

Pentan-1-ol i pozostałe izomery pentanolu

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną GC-FID¹

Pentane-1-ol and its isomers
Determination in workplace air with GC with Flame Ionization Detector (GC-FID)

dr MAREK ZIELIŃSKI
<https://orcid.org/0000-0001-8439-1229>
e-mail: marek.zielinski@imp.lodz.pl
mgr EWA TWARDOWSKA
<https://orcid.org/0000-0001-9158-3536>
e-mail: ewa.twardowska@imp.lodz.pl
dr MAŁGORZATA KUCHARSKA
<https://orcid.org/0000-0003-0256-5091>
e-mail: malgorzata.kucharska@imp.lodz.pl
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Numer CAS: 74-41-0

Słowa kluczowe: pentanol, alkohol amylový, metoda oznaczania, metoda chromatografii gazowej, FID, powietrze na stanowiskach pracy, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Keywords: pentanol, amyl alcohol, determination method, gas chromatography, FID, workplace air, health sciences, environmental engineering.

Streszczenie

Pentan-1-ol (C₅H₁₁OH) to organiczny związek chemiczny z grupy nasyconych monohydroksylowych alkoholi alifatycznych. Znanych jest 8 izomerów pentanolu: pentan-1-ol, pentan-2-ol (nr CAS: 6032-29-7), pentan-3-ol (nr CAS: 584-02-1), 2-metylobutan-1-ol (nr CAS: 137-32-6), 3-metylobutan-1-ol (nr CAS: 123-51-3), 2-metylobutan-2-ol (nr CAS: 75-85-4), 3-mety-

lobutan-2-ol (nr CAS: 598-75-4) i 2,2-dimetylopropan-1-ol (nr CAS: 75-84-3). Izomery pentanolu wykazują właściwości chemiczne, które są charakterystyczne dla alkoholi alifatycznych. Są one otrzymywane przez hydratację izomerów pentenu lub hydrolizę chloropentanów. Wykorzystywane są jako rozpuszczalniki: tłuszczów, żywic i wosków.

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2017-2019 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Naukowe Centrum Badań i Rozwoju.

Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Pentan-1-ol wchłania się do organizmu człowieka poprzez: drogi oddechowe, skórę i przewód pokarmowy. Objawy zatrucia ostrego to najczęściej: łzawienie oczu, zaczerwienienie spojówek, podrażnienie błony śluzowej nosa i gardła. Przy większych stężeniach mogą wystąpić: ból i zawroty głowy, mdłości, wymioty, biegunka, stan pobudzenia (delirium), zaburzenia świadomości, śpiączka. Może również wystąpić arytmia i zaburzenia oddechowe. Skażenie skóry może spowodować jej zaczerwienienie i pieczenie oraz objawy, które występują przy zatruciu drogą inhalacyjną. Skażenie oczu ciekłą substancją wywołuje: ból, pieczenie oczu, zaczerwienienie spojówek, z ryzykiem długotrwałych i trwałych zmian. Wypicie bardzo małej ilości pentanolu może wywoływać: nudności, wymioty oraz biegunkę. Przy powtarzającym się kontakcie ciekłej substancji ze skórą mogą wystąpić jej wysuszenie i stany zapalne, natomiast długotrwałe narażenie skóry na substancję o dużym stężeniu może prowadzić do zmian w układzie nerwowym.

Celem pracy było opracowanie i walidacja czułej metody oznaczania 8 izomerów pentanolu w środowisku pracy w zakresie od 1/10 do 2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS).

Do oznaczenia izomerów pentanolu zastosowano metodę chromatografii gazowej z detekcją płomienio-

wo-jonizacyjną (GC-FID). Postanowiono opracować metodę zapewniającą oznaczalność na poziomie co najmniej 1/10 NDS. Dalsze rozważania możliwości oznaczania tej substancji w powietrzu oparto na wcześniej opracowanych metodach analitycznych. Zastosowanie kolumny kapilarnej HP-5 umożliwia selektywne oznaczenie pentan-1-olu w obecności: disiarczku węgla, metanolu oraz innych związków współwystępujących. Odpowiedź detektora na analizowane stężenia pentan-1-olu ma charakter liniowy ($r^2 = 0,9998$) w zakresie stężeń $10 \div 2\,000 \mu\text{g/ml}$, co odpowiada zakresowi $1 \div 200 \text{ mg/m}^3$ ($0,01 \div 2$ wartości NDS) dla próbki powietrza o objętości 10 l. Granica wykrywalności tej metody wynosi $0,026 \mu\text{g/ml}$.

Opracowana metoda charakteryzuje się dobrą precyzją oraz dokładnością i spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych.

Opracowaną metodę oznaczania pentan-1-olu i pozostałych izomerów zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Summary

Amyl alcohol (pentan-1-ol) – $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ or $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ – is an organic chemical compound from the group of saturated monohydric aliphatic alcohols. There are 8 known isomers of pentanol: pentan-1-ol (CAS: 71-41-0), pentan-2-ol (CAS: 6032-29-7), pentan-3-ol (CAS: 584-02-1), 2-metylobutan-1-ol (CAS: 137-32-6), 3-metylobutan-1-ol (CAS: 123-51-3), 2-metylobutan-2-ol (CAS: 75-85-4), 3-metylobutan-2-ol (CAS: 598-75-4) i 2,2-dimetylopropan-1-ol (CAS: 75-84-3). All of them are commonly referred to as amyl alcohols. Pentanol isomers exhibit chemical properties characteristic of aliphatic alcohols, they are obtained by hydration of pentene isomers, hydrolysis of chloropentanes or by reaction of butene and carbon monoxide isomers. They are used as solvents for fats, resins and waxes. Pentan-1-ol is absorbed into the human body through the respiratory tract, skin, gastrointestinal tract. Symptoms of acute intoxication are usually tearing eyes, redness of the conjunctiva, irritation of the mucous membrane of the nose and throat. In higher concentrations it may cause headache, dizziness, nausea, vomiting, diarrhea, delirium, disturbances of consciousness, coma. Arrhythmia and respiratory disorders may cause redness and burning, as well as symptoms such as inhalation poisoning, eye contamination with liquid substance causes pain, burning of the eyes, redness of the conjunctiva, with the risk of long-lasting and permanent changes. Repeated skin contact with the liquid substance may cause its drying and inflammation. It is suggested that long-term exposure of the skin to the substance at high concentration may lead to changes in the nervous system.

The aim of this study was to develop and validate a sensitive method of determining 8 pentan-1-ol isomers in the working environment in the range from 1/10 to 2 of the MAC values. The gas chromatography method with a flame ionization detector (GC-FID) was used to determine pentan-1-ol and its isomers. It was decided to develop a method that ensures the determination of at least 1/10 of the MAC values. Further considerations of the possibility of determining this substance in the air are based on previously developed analytical methods. The use of the HP-5 capillary column enables the selective determination of pentan-1-ol in the presence of carbon disulphide, methanol and other co-existing compounds. The detector's response to the analyzed pentan-1-ol concentrations is linear ($r^2 = 0.9998$) in the concentration range $10\text{--}2000 \mu\text{g/ml}$, which corresponds to the range of $1\text{--}200 \text{ mg/m}^3$ ($0.01\text{--}2$ of the MAC values) for a 10-L air sample. The limit of quantification (LOQ) of this method is $0.026 \mu\text{g/ml}$. The developed method is characterized by good precision and accuracy and meets the requirements of Standard No. PN-EN 482 for procedures regarding the determination of chemical agents. The developed method for determining pentan-1-ol has been recorded in the form of an analytical procedure (see Appendix). This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

WPROWADZENIE

Pentanol ($C_5H_{12}O$) jest alkoholem alifatycznym o znanych ośmiu izomerach. Pentan-1-ol jest bezbarwną cieczą o gęstości $0,8247 \text{ g/cm}^3$ ($0 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,811 \text{ g/cm}^3$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), której temperatura wrzenia wynosi $131,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Jest słabo rozpuszczalny w wodzie, ale łatwo rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych. Charakteryzuje się silnym zapachem i ostrym, palącym smakiem. W wysokiej temperaturze rozkłada się z wytworzeniem: acetylenu, etylenu oraz propylenu. Jest utleniany kwasem chromowym do aldehydu izowalerianowego i tworzy krystaliczne związki addycyjne z chlorkiem wapnia i chlorkiem cyny(IV). Pozostałe izomery pentanolu można otrzymać syntetycznie. Najtrudniej jest otrzymać trzeciorzędowy butylo-karbinol. Udaje się go uzyskać przez redukcję mieszaniny kwasu trimetylooctowego i chlorku trimetyloacetylenu z amalgamatem sodu. Jest wówczas ciałem stałym, którego temperatura topnienia wynosi około $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a temperatura wrzenia $112,3 \text{ }^\circ\text{C}$ (HMDB 2009).

Pentan-1-ol wchłania się do organizmu człowieka poprzez: drogi oddechowe, skórę oraz przewód pokarmowy. Nawet przy małych stężeniach ($< 450 \text{ mg/m}^3$) może dojść do ostrego zatrucia, objawiającego się najczęściej łzawieniem oczu. Przy większych stężeniach może powodować: ból oraz zawroty głowy, a także mdłości, biegunkę, stan pobudzenia, zaburzenia świadomości czy śpiączkę. W przypadku skażenia skóry może nastąpić jej zaczerwienienie oraz pieczenie. Skażenie oczu ciekłą

substancją wywołuje: ból, pieczenie oczu i zaczerwienienie spojówek, co może z dużym prawdopodobieństwem wiązać się z trwałymi zmianami. Już niewielka ilość pentanolu wywołuje: nudności, wymioty, biegunkę, a może również okazać się śmiertelna dla człowieka (CHEMPYŁ 2018). Przy powtarzającym się kontakcie ciekłej substancji ze skórą mogą wystąpić jej wysuszenie i stany zapalne. Długotrwałe narażenie skóry na substancję o dużym stężeniu może prowadzić do zmian w układzie nerwowym.

Zharmonizowaną klasyfikację oraz oznakowanie izomerów pentanolu, zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) zwanym rozporządzeniem CLP, przedstawiono w tabeli 1. (Rozporządzenie... 2008).

Minister Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej ustanowił najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) dla pentan-1-olu oraz 3-metylobutan-2-olu w powietrzu na stanowiskach pracy w wysokości 100 mg/m^3 , a najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh) – 450 mg/m^3 (Rozporządzenie... 2018).

Celem pracy było przygotowanie odpowiednio czulej i selektywnej metody oznaczania pentan-1-olu i jego izomerów w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi dokonanie oceny narażenia zawodowego.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Tabela 1.

Klasyfikacja i oznakowanie izomerów pentanolu zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) – tzw. rozporządzeniem CLP (Rozporządzenie... 2008)

Klasyfikacja	Oznakowanie
pentan-1-ol (71-41-0)	
Substancja ciekła łatwopalna, kategoria 3 Toksyczność ostra, kategoria 4 – droga oddechowa Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe, kategoria 3 Działanie żrące/drażniące na skórę, kategoria 2	H226: Łatwopalna ciecz i pary. H332: Działa szkodliwie w następstwie wdychania. H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych. H315: Działa drażniąco na skórę.
pentan-2-ol (6032-29-7)	
Substancje ciekłe łatwopalne (kategoria 3) Toksyczność ostra, wdychanie (kategoria 4) Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe (kategoria 3), układ oddechowy	H226: Łatwopalna ciecz i pary. H332: Działa szkodliwie w następstwie wdychania. H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.
pentan-3-ol (584-02-1)	
Substancje ciekłe łatwopalne (kategoria 3) Toksyczność ostra, wdychanie (kategoria 4) Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe (kategoria 3) Działanie drażniące na skórę (kategoria 2)	H226: Łatwopalna ciecz i pary. H315: Działa drażniąco na skórę. H332: Działa szkodliwie w następstwie wdychania. H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

cd. tab. 1

Klasyfikacja	Oznakowanie
2-metylobutan-1-ol (137-32-6)	
Substancje ciekłe łatwopalne (kategoria 3) Toksyczność ostra, wdychanie (kategoria 4) Działanie drażniące na skórę (kategoria 2) Działanie drażniące na oczy (kategoria 2) Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe (kategoria 3), układ oddechowy	H226: Łatwopalna ciecz i pary. H315: Działa drażniąco na skórę. H319: Działa drażniąco na oczy. H332: Działa szkodliwie w następstwie wdychania. H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych
3-metylobutan-1-ol (123-51-3)	
Substancje ciekłe łatwopalne (kategoria 3) Toksyczność ostra, wdychanie (kategoria 4) Działanie drażniące na skórę (kategoria 2), poważne uszkodzenie oczu (kategoria 1) Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe (kategoria 3), układ oddechowy	H226: Łatwopalna ciecz i pary. H315: Działa drażniąco na skórę. H318: Powoduje poważne uszkodzenie oczu. H332: Działa szkodliwie w następstwie wdychania. H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych
2-metylobutan-2-ol (75-85-4)	
Substancje ciekłe łatwopalne (kategoria 2) Toksyczność ostra, wdychanie (kategoria 4) Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe (kategoria 3) Działanie drażniące na skórę (kategoria 2)	H225: Wysoce łatwopalna ciecz i pary. H315: Działa drażniąco na skórę H332: Działa szkodliwie w następstwie wdychania. H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych
3-metylobutan-2-ol (598-75-4)	
Substancje ciekłe łatwopalne (kategoria 3) Toksyczność ostra, wdychanie (kategoria 4) Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe (kategoria 3), układ oddechowy	H226: Łatwopalna ciecz i pary. H332: Działa szkodliwie w następstwie wdychania. H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych
2,2-dimetylopropan-1-ol (75-84-3)	
Substancje stałe łatwopalne (kategoria 1) Działanie drażniące na oczy (kategoria 2) Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe (kategoria 3), układ oddechowy	H228: Substancja stała łatwopalna. H319: Działa drażniąco na oczy. H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura analityczna

W badaniach użyto chromatografu gazowego z dektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID) oraz komorą nastrzykową typu *Split/Splitless*. Stosowano niepolarną kolumnę chromatograficzną typu HP-5 o długości 50 m, o średnicy 0,32 mm i o grubości fazy stacjonarnej 1,05 µm. Kolumna ta zapewnia specyficzność oznaczania pentan-1-olu i pozostałych izomerów pentanolu wobec rozpuszczalnika i substancji współwystępujących.

Odczynniki i materiały

W badaniach zastosowano: 8 izomerów pentanolu (Sigma Aldrich), metanol (JT Baker), disiarczek węgla (Sigma Aldrich), węgiel typu *Coconut Charcoal* (SKC), aspiratory Pocket Pump typu 210-1003MTX

(SKC), szkło laboratoryjne, mikrostrzykawkki (Hamilton), wagę analityczną (Sartorius).

Założenia opracowanej metody

Pentan-1-ol jest substancją bardzo lotną, trwałą w podwyższonych temperaturach, dlatego metoda chromatografii gazowej wydaje się najbardziej optymalną techniką jego oznaczania. Do oznaczania stężeń pentan-1-olu zastosowano detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). Rozważania możliwości oznaczania tej substancji w powietrzu oparto na wcześniej opracowanych metodach analitycznych dla bardzo lotnych substancji organicznych, przyjmując, że rozpuszczalnik będzie substancją o temperaturze wrzenia zdecydowanie wyższej niż eluowane substancje (Kucharska, Wesolowski 1999; Li i in. 2015; NIOSH 1994a; 1994b; NIOSH 2003).

Założono, że do pobierania próbek powietrza zostaną wykorzystane rurki wypełnione węglem aktywnym. Zaadsorbowane na węglu substancje będą desorbowane za pomocą roztworu metanolu w disiarczku węgla o ułamku objętościowym 10%. Metoda zakłada pobieranie przynajmniej dwóch próbek w ciągu zmiany roboczej ze strumieniem objętości około 3 dm³/h. Jako podstawę oznaczenia chromatograficznego przyjęto chromatografię gazową z zastosowaniem kolumny kapilarnej typu HP-5 detektora FID. Próbkę powietrza do oznaczania izomerów pentanolu należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w normie wraz ze zmianami (PN-Z-04008-7).

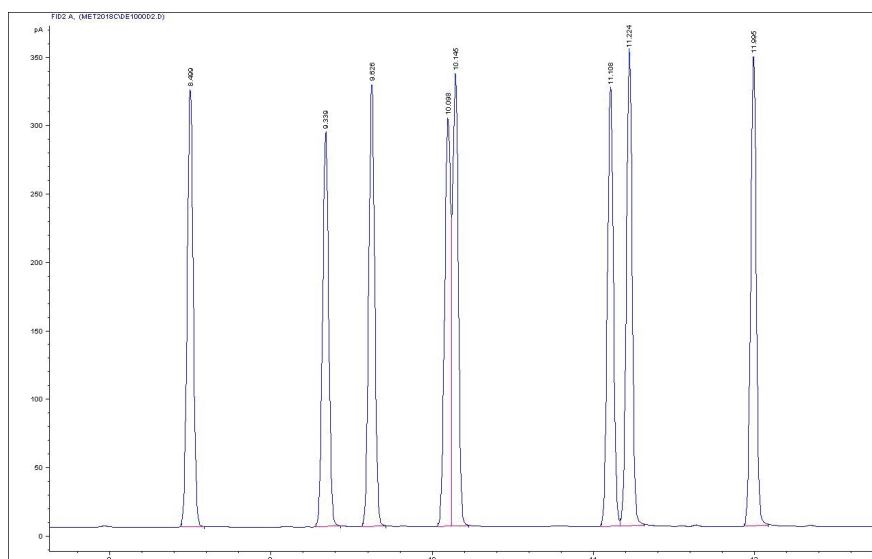
Dobór warunków analizy chromatograficznej

Warunki oznaczania chromatograficznego dobierano tak, aby uzyskać rozdzielenie wszystkich izomerów pentanolu i rozpuszczalnika. Spodziewany efekt uzyskano z zastosowaniem kolumny niepolarniej HP-5 w następujących warunkach pracy chromatografu:

- Parametry pracy kolumny HP-5:
- temperatura kolumny programowana
 - temperatura początkowa 40 °C
 - przyrost temperatury I 5 °C/min
 - temperatura pośrednia 80 °C
 - przyrost temperatury II 10 °C/min
 - temperatura końcowa 130 °C

- ciśnienie gazu nośnego (helu) regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 20 cm/sek.
- Parametry dozownika typu *Split/Splitless*:
- temperatura dozownika 200 °C
 - dozowanie próbki 1 µl
 - stosunek dzielenia próbki 5: 1.
- Parametry detektora:
- temperatura detektora 250 °C
 - strumień objętości gazu nośnego (helu) 1,2 ml/min
 - strumień objętości wodoru 30 ml/min
 - strumień objętości powietrza 300 ml/min
 - strumień objętości gazu uzupełniającego (azotu) 15 ml/min.

Zastosowana do opracowania metody niepolarna kolumna HP-5 o długości 50 m, o średnicy 0,32 mm i o grubości fazy stacjonarnej 1,05 µm umożliwia rozdzielenie pentan-1-olu od rozpuszczalników (disiarczku węgla i metanolu) stosowanych do desorpcji. Substancje te opuszczają kolumnę analityczną przed pikami badanych związków. Zastosowanie kolumny HP-5 i podanych parametrów pracy GC-FID umożliwia również selektywne oznaczenie wszystkich ośmiu izomerów pentanolu. Na rysunku 1. przedstawiono chromatogram roztworu wzorcowego 8 izomerów pentanolu o stężeniu 100 µg/ml.



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego 8 izomerów pentanolu o stężeniu 100 µg/ml (GC-FID), gdzie: t_R 11,99 (ostatni) – pentan-1-ol; pozostałe izomery (w kolejności pojawiania się): 1) 2-metylobutan-2-ol, 2) 2,2-dimetylopropan-1-ol, 3) 3-metylobutan-2-ol, 4) 2-pentanol, 5) 3-pentanol, 6) 3-metylobutanol, 7) 2-metylobutan-1-ol

Sporządzanie krzywej wzorcowej

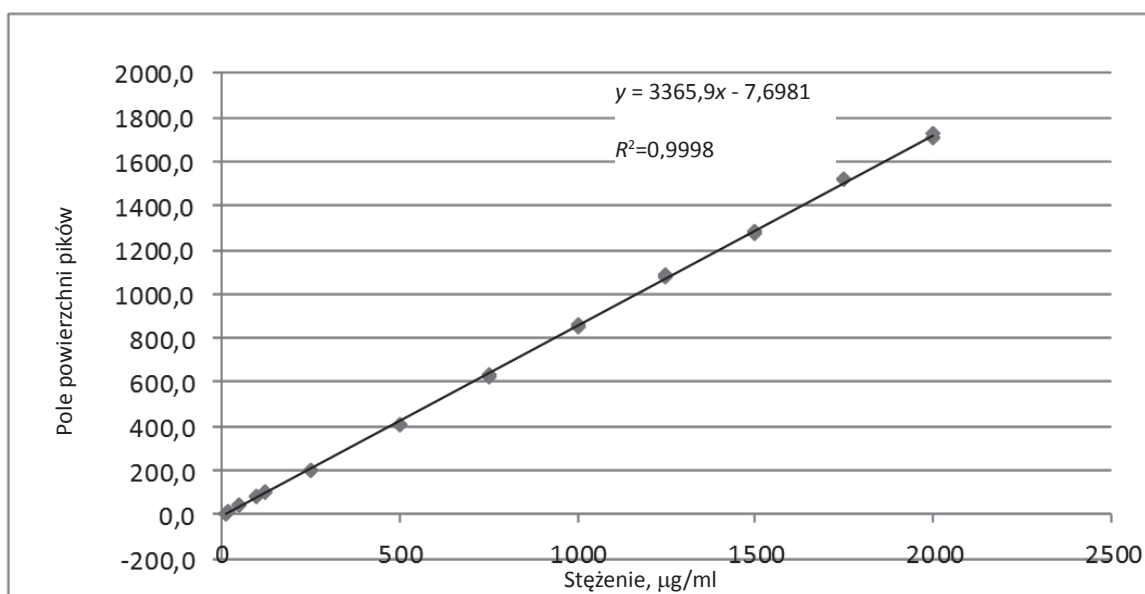
Biorąc pod uwagę, że obowiązująca wartość NDS wynosi 100 mg/m^3 , zakładając pobieranie próbki powietrza o objętości 10 l , desorpcję za pomocą 1 ml roztworu metanolu w disiarczku węgla o ułamku objętościowym 10% oraz przyjmując dolną granicę oznaczalności na poziomie minimum $1/10$ NDS, najniższe stężenie oznaczanego wzorca powinno wynosić $100 \text{ }\mu\text{g/ml}$. W opracowaniu metody zastosowano najniższe stężenie na poziomie $1/100$ NDS, co odpowiada wzorcowi o stężeniu $10 \text{ }\mu\text{g/ml}$.

Roztwory wzorców izomerów pentanolu przygotowano w następujący sposób:

1. Do kolby miarowej o pojemności 50 ml dodano takie ilości każdego z izomerów pentanolu, ażeby po uzupełnieniu zawartości kolby roztworem metanolu w disiarczku węgla do kreski uzyskać roztwór wzorcowy podstawowy (RWB) o stężeniu 10 mg/ml .

2. Roztwór wzorcowy (RWB) rozcieńczono, otrzymując roztwór wzorcowy pośredni (RWP) o stężeniu $0,5 \text{ mg/ml}$. Do trzynastu kolbek miarowych o objętości 1 ml odmierzone kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego (RWP): $20; 40; 100; 200; 250; 500 \text{ }\mu\text{l}$ oraz roztworu wzorcowego podstawowego (RWB) w ilościach: $50; 75; 100; 125; 150; 175; 200 \text{ }\mu\text{l}$, następnie uzupełniono rozpuszczalnikiem do 1 ml . Uzyskano w ten sposób roztwory robocze w założonym zakresie oznaczania ilościowego.

W celu określenia zakresu roboczego i liniowości metody sporządzono trzynaście roztworów wzorcowych izomerów pentanolu w rozpuszczalniku, który stanowił metanol w disiarczku węgla, o ułamku objętościowym 10% . Stężenie pentan-1-olu (oraz pozostałych izomerów) w tych roztworach wynosiło odpowiednio: $10; 20; 50; 100; 125; 250; 500; 750; 1\ 000; 1\ 250; 1\ 500; 1\ 750; 2\ 000 \text{ }\mu\text{g/ml}$, co odpowiada stężeniom w powietrzu w zakresie $1 \div 200 \text{ mg/m}^3$ dla objętości próbki powietrza 10 l . Roztwory poddawano analizie chromatograficznej. Wykonano dwie serie wzorcowania. Wyniki kalibracji pentan-1-olu przedstawiono na rysunku 2. Z uzyskanych danych wynika, że w badanym zakresie pomiarowym wskazania detektora w funkcji stężenia pentan-1-olu mają charakter liniowy. Współczynnik zmienności $CV = 1,2\%$ świadczy o dobrej powtarzalności analiz. Dolna granica badanego zakresu stężeń $10 \text{ }\mu\text{g/ml}$ odpowiada stężeniu pentan-1-olu w powietrzu 1 mg/m^3 , czyli $1/100$ obowiązującej wartości NDS. Zależność odpowiedzi detektora FID na analizowane stężenia pozostałych izomerów pentanolu ma również charakter liniowy w analizowanym zakresie stężeń. Współczynniki korelacji „ r ” mieszczą się w granicach od $0,9990$ (pentan-2-ol) do $0,9998$ (pentan-1-ol oraz 3-metylobutan-1-ol), a współczynniki zmienności „ CV ” dla izomerów zawierają się w granicach od $0,9\%$ (2-metylobutan-2-ol) do $1,4\%$ (pentan-3-ol).



Rys. 2. Krzywa wzorcowa pentan-1-olu w zakresie stężeń $10 \div 2\ 000 \text{ }\mu\text{g/ml}$

Badanie desorpcji pentanolu z węgla aktywnego

Badania wykonywano w następujący sposób: do naczynek o pojemności 2 ml dodawano po 100 mg węgla aktywnego, a następnie za pomocą mikrostrzykawkki dodawano po 25 oraz 100 µl (dwukrotnie dla każdego stężenia) roztworu wzorcowego podstawowego (RWB) – aby po desorpcji za pomocą 1 ml rozpuszczalnika uzyskać stężenia izomerów pentanolu odpowiednio: 250 i 1 000 µg/ml (0,25 i 1 NDS). Naczynka kapslowano i zamknięte pozostawiano na 2 godziny. Po tym czasie uzupełniano zawartość do 1 ml rozpuszczalnika i naczynka wytrząsano 15 min. Dalej postępowano jak z roztworami wzorcowymi. Sorbent w postaci węgla aktywnego typu *Coconut*

Charcoal okazał się doskonałym sorbentem stosowanym do pobierania pentan-1-olu z powietrza, natomiast rozpuszczalnikiem odpowiednim do desorpcji okazał się disiarczki węgla z dodatkiem metanolu (w stosunku objętościowym 10%). Wydajność desorpcji była wysoka. Wyniki oznaczeń serii analiz przedstawiono w tabeli 2. Wyznaczona wydajność desorpcji pentanolu z węgla aktywnego typu *Coconut Charcoal*, za pomocą roztworu metanolu w disiarczku węgla o ułamku objętościowym 10%, wynosi dla każdego z izomerów nie mniej niż 97,5%.

Tabela 2.
Wyznaczanie wydajności desorpcji pentan-1-olu i pozostałych izomerów pentanolu z węgla aktywnego

Badany związek	Roztwory badane			Roztwory porównawcze			Wydajność desorpcji, %
	powierzchnia pików	średnia		powierzchnia pików	średnia		
naniesiona ilość każdego z izomerów pentanolu: 250 µg							
2-Metylobutan-2-ol	215,3	216,1	215,7	210,5	214,5	212,5	98,5
2,2-Dimetylopropan-1-ol	193,2	194,1	193,7	190,0	193,5	191,8	99,0
3-Metylobutan-2-ol	212,9	213,9	213,4	209,2	213,0	211,1	98,9
Pentan-2-ol	197,6	197,9	197,8	193,2	195,8	194,5	98,4
Pentan-3-ol	211,1	212,5	211,8	207,7	212,0	209,9	99,1
3-Metylobutanol	212,3	213,1	212,7	205,9	209,5	207,7	97,6
2-Metylobutan-1-ol	220,1	221,1	220,6	214,6	218,4	216,5	98,1
Pentan-1-ol	211,9	212,8	212,4	205,3	208,8	207,1	97,5
naniesiona ilość każdego z izomerów pentanolu: 1 000 µg							
2-Metylobutan-2-ol	827,5	854,0	840,8	840,9	837,2	839,1	99,8
2,2-Dimetylopropan-1-ol	751,0	774,8	762,9	767,0	763,7	765,4	100,3
3-Metylobutan-2-ol	822,9	848,8	835,9	838,8	835,7	837,3	100,2
Pentan-2-ol	778,4	803,9	791,2	790,4	783,9	787,2	99,5
Pentan-3-ol	796,9	820,5	808,7	815,1	815,9	815,5	100,8
3-Metylobutanol	827,3	852,8	840,1	839,9	837,2	838,6	99,8
2-Metylobutan-1-ol	853,5	879,9	866,7	867,5	864,8	866,2	99,9
Pentan-1-ol	831,4	855,5	843,5	840,3	837,9	839,1	99,5

Wyznaczanie maksymalnej objętości próbki powietrza

Możliwość powstania strat pentan-1-olu i innych izomerów podczas pobierania próbek badano, przepuszczając przez rurki zawierające w I sekcji 100 mg, a w II sekcji 50 mg węgla aktywnego typu *Coconut Charcoal*, na które naniesiono (do I sekcji) 100 µl (RWB) mieszaniny izomerów pentan-1-olu

o stężeniu 1 000 µg/ml znane objętości powietrza (ze strumieniem objętości 3 dm³/h). Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3. Na podstawie analizy wyników wykazano, że straty pentan-1-olu i pozostałych izomerów pentanolu przy przepuszczeniu 10 l powietrza nie są duże. Straty poniżej 10% pojawiały się dopiero przy przepuszczeniu 15 l powietrza. Zaleca się zatem pobieranie 2 próbek powietrza w ciągu zmiany roboczej po około 10 l.

Tabela 3.

Wpływ objętości przepuszczonego powietrza na zatrzymanie a następnie wymycie pochłoniętego pentan-1-olu i pozostałych izomerów pentanolu z sorbentu *Coconut Charcoal*

Badany związek	Naniesiona ilość pentanolu: 1 mg						Wydajność desorpcji, %			
	poła powierzchni pików/objętość przepuszczonego powietrza									
	czas retencji	0 dm ³ (porównawcze)	2 dm ³	5 dm ³	10 dm ³	15 dm ³	2 dm ³	5 dm ³	10 dm ³	15 dm ³
2-Metylobutan-2-ol	8,5	1087,0	977,7	952,9	970,1	947,7	89,9	87,7	89,2	87,2
2,2-Dimetylopropan-1-ol	9,3	995,4	930,5	913,1	922,3	902,5	93,5	91,7	92,7	90,7
3-Metylobutan-2-ol	9,6	1082,0	1042,7	1020,4	1030,3	1006,1	96,4	94,3	95,2	93,0
Pentan-2-ol	10,1	1031,0	1018,9	999,0	991,4	961,7	98,8	96,9	96,2	93,3
Pentan-3-ol	10,1	1035,0	1023,3	1008,2	1004,6	975,2	98,9	97,4	97,1	94,2
3-Metylobutanol	11,1	1078,9	1071,7	1059,4	1035,8	988,3	99,3	98,2	96,0	91,6
2-Metylobutan-1-ol	11,2	1114,5	1113,8	1101,8	1080,0	1040,1	99,9	98,9	96,9	93,3
Pentan-1-ol	12,0	1069,0	1060,8	1052,4	1023,3	964,9	99,2	98,4	95,7	90,3

Badanie warunków przechowywania pobranych próbek

Trwałość próbek, w zależności od czasu ich przechowywania, badano w następujący sposób: do rurek wypełnionych węglem aktywnym typu *Coconut Charcoal*, w ilości w I sekcji 100 mg i w II sekcji 50 mg, nanoszono (do I sekcji) roztwór

mieszaniny izomerów pentanolu tak, aby końcowa ilość wynosiła 250 µg/próbkę (50 µl RWB o stężeniu 10 mg/ml). Rurki umieszczano w zamrażarce (w temperaturze około -20 °C) i analizowano po: 4; 7 i 11 dniach przechowywania. Wyniki badań zestawiono w tabeli 4. Jak wynika z zebranych danych, pobrane próbki powietrza są trwałe nawet po 11 dniach przechowywania w temperaturze -20 °C.

Tabela 4.

Badanie trwałości próbek pentan-1-olu i pozostałych izomerów pentanolu przechowywanych w zamrażarce (w temperaturze -20 °C)

Badany związek	Poła powierzchni pików/czas przechowywania, doba					Wydajność desorpcji, %		
	czas retencji	roztwór porównawczy	4	7	11	4	7	11
naniesiona ilość pentanolu: 0,5 mg								
2-Metylobutan-2-ol	8,49	418,8	438,7	409,2	434,5	105	98	104

cd. tab. 4

Badany związek	Pola powierzchni pików/czas przechowywania, doba					Wydajność desorpcji, %		
	czas retencji	roztwór porównawczy	4	7	11	4	7	11
2,2-Dimetylopropan-1-ol	9,33	377,7	394,9	369,5	409,7	105	98	108
3-Metylobutan-2-ol	9,62	413,2	432,8	406,0	428,8	105	98	104
Pentan-2-ol	10,09	385,3	398,7	377,9	398,1	103	98	103
Pentan-3-ol	10,13	405,0	426,3	398,0	423,3	105	98	105
3-Metylobutanol	11,1	411,6	422,1	396,0	421,8	103	96	102
2-Metylobutan-1-ol	11,21	423,1	440,6	412,4	450,8	104	97	107
Pentan-1-ol	11,98	412,0	418,3	393,8	420,2	102	96	102

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej (PN-EN 482). Dzięki walidacji metody potwierdzono jej przydatność do zamierzonego zastosowania.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy metody 0,01 ÷ 2 wartości NDS (1 ÷ 200 mg/m³)

- współczynnik korelacji $R^2 = 0,9998$ (dla pentan-1-olu)
- granica wykrywalności, X_{gw} 0,026 µg/ml
- granica oznaczalności, X_{ozn} 0,088 µg/ml
- całkowita precyzja badania, V_c 5,02%
- całkowita niepewność metody 12%.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania miały na celu opracowanie czulej i selektywnej metody oznaczania pentan-1-olu i pozostałych izomerów pentanolu w powietrzu na stanowiskach pracy. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że najlepszą metodą oznaczania jest chromatografia gazowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID). Przedstawione wyniki upoważniają do postawienia następujących wniosków:

- Wskazania detektora FID w funkcji stężeń ośmiu izomerów pentanolu, w badanym zakresie stężeń, mają charakter liniowy.
- Do pochłaniania par pentan-1-olu i pozostałych izomerów z powietrza należy stosować węgiel aktywny typu *Coconut Charcoal*.
- Wyznaczona wydajność desorpcji pentan-1-olu i pozostałych izomerów z węgla aktywnego typu *Coconut Charcoal*, za pomocą roztworu metanolu w disiarczku węgla

o ułamku objętościowym 10%, mieściła się dla każdego z izomerów w przedziale 97,5 ÷ 100,8%.

- Pobrane na węgiel aktywny próbki powietrza można przechowywać w zamrażarce (w temperaturze około -20°C) nawet do 11 dni.
- Zalecana objętość próbki pobieranego powietrza wynosząca 10 dm³ nie powinna być przekroczona, zatem w metodzie założono pobieranie przynajmniej dwóch próbek powietrza ze strumieniem objętości około 3 dm³/h.
- Metoda, w wersji przedstawionej w procedurze analitycznej, zamieszczonej w załączniku, umożliwia oznaczanie pentan-1-olu i pozostałych izomerów w powietrzu w stężeniach od 1 mg/m³, co odpowiada 0,01 proponowanej wartości NDS.
- Zaproponowana metodyka jest specyficzna dla pentan-1-olu wobec pozostałych izomerów pentanolu oraz disiarczku węgla i metanolu.

Opracowana metoda oznaczania pentan-1-olu i pozostałych izomerów może być stosowana przez laboratoria higieny pracy i stacje sanitarno-epidemiologiczne do wykonywania pomiarów stężeń tych substancji w powietrzu na stanowiskach pracy w celu oceny narażenia pracowników i oceny ryzyka zawodowego stwarzanego przez te substancje.

Opracowana metoda oznaczania pentan-1-olu i pozostałych izomerów pentanolu w powietrzu na stanowiskach pracy została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

CHEMPYL (2018). Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych [Knowledge database on chemical and aerosol hazards]. Warszawa, CIOP-PIB [https://m.ciop.pl/CIOPPortalWAR/appmanager/ciop/pl?_nfpb=true&_pageLabel=P27600224401410431343241&id_czynn_chem=449].

HMDB, Human Metabolome Database (2009) [<http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB0013036>].

Kucharska M., Wesolowski W. (1999). Octan pentan-2-ylu – metoda oznaczania [Pentane-2-yl acetate – determination method]. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy [Principles and Methods of Assessing the Working Environment]* (22), 142–147.

Li T., Liu F., Lin Y., Xie Y., Yan H. (2015). Determination of n-pentanol in workplace air by solvent desorption gas chromatography. *Zhonghua Lao Dong Wei Sheng Zhi Ye Bing Za Zhi.* 33(4), 304–306.

NIOSH (1994a). Alcohols II: Method 1401. Issue 2, dated 15 August 1994.

NIOSH (1994b). Alcohols III: Method 1402. Issue 2, dated 15 August 1994.

NIOSH (2003). Alcohols Combined: Method 1405. Issue 1, dated 15 March 2003.

PN-EN 482+A1:2016 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych [Workplace exposure – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents].

PN-Z-04008-7:2002 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników [Air purity protection – Sampling methods – Principles of air sampling in work place and interpretation of results].

PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników [Air purity protection – Sampling methods – Principles of air sampling in work place and interpretation of results].

Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2018, poz. 128 [Polish legal act].

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/648/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie WE nr 1907/2006 (tzw. rozporządzenie CLP). Dz. Urz. UE L 353 z dnia 31.12.2008 r. ze zm. [Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006].

**PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA
PENTAN-1-OLU I POZOSTAŁYCH IZOMERÓW PENTANOLU
W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY
Z ZASTOSOWANIEM CHROMATOGRAFII GAZOWEJ
Z DETEKcją PŁOMIENIOWO-JONIZACYJNĄ GC-FID**

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania pentan-1-olu i pozostałych izomerów pentanolu: pentan-2-olu, pentan-3-olu, 2-metylobutan-1-olu, 3-metylobutan-1-olu, 2-metylobutan-2-olu, 3-metylobutan-2-olu i 2,2-dimetylopropan-1-olu w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych na stanowiskach pracy. Najmniejsze stężenie pentan-1-olu i pozostałych izomerów pentanolu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $1,0 \text{ mg/m}^3$.

2. Powołania normatywne

PN-Z-04008-7 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

Do stosowania niniejszej procedury jest niezbędna podana norma, która, w całości lub w części, została w procedurze normatywnie powołana. W przypadku powołań datowanych ma zastosowanie wyłącznie wydanie cytowane. W przypadku powołań niedatowanych stosuje się ostatnie wydanie normy (łącznie ze zmianami).

3. Zasada metody

Metoda polega na: adsorpcji obecnych w powietrzu substancji – pentan-1-olu i pozostałych izomerów pentanolu – na węglu aktywnym, desorpcji mieszaniną disiarczku węgla i metanolu oraz chromatograficznym oznaczeniu tak uzyskanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy sto-

sować odczynniki i substancje wzorcowe o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

4.2. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do $0,0002 \text{ g}$.

4.3. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać z użyciem środków ochrony indywidualnej, pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie roztwory odczynników i wzorców należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji w uprawnionych instytucjach.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Pentan-1-ol

Stosować pentan-1-ol o czystości wg punktu 4.1.

5.2. 2,2-Dimetylopropan-1-ol

Stosować 2,2-dimetylopropan-1-ol o czystości wg punktu 4.1.

5.3. 3-Metylobutan-2-ol

Stosować 3-metylobutan-2-ol o czystości wg punktu 4.1.

5.4. Pentan-2-ol

Stosować pentan-2-ol o czystości wg punktu 4.1.

5.5. Pentan-3-ol

Stosować pentan-3-ol o czystości wg punktu 4.1.

5.6. 3-Metylobutan-1-ol

Stosować 3-metylobutan-1-ol o czystości wg punktu 4.1.

5.7. 2-Metylobutan-1-ol

Stosować 2-metylobutan-1-ol o czystości wg punktu 4.1.

5.8. 2-Metylobutan-2-ol

Stosować 2-metylobutan-2-ol o czystości wg punktu 4.1.

5.9. Disiarczek węgla

Stosować disiarczek węgla o czystości wg punktu 4.1.

5.10. Metanol

Stosować metanol o czystości wg punktu 4.1.

5.11. Roztwór metanolu w disiarczku węgla o ułamku objętościowym 10%

Do kolby miarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 10 ml metanolu wg punktu 5.10. i uzupełnić kolbę do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.9. Kolbę zamknąć korkiem i wymieszać.

5.12. Gazy sprężone do chromatografu

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

5.13. Roztwór wzorcowy podstawowy izomerów pentanolu

Do kolby miarowej o pojemności 50 ml dodać takie ilości pentan-1-olu wg punktu 5.1. i pozostałych izomerów pentanolu wg punktów od 5.2. do 5.8., aby po uzupełnieniu zawartości kolby rozpuszczalnikiem wg punktu 5.11. uzyskać się roztwór wzorcowy podstawowy o stężeniu 10 mg/ml.

5.14. Roztwór wzorcowy pośredni izomerów pentanolu

Roztwór wzorcowy podstawowy wg punktu 5.13. rozcieńczyć 20-krotnie rozpuszczalnikiem wg punktu 5.11., otrzymując roztwór wzorcowy pośredni o stężeniu 0,5 mg/ml.

5.15. Roztwory wzorcowe robocze izomerów pentanolu

Do ośmiu kolb miarowych o objętości 1 ml odmierzyć następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego (RWP) wg punktu 5.14.: 20; 100; 200; 500 μ l oraz następujące ilości roztworu wzorcowego podstawowego (RWB) wg punktu 5.13.: 50; 100; 150; 200 μ l, następnie uzupełnić rozpuszczalnikiem wg punktu 5.11. do kreski. Stężenie substancji w tych roztworach wynosi odpowiednio: 10; 50; 100; 250; 500; 1 000; 1 500; 2 000 μ g/ml. Roztwory wg punktów: 5.13., 5.14. i 5.15. są trwałe przez 11 dni.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny.

6.2. Kolby

Stosować kolby miarowe o pojemnościach: 1; 10 i 50 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą oznaczanie pentan-1-olu i pozostałych izomerów pentanolu w obecności innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. niepolarną kolumnę o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości fazy stacjonarnej 1,05 μ m.

6.4. Mikrostrzykawkki

Stosować mikrostrzykawkki szklane do cieczy o pojemności, w mikrolitrach: 10 ÷ 1 000.

6.5. Naczynka

Stosować szczelnie zamykane naczynka o pojemności 2 ml.

6.6. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 8.

6.7. Rurki pochłaniające

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

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 6.7., przepuścić do 10 dm³ badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 3 dm³/h. Trwałość próbek przechowywanych w zamrażarce wynosi 11 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielenie pentan-1-olu od: disiarczku węgla, metanolu i izomerów pentan-1-olu oraz od innych substancji występujących w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w punkcie 6.3. oznaczanie można wykonać w następujących warunkach pracy chromatografu:

Parametry pracy kolumny:

- temperatura początkowa 40 °C (1 min)
- przyrost temperatury I 5 °C/min
- temperatura pośrednia 80 °C
- przyrost temperatury II 10 °C/min
- temperatura końcowa 130 °C (1 min)
- ciśnienie gazu nośnego (helu) regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 20 cm/sek.

Parametry dozownika:

- temperatura dozowania 200 °C
- dozowanie próbki 1 µl
- stosunek dzielenia próbki 5: 1.

Parametry detektora:

- temperatura detektora 250 °C
- strumień objętości wodoru 30 ml/min
- strumień objętości powietrza 300 ml/min
- strumień objętości gazu uzupełniającego (azotu) 15 ml/min.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 1 µl roztworów wzorcowych wg punktu 5.15. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość pentan-1-olu i pozostałych izomerów pentanolu, w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla z rurki pochłaniającej do naczynka wg punktu 6.6. Następnie dodać mikrostrzykawką, wg punktu 6.4., po 1 ml roztworu metanolu w disiarczku węgla wg punktu 5.11., naczynka szczelnie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 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 9. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików pentan-1-olu i pozostałych izomerów wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w mikrogramach w 1 ml badanego roztworu.

W celu sprawdzenia, że poszukiwane związki nie przedostają się do drugiej warstwy węgla, podobne oznaczenie należy przeprowadzić również dla tej warstwy.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do naczynek wg punktu 6.6. dodać po 100 mg węgla aktywnego, tj. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej wg punktu 6.7., a następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.4. po 100 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.13. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel aktywny. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na około 2 godziny. Po tym czasie dodać po 1 ml rozpuszczalnika wg punktu 5.11. i wstrząsając zawartością naczynek przez 15 min. Jednocześnie wykonać oznaczenie badanych substancji, co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml rozpuszczalnika wg punktu 5.11. po 100 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.13. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Współczynniki desorpcji dla oznaczanych izomerów pentanolu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_a – średnia powierzchnia pików danego izomeru pentanolu na chromatogramach roztworów po desorpcji,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji danego izomeru pentanolu na chromatogramach roztworu kontrolnego,
- P_p – średnia powierzchnia pików danego izomeru pentanolu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji badanej substancji (\bar{d}), jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości. Różnice między wynikami a wartością średnią nie powinny być większe niż $\pm 5\%$ tej wartości. Współczynnik desorpcji należy zawsze wyznaczać dla każdej nowej partii rurek pochłaniających wg punktu 6.7.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie każdego z izomerów pentanolu (X) w badanym powietrzu obliczyć w mg/m³ wg wzoru:

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

w którym:

m_1 – masa danego izomeru pentanolu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w mg,

m_2 – masa danego izomeru pentanolu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mg,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w m³,

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