0,24 ÷ 4,8 mg/ml, co odpowiada zakresowi 24 ÷ 480 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 10 l.

Zastosowana metoda pobierania próbek umożliwia ilościowe zatrzymanie analitów podczas przepuszczania badanego powietrza przez rurkę pochłaniającą. Opracowana metoda analityczna umożliwia oznaczanie octanu n-butyłu i jego izomerów (octanu izobutyłu i octanu *sec*-butyłu) w powietrzu na stanowiskach pracy w obecności substancji współwystępujących. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych. Metoda może być wykorzystana do oceny narażenia zawodowego na: octan n-butyłu, octan izobutyłu i octan *sec*-butyłu w powietrzu na stanowiskach pracy.

Opracowana metoda oznaczania octanu n-butyłu i jego izomerów (octanu izobutyłu i octanu *sec*-butyłu) została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Summary

n-Butyl acetate and its isomers, isobutyl acetate and *sec*-butyl acetate, are colorless, flammable liquids with a fruity odour. Because of their physicochemical properties they are commonly used as organic solvents and compounds of solvent mixtures in various industries.

The aim of this study was to develop and validate a method for determining concentrations of n-butyl acetate, isobutyl acetate and *sec*-butyl acetate in workplace air.

The determination method is based on the adsorption of n-butyl acetate and its isomers on activated charcoal (100/50 mg sections), desorption with carbon disulfide and the analysis of the resulting solution with gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID). A capillary column with HP-FFAP (50 m × 0.32 mm, i.d. × 0.50 μ m film thickness) was used.

The method is linear within the working range from 0.24 mg/ml to 4.8 mg/ml, which is equivalent to air concentrations from 24 to 480 mg/m³ for a 10-L air sample.

The analytical method described in this paper enables selective determination of analytes in workplace air in presence of coexisting substances. The method is precise, accurate and it meets the criteria for procedures for measuring chemical agents listed in Standard No. EN 482. The method can be used for assessing occupational exposure to n-butyl acetate, isobutyl acetate and *sec*-butyl acetate and associated risk to workers' health.

The developed method of determining n-butyl acetate and its isomers (isobutyl acetate, *sec*-butyl acetate) has been recorded as an analytical procedure (see appendix).

WPROWADZENIE

Octan n-butylu i jego izomery (octan izobutylu i octan sec-butylu) są bezbarwnymi, palnymi cieczami o owocowym zapachu. Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne są powszechnie stosowane jako rozpuszczalniki organiczne oraz składniki mieszanek rozpuszczalnikowych w różnych gałęziach przemysłu

(Kupczewska-Dobecka 2015). Wybrane właściwości fizykochemiczne octanu n-butylu i jego izomerów (octanu izobutylu i octanu sec-butylu) zamieszczono w tabeli 1. (GESTIS 2016; HSDB 2016).

Tabela 1.

Wybrane właściwości fizykochemiczne octanu n-butylu i jego izomerów (GESTIS 2016; HSDB 2016; Kupczewska-Dobecka 2015)

Nazwa parametru	Właściwości substancji		
	octan n-butylu	octan izobutylu	octan sec-butylu
Numer CAS	123-86-4	110-19-0	105-46-4
Postać	ciecz	ciecz	ciecz
Barwa	bezbarwna	bezbarwna	bezbarwna
Masa molowa, g/mol	116,16	116,16	116,16
Gęstość, g/cm ³ (w temp. 20 °C)	0,88	0,87	0,87
Gęstość par względem powietrza (powietrze = 1)	4,01	4,01	4,01
Prężność par, hPa (w temp. 20 °C)	10,7	19,9	25
Temperatura topnienia (°C)	-77	-98,9	-99
Temperatura wrzenia (°C)	127 126,1	118 116,5	112 (GESTIS) 112 (HSDB)
Temperatura zapłonu – metoda tygła zamkniętego (°C)	27	18	16
Współczynnik podziału oktanol/woda, log P_{ow}	1,78	1,78	1,72
Rozpuszczalność w wodzie, g/l (w temp. 20 °C)	4,3 (w temp. 20 °C) 14 (w temp. 20 °C)	5,3 (w temp. 20 °C) 6,3 (w temp. 25 °C)	6,2 (w temp. 20 °C), (GESTS) 6,2 (w temp. 20 °C), (HSDB)
Synonimy	octan butylu; ester n-butylowy kwasu octowego	octan 2-metylo-1-propylu	octan 1-metylopropylu
Zastosowanie	rozpuszczalnik organiczny i składnik mieszanek rozpuszczalnikowych w przemyśle; substancja zapachowa do żywności	rozpuszczalnik: nitrocelulozy, lakierów, laków i pokostów; środek zapachowy (np. perfum); używany do produkcji farmaceutyków; składnik płynów hydraulicznych	rozpuszczalnik, szczególnie do: lakierów, tekstyliów i powłok papierowych

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi octan n-butyłu i jego izomery zostały zaklasyfikowane w WE (nr 1272/2008) jako substancja:

- octan n-butyłu – ciepla, łatwopalna (kategoria 3., Flam. Liq. 3) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia: H226 – łatwopalna ciecz i pary, substancja działająca toksycznie na narządy docelowe; narażenie jednorazowe kategorii 3., ośrodkowy układ nerwowy (STOT SE 3) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia: H336 – może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy
- octan izobutyłu i octan *sec*-butyłu – ciepla, łatwopalna (kategoria 2., Flam. Liq. 2) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia: H225 – wysoce łatwopalna ciecz i pary.

Octany butyłu są otrzymywane w wyniku reakcji estryfikacji kwasu octowego z odpowiednim alkoholem, prowadzonej w obecności katalizatorów kwasowych, np.: stężonego kwasu siarkowego, kwasów organicznych (kwas *p*-toluenosulfonowy) lub żywic jonowymiennych

(HSDB 2016; Kupczewska-Dobecka 2015). W warunkach narażenia zawodowego, zarówno podczas produkcji, jak i stosowania, bardzo często występuje jednoczesne narażenie na mieszaninę estrów kwasu octowego, a także na: n-butanol, ksyleny, toluen i inne substancje, będące składnikami mieszanin rozpuszczalnikowych.

Izomery octanu n-butyłu są od dawna powszechnie wykorzystywane w różnych gałęziach przemysłu i od dawna posiadają ustalone wartości dopuszczalnych stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy, stąd są dostępne, zarówno polskie, jak i zagraniczne metody ich oznaczania (tab. 2.). Zasada oznaczania octanów polega na: zatrzymaniu ich par na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie metodą chromatografii gazowej (GC) z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (FID). Metody krajowe wydane w polskich normach pozwalają oznaczyć osobno stężenie octanów: n-butyłu, izobutyłu lub *sec*-butyłu w zakresach stężeń odpowiadających wartościom najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) obowiązujących dla tych substancji w latach powstawania tych metod (tab. 2.).

Tabela 2.
Metody oznaczania octanu n-butyłu i jego izomerów w powietrzu na stanowiskach pracy

Metoda oznaczania	Substancja oznaczana	Oznaczalność	Technika analityczna	Próbnik	Sposób pobierania próbek powietrza	Przygotowanie próbek do analizy
PN-Z-04023-02:1989	octan n-butyłu	10 mg/m ³	GC/FID	rurka pochłaniająca z dwiema warstwami węgla aktywnego (100 mg/50 mg)	20 l powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 40 l/h	desorpcja 1 ml disiarczku węgla
PN-Z-04119-2:1998	octan <i>sec</i> -butyłu	100 mg/m ³			2 ÷ 10 l powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 5 l/h	desorpcja 0,5 ml disiarczku węgla

cd. tab. 2.

Metoda oznaczania	Substancja oznaczana	Oznaczalność	Technika analityczna	Próbnik	Sposób pobierania próbek powietrza	Przygotowanie próbek do analizy
PN-Z-04119-11:2008	octan izobutylu	25 mg/m ³			10 litrów powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 5 l/h	desorpcja 1 ml disiarczku węgla
NIOSH 1450 (2003)	octan <i>n</i> -butylu; octan izobutylu; octan <i>sec</i> -butylu	352 mg/m ³ 306 mg/m ³ 478 mg/m ³			1 ÷ 10 l powietrza ze stałym strumieniem objętości od 0,01 ÷ 0,2 l/min	desorpcja 1 ml disiarczku węgla
OSHA ORG-07 (2000)	octan <i>n</i> -butylu; octan izobutylu; octan <i>sec</i> -butylu	88 mg/m ³ 87 mg/m ³ 86 mg/m ³			10 l powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 0,2 l/min	desorpcja 1 ml disiarczku węgla
MDHS 96 (2000)	octan <i>n</i> -butylu	5,3 mg/m ³			10 l powietrza	desorpcja 1 ml disiarczku węgla

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) i najwyższych dopuszczalnych stężeń chwilowych (NDSCh) podane w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6 czerwca 2014 r. (DzU 2014, poz. 814 ze zm.) wynoszą dla:

- octanu *n*-butylu: NDS – 200 mg/m³; NDSCh – 950 mg/m³
- octanu *sec*-butylu: NDS – 900 mg/m³; NDSCh – 900 mg/m³
- octanu izobutylu: NDS – 200 mg/m³; NDSCh – 400 mg/m³.

Komitet Naukowy ds. Dopuszczalnych Norm Zawodowego Narażenia na Oddziaływanie Czynniki Chemiczne w Pracy (SCOEL) uznał podobieństwa strukturalne, wspólny szlak metaboliczny oraz działanie drażniące na: oczy, nos i gardło za skutek krytyczny jednakowy dla octanu *n*-butylu i jego dwóch izomerów (octanu izobutylu i octanu *sec*-butylu). Zaproponowano ustalenie jednakowej wartości dopuszczalnej

wielkości narażenia zawodowego (OEL) dla wszystkich trzech octanów (SCOEL 2013).

Zespół Ekspertów ds. Czynniki Chemiczne Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynniki Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy w lipcu 2015 r. zaproponował ujednoczenie wartości NDS i NDSCh obowiązujących w Polsce dla octanu *n*-butylu i jego izomerów (octanu *sec*-butylu i octanu izobutylu) i przyjęcie wartości normatywów higienicznych wnioskowanych przez SCOEL: NDS – 240 mg/m³ i NDSCh – 720 mg/m³.

Celem badań było opracowanie metody oznaczania octanu *n*-butylu i jego izomerów, która umożliwi oznaczanie zawartości tych substancji w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń 24 ÷ 480 mg/m³, czyli od 1/10 do 2-krotnej wartości NDS.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki i materiały

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki: octan *n*-butylu, octan izobutyłu, octan *sec*-butylu, octan *tert*-butylu, disiarczki węgla, *o*-ksylen, *m*-ksylen, *p*-ksylen (Sigma-Aldrich, Niemcy), octan etylu, butan-1-ol (Fluka, Niemcy), octan metylu (BDH, Anglia), etanol, 2-metylopropan-1-ol (izobutanol), kwas octowy (POCH, Polska), octan 2-metoksy-1-metyloetylu (octan 1-metoksy-2-propylu) i octan *n*-amylu (Merck, Niemcy).

W celu optymalizacji sposobu pobierania próbek powietrza, odzysku analitów oraz zwalidowania metody analitycznej przygotowano: roztwór octanu *n*-butylu i jego dwóch izomerów w disiarczku węgla o stężeniu 240 mg/ml, roztwór pośredni o stężeniu 24 mg/ml octanów w disiarczku węgla oraz roztwory robocze o stężeniach $0,24 \div 4,8$ mg/ml.

Podczas ustalania metody pobierania próbek powietrza stosowano rurki pochłaniające zawierające dwie warstwy węgla aktywnego (100/50 mg), (Z.U.P. Analityk, Polska).

Do badań stosowano odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a., a także szkło laboratoryjne,

tj.: kolby miarowe, pipety, naczynka do desorpcji o pojemności 3 ml z nakrętkami.

Aparatura i wyposażenie pomocnicze

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard model HP 6890 z elektronicznym integratorem oraz z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation.

Rozdział chromatograficzny mieszaniny substancji przeprowadzono na kolumnie chromatograficznej HP-FFAP o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm (z poli(glikolem etylenowym) modyfikowanym kwasem nitrotereftalowym) i o grubości filmu 0,50 μ m (J&W Scientific, USA).

Do pobierania próbek powietrza zawierających octan *n*-butylu i jego izomery wykorzystano aspiratory Gilian LFS-113 (Sensidyne, USA). Do odważania wzorców stosowano wagę analityczną Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Warunki oznaczania chromatograficznego

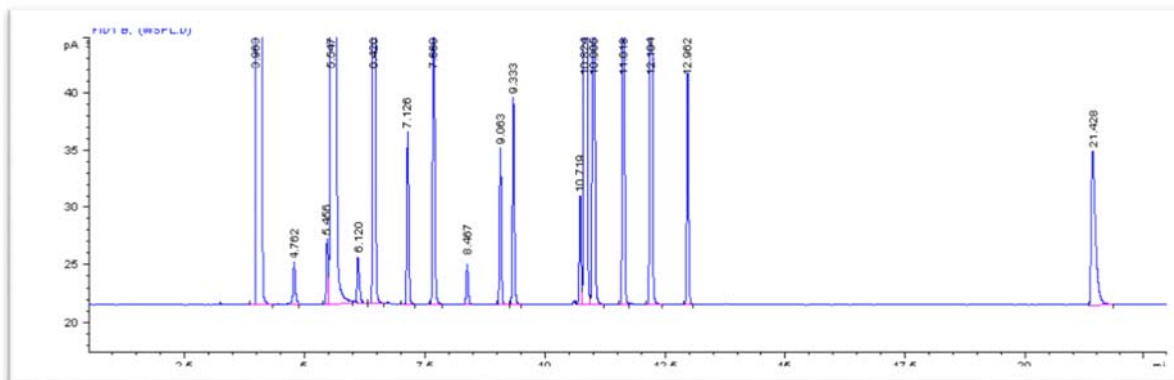
Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych ustalono następujące warunki oznaczania chromatograficznego dla octanów (*n*-butylu, izobutyłu i *sec*-butylu) w obecności substancji współwystępujących w badanym powietrzu (rys. 1., rys. 2.):

- kolumna kapilarna HP-FFAP (50 m x 0,32 mm, 0,50 μ m)

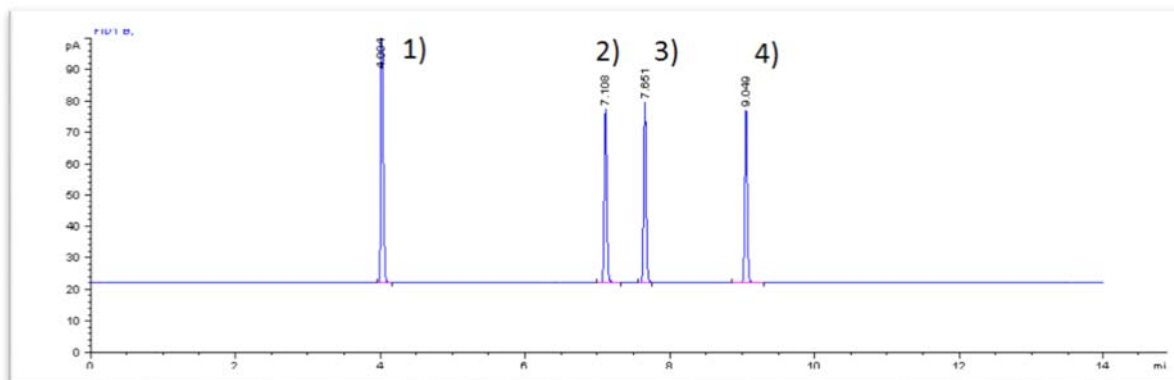
- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 50 °C (2 min)
 - przyrost temperatury 5 °C/min
 - temperatura końcowa 110 °C (11 min),
- temperatura dozowania 200 °C
- temperatura detektora FID 250 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,8 ml/min
- strumień objętości powietrza 450 ml/min
- strumień objętości wodoru 40 ml/min
- stosunek dzielenia próbki 100: 1
- dozowanie próbki 1 μ l.

Sprawdzono, że w ustalonych warunkach octany (*n*-butylu, izobutylu i *sec*-butylu) mogą być oznaczane w obecności: octanu *tert*-butylu, octanu metylu, octanu etylu, octanu *n*-amylu, octanu 1-metoksy-2-propylu (octanu 2-metoksy-

-1-metyloetylu), benzenu, toluenu, *o*-, *m*- i *p*-ksylenu, etanolu, butan-1-olu, izobutanolu (2-metylopropan-1-olu) i kwasu octowego.



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego: octanu *n*-butylu, octanu izobutylu i octanu *sec*-butylu w obecności substancji współwystępujących. Kolumna HP-FFAP, detektor FID, pik o czasie retencji: 3,963 min – disiarczek węgla; 4,762 min – octan metylu; 5,456 min – octan etylu; 5,547 min – octan *tert*-butylu; 6,120 min – etanol; 6,426 min – benzen; 7,126 min – octan *sec*-butylu; 7,668 min – octan izobutylu; 8,467 min – toluen; 9,063 min – octan *n*-butylu; 9,333 min – 2-metylopropan-1-ol; 10,719 min – butan-1-ol; 10,824 min – *p*-ksylen; 10,995 min – *m*-ksylen; 11,618 min – octan *n*-amylu; 12,194 min – *o*-ksylen; 12,962 min – octan 2-metoksy-1-metyloetylu; 21,428 min – kwas octowy



Rys. 2. Chromatogram roztworu wzorcowego: octanu *n*-butylu, octanu izobutylu i octanu *sec*-butylu o stężeniu 1,2 mg/ml. Kolumna HP-FFAP, detektor FID: 1) disiarczek węgla, 2) octan *sec*-butylu, 3) octan izobutylu, 4) octan *n*-butylu

Pobieranie próbek powietrza

Do pobierania próbek powietrza zawierającego pary octanu *n*-butylu i jego izomery wytypowano dostępne w handlu rurki pochłaniające zawierające dwie warstwy węgla aktywnego (100/50 mg).

W celu ustalenia warunków pobierania próbek powietrza złożono układ składający się z rurki pochłaniającej oraz pompy ssącej o sta-

łym i kontrolowanym za pomocą rotametry strumieniu objętości powietrza. Na włókno szklane (znajdujące się przed pierwszą warstwą węgla aktywnego) wprowadzano 20 μ l roztworu octanu *n*-butylu i jego izomerów w disiarczku węgla o stężeniu 240 mg/ml. Przez układ przepuszczano 10 l powietrza ze stałym strumieniem objętości, wynoszącym 50 ml/min. Stężenie octanów w próbce powietrza wynosiło 480 mg/m³, co stanowi dwukrotność zaproponowanej wiel-

kości NDS. Następnie sprawdzono sposób pobierania próbek 15-minutowych do oznaczenia stężeń chwilowych. Na włókno szklane (znajdujące przed pierwszą warstwą węgla aktywnego) wprowadzano 30 µl roztworu octanu n-butylu i jego izomerów w disiarczku węgla o stężeniu 240 mg/ml. Przez układ przepuszczano 3 l powietrza ze stałym strumieniem objętości – odpowiednio 200 ml/min. Z wszystkich rurek pochłaniających przeprowadzono desorpcję octanu n-butylu i jego izomerów – oddzielnie z pierwszej i drugiej warstwy węgla aktywnego (1 ml

disiarczku węgla). Tak uzyskane roztwory oznaczano chromatograficznie w warunkach opisanych w rozdziale: „Warunki oznaczania chromatograficznego”. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Uzyskane wyniki wskazują, że rurka pochłaniająca zawierająca dwie warstwy węgla aktywnego zapewnia ilościowe wyodrębnienie octanu n-butylu i jego izomerów z próbki powietrza wynoszącej do 10 litrów, przy strumieniu objętości powietrza nie przekraczającym 200 ml/min.

Tabela 3.
Przykładowe wyniki adsorpcji octanów na węglu aktywnym

Substancja	Strumień objętości pochłanianego powietrza, ml/min	Czas pochłaniania, min	Objętość próbki powietrza, l	Przybliżone stężenie substancji w powietrzu, mg/m ³	Powierzchnia pików w roztworach po desorpcji	
					I warstwa	II warstwa
Octan n-butylu	50	200	10	480	495	brak pików
	200	15	3	2400	745	brak pików
Octan izobutylu	50	200	10	480	524	brak pików
	200	15	3	2400	788	brak pików
Octan sec-butylu	50	200	10	480	508	brak pików
	200	15	3	2400	760	brak pików

Badanie trwałości próbek i roztworów

Trwałość pobranych próbek, w zależności od czasu ich przechowywania, badano w następujący sposób: na pierwszą warstwę węgla aktywnego w rurce pochłaniającej nanoszono po 5 µl roztworu octanu n-butylu i jego izomerów w disiarczku węgla o stężeniu 240 mg/ml. Przygotowano po trzy równoległe próbki, które analizowano natychmiast po przepuszczeniu 10 l powietrza oraz po: dwóch, czterech, siedmiu i dziewięciu dniach przechowywania w chłodziarce. Obliczono średnią zawartość substancji w każdym zestawie trzech rurek. Na podstawie wyników analizy próbek obliczono para-

metr – zmianę wyników oznaczenia (w procentach), jako różnicę między średnią wyników próbek analizowanych natychmiast po pobraniu próbek powietrza i średnią wyników próbek powietrzonych analizowanych po różnym czasie ich przechowywania.

Wyniki badań przedstawione w tabeli 4. porównano z wyliczonymi wielkościami całkowitej precyzji badania. Uzyskane wyniki wskazują na to, że próbki są trwałe przez siedem dni.

Tabela 4.

Wyniki badania trwałości próbek powietrza zawierających po 1,2 mg octanów przechowywanych w chłodziarce

Substancja	Zmiana wyników oznaczenia po przechowywaniu rurek w chłodziarce, %			
	2 dni	4 dni	7 dni	9 dni
Octan n-butylu	2,84	3,34	3,68	8,22
Octan izobutylu	3,29	4,01	3,88	9,28
Octan sec-butylu	3,80	3,99	4,30	6,10

Roztwory octanu n-butylu i jego izomery w disiarczku węgla o stężeniu 1,2 mg/ml (przygotowane do oznaczeń kalibracyjnych) pozostawiono w chłodziarce i badano ich trwałość po trzech, sześciu i ośmiu dniach przechowywania.

Wyniki przedstawiono w tabeli 5. Uzyskane wyniki badań wskazują na to, że roztwory wzorcowe robocze przechowywane w chłodziarce są trwałe co najmniej sześć dni.

Tabela 5.

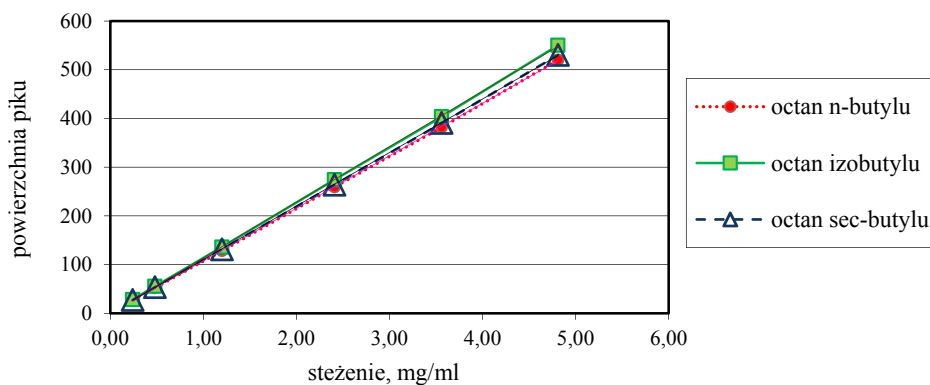
Wyniki badania trwałości przechowywanych w chłodziarce roztworów octanów w disiarczku węgla o stężeniu 1,2 mg/ml

Substancja	Zmiana wyników oznaczenia po przechowywaniu roztworów w chłodziarce, %		
	3 dni	6 dni	8 dni
Octan n-butylu	-1,49	-3,96	-7,09
Octan izobutylu	-1,17	-3,74	-6,91
Octan sec-butylu	-1,22	-3,63	-6,66

Wyznaczenie parametrów kalibracyjnych metody

W celu wyznaczenia zakresu metody zbadano trzy serie roztworów kalibracyjnych octanu n-butylu i jego izomerów (octanu izobutylu i octanu sec-butylu) w disiarczku węgla o wzrastających stężeniach (0,24 ÷ 4,8 mg/ml). Roztwory

oznaczano chromatograficznie w warunkach opisanych w rozdziale: „Warunki oznaczania chromatograficznego”. Uzyskane krzywe kalibracyjne miały charakter liniowy, średnie współczynniki korelacji otrzymanych krzywych kalibracyjnych wyniosły 1. Wyniki badań przedstawiono graficznie na rysunku 3.



Rys. 3. Wykres zależności powierzchni pików pochodnej od stężenia octanów: n-butylu, izobutylu i sec-butylu w roztworach wzorcowych. Kolumna HP-FFAP, temperatura kolumny programowana, detektor FID

W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano trzy serie po osiem roztworów octanu n-butyli i jego izomerów w disiarczku węgla o stężeniach: 0,48; 2,4 i 3,6 mg/ml. Wykonano pomiary chromatograficzne po dwa z każdego roztworu w identycznych warunkach, jak przy wykonaniu oznaczeń kalibracyjnych. Na podstawie odczytanych powierzchni pików uzyskanych na chromatogramach, obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Średnie współczynniki zmienności dla zakresu krzywych kalibracji wyniosły: dla octanu n-butyli – 0,64%, dla octanu izobutyli – 0,69%, natomiast dla octanu *sec*-butyli – 0,69%. Współczynniki te wskazują na bardzo dobrą precyzję oznaczeń kalibracyjnych.

Dane walidacyjne metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482.

Granice wykrywalności (LOD) oraz granice oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analizy ślepych próbek. Do obliczenia LOD i LOQ wykorzystywano wyliczoną wartość standardowego odchylenia próbek oraz współczynnik nachylenia krzywych kalibracyjnych. Dane walidacyjne metody przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6.

Dane walidacyjne metody oznaczania octanu n-butyli i jego izomerów - octanu izobutyli i octanu *sec*-butyli

Walidowane parametry	Octan n-butyli	Octan izobutyli	Octan <i>sec</i> -butyli
Zakres pomiarowy metody	24 ÷ 480 mg/m ³		
Ilość pobranego powietrza	10 l		
Zakres krzywej wzorcowej	0,24 ÷ 4,8 mg/ml		
Granica wykrywalności	0,098 µg/ml	0,078 µg/ml	0,081 µg/ml
	9,8 µg/m ³	7,8 µg/m ³	8,1 µg/m ³
Granica oznaczalności	0,29 µg/ml	0,23 µg/ml	0,24 µg/ml
	29 µg/m ³	23 µg/m ³	24 µg/m ³
Całkowita precyzja badania, %	5,04	5,05	5,05
Względna niepewność całkowita, %	11,05	11,07	11,07
Niepewność rozszerzona, %	22,10	22,14	22,14

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań ustalono warunki oznaczania octanu n-butyli i jego izomerów (octanu izobutyli i octanu *sec*-butyli) w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń 24 ÷ 480 mg/m³. Ustalono sposób pobierania próbek powietrza. Zastosowany węgiel aktywny, umieszczony w rurce pochłaniającej w postaci dwóch warstw (100/50 mg), jest odpowiednim sorbentem do zatrzymania par

octanów z powietrza. Do rozdzielania chromatograficznego mieszaniny wytypowano kolumnę HP-FFAP o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm (z poli(glikolem etylenowym) modyfikowanym kwasem nitrotrefalowym) i o grubości filmu 0,50 µm. Dobrano parametry oznaczania chromatograficznego, które umożliwiły selektywne oznaczanie octanów (n-butyli, izobutyli i *sec*-butyli) w obecności: octanu *tert*-

butyli, octanu metyli, octanu etyli, octanu n-amylu, octanu 2-metoksy-1-metyloetylu, benzenu, toluenu, *o*-, *m*- i *p*-ksylenu, etanolu, butan-1-olu, 2-metylopropan-1-olu i kwasu octowego.

Opracowana metoda oznaczania octanu n-butyli i jego izomerów (octanu izobutyli i octanu *sec*-butyli) w powietrzu na stanowiskach pracy może być wykorzystana do oceny narażenia zawodowego.

Opracowaną metodę oznaczania octanu n-butyli i jego izomerów (octanu izobutyli i octanu *sec*-butyli) zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

GESTIS (2016) Substance database. BG Institute for Occupational Safety and Health. Sankt Augustin, Germany [dostęp 28.01.2016: <http://www.dguv.de/ifa/GESTIS/GESTIS-Stoffdatenbank/index-2.jsp>].

HSDB, Hazardous Substances Data Bank (2016) National Institutes of Health. Health & Human Services. U.S. National Library of Medicine 8600 Rockville Pike, Bethesda, USA [dostęp 28.01.2016: <http://toxnet.nlm.nih.gov>].

Kupczewska-Dobecka M. (2015) Octan butyli (n-butyli) i jego izomery – octan *sec*-butyli i octan izobutyli. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska 4(86), 131–167.

MDHS 96 (2000) Volatile organic compounds in air – HSE. Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography. Health and Safety Executive. United Kingdom [dostęp 28.01.2016: <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf>].

NIOSH (2003) NIOSH method no 1450. Esters 1. National Institute for Occupational Safety and Health. Manual of analytical methods [dostęp 28.01.2016: <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1450.pdf>].

OSHA (2000) OSHA method ORG-07. Organic Vapors. Occupational Safety & Health Administration, 200 Constitution Ave., NW, Washington [dostęp 28.01.2016: <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org007/org007.html>].

PN-EN 482+A1:2016-1 Narażenie na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

PN-Z-04023-02:1989 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości (w mieszaninach) szkodliwych substancji wydzielających się z wyrobów lakierowych nitrocelulozowych. Oznaczanie acetonu, alkoholu: etylowego, n-butyloвого, izobutyloвого, etoksybutyloвого, butoksyetyloвого; octanów: etyli, n-butyli, etoksyetyli; toluenu i ksylenu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.

PN-Z-04119-2:1998 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości estrów kwasu octowego. Oznaczanie octanu *sec*-butyli na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.

PN-Z-04119-11:2008 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości estrów kwasu octowego. Oznaczanie octanu izobutyli na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.

Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6.06.2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2014, poz. 817 ze zm.

SCOEL (2013) Recommendation from the Scientific Committee for Occupational Exposure Limits for n-butyl acetate, *sec*-butyl acetate, isobutyl acetate. SUM/184/2013.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwanego rozporządzeniem GHS). Dz. Urz. UE z dnia 31.12.2008 r., L 353.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA OCTANU N-BUTYLU I JEGO IZOMERÓW – OCTANU IZOBUTYLU I OCTANU SEC-BUTYLU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania octanu n-butyłu (nr CAS: 123-86-4) i jego izomerów – octanu izobutyłu (nr CAS 110-19-0) i octanu *sec*-butyłu (nr CAS: 105-46-4) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie octanu n-butyłu, octanu izobutyłu i octanu *sec*-butyłu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 24 mg/m³.

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: octanu n-butyłu, octanu izobutyłu i octanu *sec*-butyłu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla oraz analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Dokładność ważenia

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

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Wszystkie czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać z użyciem środków ochrony indywidualnej i 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 odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

5.1. Octan n-butyłu

5.2. Octan izobutyłu

5.3. Octan *sec*-butyłu

5.4. Disiarczek węgla

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy octanów: n-butyłu, izobutyłu i *sec*-butyłu

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml odważyć 2,4 g: octanu n-butyłu wg punktu 5.1., octanu izobutyłu wg punktu 5.2. i octanu *sec*-butyłu wg punktu 5.3., kolbę uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Zawartość octanów: n-butyłu, izobutyłu i *sec*-butyłu w 1 ml tak przygotowanego roztworu wynosi 240 mg.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez co najmniej sześć dni.

5.6. Roztwór wzorcowy pośredni octanów: n-butyłu, izobutyłu i *sec*-butyłu

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmie-

rzyć 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5., kolbę uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.4. i wymieszać. Obliczyć zawartość octanów: n-butylu, izobutylu i *sec*-butylu w 1 ml tak przygotowanego roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość co najmniej przez sześć dni.

5.7. Roztwory wzorcowe robocze octanów: n-butylu, izobutylu i *sec*-butylu

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 i 2,0 ml roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 6., uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.4. i wymieszać. Obliczyć zawartość octanów: n-butylu, izobutylu i *sec*-butylu w 1 ml tak przygotowanych roztworów.

Roztwory przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość co najmniej przez sześć dni.

5.8. Gazy sprężone do chromatografu
Stosować hel jako gaz nośny, azot, wodór i powietrze jako gazy do detektora o czystości według instrukcji do chromatografu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz niżej wymieniony:

6.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca rozdział octanów: n-butylu, izobutylu i *sec*-butylu od disiarczku węgla i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna kapilarna o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm (z poli(glikolem etylenowym) modyfikowanym kwasem nitrotrefalowym) i o grubości filmu 0,50 μ m.

6.3. Pompa ssąca

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

6.4. Naczynka do desorpcji

Naczynka szklane o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawory, umożliwiające pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

6.5. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (100 i 50 mg), rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym.

6.6. Strzykawki

Strzykawki do cieczy o pojemności 10 ÷ 1000 μ l.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek powietrza przez rurkę pochłaniającą wg punktu 6.5. przepuścić do 10 l badanego powietrza, ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 200 ml/min.

Pobrane do rurek pochłaniających próbki powietrza przechowywane w zamrażalniku chłodziarki zachowują trwałość przez siedem dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział octanów: n-butylu, izobutylu i *sec*-butylu od disiarczku węgla oraz innych 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 kolumny programowana:

- temperatura początkowa	50 °C (2 min)
- przyrost temperatury	5 °C/min
- temperatura końcowa	110 °C (11 min),
- temperatura dozowania	200 °C
- temperatura detektora płomieniowo-jonizacyjnego	250 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel)	1,8 ml/min
- strumień objętości powietrza	450 ml/min
- strumień objętości wodoru	40 ml/min
- stosunek dzielenia próbki	100: 1
- dozowanie próbki	1 µl.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić strzykawką wg punktu 6.6. po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.7. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić trzy krzywe wzorcowe, odkładając na osi odciętych zawartość octanów: *n*-butylu, izobutylu i *sec*-butylu w 1 ml roztworów wzorcowych roboczych w miligramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

10. Wykonanie oznaczenia

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej wg punktu 6.5. do naczynka do desorpcji wg punktu 6.4. Następnie dodać po 1 ml disiarczku węgla, naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając energicznie co pewien czas ich zawartością.

Następnie wykonać oznaczanie chromatograficzne roztworu znad dłuższej warstwy węgla aktywnego w warunkach określonych w punkcie 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar, wprowadzając do chromatografu po 1 µl badanych roztworów. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików octanów: *n*-butylu, izobutylu i *sec*-butylu według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość octanów: *n*-butylu, izobutylu i *sec*-butylu w roztworze, w miligramach.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie octanów: *n*-butylu, izobutylu i *sec*-butylu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego. Ilość octanów: *n*-butylu, izobutylu i *sec*-butylu w krótszej warstwie węgla aktywnego nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek do desorpcji wg punktu 6.4. przesypać dłuższe warstwy węgla aktywnego (100 mg) z rurek pochłaniających wg punktu 6.5. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.6. po 5 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel aktywny. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić w chłodziarce do następnego dnia. Następnie dodać do każdego naczynka po 1 ml disiarczku węgla. Naczynka ponownie szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością, a następnie wykonać oznaczenia chromatograficzne. Jednocześnie wykonać oznaczanie octanów: *n*-butylu, izobutylu i *sec*-butylu, co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do

1 ml disiarczku węgla po 5 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5.

Współczynniki desorpcji octanów: n-butyli, izobutyli i sec-butyli (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia piku octanów: n-butyli, izobutyli lub sec-butyli na chromatogramach roztworów po desorpcji,
- P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji octanów: n-butyli, izobutyli lub sec-butyli na chromatogramach roztworu kontrolnego,
- P_p – średnia powierzchnia piku octanów: n-butyli, izobutyli lub sec-butyli na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji octanów: n-butyli, izobutyli i sec-butyli (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynniki desorpcji należy oznaczać dla każdej nowej partii rurek pochłaniających.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie octanów: n-butyli, izobutyli i sec-butyli (X) w badanym powietrzu obliczyć na podstawie wzoru, w miligramach na metr sześcienny:

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

w którym:

- m_1 – masa octanów: n-butyli, izobutyli lub sec-butyli w roztworze znad dłuższej warstwy węgla aktywnego odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- m_2 – masa octanów: n-butyli, izobutyli lub sec-butyli 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 dla octanów: n-butyli, izobutyli lub sec-butyli wyznaczana zgodnie z punktem 11.

