

mgr BARBARA ROMANOWICZ
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
90-950 Łódź
ul. św. Teresy 8

Bromopropan – metoda oznaczania

1-Bromopropan

2-Bromopropan

Numer CAS: 106-94-5

Numer CAS: 75-26-3

Słowa kluczowe: bromopropan, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

Key words: bromopropane, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń izomerów bromopropanu – 1-bromopropanu i 2-bromopropanu, w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na adsorpcji par 1-bromopropanu i 2-bromopropanu na węglu aktywnym, desorpcji związków disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 1,0 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne bromopropanu:

	1-bromopropan	2-bromopropan
– wzór sumaryczny	C ₃ H ₇ Br	C ₃ H ₇ Br
– masa cząsteczkowa	123,01	123,01
– temperatura wrzenia	70,9 °C	59 °C
– temperatura topnienia	-110 °C	-89 °C
– temperatura zapłonu	25 °C (metoda tygła otwartego)	9 °C (metoda tygła zamkniętego)
– temperatura samozapłonu	490 °C	450 °C
– dolna granica wybuchowości	4,6%	
– gęstość względna	1,354 (w temp. 20 °C, woda = 1)	1,311 (w temp. 20 °C, woda = 1)
– gęstość względna par	4,25 (powietrze = 1)	4,27 (powietrze = 1)

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

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

4.2. Dokładność ważenia

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

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Ze względu na toksyczne właściwości disiarczku węgla wszystkie czynności, podczas których używa się tego rozpuszczalnika, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się utylizacją.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. 1-Bromopropan $\geq 98\%$ (GC)

Stosować wg punktu 4.

5.2. 2-Bromopropan $\geq 99\%$ (GC)

Stosować wg punktu 4.

5.3. Disiarczek węgla

Stosować wg punktu 4.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy izomerów bromopropanu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, dodać 15,8 μl (około 20 mg) 1-bromopropanu i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca. Następnie dodać 15,3 μl (około 20 mg) 2-bromopropanu i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca. Kolbę dopełnić do kreski disiarczkiem węgla i wymieszać. Obliczyć zawartość 1-bromopropanu i 2-bromopropanu w 1 ml roztworu.

Roztwór wzorcowy podstawowy izomerów zachowuje trwałość przez 30 dni, jeśli jest przechowywany w chłodziarce i szczelnie zamknięty.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze izomerów bromopropanu

Do siedmiu naczynek wg punktu 6.6. odmierzyć w mikrolitrach: 5; 10; 20; 30; 40; 60 i 80 roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4., dopełnić disiarczkiem węgla do 1 ml i wymieszać. Zawartości izomerów bromopropanu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynoszą w mikrogramach: 10; 20; 40; 60; 80; 120 i 160.

Roztwory wzorcowe wg punktu 5.5. są nietrwałe i należy przygotowywać je w dniu wykonywania oznaczania.

5.6. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny o uziarnieniu $0,7 \div 1,0$ mm. Bezpośrednio przed napełnieniem rurki pochłaniającej węgiel należy wygrzewać przez 2 h, w temperaturze około 150 °C. Używaną partię węgla należy zbadać chromatograficznie czy nie zawiera substancji przeszkadzających w oznaczaniu oraz wyznaczyć współczynnik desorpcji izomerów bromopropanu zgodnie z punktem 12.

5.7. Włókno szklane

Włókno szklane należy pociąć na kawałki o długości około 0,5 cm, dwukrotnie przemyć etanolem i wysuszyć. Tak przygotowane włókno szklane przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

5.8. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel lub argon jako gaz nośny; wodór i powietrze do detektora, o czystości zgodnej z instrukcją aparatu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) wyposażony w integrator elektroniczny lub komputer z programem sterowania i zbierania danych.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę zapewniającą rozdział izomerów bromopropanu od disiarczku węgla i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumnę kapilarną z niepolarną fazą stacjonarną o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,53 mm i grubości filmu 2,65 μm .

6.3. Kolby

Stosować kolby szklane o pojemności 10 ml.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłami do cieczy o pojemności: 10; 100 i 1000 μl .

6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą, umożliwiającą pobranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 8.

6.6. Naczynka

Stosować naczynka szklane, kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiającą pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka i mieszczące po 100 mg węgla wg punktu 5.6. oraz 1 ml disiarczku węgla.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki szklane o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości około 70 mm z przewężeniem w jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego np. polietylenu czy polichlorku winylu, przygotowane wg punktu 7. lub inne dostępne w handlu rurki równoważne.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 6.7. od strony przewężenia umieścić przegródkę z włókna szklanego wg punktu 5.7., wsypać węgiel aktywny wg punktu 5.6. w taki sposób, aby utworzył dwie warstwy: krótszą zawierającą 50 mg i dłuższą zawierającą 100 mg węgla aktywnego, rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym wg punktu 5.7. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć kapturkami.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-07:2002/Az1:2004. W miejscu pobierania próbek zdjąć kapturki z rurki pochłaniającej wg punktu 6.7., umocować rurkę w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy węgla. Przez rurkę pochłaniającą przepuścić 10 l badanego powietrza przy przepływie nie większym niż 12 l/h. Zabezpieczone kapturkami i przechowywane w chłodziarce rurki z pobranymi próbkami są trwałe przez 30 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy dobrać takie warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział 1-bromopropanu od 2-bromopropanu oraz obu związków od disiarczku węgla i substancji współwystępujących.

W przypadku stosowania kolumny kapilarnej wg punktu 6.2. oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny programowana:
początkowa 35 °C (1 min) → przyrost 10 °C/min → 150 °C (0,5 min)
- temperatura dozownika 200 °C
- temperatura detektora 250 °C
- strumień objętości gazu nośnego
przez kolumnę 5 ml/min
- strumień objętości gazu
uzupełniającego 25 ml/min
- strumień objętości wodoru 30 ml/min
- strumień objętości powietrza 300 ml/min.

Nową kolumnę należy kondycjonować w strumieniu gazu nośnego w temperaturze 200 °C do trzymania prawidłowej linii zerowej.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić za pomocą mikrostrzykawki wg punktu 6.4. po 1 µl roztworów roboczych wg punktu 5.5. i analizować chromatograficznie w warunkach podanych w punkcie 9.

Przed pobraniem kolejnych roztworów, strzykawkę należy kilkakrotnie przepłukać analizowanym roztworem. Dla każdego roztworu wykonać co najmniej dwa oznaczenia, odczytać powierzchnie 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 sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość 1-bromopropanu lub 2-bromopropanu w mikrogramach w 1 ml roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików. Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

11. Wykonanie oznaczenia

Po pobraniu próbki powietrza w warunkach podanych w punkcie 8., przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.6. Następnie dodać po 1 ml disiarczku węgla, naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartość co pewien czas. Pobrać 1 µl roztworu znad dłuższej warstwy węgla i analizować chromatograficznie w warunkach podanych w punkcie 9. Oznaczanie z każdego roztworu wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć wartość średnią. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość 1-bromopropanu oraz 2-bromopropanu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć.

W taki sam sposób analizować roztwory znad krótszej warstwy węgla. Masa substancji oznaczona w krótszej warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6. wsypać węgiel aktywny wg punktu 5.6. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej i dodać mikrostrzykawką po 40 µl roztworu

wzorcowego podstawowego izomerów bromopropanu wg punktu 5.4. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie do naczynek dodać po 1 ml disiarczku węgla i dalej postępować jak z próbkami badanymi w warunkach podanych w punkcie 11. Jednocześnie wykonać oznaczenie co najmniej dwóch roztworów porównawczych, przygotowanych przez wprowadzenie 40 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4. do 1 ml disiarczku węgla oraz próbki kontrolnej zawierającej 100 mg węgla i 1 ml disiarczku węgla.

Współczynnik desorpcji dla izomerów bromopropanu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików 1-bromopropanu lub 2-bromopropanu na chromatogramach roztworów po desorpcji
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 1-bromopropanu lub 2-bromopropanu na chromatogramach roztworów kontrolnych
- P_p – średnia powierzchnia pików 1-bromopropanu lub 2-bromopropanu na chromatogramach roztworu porównawczego.

Następnie obliczyć średnią arytmetyczną wartość współczynnika desorpcji dla oznaczanej substancji (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości d . Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii węgla aktywnego.

13. Obliczanie wyniku oznaczenia

Stężenie izomerów bromopropanu (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 badanego izomeru (1-bromopropanu lub 2-bromopropanu) w roztworze znad dłuższej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- m_2 – masa badanego izomeru (1-bromopropanu lub 2-bromopropanu) w roztworze znad krótszej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji badanego izomeru (1-bromopropanu lub 2-bromopropanu) oznaczona według punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Hewlett-Packard HP 5890 seria II, wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) i kolumnę kapilarną (30 m · 0,53 mm) wypełnioną niepolarną fazą stacjonarną HP-5 (5%-phenyl)-methylsilicone (grubość filmu 2,65 µm).

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

a) dla 1-bromopropanu

- zakres pomiarowy: $10 \div 160 \mu\text{g/ml}$; $1,0 \div 16,0 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza objętości 10 l
- granica wykrywalności, x_{gw} : $0,034 \mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego, x_{ozn} : $0,115 \mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji

charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r : 0,9997

- całkowita precyzja badania, V_c : 5,54
- całkowita niepewność metody: 16,69,

b) dla 2-bromopropanu

- zakres pomiarów: $10 \div 160 \mu\text{g/ml}$; $1,0 \div 16,0 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza o objętości 10 l
- granica wykrywalności, x_{gw} : $0,056 \mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego, x_{ozn} : $0,187 \mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji

charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r : 0,9996

- całkowita precyzja badania, V_c : 5,31
- całkowita niepewność metody: 16,23.

BARBARA ROMANOWICZ

1-Bromopropane and 2-bromopropane – determination method

A b s t r a c t

The method is based on the adsorption of 1-bromopropane and 2-bromopropane vapours on activated charcoal. Samples are desorbed with 1 ml of carbon disulfide and analyzed by gas chromatography with a flame ionization detector (GC-FID).

The determination limit of the method is 1.0 mg/m^3 for each of isomer.