

Nitropropan

Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej¹

dr inż. Anna Jeżewska
e-mail: anjez@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy–
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Słowa kluczowe: mieszanina izomerów nitropropanu, 1-nitropropan, 2-nitropropan, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: 1-nitropropane, 2-nitropropane, determination method, workplace air, gas chromatographic analysis.

Streszczenie

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania mieszaniny izomerów nitropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną.

Metoda polega na adsorpcji par nitropropanu na węglu Carbosieve S-III, ekstrakcji chloroformem oraz analizie chromatograficznej otrzymanego

roztworu. Metoda umożliwia oznaczanie 1-nitropropanu i/lub 2-nitropropanu w zakresie stężeń $3 \div 60$ mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 12 l i w zakresie stężeń $0,3 \div 6$ mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 120 l.

Opracowana metoda oznaczania nitropropanu została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

¹ Publikacja przygotowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach II etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” finansowanego w latach 2011-2013 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Summary

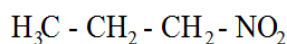
A new procedure has been developed for the assay of 1-nitropropane and 2-nitropropane with gas chromatography with a flame ionization detector. This method is based on the adsorption of nitropropane vapors on Carbosieve S-III, desorption with chloroform and chromatographic analysis of the obtained solution. The

working range is 3 to 60 mg/m³ for a 12-L air sample and 0.3 to 6 mg/m³ for a 120-L air sample. The developed method of determining 1-nitropropane and 2-nitropropane has been recorded as an analytical procedure, which is available in the Appendix.

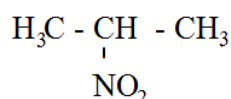
WPROWADZENIE

Nitropropan jest mieszaniną dwóch izomerów: 1-nitropropanu (1-NP) i 2-nitropropanu (2-NP), (rys. 1.). Obie substancje są bezbarwnymi, palnymi cieczeniami, które podczas grzania tworzą mieszaniny wybuchowe z powietrzem. Substancje te są bardzo lotne, a duże stężenie ich par w powietrzu może wystąpić nawet w temperaturze pokojowej. Stwarzają ryzyko wybuchu w kon-

takcie z: kwasami, zasadami, utleniaczami oraz tlenkami metali ciężkich. Są rozpuszczalne w wodzie i w wielu rozpuszczalnikach organicznych, a także są dobrymi rozpuszczalnikami dla wielu związków organicznych (EPA 2007; HSDB 2011; GESTIS 2012; Sigma-Aldrich 2011).



1-nitropropan (CAS: 108-03-2)

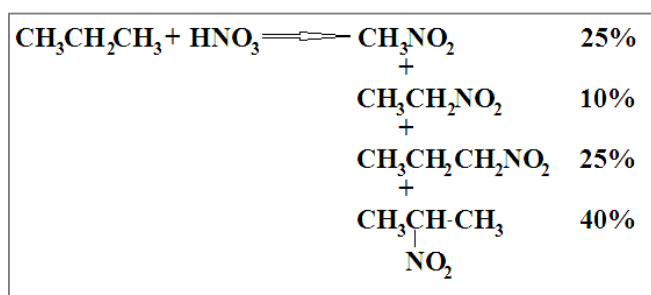


2-nitropropan (CAS: 79-46-9)

Rys. 1. Wzory strukturalne izomerów nitropropanu (CAS: 25322-01-4): 1-nitropropanu i 2-nitropropanu

Nitropropan jest otrzymywany w wyniku nitrowania propanu kwasem azotowym lub ditlenkiem azotu (w fazie gazowej), (rys. 2.). W wyniku nitrowania alkanów otrzymuje się mieszaninę mononitroalkanów C₁ - C₃ (rys. 2). Prowa-

dząc reakcję nitrowania propanu ditlenkiem azotu, uzyskuje się większy udział nitrometanu i 1-nitropropanu (*Bogoczek, Kociolek-Balawejder* 1992; *Bortel, Koneczny* 1992).



Rys. 2. Proces nitrowania propanu

Dane na temat krajowej i światowej produkcji izomerów nitropropanu nie są dostępne. W USA produkcja 2-nitropropanu w 1977 r. wynosiła 13 600 t. Duże ilości 2-nitropropanu są produkowane w USA i we Francji (INCHEM 1992).

1-Nitropropan jest stosowany nie tylko do produkcji innych substancji chemicznych, lecz także jako dodatek do farb i klejów (na bazie rozpuszczalników) oraz rozpuszczalnik do reakcji chemicznych.

2-Nitropropan jest wykorzystywany jako rozpuszczalnik do: klejów, farb, lakierów, polimerów i materiałów syntetycznych. Może być także stosowany jako półprodukt do wytwarzania środków farmaceutycznych i barwników, a także jako dodatek do paliwa w samochodach wyścigowych. 2-Nitropropan występuje w dymie tytoniowym (Health Canada 2010; NTP 2011). Dawniej 2-nitropropan był stosowany jako rozpuszczalnik do ekstrakcji jadalnych tłuszczów i olejów, dzisiaj nie może być stosowany w przemyśle spożywczym (INCHEM 2001; 2006).

Narażenie zawodowe na 2-nitropropan występuje podczas: produkcji, malowania farbami zawierającymi tę substancję, w procesie drukowania oraz wszędzie tam, gdzie jest stosowany jako rozpuszczalnik (INCHEM 1992; NTP 2011).

W warunkach narażenia zawodowego mieszaniny izomerów nitropropanu są wchłaniane do organizmu głównie przez drogi oddechowe.

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi 1-nitropropan został zaklasyfikowany w WE (nr 1272/2008) jako substancja: ciekła łatwopalna, kategoria zagrożenia 3., wykazująca toksyczność ostrą przy wdychaniu, kategoria zagrożenia 4., po naniesieniu na skórę i po połknięciu, kategoria zagrożenia 4. z przypisanymi zwrotami zagrożenia:

- H226 – łatwopalna ciecz i pary
- H302 – działa szkodliwie po połknięciu
- H312 – działa szkodliwie w kontakcie ze skórą
- H332 – działa szkodliwie w następstwie wdychania (Sigma-Aldrich 2011).

2-Nitropropan, ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi, został zaklasyfikowany jako substancja: ciekła łatwopalna, kategoria zagrożenia 3., rakotwórcza, kategoria zagrożenia 1.B, wykazująca toksyczność ostrą przy wdychaniu i po

połknięciu, kategoria zagrożenia 4. z przypisanymi zwrotami zagrożenia:

- H226 – łatwopalna ciecz i pary
- H302 – działa szkodliwie po połknięciu.
- H332 – działa szkodliwie w następstwie wdychania
- H350 – może powodować raka (Sigma-Aldrich 2012).

W IARC zaklasyfikowano 2-nitropropan do substancji rakotwórczych (grupa 2.B), (IARC 1982; 1999).

W przypadku zatrucia ostrego parami 1-nitropropanu mogą wystąpić: mdłości, bóle głowy, biegunka i kaszel. 1-Nitropropan w dużych stężeniach wywołuje: łzawienie oczu, zaczerwienienie spojówek, senność, drgawki, sinoniebieskie zabarwienie skóry i błon śluzowych oraz utratę przytomności (Baza danych... 2008).

Objawy zatrucia ostrego parami 2-nitropropanu są podobne do objawów zatrucia parami 1-nitropropanu. Dodatkowo 2-nitropropan w bardzo dużych stężeniach wywołuje ostre i ciężkie uszkodzenie wątroby. Przewlekły lub powtarzający się kontakt 2-nitropropanu ze skórą powoduje jej wysuszenie i stany zapalne. Powtarzające się narażenie inhalacyjne na pary w stężeniach przekraczających 90 mg/m^3 wywołuje: bóle głowy, mdłości, wymioty, a także utratę łaknienia (baza danych CIOP-PIB 2008; *Wnuk, Szymczak* 2002).

Wartości normatywów higienicznych w Polsce dla mieszaniny izomerów nitropropanu wynoszą: najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) 30 mg/m^3 i najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh) 70 mg/m^3 (Rozporządzenie... 2002).

Znane są trzy metody oznaczania nitropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy.

Metoda kolorymetryczna podana w polskiej normie PN-Z-04150-02:1985 dotyczy oznaczania 2-nitropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy. Zgodnie z metodą podaną w normie próbki powietrza są pobierane na płuczki bełkotkowe wypełnione stężonym kwasem siarkowym. Oznaczanie polega na odszczepieniu grupy nitrowej przez ogrzewanie 2-nitropropanu w stężonym kwasie siarkowym. Produkt reakcji utworzonego kwasu azotowego z rezorcyną wywołuje fioletowe zabarwienie roztworu, które jest podstawą pomiaru spektrofotometrycznego.

Trwałość badanych roztworów wynosi 24 h. Metodę tę można stosować w obecności nitroalkanów pierwszorzędowych (nitrometan, nitroetan, 1-nitropropan), natomiast drugorzędowe i niektóre trzeciorzędowe nitroalkany oraz nitrochloroalkany, zwłaszcza te, które mają podstawniki przy tym samym atomie węgla, przeszkadzają oznaczaniu.

Najmniejsze stężenie 2-nitropropanu (dla 5 l powietrza), jakie można oznaczyć tą metodą, wynosi 10 mg/m^3 .

W OSHA (OSHA 1984) opracowano metodę oznaczania 1-nitropropanu i 2-nitropropanu polegającą na pobieraniu próbki powietrza na rurki szklane wypełnione żywicą XAD-4 (80/40 mg). Po pobraniu 4 l powietrza próbki desorbowano disiarczkiem węgla. Tak uzyskany roztwór analizowano z zastosowaniem chromatografu gazowego z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID). Większa ilość powietrza nie może być pobierana na rurki wypełnione żywicą XAD-4 ze względu na przedostawanie się substancji do drugiej warstwy (zabezpieczającej). Migrację nitropropanu z dłuższej warstwy żywicy XAD-4 (80 mg) do krótszej (40 mg) zaobserwowano również podczas przechowywania próbek w chłodziarce. Zakres krzywej wzorcowej wynosi $45,95 \div 181,7 \text{ mg/m}^3$.

W NIOSH (NIOSH 1994) opracowano metodę oznaczania 2-nitropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy polegającą na przepuszczeniu 2 l powietrza przez rurkę szklaną wypełnioną Chromosorbem 106 (100/50 mg), desorpcji

octanem etylu i chromatograficznym oznaczeniu (GC-FID) tak uzyskanego roztworu. Zakres krzywej wzorcowej wynosi $5 \div 100 \text{ mg/m}^3$. Metoda ta może być stosowana w obecności: heksan-2-onu, 1-nitropropanu, toluenu i ksylenu.

W niniejszej pracy przedstawiono nową metodę oznaczania mieszaniny izomerów nitropropanu, zgodną z procedurą zawartą w polskiej normie PN-EN 482:2012, która umożliwia selektywne oznaczanie 1-nitropropanu i/lub 2-nitropropanu w powietrzu środowiska pracy, w dwóch zakresach stężeń: $3 \div 60 \text{ mg/m}^3$ (1/10 do 2 wartości NDS) dla próbki powietrza 12 l oraz $0,3 \div 6 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza 120 l. Zakres o niższych stężeniach odnosi się głównie do oznaczania 2-nitropropanu, ponieważ ta substancja została zaklasyfikowana jako rakotwórcza kategorii 1.B (WE) nr 1272/2008. W wielu państwach nie są ustalane wartości normatywów higienicznych dla substancji rakotwórczych, ponieważ uważa się, że nie można ustalić bezpiecznych poziomów narażenia dla takich substancji, a więc jedynie zaznacza się je jako rakotwórcze (Anglia, Niemcy). Lista substancji rakotwórczych jest wciąż modyfikowana, natomiast wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń dla substancji rakotwórczych w powietrzu są zmniejszane. Powoduje to konieczność obniżenia zakresu analitycznego w stosowanych do tej pory metodach oznaczania. Z tego powodu przeprowadzono dodatkowe badania w celu umożliwienia oznaczania 2-nitropropanu na niższych poziomach stężeń.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy HP 6890 (Hewlett-Packard, Niemcy) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz automatycznym podajnikiem próbek. Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation.

W badaniu stosowano kolumnę kapilarną typu HP-FFAP o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm z 2-nitrotereftalanem glikolu polietylenowego i grubości filmu 0,5 μm (Agilent Technologies, USA).

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory typu Pocket pump (SKC Inc., USA), o zakresie pracy $20 \div 225 \text{ ml/min}$ ($1,2 \div 13,5 \text{ l/h}$), Gilair 5 (Sensidyne, USA), o zakresie pracy $750 \div 5000 \text{ ml/min}$ ($45 \div 300 \text{ l/h}$), AP-8 (TWO-MET, Polska) z adapterem niskich przepływów, o zakresie pracy $5 \div 4500 \text{ ml/min}$ ($0,3 \div 270 \text{ l/h}$). Do przeprowadzenia desorpcji analitów z sorbentów zastosowano wytrząsarkę mechaniczną WL-2000 (JWElectronic, Polska). Do odważania wzorców stosowano wagę analityczną Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA). Do przechowywania próbek zastosowano eksykator szaf-

kowy serii EKS (WSL, Polska), natomiast do przechowywania próbek i roztworów zastosowano chłodziarko-zamrażarkę ARDO CO23B-2H (Merloni, Polska).

Odczynniki i materiały

W badaniach zastosowano następujące odczynniki: 1-nitropropan, 2-nitropropan, disiarczek węgla, aceton, eter naftowy (Sigma-Aldrich, Niemcy), nitrometan, nitroetan, chloroform (Merck, Niemcy), heksan-2-on (Acros Organics, USA), octan etylu, *N,N*-dimetyloformamid (POCH, Polska), tetrachloroeten, 1,4-dioksan (Redel de Haën, Niemcy), propan-2-ol oraz toluen (J.T. Baker, Holandia). Do badań zastosowano odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a.

Ponadto wykorzystano: rurki szklane Anasorb CMS wypełnione dwiema warstwami (100/50 mg) węgla Carbosieve S-III, SKC nr kat. 226-121 (SKC, USA), rurki szklane wypełnione żelazem krzemionkowym (200/50 mg) i węglem aktywnym (100/50 mg), (ZUP Analityk, Polska), a także szkło laboratoryjne i strzykawki do cieczy.

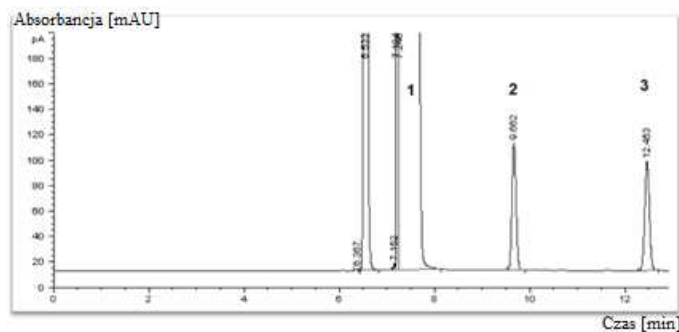
Warunki oznaczania chromatograficznego

Na podstawie danych w piśmiennictwie oraz wyników badań wstępnych ustalono warunki chromatograficznego oznaczania (GC-FID) 1- i 2-nitropropanu:

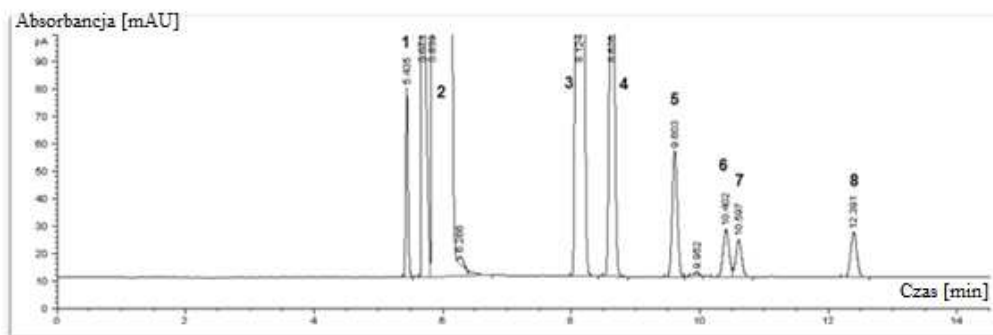
– temperatura kolumny	100 °C
– temperatura dozownika	240 °C
– temperatura detektora	250 °C
– strumień objętości:	
- gazu nośnego (helu)	1 ml/min
- wodoru	40 ml/min
- powietrza	400 ml/min
– dzielnik próbki	10: 1
– objętość dozowanej próbki	1 µl.

Takie warunki pracy chromatografu umożliwiły oznaczenie obu izomerów nitropropanu (rys. 3.) w obecności substancji współwystępujących, które mogą wspólnie z izomerami nitropropanu występować w powietrzu na stanowiskach pracy (rys. 4., tab. 1.).

Przyjęte założenia do opracowania metody oznaczania izomerów nitropropanu przedstawiono w tabeli 2.



Rys. 3. Chromatogram roztworu wzorcowego nitropropanu (kolumna HP-FFAP, temperatura kolumny 100 °C, detektor FID: 1) chloroform, 2) 2-nitropropan, 3) 1-nitropropan)



Rys. 4. Chromatogram roztworu wzorcowego nitropropanu w obecności substancji współwystępujących (kolumna HP-FFAP, temperatura kolumny 100 °C, detektor FID: 1) disiarczek węgla, 2) aceton, 3) toluen, 4) heksan-2-on, 5) 2-nitropropan, 6) nitrometan, 7) nitroetan, 8) 1-nitropropan)

Tabela 1.

Czasy retencji substancji współwystępujących z 1- i 2-nitropropanem (kolumna HP-FFAP, temperatura kolumny 100 °C, detektor FID)

Substancja	Czas retencji t_R , min
Eter naftowy	5,34
Disiarczek węgla	5,67
n-Heksan	5,39
Aceton	5,84
Metanol	6,05
Octan etylu	6,11
Propan-2-ol	6,43
Chloroform	7,20
Toluen	8,10
Tetrachloroeten	8,23
1,4-Dioksan	8,47
Heksan-2-on	8,68
2-Nitropropan	9,62
Nitrometan	10,40
Nitroetan	10,59
1-Nitropropan	12,39
<i>N,N</i> -Dimetyloformamid	> 23 min

Tabela 2.

Założenia przyjęte do opracowania metody oznaczania nitropropanu

Parametry metody	1-Nitropropan	2-Nitropropan
Objętość pobranego powietrza do badań	12 l	120 l
Zakres stężeń w powietrzu	3 ÷ 60 mg/m ³	0,3 ÷ 6 mg/m ³
Ilość rozpuszczalnika użytego do desorpcji z próbника	1 ml	1 ml
Zakres roztworów kalibracyjnych	36 ÷ 720 µg/ml	36 ÷ 720 µg/ml

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wybór adsorbenta i desorbenta

Opierając się na danych piśmiennictwa (OSHA 1984), ustalono, że izomery nitropropanu bardzo dobrze adsorbują się na węglu aktywnym, natomiast trudno desorbują. Z kolei na żywicy XAD-4 oraz Chromosorbie 106 (NIOSH 1994) nie adsorbują się zbyt dobrze i podczas pobierania większej ilości powietrza przedostają się do drugiej warstwy sorbenta. Z tego powodu przebadano możliwość zastosowania: żelu krzemionkowego, węgla aktywnego oraz węgla Carbosieve S-III (dedykowanego dla substancji lotnych C₃-C₅) jako sorbentów dla izomerów nitropropanu i sprawdzenia różnych rozpuszczalników

organicznych jako desorbentów. Wyniki badań wstępnych przedstawiono w tabeli 3. Największą wartość współczynnika desorpcji uzyskano dla żelu krzemionkowego jako sorbenta oraz metanolu jako desorbenta, która dla 1-nitropropanu wyniosła 0,96, a dla 2-nitropropanu – 0,94. W przypadku węgla aktywnego jako sorbenta i chloroformu jako desorbenta, wartość współczynnika desorpcji dla 1-nitropropanu wyniosła 0,79, a dla 2-nitropropanu – 0,68. Natomiast w przypadku stosowania węgla Carbosieve S-III jako sorbenta także chloroform okazał się najlepszym desorbentem dla nitropropanu. Współczynnik desorpcji dla 1-nitropropanu wyniósł 0,89, a dla 2-nitropropanu – 0,90.

Tabela 3.**Desorpcja statyczna 1- i 2-nitropropanu (kolumna HP-FFAP, temperatura kolumny 100 °C, detektor FID)**

Sorbent	Desorbent	Współczynnik desorpcji	
		1-NP	2-NP
Węgiel aktywny	aceton	0,61	0,54
Węgiel Carbosieve S-III	aceton	0,75	0,74
Węgiel aktywny	octan etylu	0,60	0,50
Węgiel Carbosieve S-III	octan etylu	0,61	0,54
Węgiel aktywny	chloroform	0,79	0,68
Węgiel Carbosieve S-III	chloroform	0,89	0,90
Węgiel aktywny	n-heksan	0,32	0,32
Węgiel Carbosieve S-III	n-heksan	0,33	0,39
Węgiel aktywny	disiarczek węgla	0,54	0,44
Węgiel Carbosieve S-III	disiarczek węgla	0,85	0,86
Węgiel aktywny	disiarczek węgla: propan-2-ol (98:2)	0,59	0,43
Węgiel Carbosieve S-III	disiarczek węgla: propan-2-ol (98:2)	0,82	0,81
Węgiel aktywny	tetrachloroeten	0,68	0,66
Węgiel aktywny	1,4-dioksan	0,63	0,63
Węgiel aktywny	<i>N,N</i> -dimetyloformamid	0,52	0,66
Żel krzemionkowy	metanol	0,96	0,94

Pobieranie próbek powietrza

Sprawdzono możliwość zastosowania rurki szklanej wypełnionej żelem krzemionkowym do pochłaniania par izomerów nitropropanu oraz metanolu jako rozpuszczalnika do desorpcji. W tym celu do rurki (na włókno szklane poprzedzające pierwszą warstwę żelu) wprowadzono za pomocą strzykawki po 2 i 4 µl czystych substancji (1- i 2-nitropropanu) i przepuszczano 12 l powietrza ze strumieniem objętości 12 i 6 l/h. Następnie przeprowadzono desorpcję metanolem z dłuższej warstwy żelu i oddzielnie z krótszej warstwy kontrolnej. Na podstawie wyników badań stwierdzono większą ilość izomerów nitropropanu w drugiej warstwie żelu krzemionkowego niż w warstwie pierwszej. Oznacza to, że 1- i 2-nitropropan nie zatrzymują się na żelu krzemionkowym. Z tego powodu powtórzono badania adsorpcji nitropropanu dla węgla Carbosieve S-III (100/50 mg) i chloroformu jako desorbenta. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 4. Drugie warstwy węgla Carbo-

sieve S-III nie zawierały izomerów nitropropanu. Nitropropan bardzo dobrze adsorbuje się na węglu Carbosieve S-III. Identyczne badania przeprowadzono dla próbki powietrza 120 l. Na włókno szklane znajdujące się przed pierwszą warstwą węgla naniesiono 4 µl 2-nitropropanu i przepuszczano 120 l powietrza ze strumieniem objętości: 120; 60 i 20 l/h. Podczas przepuszczania 120 l powietrza ze strumieniem objętości 120 i 60 l/h nieznaczne ilości 2-nitropropanu (około 4,5%) przedostały się do drugiej warstwy, natomiast gdy powietrze zostało przepuszczane przez próbnik ze strumieniem objętości 20 l/h w drugiej warstwie węgla nie wykryto obecności 2-nitropropanu (tab. 5.). Takie same badania przeprowadzono, nanosząc 2 µl 2-nitropropanu i 2 µl 1-nitropropanu na włókno szklane znajdujące się przed pierwszą warstwą węgla Carbosieve S-III i przepuszczając 120 l powietrza ze strumieniem objętości: 120; 60 i 20 l/h (tab. 6.). Na podstawie wyników badań stwierdzono, że nitropropan nie przedostaje się do drugiej warstwy węgla.

Tabela 4.

Wyniki adsorpcji izomerów nitropropanu na węglu Carbosieve S-III (12 l powietrza), (kolumna HP-FFAP, temperatura kolumny 100 °C, detektor FID)

Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/h	Substancja	Przybliżone stężenie substancji w powietrzu, mg/m ³	Powierzchnia pików nitropropanu w roztworach po desorpcji (wg wskazań ChemStation)		Zawartość substancji w II warstwie (procent ilości oznaczonej w I warstwie)
			I warstwa	II warstwa	
12	1-NP	167	1046,0	–	–
	2-NP	167	1147,2	–	–
12	1-NP	330	2410,6	–	–
	2-NP	330	2424,8	–	–
6	1-NP	167	1097,4	–	–
	2-NP	167	957,9	–	–
6	1-NP	330	2050,9	–	–
	2-NP	330	2218,9	–	–

Tabela 5.

Wyniki adsorpcji 2-nitropropanu (2-NP) na węglu Carbosieve S-III (120 l powietrza, stężenie substancji w powietrzu 33 mg/m³), (kolumna HP-FFAP, temperatura kolumny 100 °C, detektor FID)

Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/h	Przybliżone stężenie substancji w powietrzu, mg/m ³	Powierzchnia pików 2-nitropropanu w roztworach po desorpcji (wg wskazań ChemStation)		Zawartość substancji w II warstwie (procent ilości oznaczonej w I warstwie)
		I warstwa	II warstwa	
120	33	2517,3	113,3	4,5
60	33	2728,3	114,7	4,2
20	33	2291,2	–	–

Tabela 6.

Wyniki adsorpcji 1-nitropropanu (1-NP) i 2-nitropropanu (2-NP) na węglu Carbosieve S-III (120 l powietrza, stężenie substancji w powietrzu 16,5 mg/m³), (kolumna HP-FFAP, temperatura kolumny 100 °C, detektor FID)

Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/h	Substancja	Przybliżone stężenie substancji w powietrzu, mg/m ³	Powierzchnia pików nitropropanu w roztworach po desorpcji (wg wskazań ChemStation)		Zawartość substancji w II warstwie (procent ilości oznaczonej w I warstwie)
			I warstwa	II warstwa	
120	1-NP	16,5	1276,5	–	–
	2-NP	16,5	1194,9	–	–
60	1-NP	16,5	1396,8	–	–
	2-NP	16,5	1397,8	–	–
20	1-NP	16,5	1189,9	–	–
	2-NP	16,5	1188,9	–	–

Na podstawie uzyskanych wyników ustalono sposób pobierania próbek powietrza zawierającego 1- i/lub 2-nitropropan: przez rurkę szklaną wypełnioną dwiema warstwami (100/50 mg) węgla Carbosieve S-III przepuszcza się 12 l badanego powietrza (w przypadku spodziewanych w powietrzu substancji o dużych stężeniach) lub 120 l powietrza (w przypadku występowania w powietrzu substancji o mniejszych

stężeniach) ze strumieniem objętości nie większym niż 120 l/h.

Badanie stopnia desorpcji dla trzech stężeń zakresu pomiarowego

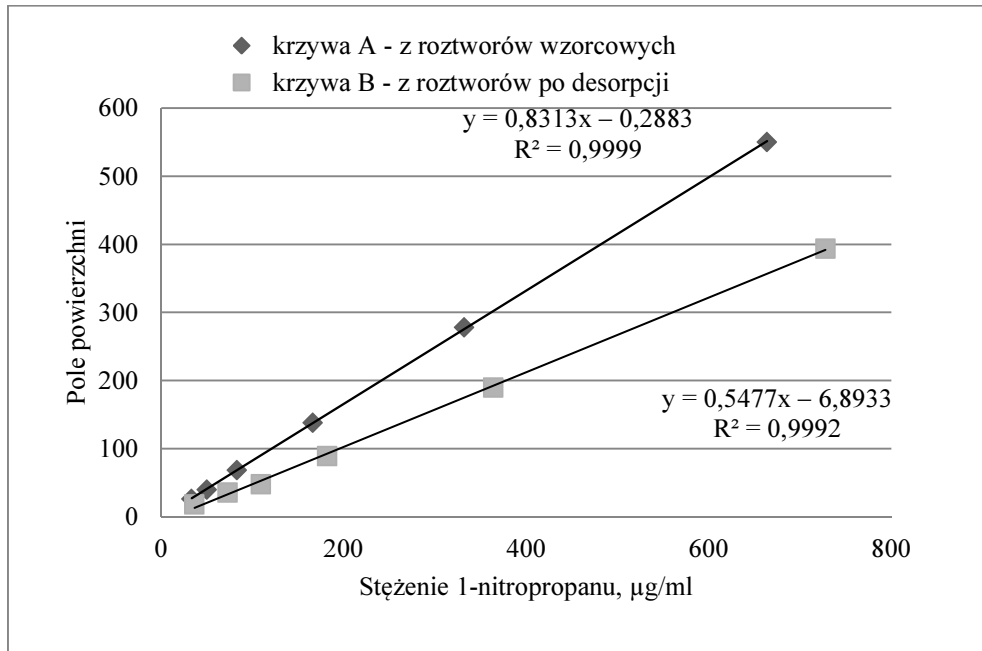
W celu potwierdzenia poprawności ustalonych warunków wykonano trzy serie następujących badań. Na włókno szklane umieszczone przed

100 mg warstwą węgla Carbosieve S-III nanoszono do sześciu rurek adsorpcyjnych, w trakcie pobierania próbek powietrza po: 1; 5 i 10 μl (razem 18 rurek) roztworu 1- i 2-nitropropanu w chloroformie o stężeniu 72 mg/ml, co odpowiadało: 72; 360 i 720 μg nitropropanu. Przez rurki przepuszczano 12 l powietrza ze strumieniem objętości 12 l/h. Następnie przeprowadzono desorpcję nitropropanu z pierwszej warstwy węgla oraz z drugiej warstwy zabezpieczającej.

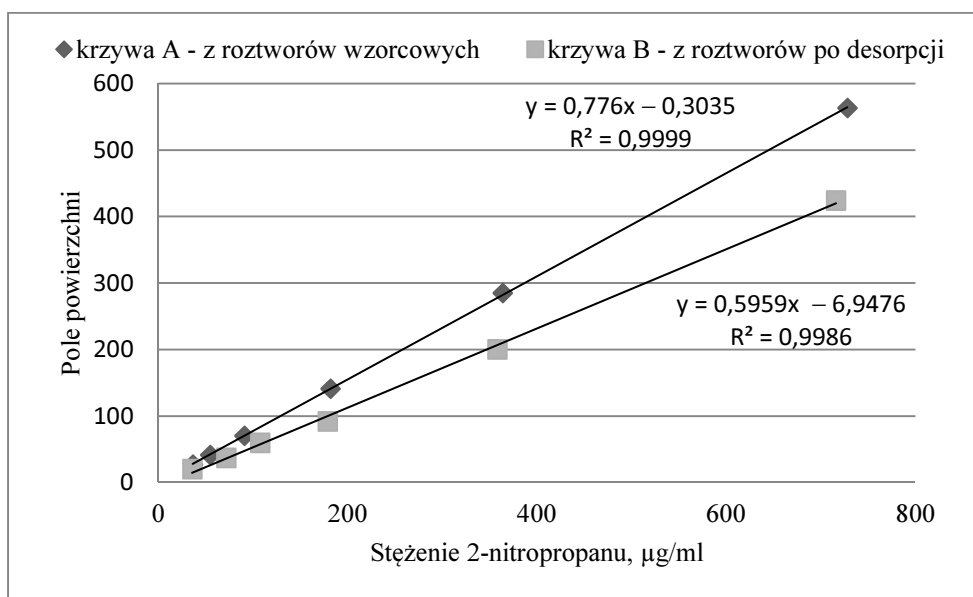
Średni współczynnik desorpcji dla trzech poziomów stężeń 1-nitropropanu wynosi $R = 67 \pm 0,9\%$, natomiast dla 2-nitropropanu $R = 76 \pm 3\%$. Roztwory kontrolne uzyskane po desorpcji drugiej warstwy żelu nie zawierały badanej substancji ($R = 0$). Wartość współczynnika desorpcji uzyskana w tych badaniach jest dużo mniejsza, niż wartość otrzymana w badaniach wstępnych. Może to wynikać z wykorzystania do tej części badań innej partii rurek sorpcyjnych, niż te, które stosowano w badaniach wstępnych. W celu uwzględnienia strat analitów z powodu niepełnej desorpcji w całym zakresie krzywej wzorcowej, a także uproszczenia procedury analitycznego oznaczania izomerów nitropropanu zaproponowano sporządzenie krzywej kalibracji z roztworów uzyskanych po desorpcji 1- i 2-nitropropanu z węgla Carbosieve S-III. Wydajność desorpcji, przy takim sposobie przeprowadzania kalibracji, jest uwzględniona w krzywej wzorcowej.

Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonywano dwiema metodami. Pierwsza metoda polegała na sporządzeniu roztworów wzorcowych 1- i 2-nitropropanu w chloroformie. Zakres roztworów wzorcowych wynosił 36 ÷ 720 $\mu\text{g/ml}$ (dokładnie: 33,2 – 664 mg/ml dla 1-NP i 36,4 – 728 mg/ml dla 2-NP). Współczynnik nachylenia „ b ” krzywej kalibracji A dla 1-nitropropanu (rys. 5.) o równaniu $y = bx + a$, charakteryzujący czułość metody wynosi 0,83. Liniowość krzywej wzorcowej charakteryzowana wartością współczynnika korelacji $R^2 = 0,9999$. Współczynnik nachylenia b krzywej kalibracji A dla 2-nitropropanu (rys. 6.) o równaniu $y = bx + a$ wynosi 0,78. Liniowość krzywej wzorcowej charakteryzowana wartością współczynnika korelacji $R^2 = 0,9999$.



Rys. 5. Wykres zależności pola powierzchni pików od stężenia 1-nitropropanu z roztworów wzorcowych oraz z roztworów uzyskanych po desorpcji chloroformem z węgla Carbosieve S-III (kolumna HP-FFAP, temperatura kolumny 100 °C, detektor FID)



Rys. 6. Wykres zależności pola powierzchni pików od stężenia 2-nitropropanu z roztworów wzorcowych oraz z roztworów uzyskanych po desorpcji chloroformem z węgla Carbosieve S-III (kolumna HP-FFAP, temperatura kolumny 100 °C, detektor FID)

Ocenę precyzji oznaczeń kalibracyjnych wykonano dla trzech serii roztworów. Każda seria składała się z roztworów roboczych o stężeniach: 36; 54; 90; 180; 360 i 720 µg/ml. Współczynnik zmienności współczynnika kalibracji charakteryzujący precyzję oznaczeń kalibracyjnych dla całego zakresu stężeń wynosi 2,44% dla 1-nitropropanu i 2,6% dla 2-nitropropanu.

Drugą krzywą (krzywa B rys. 5. i 6.) uzyskano po naniesieniu na 100 mg warstwę węgla Carbosieve S-III: 1; 2; 3; 5; 10 i 20 µl roztworu wzorcowego 1- i 2-nitropropanu w chloroformie o stężeniu około 36 mg/ml (36,4 mg/ml dla 1-NP i 35,8 mg/ml dla 2-NP) i pozostawiono do następnego dnia. Roztwór uzyskany po desorpcji 1 ml chloroformu oznaczano chromatograficznie. Współczynnik nachylenia „b” krzywej kalibracji B (rys. 5.) o równaniu $y = bx + a$, charakteryzujący czułość metody drugiej dla 1-nitropropanu wynosi 0,55, natomiast dla 2-nitropropanu – 0,6. Ocenę precyzji oznaczeń kalibracyjnych wykonano dla trzech serii roztworów. Każda seria składała się z roztworów roboczych o stężeniach: 36; 72; 108; 180; 360 i 720 µg/ml. Współczynnik korelacji charakteryzujący linio-

wość krzywej wzorcowej 1-nitropropanu wynosi $R^2 = 0,9992$, natomiast współczynnik zmienności współczynnika kalibracji wynosi 6%. Dla 2-nitropropanu współczynnik korelacji wynosi $R^2 = 0,9986$, a współczynnik zmienności współczynnika kalibracji – 5,45%.

Badanie trwałości pobranych próbek powietrza

Trwałość pobranych próbek powietrza w zależności od czasu i miejsca ich przechowywania badano w następujący sposób: do próbników na włókno szklane znajdujące się przed pierwszą warstwą węgla Carbosieve S-III naniesiono po 5 µl roztworu 1- i 2-nitropropanu w chloroformie o stężeniu 72 mg/ml. Przez rurki przepuszczono 12 l powietrza ze strumieniem objętości 12 l/h. Po pobraniu próbek powietrza próbki przechowywano w ekzykatorze (temperatura około 20 °C) i w chłodziarce (temperatura około 4 °C). Próbkę analizowano w różnych odstępach czasu (po 5 i 12 dniach). Wyniki badań przedstawiono w tabeli 7. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez pięć dni.

Tabela 7.

Wyniki badania trwałości pobranych próbek powietrza 1-nitropropanu (1-NP) i 2-nitropropanu (2-NP), (kolumna HP-FFAP, temperatura kolumny 100 °C, detektor FID)

Numer rurki	Substancja	Miejsce przechowywania	Czas przechowywania, dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności, %
1	1-NP	eksykator	0	195,5	196,1	0,8	0,4
2	1-NP			196,7			
1	1-NP	eksykator	5	208,5	212,6	5,9	2,8
2	1-NP			216,8			
1	1-NP	chłodziarka	5	216,6	217,0	0,6	0,3
2	1-NP			217,4			
1	1-NP	eksykator	12	167,9	171,2	0,5	0,3
2	1-NP			186,0			
3	1-NP			162,3			
4	1-NP			168,6			
1	1-NP	chłodziarka	12	87,4	93,3	0,8	0,8
2	1-NP			92,2			
3	1-NP			107,2			
4	1-NP			86,3			
1	2-NP	eksykator	0	201,2	201,8	0,8	0,4
2	2-NP			202,3			
1	2-NP	eksykator	5	251,2	251,8	0,9	0,4
2	2-NP			252,4			
1	2-NP	chłodziarka	5	261,4	263,2	2,5	0,9
2	2-NP			264,9			
1	2-NP	eksykator	12	161,7	171,2	2,0	1,2
2	2-NP			178,1			
3	2-NP			185,9			
4	2-NP			158,9			
1	2-NP	chłodziarka	12	206,1	199,2	12,7	6,4
2	2-NP			214,1			
3	2-NP			188,3			
4	2-NP			188,1			

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 482:2012.

Walidacja metody potwierdziła jej przydatność do zamierzonego zastosowania. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano dane walidacyjne, które przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8.

Dane walidacyjne metody

Substancja	2-Nitropropan	1-Nitropropan	2-Nitropropan	1-Nitropropan
Zakres pomiarowy	0,3 ÷ 6 mg/m ³		3 ÷ 60 mg/m ³	
Ilość pobranego powietrza	120 l		12 l	
Zakres krzywej wzorcowej	36 ÷ 720 µg/ml		36 ÷ 720 µg/ml	
Granica wykrywalności, LOD	3,9 ng/ml (0,0325 µg/m ³)	2,4 ng/ml (0,02 µg/m ³)	3,9 ng/ml (0,325 µg/m ³)	2,4 ng/ml (0,2 µg/m ³)

cd. tab. 8.

Substancja	2-Nitropropan	1-Nitropropan	2-Nitropropan	1-Nitropropan
Granica oznaczalności, LOQ	11,6 ng/ml (0,097 µg/m ³)	7,2 ng/ml (0,06 µg/m ³)	11,6 ng/ml (0,97 µg/m ³)	7,2 ng/ml (0,6 µg/m ³)
Całkowita precyzja badania	5,09%	5,09%	5,09%	5,09%
Względna niepewność całkowita	11,18%	11,19%	11,18%	11,19%

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania izomerów nitropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną.

Zastosowana do opracowania metody kolumna kapilarna HP-FFAP o długości 50 m pozwala na selektywne oznaczanie 1- i 2-nitropropanu w obecności wielu rozpuszczalników organicznych. Rurka adsorpcyjna wypełniona węglem Carbosieve S-III (100/50 mg) umożliwia ilościowe wyodrębnienie 1- i 2-nitropropanu z badanego powietrza. Próbkę przechowywane w chłodziarce są trwałe przez pięć dni. Zaproponowano sporządzenie krzywej wzorcowej z uwzględnieniem etapu przygotowania próbki do analizy. W badanym zakresie stężeń (36 ÷ 720 µg/ml) krzywe wzorcowe dla 1-nitropropanu i 2-nitropropanu są liniowe. Taki

sposób prowadzenia analizy powoduje skrócenie czasu jej trwania oraz zmniejszenie zużycia odczynników. Uzyskano zadawalające parametry analitycznego oznaczania zgodne z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN 482:2012.

Opracowana metoda oznaczania stężeń izomerów nitropropanu może być wykorzystana do wykonywania pomiarów stężeń tych izomerów w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie: 3 ÷ 60 mg/m³ dla próbki powietrza 12 l (gdy spodziewane są duże stężenia substancji w powietrzu) i 0,3 ÷ 6 mg/m³ dla próbki powietrza 120 l (gdy powietrze zawiera małe ilości substancji).

Na podstawie uzyskanych wyników opracowano procedurę analityczną oznaczania nitropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy, którą zamieszczono w Załączniku.

PIŚMIENNICTWO

Baza danych CIOP-PIB (2008) Baza danych do kart charakterystyk substancji niebezpiecznych. Wersja 8.0., karty 1–645 [CD-ROM]. Warszawa, CIOP-PIB.

Bogoczek R., Kociotek-Balawejder E. (1992) Technologia chemiczna organiczna. Wrocław, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej.

Bortel E., Koneczny H. (1992) Zarys technologii chemicznej. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.

EPA (2007) [online] High Production Volume Chemical Program. Test Plan For 2-Nitro-propane [2013-02-06 <http://www.epa.gov/HPV/pubs/summaries/2nitropne/c15898rt.pdf>].

GESTIS (2012) GESTIS Substance Database. IFA. [2013-02-6, <http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=gestiseng:sdbeng>].

Health Canada (2010) Government of Canada Releases Draft Screening Assessments for Batch 8 Substances.

News Release. [2013-01-17 http://www.hc-sc.gc.ca/ahc-asc/media/nr-cp/_2010/2010_17-eng.php].

HSDB, Hazardous Substances Data Bank (2011) 2-Nitropropane. US National Library of Medicine [2013-02-06 <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>].

IARC, International Agency for Research on Cancer (1982) 2-Nitropropane. In Some Industrial Chemicals and Dyestuffs. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Vol. 29. Lyon, France. 331–343.

IARC, International Agency for Research on Cancer (1999) 2-Nitropropane. In Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine, and hydrogen peroxide. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Vol. 71. Lyon, France, 1079–1094.

INCHEM (1992) Environmental Health Criteria 138. 2-Nitropropane. International Programme on Chemical Safety [<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc138.htm>].

- INCHEM (2001) Summary of Evaluations Performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. 2-Nitropropane. International Programme on Chemical Safety [2013-02-7 http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecval/jec_1706.htm].
- INCHEM (2006) ICSC 0187 – 2-Nitropropane. International Programme on Chemical Safety [2013-02-7 <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0187.htm>].
- NIOSH (1994) Manual of analytical methods (NMAM). 4th ed. Method 2528. Cincinnati, Ohio.
- NTP, National Toxicology Program (2011) Department of Health and Human Services. Report on Carcinogens. Twelfth Edition, 2-Nitropropane [2013-01-16 <http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/twelfth/profiles/Nitropropane.pdf>].
- OSHA, Occupational Safety and Health Administration (1984) 1-Nitropropane/2-Nitropropane. Analytical Methods Manual. Method nr: 46. Salt Lake City.
- PN-EN 482:2012 Powietrze na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.
- PN-Z-04150-02:1985 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości nitropropanów. Oznaczanie 2-nitropropanu na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną.
- Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 217, poz. 1833; ze zm.
- Sigma-Aldrich (2011) 1-Nitropropane. Karta charakterystyki zgodnie z rozporządzeniem WE 1907/2006. Wersja 4.2 z dnia 8.11.2011.
- Sigma-Aldrich (2012) 2-Nitropropan. Karta charakterystyki zgodnie z rozporządzeniem WE 1907/2006. Wersja 5.0 z dnia 30.10.2012.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 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).
- Wnuk M., Szymczak W. (2002) 2-Nitropropan. Wytyczne szacowania ryzyka zdrowotnego dla czynników rakotwórczych. Łódź, IMP, 15, 75–87.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA IZOMERÓW NITROPROPANU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY METODĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania mieszaniny izomerów nitropropanu (nr CAS: 25322-01-4), 1-nitropropanu (CAS: 108-03-2) i 2-nitropropanu (CAS: 79-46-9) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 1-nitropropanu i/lub 2-nitropropanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi $0,3 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza 120 litrów i 3 mg/m^3 dla próbki powietrza 12 litrów.

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 1-nitropropanu i/lub 2-nitropropanu na sorbencie węglowym Carbosieve S-III, desorpcji chloroformem i analizie otrzymanego roztworu z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

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

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

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi powinny być wykonywane pod

sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Zużyte substancje i mieszaniny należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się utylizacją.

4.1. Chloroform

4.2. 1-Nitropropan

4.3. 2-Nitropropan

4.4. Roztwór wzorcowy podstawowy nitropropanu

Do kolby miarowej o pojemności 2 ml dodać około 1 ml chloroformu wg punktu 4.1. i zważyć, następnie dodać 72 μl (około 72 mg) 1-nitropropanu wg punktu 4.2., kolbę zważyć, dodać 72 μl (około 72 mg) 2-nitropropanu wg punktu 4.3., kolbę zważyć ponownie, uzupełnić do kreski chloroformem wg punktu 4.1. i dokładnie wymieszać. Stężenie nitropropanu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 36 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

Roztwór należy przygotować bezpośrednio przed użyciem.

4.5. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości wg instrukcji do chromatografu.

4.6. Rurki adsorpcyjne

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla Carbosieve S-III (100 i 50 mg) rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

5.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą oznaczanie nitropropanu w obecności substancji współwystępujących, np. kapilarną kolumnę z 2-nitrotereftalanem glikolu polietylen-

nowego o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 320 μm i grubości filmu 0,5 μm .

5.3. Strzykawki do cieczy

Stosować strzykawki do cieczy o pojemności 1 ÷ 2500 μl .

5.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 2 ml z nakrętkami wyposażonymi w zawory i uszczelki silikonowe umożliwiające pobieranie roztworu bez ich otwierania.

5.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 6.

6. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę adsorpcyjną wg punktu 4.6. przepuścić do 12 l badanego powietrza (w przypadku spodziewanego dużego stężenia substancji w powietrzu) oraz do 120 l powietrza (w przypadku spodziewanych małych stężeń), ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 120 l/h.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez pięć dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział 1- i 2-nitropropanu od chloroformu oraz innych substancji jednocześnie występujących w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach wg punktu 5.2., przykładowe warunki wykonania oznaczania są następujące:

- | | |
|---|------------|
| – temperatura dozownika | 240 °C |
| – temperatura kolumny | 100 °C |
| – temperatura detektora | 250 °C |
| – strumień objętości gazu nośnego (hel) | 1 ml/min |
| – strumień objętości wodoru | 40 ml/min |
| – strumień objętości powietrza | 400 ml/min |
| – dzielnik próbki | 10: 1. |

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do sześciu naczynek wg punktu 5.4. przesywać z rurki adsorpcyjnej wg punktu 4.6. dłuższą warstwę Carbosieve S-III. Następnie nanieść roztwór wzorcowy podstawowy wg punktu 4.4. kolejno: 1; 2; 3; 5; 10 i 20 μl . W siódmym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko sorbent. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką wg punktu 5.3. po 1 ml chloroformu wg punktu 4.1. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 60 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Do chromatografu wprowadzić po 1 μl roztworów pobranych znad sorbentu – 1 ml tak uzyskanych roztworów zawiera kolejno: 36; 72; 108; 180; 360 i 720 μg substancji. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywe wzorcowe dla każdego izomeru nitropropanu, odkładając na osi odciętych stężenie 1- lub 2-nitropropanu w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im powierzchnie pików.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza należy oddzielnie przesywać z rurki wg punktu 4.6. każdą warstwę węgla Carbosieve S-III do naczynek wg punktu 5.4. Następnie dodać strzykawką wg punktu 5.3. po 1 ml chloroformu wg punktu 4.1. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 60 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartość. Następnie dodać po 1 μl roztworu znad dłuższej warstwy węgla i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików każdej oznaczanej substancji wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość każdej oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie każdej oznaczanej substancji w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu. Ilość substancji

oznaczonej w krótszej warstwie węgla Carbo-sieve S-III nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie, gdyż w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 1-nitropropanu i/lub 2-nitropropanu (X) w badanym powietrzu obliczamy w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{m_1 + m_2}{V},$$

w którym:

m_1 – masa badanej substancji w roztworze z nadłuższej warstwy sorbentu, w mikrogramach,

m_2 – masa badanej substancji w roztworze z nadkrótszej warstwy sorbentu, w mikrogramach,

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