

Metanol

Chromatograficzne oznaczanie w powietrzu środowiska pracy¹

Methanol

Chromatographic determination in workplace air

dr inż. ANNA JEŻEWSKA
e-mail: anjez@ciop.pl
inż. AGNIESZKA WOŹNICA
e-mail: agwoz@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Numer CAS: 67-56-1

Słowa kluczowe: metanol, metoda analityczna, chromatografia gazowa, powietrze na stanowiskach.

Keywords: methanol, determination method, gas chromatographic analysis, workplace air.

STRESZCZENIE

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania metanolu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID).

Metoda polega na adsorpcji metanolu na węglu aktywnym i desorpcji mieszaniną rozpuszczalników (disiarczek węgla, *N,N*-dimetyloformamid).

Uzyskany roztwór jest analizowany chromatograficznie.

Metoda umożliwia oznaczanie metanolu w zakresie stężeń 10 ÷ 200 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 5 l.

Opracowaną metodę oznaczania metanolu zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

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 służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej (nr zadania 1.Z.03.). Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy (nr zadania 1.Z.03).

SUMMARY

This article presents a method for analysing methanol with gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID). This method is based on adsorbing methanol vapors on active charcoal and desorbing the solvent mixture (carbon disulfide, *N,N*-dimethylformamide). The

obtained solution is analysed with gas chromatography. The working range is 10 to 200 mg/m³ for a 5-L air sample. The developed method of determining methanol has been recorded as an analytical procedure, which is available in the Appendix.

WPROWADZENIE

Metanol jest bezbarwną, palną cieczą o charakterystycznym zapachu. Bardzo dobrze rozpuszcza się w: wodzie, etanolu, eterze dietylowym i wielu rozpuszczalnikach organicznych. Jest wytwarzany z gazu syntezowego lub węgla (*Chmielniak i in.* 2009). Obecnie są prowadzone badania nad produkcją metanolu z biomasy (*Ejgerd, Rażny* 2004; *Ciechanowicz, Szczukowski* 2009).

Metanol służy do produkcji: tworzyw sztucznych i włókien syntetycznych, barwników, leków, środków ochrony roślin i innych wyrobów użytkowych (np. płynów do mycia i odmrażania szyb samochodowych) oraz jako rozpuszczalnik w syntezie organicznej. Związek ten jest również stosowany do produkcji: formaldehydu, kwasu octowego i glikolu etylenowego (*Starek* 2002). Metanol łącznie z: acetonem, octanem metylu, benzenem i butan-2-onu wchodzi w skład zanieczyszczeń emitowanych do powietrza podczas produkcji kwasu octowego metodą utleniania aldehydu octowego i utleniania lekkich *n*-alkanów (*Lipińska-Luczyn* 2005). W najbliższej przyszłości metanol będzie wykorzystywany w ogniwach paliwowych (DMFC, *direct methanol fuel cell*), (*Ciechanowicz, Szczukowski* 2009).

Metanol jest substancją toksyczną, działa depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy. W przypadku zatrucia ostrego pary metanolu występujące w bardzo dużych stężeniach w powietrzu mogą wywołać ból głowy, a nawet uszkodzenie nerwów wzrokowych. Następstwem

zatrucia drogą pokarmową jest: utrata wzroku, uszkodzenie mięśnia sercowego oraz ostre uszkodzenie nerek (*Chempył* 2014).

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi metanol został zaklasyfikowany w WE (nr 1272/2008) jako:

- H225: wysoce łatwopalna ciecz i pary
- H301: działa toksycznie po połknięciu
- H311: działa toksycznie w kontakcie ze skórą
- H331: działa toksycznie w następstwie wdychania
- H370: powoduje uszkodzenie narządów.

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń podane w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6.06.2014 r. (MPiPS 2014) dla metanolu wynoszą odpowiednio:

- najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) – 100 mg/m³
- najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh) – 300 mg/m³.

W światowym piśmiennictwie do oznaczania metanolu w powietrzu na stanowiskach pracy jest stosowana metoda chromatografii gazowej. W NIOSH (*National Institute for Occupational Safety and Health* – Narodowy Instytut Bezpieczeństwa Zawodowego i Zdrowia, USA) próbki powietrza zawierające metanol pobierano do rurek szklanych wypełnionych żelem krzemionkowym (*Pendergrass*

1998). Analit desorbowano wodnym roztworem propan-2-olu. Tak uzyskany roztwór analizowano z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID). Zakres pomiarowy wynosi $140 \div 540 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza 5 l. W metodzie OSHA (*Occupational Safety and Health Administration* – Agenda rządu USA – Ministerstwa Bezpieczeństwa Zawodowego i Zdrowia) powietrze zawierające metanol przepuszczano przez dwie rurki z węglem Anasorb 747 połączone szeregowo (Hendrics 1991). Zaadsorbowany analit desorbowano mieszaniną rozpuszczalników – disiarczkiem węgla oraz *N,N*-dimetyloformamidem. Uzyskany w ten sposób roztwór oznaczano chromatograficznie (GC-FID). Oznaczalność metody wynosi $186 \text{ } \mu\text{g/m}^3$.

W Polsce do oznaczania metanolu w powietrzu na stanowiskach pracy stosowano metodę zgodną z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04028-01: 1981P, która obecnie jest wycofana. Metoda ta polega na pochłanianiu par metanolu w wodzie zawartej w płuczkach. Roztwór z płuczek analizowano chromatograficznie (GC-FID). Omawiana norma nie spełnia wymagań normy PN-EN 482:2012E dotyczącej charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych i dlatego wynikła potrzeba opracowania nowej metody oznaczania metanolu, która umożliwi pobieranie tej substancji z powietrza metodą dozymetrii indywidualnej i jej oznaczanie na poziomie 1/10 wartości NDS.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard 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-20M o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm z Carbowaxem 20M i o grubości filmu $0,3 \text{ } \mu\text{m}$ (Agilent Technologies, USA).

Do pobierania próbek powietrza zawierających metanol wykorzystano aspiratory typu Pocket pump (SKC Inc., USA) o zakresie pracy $20 \div 225 \text{ ml/min}$ ($1,2 \div 13,5 \text{ l/h}$). Do przeprowadzenia desorpcji analitów z sorbentów korzystano z wytrząsarki mechanicznej WL-2000 (JWElectronic, Polska). Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA). Próbki

przechowywano w eksykatorze szafkowym serii EKS (WSL, Polska), natomiast roztwory w chłodziarko-zamrażarce ARDO CO23B-2H (Merloni, Polska).

Odczynniki i materiały

W badaniach korzystano z następujących odczynników: metanolu, octanu metylu (Merck, Niemcy), disiarczka węgla, acetonu, glikolu etylenowego (Sigma-Aldrich, Niemcy), benzenu (JT Baker, Holandia), kwasu octowego (Riedel-de-Haën, Niemcy), *N,N*-dimetyloformamidu oraz formaliny (POCH, Polska). Do badań używano odczynników o czystości co najmniej cz.d.a. Ponadto stosowano: rurki szklane wypełnione węglem aktywnym (400/200 mg), (ZUP Analityk, Polska), rurki szklane z przewężeniem o wymiarach $140 \times 4 \text{ mm}$ i $100 \times 4 \text{ mm}$, pipetę gazową o pojemności 1 l, naczynka do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi (wyposażone w

zawór umożliwiający pobranie roztworu bez strzykawki do cieczy. ich otwierania), szkło laboratoryjne oraz

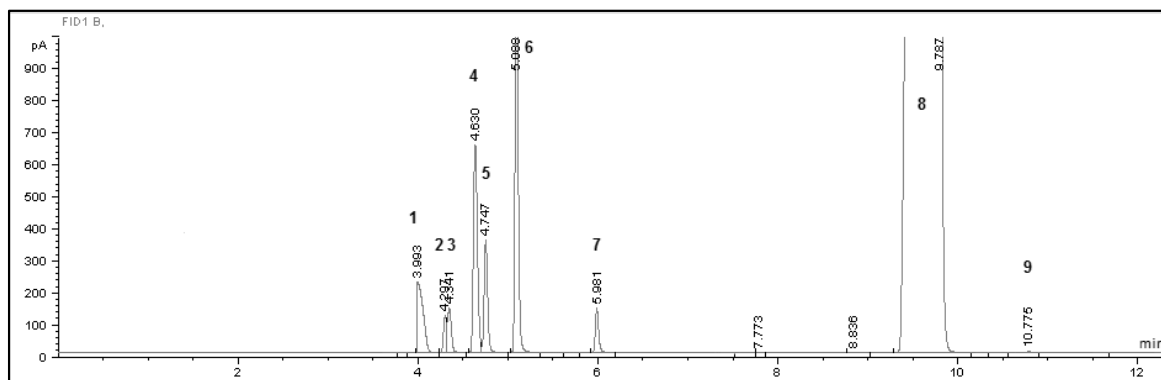
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Warunki oznaczania chromatograficznego

Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych ustalono następujące warunki oznaczania chromatograficznego: do oznaczania metanolu zastosowano kolumnę kapilarną HP-20M w temperaturze programowanej: temperatura początkowa 60 °C (1 min), przyrost temperatury 10 °C/min, temperatura końcowa 180 °C (2 min). Strumień objętości gazu nośnego (hel) ustalono na 1,5 ml/min. Próbkę o objętości 1 µl wprowadzano do dozownika aparatu o tempe-

raturze 200 °C, dzielnik próbki 9: 1. Temperatura detektora FID wynosiła 240 °C, strumień objętości wodoru 45 ml/min oraz strumień objętości powietrza 400 ml/min.

W opisanych wcześniej warunkach metanol może być oznaczany w obecności: disiarczku węgla, acetonu, octanu metylu, formaldehydu, butan-2-onu, benzenu, kwasu octowego, *N,N*-dimetyloformamidu i etano-1,2-diolu. Chromatogram roztworu metanolu i substancji współwystępujących przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Chromatogram roztworu metanolu i substancji współwystępujących. Kolumna HP-20M, temperatura kolumny programowana, detektor FID: 1) disiarczek węgla, 2) aceton i octan metylu, 3) formaldehyd, 4) metanol, 5) butan-2-on (metyloetyloketon), 6) benzen, 7) kwas octowy, 8) *N,N*-dimetyloformamid, 9) etano-1,2-diol (glikol etylenowy)

Badania sorpcji metanolu i warunków pobierania próbek powietrza

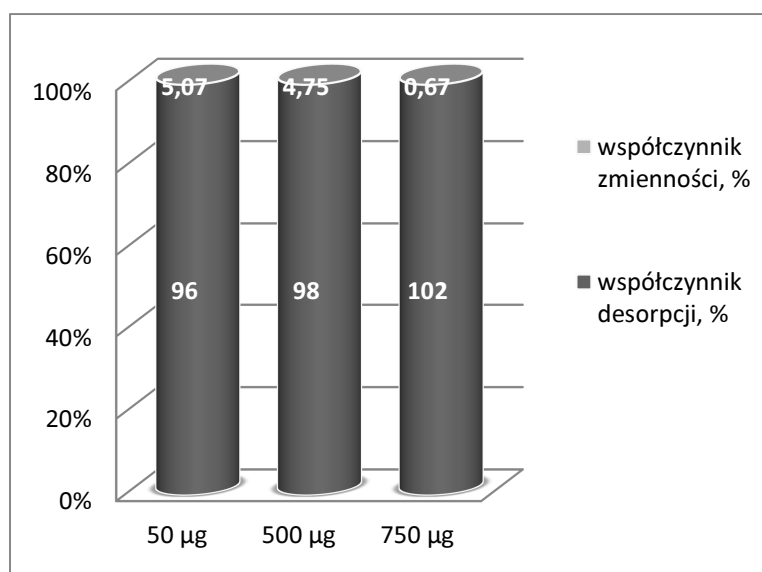
Do sorpcji metanolu z powietrza wytypowano węgiel aktywny umieszczony w dwóch rurkach pochłaniających połączonych szeregowo (400 i 200 mg). Rozdzielenie warstw sorbentu na dwie rurki ma na celu wyeliminowanie migracji metanolu z jednej warstwy do drugiej podczas przechowywania próbek. Do desorpcji metanolu z węgla aktywnego zastosowano:

disiarczek węgla i *N,N*-dimetyloformamid (DMF), (1:1, v/v). W celu potwierdzenia ustalonych warunków przeprowadzono badanie stopnia desorpcji metanolu dla trzech stężeń zakresu pomiarowego. W tym celu do sześciu rurek adsorpcyjnych, na włókno szklane umieszczone przed 400 mg warstwą węgla aktywnego, nanoszono w trakcie pobierania próbek powietrza po: 1; 10 i 15 µl (do 18 rurek) roztworu metanolu w mieszaninie rozpuszczalników (disiarczek węgla i DMF) o

stężeniu 50 mg/ml, co odpowiadało: 50; 500 i 750 µg metanolu. Następnie przeprowadzono desorpcję metanolu za pomocą 2,5 ml desorbenta (mieszanka disiarczku węgla i DMF, 1:1, v/v) z węgla aktywnego zawartego w pierwszej rurce i osobno z drugiej rurki, tzw. zabezpieczającej. Po 30-minutowym intensywnym wytrząsaniu uzyskany roztwór z nad węglą oznaczano chromatograficznie. Wyko-

nano również oznaczanie metanolu w roztworach porównawczych wykonanych w identyczny sposób, lecz bez węgla aktywnego.

Wyniki badań wydajności desorpcji (rys. 2.) wskazują na to, że zastosowany desorbent (disiarczek węgla i DMF) jest odpowiedni do desorpcji metanolu z węgla aktywnego. Średni współczynnik desorpcji dla metanolu wynosi 0,99.



Rys. 2. Współczynniki desorpcji uzyskane po naniesieniu: 50; 500 i 750 µg metanolu na węgiel aktywny, przepuszczeniu 5 l powietrza i ekstrakcji mieszaniną disiarczku węgla i DMF (1:1, v/v). Odchylenie standardowe ($n = 6$) wyrażone w procentach (współczynnik zmienności)

W celu ustalenia warunków pobierania próbek powietrza złożono układ składający się z: pipety gazowej, dwóch rurek z węglem aktywnym (400 i 200 mg) połączonych szeregowo, pompy ssącej o regulowanym i kontrolowanym strumieniem objętości powietrza za pomocą rotametu. Do pipety wprowadzano 2 µl metanolu (czystej substancji) i przepuszczano 5 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 14 ml/min. Po pobraniu próbki powietrza każdą warstwę węgla aktywnego desorbowano mieszaniną rozpuszczalników (disiarczek węgla i DMF), a uzyskany roztwór oznaczano chromatograficznie. Roztwór po desorpcji węgla aktywnego z drugiej rurki nie zawierał metanolu. Przebadano również moż-

liwość pochłaniania par metanolu przy zastosowaniu większego strumienia objętości powietrza, tzn. 50 ml/min, w celu umożliwienia pobrania próbki powietrza do oceny zgodności warunków pracy z NDSC. Uzyskany roztwór po desorpcji węgla aktywnego z drugiej rurki nie zawierał metanolu. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Na podstawie uzyskanych wyników badań zaproponowano następujący sposób pobierania próbek powietrza do oznaczania w nim zawartości metanolu: przez dwie rurki pochłaniające (zawierające 400 i 200 mg węgla aktywnego), połączone szeregowo, przepuszcza się do 5 l powietrza ze strumieniem objętości nie większym niż 50 ml/min.

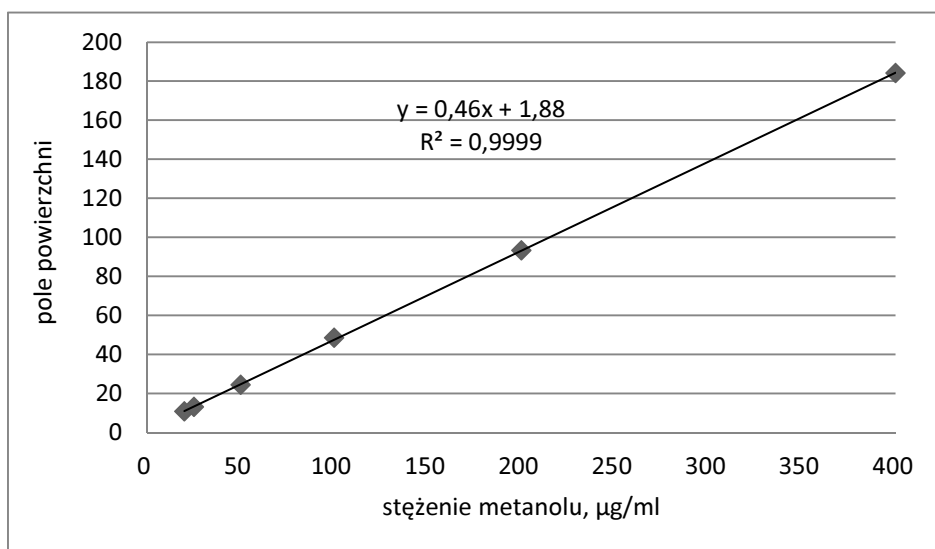
Tabela 1.
Przykładowe wyniki adsorpcji metanolu na węglu aktywnym

Strumień objętości pochłanianego powietrza, ml/min	Czas pochłaniania, min	Przybliżone stężenie substancji w powietrzu, mg/m ³	Pole powierzchni pików metanolu w roztworach po desorpcji wg wskazań ChemStation		Zawartość substancji w II warstwie (procent ilości oznaczonej w pierwszej warstwie)
			I warstwa	II warstwa	
14	360	316,8	313,8	–	–
50	50	475,2	614,1	–	–

Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonano dla sześciu roztworów wzorcowych metanolu w mieszaninie rozpuszczalników (disiarczek węgla i DMF, 1:1, v/v). Stężenie tych roztworów wynosiło: 20 ÷ 400 µg/ml. Sporządzono trzy serie roztworów kalibracyjnych, które poddano analizie chromatograficznej. Do chromatografu wprowadzono po 1 µl roztworów wzor-

cowych o wzrastających stężeniach. Następnie sporządzono wykres zależności średniej powierzchni pików metanolu od jego stężeń w roztworach wzorcowych (rys. 3.). Współczynnik nachylenia „b” krzywej kalibracji o równaniu $y = bx + a$ charakteryzujący czułość metody wynosi 0,46. Liniowość krzywej wzorcowej charakteryzowana wartością współczynnika korelacji. Współczynnik korelacji R wynosi 1.



Rys. 3. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia metanolu w mieszaninie disiarczku węgla i DMF. Kolumna HP-20M, temperatura kolumny programowana, detektor FID

Precyzję oznaczeń kalibracyjnych oceniono na podstawie trzech serii po osiem roztworów roboczych o stężeniach kolejno: 20 (I seria); 200 (II seria) i 300 µg/ml (III seria). Po wykonaniu analizy chromatograficznej dla każdej serii obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Współczynniki zmienności dla

kolejnych poziomów stężenia wyniosły odpowiednio: 4,02; 2,38 i 1,65%.

Badanie trwałości próbek i roztworów

Trwałość zaadsorbowanego na węglu aktywnym metanolu badano w następujący sposób:

na włókno szklane umieszczone w rurce pochłaniającej przed 400 mg warstwą węgla aktywnego naniesiono po 10 µl roztworu metanolu o stężeniu 50 mg/ml przygotowanego w mieszaninie disiarczku węgla i DMF (1:1, v/v) i przepuszczono 5 l powietrza. Zawartość dwóch rurek oznaczano bezpośrednio po po-

braniu, natomiast kolejne po: jednym, czterech i sześciu dniach. Do czasu oznaczania rurki przechowywano w eksykatorze. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2. Uzyskane wyniki badań wskazują, że próbki powietrza mogą być przechowywane w eksykatorze co najmniej przez sześć dni.

Tabela 2.

Badanie trwałości metanolu w pobranych próbkach powietrza. Kolumna HP-20M, temperatura kolumny programowana, detektor FID.

Numer rurki	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności, %
1	0	89,50	89,75	0,4	0,4
2		90,00			
1	1	89,95	89,88	0,1	0,1
2		89,80			
1	4	86,75	87,98	1,7	2,0
2		89,20			
1	6	93,75	88,33	7,7	8,7
2		82,90			

Badanie trwałości roztworów przeprowadzono dla trzech roztworów metanolu w mieszaninie disiarczku węgla i DMF o stężeniu 200 µg/ml. Roztwory analizowano bezpośrednio po ich sporządzeniu oraz po pięciu i

siedmiu dniach przechowywania w zamrażalniku chłodziarki. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3. Uzyskane wyniki wskazują, że roztwory mogą być przechowywane w zamrażalniku chłodziarki do pięciu dni.

Tabela 3.

Badanie trwałości roztworów wzorcowych metanolu. Kolumna HP-20M, temperatura kolumny programowana, detektor FID.

Numer roztworu	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności, %
1	0	100,25	100,50	0,57	0,56
2		100,20			
3		101,05			
1	5	101,65	99,47	2,33	2,35
2		98,4			
3		98,35			
1	7	96,15	96,40	0,81	0,84
2		95,75			
3		97,3			

Walidacja

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

Granice wykrywalności (*LOD*) obliczono na podstawie wzoru:

$$LOD = \frac{3,3 \cdot s_o}{b}$$

w którym :

- b* – współczynnik nachylenia krzywej kalibracji,
- s_o* – odchylenie standardowe.

W celu obliczenia odchylenia standardowego (*s_o*) wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych przeprowadzono dziesięć niezależnych pomiarów powierzchni pików przy czasie retencji badanego analitu dla trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób (próbka przygotowana w identyczny sposób jak próbka rzeczywista, bez analitu).

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności, *LOD* 1 µg/ml
- granica oznaczalności, *LOQ* 3 µg/ml
- współczynnik korelacji, *R* 1
- całkowita precyzja badania, *V_c* 5,76%
- względna niepewność całkowita 12,51%.

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników badań ustalono warunki oznaczania metanolu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń 10 ÷ 200 mg/m³ metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Wytypowana kolumna kapilarna HP-20M o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i o grubości filmu 0,3 µm w temperaturze programowanej umożliwia oznaczanie metanolu w obecności: disiarczku węgla, acetonu, octanu metylu, formaldehydu, butan-2-onu, benzenu, kwasu octowego, *N,N*-dimetyloformamidu i etano-1,2-diolu.

Zastosowanie dwóch rurek adsorpcyjnych połączonych szeregowo zawierających 400 i 200 mg węgla aktywnego zapewnia ilościowe

wyodrębnienie par metanolu z badanego powietrza. Mieszanina rozpuszczalników zawierająca disiarczek węgla i *N,N*-dimetyloformamid w stosunku objętościowym 1:1 jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do desorpcji metanolu z węgla aktywnego.

Opracowana metoda umożliwia pobieranie metanolu z powietrza za pomocą dozymetrii indywidualnej, jak również oznaczanie metanolu w powietrzu środowiska pracy na poziomie 1/10 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia.

Opracowaną metodę oznaczania metanolu w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

PIŚMIENNICTWO

- Chempył (2014) Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. Warszawa, CIOP-PIB.
- Chmielniak T., Popowicz J., Sarnecki W. (2009) Koncepcja układu produkcji metanolu zintegrowanego ze zgazowaniem węgla brunatnego. *Górnictwo i Geoinżynieria* 2(33), 69–76.
- Ciechanowicz W., Szczukowski S. (2009) Transformacja Europy z ery ognia do ekonomii wodoru. Przyszłość ogniw paliwowych spalających metanol. Czy Polska wykorzysta szansę? *Energetyka* 4(658), 253–260.
- Ejgerd I., Rażny J. (2004) Zastosowanie metanolu w produkcji paliw pochodzenia roślinnego. *Chemical Review* (6), 60–62.
- Hendrics W. (1991) Sampling and analytical methods: methyl alcohol. Method no. 91. Occupational Safety and Health Administration. Salt Lake City.
- Lipińska-Luczyn E. (2005) Najlepsze dostępne techniki (BAT). Wytyczne dla branży chemicznej w Polsce. Wielkotonażowe chemikalia organiczne. Warszawa, Ministerstwo Środowiska, 68.
- Pendergrass S.M. (1998) Methanol. Method 2000. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Fourth Edition, Cincinnati, OH. National Institute for Occupational Safety and Health.
- PN-EN 482:2012E Powietrze na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.
- PN-Z-04028-01:1981P Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości alkoholu metylowego. Oznaczanie alkoholu metylowego 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.
- Starek A. (2002) Metanol. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2(32), 117–135.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 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 (zwane rozporządzeniem GHS). *Dz. Urz. UE* z dnia 31.12.2008 r. (L 353).

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA METANOLU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości metanolu (nr CAS: 67-56-1) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie metanolu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 10 mg/m^3 .

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 metanolu na węglu aktywnym, desorpcji mieszaniną rozpuszczalników disiarczku węgla i *N,N*-dimetyloformamidu i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

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 $0,0002 \text{ g}$.

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

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

4.1. Metanol

4.2. Mieszanina disiarczku węgla i *N,N*-dimetyloformamidu (1:1, v/v)

4.3. Roztwór wzorcowy podstawowy metanolu

Do ważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 13 μl (około 10 mg) metanolu wg punktu 4.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski mieszaniną wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie metanolu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 1 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość metanolu w 1 ml roztworu.

Roztwór przechowywany w zamrażalniku chłodziarki jest trwały przez pięć dni.

4.4. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 5 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0,125; 0,25; 0,5; 1 i 2 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 4.3., uzupełnić do kreski mieszaniną wg punktu 4.2. i wymieszać. Zawartość metanolu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 0,02; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2 i 0,4 mg.

Roztwory przechowywane w zamrażalniku chłodziarki są trwałe przez pięć dni.

4.5. Roztwór do wyznaczenia współczynnika desorpcji

Do ważonej kolby miarowej o pojemności 1 ml odmierzyć 63 μl (około 50 mg) metanolu wg punktu 4.1., zważyć, uzupełnić do kreski mieszaniną wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładną zawartość metanolu. Stężenie metanolu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 50 mg/ml.

4.6 Gazy sprężone do chromatografu
Hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości wg instrukcji do chromatografu.

4.7 Rurki adsorpcyjne
Stosować rurki szklane z przewężeniem o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości około 140 mm oraz o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości około 70 mm połączone szeregowo, wypełnione węglem aktywnym (dłuższa rurka – 400 mg, krótsza rurka – 200 mg węgla aktywnego). Warstwy węgla należy ograniczyć za pomocą włókna szklanego.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz wymieniony niżej:

5.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie metanolu w obecności substancji współwystępujących, np. kolumna kapilarna z Carbowaxem 20M o długości 50 m, o średnicy wewnętrznej 320 µm i o grubości filmu 0,3 µm.

5.3. Strzykawki do cieczy

Strzykawki do cieczy o pojemności 5 ÷ 2,5 ml.

5.4. Naczynka do desorpcji

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

5.5. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 6.

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez

rurki adsorpcyjne połączone szeregowo wg punktu 4.6. przepuścić do 5 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 50 ml/min.

Pobrane próbki, przechowywane w temperaturze pokojowej, zachowują trwałość co najmniej sześć dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział metanolu od substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w punkcie 5.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 60 °C (1 min)
 - przyrost temperatury 10 °C/min
 - temperatura końcowa 180 °C (2 min)
- temperatura dozownika 200 °C
- temperatura detektora płomieniowo-jonizacyjnego 240 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,5 ml/min
- strumień objętości wodoru 45 ml/min
- strumień objętości powietrza 400 ml/min
- dzielnik próbki 9: 1
- objętość próbki 1 µl.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych metanolu wg punktu 4.4. Z każdego roztworu wzorcowego

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 krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie metanolu w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie węgiel aktywny z pierwszej i drugiej rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 5.4. Następnie dodać strzykawką wg punktu 5.3. po 2,5 ml mieszaniny wg punktu 4.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, intensywnie wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 1 µl roztworu znad węgla i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików metanolu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ±5% tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu znad 400 mg warstwy węgla.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie metanolu w roztworze znad 200 mg warstwy węgla. Ilość substancji oznaczonej w 200 mg warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w 400 mg warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

10. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

W pięciu naczynkach wg punktu 5.4. umieścić 400 mg warstwę węgla aktywnego z pierwszej

rurki adsorpcyjnej wg punktu 4.6. Następnie dodać po 10 µl roztworu do desorpcji wg punktu 4.5. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką wg punktu 5.3. po 2,5 ml mieszaniny wg punktu 4.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, intensywnie wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 2,5 ml mieszaniny wg punktu 4.2. po 10 µl roztworu do desorpcji wg punktu 4.5. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7.

Współczynnik desorpcji dla metanolu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików metanolu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji metanolu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia pików metanolu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla metanolu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii węgla.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie metanolu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{2,5 \cdot (c_1 + c_2)}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

c_1 – stężenie metanolu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla odczytane z krzywej wzorcowej, w miligramach na mililitr,

c_2 – stężenie metanolu w roztworze znad krótszej warstwy węgla odczytane z krzywej wzorcowej, w miligramach na mililitr,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez węgiel, w metrach sześciennych,

\bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczana zgodnie z punktem 10.,

2,5 – ilość rozpuszczalnika stosowanego do desorpcji, w mililitrach.