



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA im. St. STASZICA

Wydział Odlewnictwa

Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych

Pracownia Ochrony Środowiska

# **Analiza związków z grupy BTEX metodą chromatografii gazowej**

Opracowała: dr inż. Sylwia Żymankowska-Kumon

## **Cel ćwiczenia**

Celem ćwiczenia jest oznaczanie metodą chromatografii gazowej związków z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny) w gazach emitowanych z masy formierskiej dla próbek uzyskanych na odlewni doświadczalnej (Wydział Odlewnictwa AGH). Przeprowadzone badania mają istotne znaczenie dla odlewnictwa ze względu na występowanie w spoiwach odlewniczych niebezpiecznych dla zdrowia ludzkiego związków z grupy BTEX.

## **Przebieg ćwiczenia**

1. Pobranie próbek na odlewni (ćwiczenie pt.: „Kinetyka wydzielania gazów z formy odlewniczej” (odlewnia wydziałowa), prowadzący: dr inż. A. Bobrowski) lub próbki własne uzyskane na ćwiczeniach.
2. Przygotowanie próbek do badań (ekstrakcja z użyciem eteru dietylowego).
3. Zapoznanie się z budową i działaniem chromatografu gazowego GC Trace Ultra z detektorem FID firmy Thermo Scientific.
4. Nastrzyk próbek do badań.
5. Wykonanie analizy chromatograficznej.
6. Odczytanie i interpretacja uzyskanego chromatogramu.
7. Przygotowanie sprawozdania z ćwiczenia.

## **Zagadnienia do ćwiczenia i na kolokwium**

1. Chromatografia (podział, rodzaj).
2. Detektory i kolumny stosowane w chromatografii.
3. Chromatograf z detektorem typu FID.
4. Budowa chromatografu gazowego.
5. Analiza gazów BTEX metodą chromatografii gazowej.

## Wzór sprawozdania

<b>Zespół:</b>	<b>Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie</b> <b>Wydział Odlewnictwa</b> <b>Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych</b> <b>Pracownia Ochrony Środowiska</b>	
<b>Laboratorium z Ochrony Środowiska</b>		
Rok akademicki:	Rok studiów/kierunek: <i>np. II Metalurgia</i>	Grupa:
<b>Ćwiczenie:</b> Analiza związków z grupy BTEX metodą chromatografii gazowej		
Data ćwiczenia:	Data oddania sprawozdania:	Ocena:

### 1. Wstęp teoretyczny

### 2. Wyniki badań

Nazwa	Czas retencji $R_T$ [min]	Intensywność $I$ [mVolt]	Udział [%]
Benzen			100
Toluen			..
....			..
....			..

### 3. Wnioski

Uwaga: analiza wyników badań oparta na podstawie widma chromatograficznego uzyskanego na ćwiczeniach laboratoryjnych, czas retencji  $R_T$  odczytujemy z osi X, Intensywność  $I$  z osi Y.

## Wprowadzenie

Odlewnictwo to technika wytwarzania wyrobów metalowych o wymaganym kształcie i właściwościach, polegająca na wypełnieniu ciekłym stopem metalowym formy odlewniczej, w której odwzorowano wyrób np. tłok silnika, pokrywę zaworów, wirnik i korpus turbiny, felgę samochodową, dzieło artystyczne (pomnik, statuetka, medal). Odlewy są niezbędne w każdej dziedzinie gospodarki, zarówno w przemyśle ciężkim, maszynowym, samochodowym, lotniczym, jak i w przypadku produkcji sprzętu elektronicznego i wyrobów artystycznych.

Odlewnictwo należy do gałęzi przemysłu o zwiększonym ryzyku zawodowym. Podczas całego procesu produkcji odlewów pracownicy narażeni są na niebezpieczne, szkodliwe i uciążliwe czynniki związane między innymi z emisją szkodliwych substancji (rys. 1).



**Rysunek 1.** Podstawowe operacje odlewnicze, podczas których mamy do czynienia z emisją szkodliwych substancji

Jednym ze źródeł emisji gazów są stosowane w odlewnictwie spoiwa (np. żywice lub nośniki węgla błyszczącego w masach z bentonitem) i utwardzacze ulegające w wysokiej temperaturze rozkładowi termicznemu. Wiąże się to z powstawaniem szeregu mniej lub bardziej szkodliwych związków organicznych. W zależności od rodzaju stosowanej żywicy, pod wpływem temperatury mogą tworzyć się i uwalniać takie związki jak: alkohol furfurylowy, formaldehyd, fenol, związki z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny), WWA itp.

Chromatografia gazowa jest jedną z przydatnych technik do analizy związków z grupy BTEX. Technika ta umożliwia procentowe ustalenie składu mieszanin związków chemicznych. Chromatografia gazowa jest najczęściej stosowana metodą do szybkiej analizy złożonych mieszanin związków chemicznych oraz do oceny czystości tych związków. Zaletą chromatografii gazowej jest możliwość użycia bardzo niewielkiej ilości próbki analizowanej substancji (od nawet 0,01  $\mu$ l do maksymalnie 100  $\mu$ l).

## Wydzielalność gazów w odlewnictwie

Technologię odlewniczą stanowi szereg procesów w trakcie, których dochodzi m.in. do emisji szkodliwych substancji gazowych do atmosfery, np. związków organicznych. Problem emisji tych związków w przemyśle odlewniczym jest bardzo istotny, ponieważ mogą być one przyczyną chorób zawodowych, a także źródłem zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Podczas całego procesu produkcji odlewów pracownicy narażeni są na niebezpieczne, szkodliwe i uciążliwe czynniki związane między innymi z emisją lotnych związków organicznych (LZO), których głównym źródłem są stosowane przy produkcji mas formierskich żywice organiczne i ich utwardzacze.

Wyróżnia się dwie grupy operacji w procesie odlewniczym, podczas których mamy do czynienia z emisją tych substancji. Do pierwszej z grup zalicza się procesy, podczas których następuje parowanie lotnych składników, głównie rozpuszczalników, ze spoiwa. Proces ten może zachodzić w temperaturze pokojowej podczas wykonywania takich operacji jak sporządzanie masy, wykonywanie form i rdzeni oraz ich składowanie. Druga grupa procesów, które generują znaczną emisję, to te gdzie mamy do czynienia z działaniem wysokiej temperatury, która powoduje rozkład substancji chemicznych. W wyniku rozkładu mogą powstawać związki chemiczne, które nie występowały w wyjściowym składzie spoiwa. Jest to niezwykle ważne zjawisko, ponieważ takie substancje mogą wydostawać się z formy już po zakończeniu procesu, szczególnie z zimniejszych części rdzenia lub formy, które nie były narażone na działanie wysokiej temperatury podczas zalewania.

W zależności od rodzaju zastosowanej żywicy do produkcji mas formierskich bądź rdzeniowych (fenolowo-formaldehydowej, uretanowej, furanowej, furfurylowo-mocznikowej, alkidowej) pod wpływem temperatury mogą tworzyć się i uwalniać takie związki jak: alkohol furfurylowy, formaldehyd, fenol, związki z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny), a także wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA).

Związki te, jak również pyły generowane są głównie na etapie zalewania formy ciekłym metalem. Powstające związki chemiczne mogą przenikać do dalej położonych od odlewu części formy, kondensować się na ziarnach osnowy, a następnie podczas chłodzenia formy i wybijania odlewów

mogą być uwalniane do środowiska lub wymywane podczas składowania zużytych mas formierskich.

Źródła emisji niebezpiecznych związków do powietrza w procesie wykonywania odlewów obejmują zarówno typowe operacje odlewnicze (np. sporządzanie mas formierskich i rdzeniowych, wytapianie ciekłego metalu, zalewania, chłodzenie i wybijanie form) jak również procesy pomocnicze (np. obróbka mechaniczna, oczyszczanie i malowanie odlewów). Ocena szkodliwości mas stosowanych na formy i rdzenie obejmuje dwa podstawowe elementy:

- wydzielalność szkodliwych gazów podczas operacji sporządzania masy, formowania, wykonywania rdzeni, zalewania formy ciekłym metalem, chłodzenia formy i wybijania odlewu;
- możliwość wymywania się z zużytej masy do środowiska niebezpiecznych substancji, np. podczas jej składowania lub gospodarczego wykorzystywania. Masy ze spoiwami, z których nie wymywają się substancje szkodliwe mogą być zagospodarowane w innych dziedzinach, przez co unika się ich składowania;

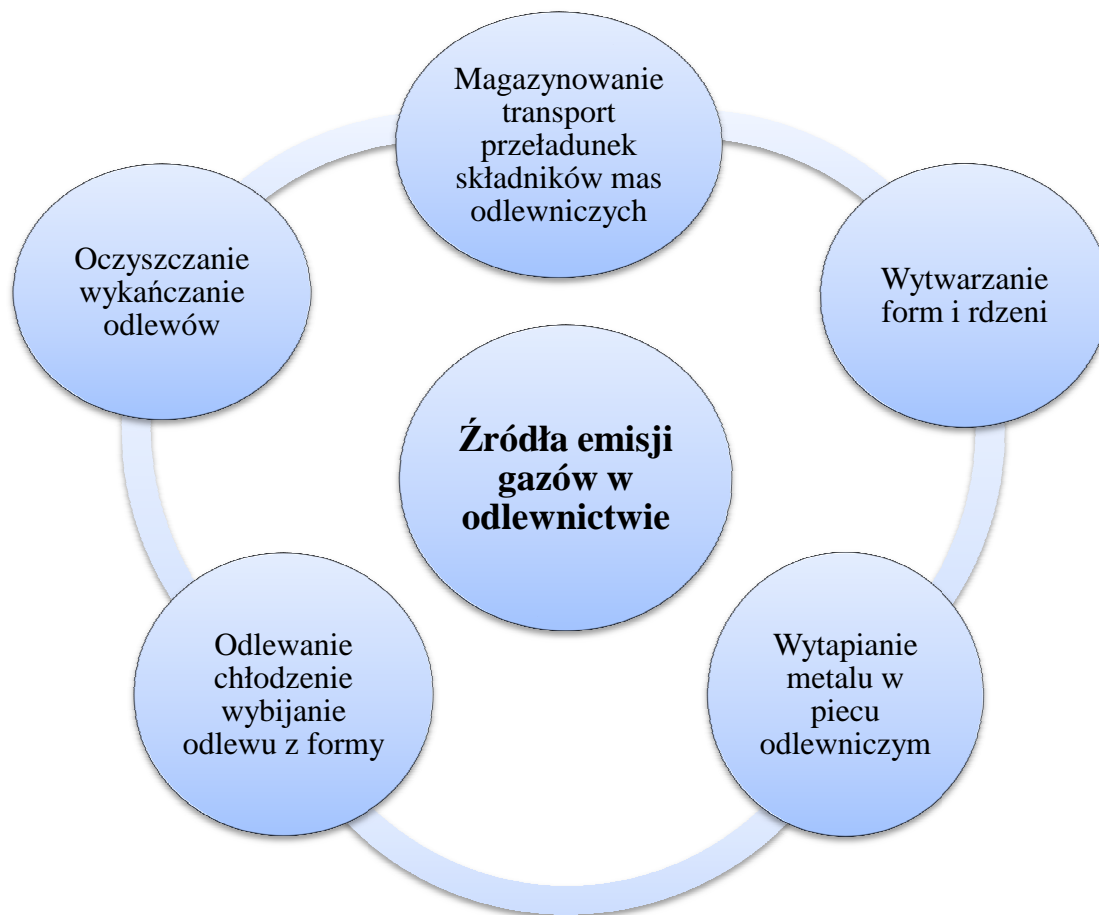
Dlatego też przy ocenie wpływu danej masy na środowisko należy uwzględnić te dwa zagadnienia. Dopiero takie badania dają pełną ocenę szkodliwości danej masy.

## **Źródła gazów**

Źródła gazów w odlewnictwie jest kilka, co przedstawia rysunek 2. Z każdym z nich wiąże się emisja zorganizowana bądź niezorganizowana do atmosfery. Wiąże się to z bezpośrednim wykorzystywaniem gazów w danej technologii bądź ich powstawaniem w wyniku parowania czy rozkładu termicznego substancji ciekłych lub stałych w poszczególnych procesach. Magazynowanie materiałów stosowanych w produkcji form odlewniczych wiąże się z ryzykiem niekontrolowanej emisji gazów choćby na skutek nieszczelności pojemników, w których są przechowywane (parowanie ciekłych materiałów zawierających lotne związki organiczne LZO). Pomieszczenia, które służą do przechowywania ciekłych spoiw i utwardzaczy do mas powinny być wyposażone w wentylację oraz wanny wychwytowe lub studzienki ściekowe zabezpieczające przed zanieczyszczeniem gleb czy wód gruntowych w przypadku wycieku.

W procesie produkcji mas formierskich oraz rdzeni wykorzystuje się m.in. spoiwa organiczne. W tym przypadku istnieje ryzyko wydzielania się małowcząsteczkowych substancji, których skład jest generowany przez skład chemiczny stosowanych spoiw (tabela 1). Wśród tych substancji mogą się znaleźć związki fenolu, formaldehyd, alkohol furfurylowy, a także składniki wchodzące w skład rozpuszczalników, czyli alkohole, węglowodory, chlorowcopochodne węglowodorów. Emisja gazów podczas wytapiania metalu w piecach odlewniczych (żeliwiaki, piece indukcyjne, łukowe) jest bezpośrednio związane z oddziaływaniem wysokiej temperatury na metal czy wyłożenie ogniotrwałe

pieca. Z dotychczasowych badań wynika, że nad kąpielą metalową gromadzą się takie związki jak: NO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S oraz lotne związki organiczne (LZO).



**Rysunek 2.** Podstawowe źródła emisji gazów w odlewnictwie

W trakcie procesu zalewania formy odlewniczej ciekłym metalem, na skutek działania wysokiej temperatury, zachodzą skomplikowane przemiany chemiczne składników wchodzących w skład mas odlewniczych. Wywołują one intensywne zmiany w strukturach usieciowanych spoiw. Skutkiem tego jest uwalnianie się małych cząsteczkowych substancji gazowych i jednocześnie zwęglanie pozostałości utwardzonej żywicy, a wśród nich związki fenoli i policyklicznych węglowodorów aromatycznych oraz małych cząsteczkowych związków lotnych jak tlenki węgla, tlenki siarki, wodorki, proste fenole i węglowodory aromatyczne.

Oczyszczanie i wykańczanie to ostatni etap procesu produkcji odlewów. Jednak również w trakcie jego trwania mamy do czynienia z emisją gazów powstających w wyniku cięcia, spawania i elektrozłobienia. Powstające gazy są podobne do tych, które powstają podczas wytapiania metalu w piecu, tj. NO<sub>2</sub> i CO.

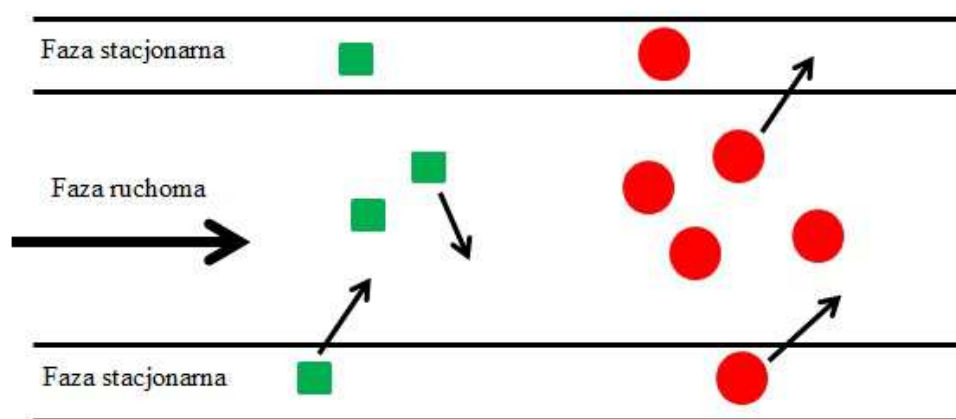
**Tabela 1.** Zanieczyszczenia emitowane do powietrza podczas procesu przygotowania mas i formowania w masach wilgotnych oraz wiązanych chemicznie ze spoiwami organicznymi i nieorganicznymi

Nazwa technologii	Rodzaj żywicy/spoiwa	Rozpuszczalnik i/lub dodatkowe reagenty	Rodzaj utwardzacza/katalizatora	Emitowane związki
Masy wilgotne	Bentonit/ glinka	Pył węglowy, organiczne nośniki węgla błyszczącego woda	-	pył
Masy utwardzane na zimno	Furanowa	Alkohol furfurylowy, formaldehyd, fenol, mocznik	Kwasy sulfonowe (np. kwas paratoluenosulfonowy)	Formaldehyd, fenol, alkohol furfurylowy, H <sub>2</sub> S, kwasy
	Fenolowa	Wodorotlenek potasu, fenol, formaldehyd	Kwasy sulfonowe	Formaldehyd, fenol, H <sub>2</sub> S, kwasy
	Poliuretanowa	Izocyjanian i rozpuszczalniki aromatyczne	Pochodna pirydyny	Formaldehyd, fenol, izocyjaniany, węglowodory aromatyczne
	Rezolowa	Wodorotlenek potasu, fenol, formaldehyd	Estry (np. octan glikolu etylenowego)	Formaldehyd, fenol, estry
	Alkidowa	Butanol, ksylen, benzyna do lakierów	Izocyjaniany	Węglowodory aromatyczne, (odory przy utwardzaniu na gorąco)
	Szkło wodne	-	Estry (np. kwasu octowego)	Brak emisji
Masy utwardzane gazami	Poliuretanowa (proces cold-box)	Izocyjanian (i rozpuszczalniki aromatyczne)	Aminy (np. dwuetyloamina)	Formaldehyd, fenol, izocyjaniany, aminy, węglowodory aromatyczne, odory
	Rezolowa	Wodorotlenek potasu, fenol	Mrówczan metylu	Formaldehyd, fenol mrówczan metylu
	Szkło wodne	-	CO <sub>2</sub>	Brak emisji
Masy utwardzane na gorąco	Warm-box (z alkoholem furfurylowym)	Alkohol furfurylowy formaldehyd	Sole miedzi z kwasami sulfonowymi	Formaldehyd alkohol furfurylowy
	Hot-box Fenolowa lub furanowa (nagrzewanie gazem)	Alkohol furfurylowy formaldehyd, mocznik, fenol	Sole amonowe lub kwas paratoluenosulfonowy	Formaldehyd, fenol, alkohol furfurylowy HCN, amoniak (odory) oraz ze spalania gazu: SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , CO
	Fenolowo – formaldehydowa (Proces Croninga formy skorupowe)	Żywice w postaci stałej	Heksametylenoczekwartoamina	Formaldehyd, amoniak, fenol, węglowodory, aroaticzne, HCN



## Chromatografia gazowa

Chromatografia jest metodą fizykochemiczną rozdzielania składników jednorodnych badanej mieszaniny w wyniku ich różnego podziału pomiędzy dwie fazy: ruchomą (poruszającą się w określonym kierunku) a fazę nieruchomą (stacjonarną) układu chromatograficznego (rys. 3). Różny podział składników mieszaniny pomiędzy dwie fazy powoduje zróżnicowanie prędkości migracji i rozdzielenie składników.



**Rysunek 3.** Mechanizm procesu chromatograficznego

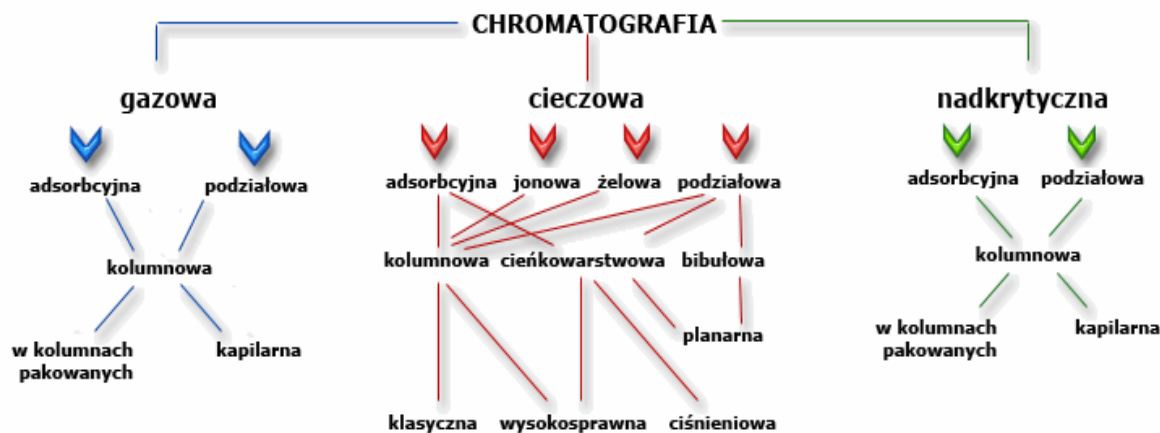
Faza ruchoma porusza się wewnątrz kolumny, zaś faza stacjonarna stanowi jej wypełnienie lub jest osadzona na wewnętrznych ściankach kolumny. Za twórcę chromatografii uważa się rosyjskiego botanika M.S. Cwieta, który prowadził badania dotyczące barwników liści i jako pierwszy rozdzielił te barwniki w procesie chromatograficznym. Zaś twórcami chromatografii gazowej byli A.T. James i A.J.P. Martin, którzy wykorzystali chromatografię gazową w swoich badaniach dotyczących rozdzielania mieszanin amin i kwasów tłuszczowych.

### Podział chromatografii gazowej

Rozdział składników analizowanych z wykorzystaniem metod chromatograficznych (rys. 4) jest wynikiem podziału badanej mieszaniny pomiędzy fazę ruchomą i nieruchomą układu chromatograficznego. Chromatografia gazowa obejmuje te metody chromatograficzne, w których fazą ruchomą jest gaz. W zależności od rodzaju fazy stacjonarnej wyróżnia się następujące metody chromatografii gazowej:

- chromatografia adsorpcyjna – fazą stacjonarną jest adsorbent – ciała stałe, rozdzielanie jest wynikiem różnej siły, z jaką adsorbowane są poszczególne składniki analizowanej mieszaniny;

- chromatografia podziałowa – faza stacjonarna jest osadzona na nośniku cieczi, w której rozpuszczają się przepływające przez kolumnę anality. Podstawą rozdziału jest różna rozpuszczalność analitów w tej cieczy.



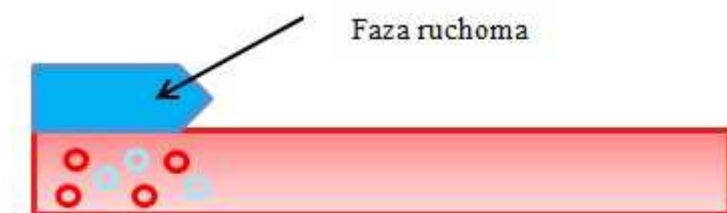
Rysunek 4. Podział chromatografii

## Rozdział chromatograficzny

Mechanizm chromatografii gazowej można po krótko opisać w następujący sposób. Klasyczny układ chromatograficzny to nieruchoma faza stacjonarna względem stosunku, do której przesuwa się faza ruchoma. Składniki rozdzielanej mieszaniny wykazują powinowactwo zarówno do fazy stacjonarnej jak i do fazy ruchomej, jednak wielkość tego powinowactwa jest różna dla różnych składników. W efekcie tych różnic konkretny składnik mieszaniny przesuwa się wzdłuż drogi rozwijania chromatogramu tylko wtedy, kiedy znajduje się w fazie ruchomej. Składniki mieszaniny o większym powinowactwie do fazy ruchomej poruszają się zatem szybciej i tym samym opuszczają, czyli eluują z kolumny jako pierwsze ("częściej" przebywają w fazie ruchomej), składniki o większym powinowactwie do fazy stacjonarnej - wolniej ("częściej" tkwią nieruchomo w na fazie stacjonarnej). Ponieważ szybkość migracji każdego składnika mieszaniny jest wypadkową działania dwóch sił (powinowactwa do dwóch faz chromatograficznych), dla większości mieszanin dość łatwo dobrać układ faz (układ chromatograficzny), który zapewni takie różnice w szybkości migracji, by możliwe było fizyczne odseparowanie cząsteczek poszczególnych substancji od siebie.



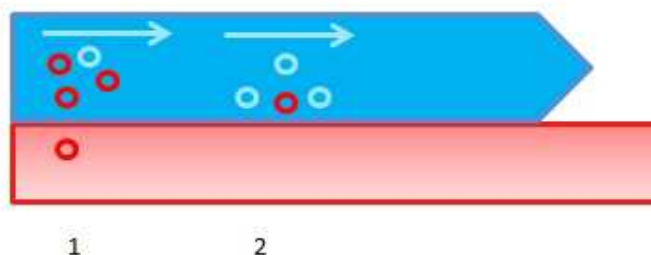
Mieszanina rozdzielanych substancji (czerwone i niebieskie cząstki) zostaje naniesiona na punkt startowy na fazie nieruchomej (stacjonarnej)



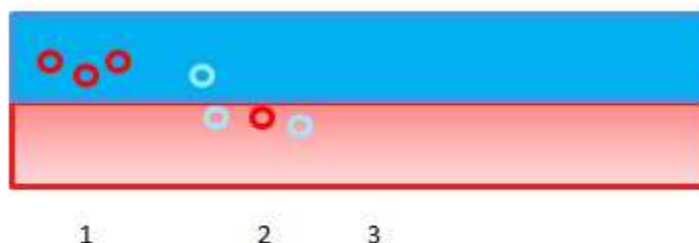
Rozpoczyna się ruch fazy ruchomej. Na punkt startowy napływa czysta faza ruchoma.



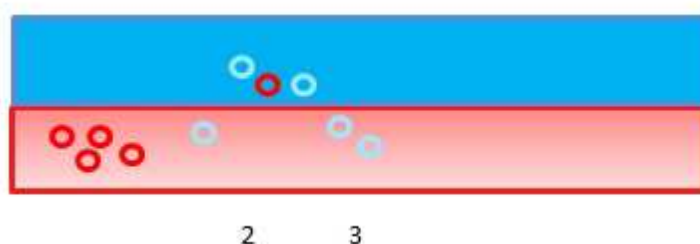
Lepiej rozpuszczalna substancja niebieska w większości przechodzi do fazy ruchomej i wraz z nią wędruje wzdłuż drogi rozwijania chromatogramu. Substancja czerwona o większym powinowactwie do fazy stacjonarnej i słabej rozpuszczalności w fazie ruchomej w większości pozostaje w punkcie startowym na w fazie stacjonarnej



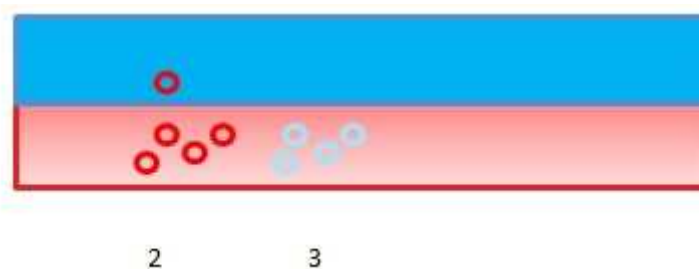
Ruch fazy powoduje, że nad punkt 1 napływa czysty rozpuszczalnik, co przyspiesza rozpuszczanie się w nim cząstek czerwonych zaś cząstki, które wcześniej poruszały się z fazą ruchomą znalazły się nad punktem 2, co spowodowało ich częściowe przejście do fazy stacjonarnej, aż do uzyskania stanu równowagi



Kolejne etapy rozwijania chromatogramu to przechodzenie cząstek z fazy ruchomej do stacjonarnej w miejscach, gdzie roztwór w fazie ruchomej styka się z "nie zajęta" fazą stacjonarną, oraz przechodzenie cząstek z fazy stacjonarnej do fazy ruchomej tam, gdzie "czysta" faza ruchoma styka się z fazą stacjonarną obsadzoną cząstkami mieszaniny.

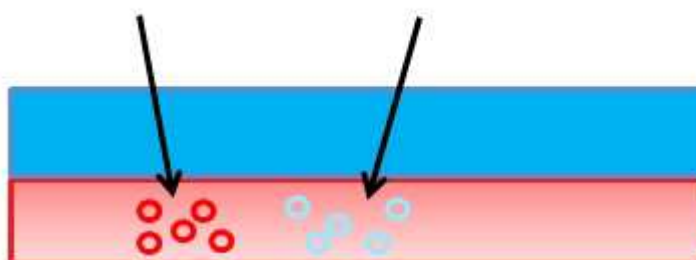


Elementarne procesy przechodzenia z jednej fazy układu chromatograficznego do drugiej odbywają się pod wpływem dwóch czynników - powinowactwa do fazy ruchomej (zdolności rozpuszczania w fazie ruchomej) i powinowactwa do fazy stacjonarnej.



Wypadkowa wartość tych dwóch przeciwstawnych czynników określa średni czas przebywania cząstek każdej substancji rozdzielanej mieszaniny w fazie ruchomej. Czas przebywania w fazie ruchomej określa natomiast średnią szybkość migracji wzdłuż drogi rozwijania chromatogramu, bowiem cząstki migrują tylko wraz z fazą ruchomą.

Substancja czerwona      Substancja niebieska



Odpowiednio dobrany układ chromatograficzny powoduje uzyskanie takich różnic w szybkości migracji poszczególnych składników rozdzielanej mieszaniny, że odległości między skupiskami poszczególnych cząsteczek po zakończeniu procesu, są wystarczająco duże dla fizycznego odseparowania ich od siebie - dokonania rozdziału chromatograficznego.

Jednym z podstawowych parametrów określających podział substancji X pomiędzy dwie fazy jest stała podziału  $K_c$ , która można wyrazić za pomocą równania Nernsta:

$$K_c = \frac{c_s}{c_m},$$

gdzie:  $c_s$  - stężenie substancji X w fazie stacjonarnej,  $c_m$  - stężenie substancji X w fazie ruchomej.

Kolejnym ważnym parametrem jest współczynnik retencji  $k$ , jest on miarą czasu, w jakim czasie substancja X przebywa w fazie stacjonarnej, w stosunku do czasu, w którym przebywa ona w fazie ruchomej. Określa on, ile razy dłużej dana substancja jest zatrzymana przez fazę stacjonarną niż potrzebowałaby na przejście przez kolumnę z prędkością poruszania się fazy ruchomej. Związki chemiczne posiadające różne współczynniki retencji mogą zostać rozdzielone na kolumnie chromatograficznej.

Efekt rozdziału chromatograficznego przedstawiany jest postaci chromatogramu, który przedstawia wykres wskazań sygnału uzyskanego w detektorze w funkcji czasu lub objętości fazy ruchomej. Zapis stężenia pojedynczej substancji w funkcji czasu przyjmuje postać krzywej Gaussa i określany jest jako pik.

Na podstawie uzyskanego chromatogramu jesteśmy w stanie dodatkowo określić inne parametry takie jak:

- czas retencji  $t_R$  jest to czas mierzony od momentu wprowadzenia próbki na kolumnę chromatografu do momentu pojawienia maksimum stężenia danego związku chemicznego tzw. maksimum pik

$$t_r = \frac{L}{u} x(1 + k)$$

gdzie:  $L$  – długość kolumny chromatograficznej,  $u$  – średnia, liniowa prędkość przepływu gazu nośnego,  $k$  – współczynnik retencji;

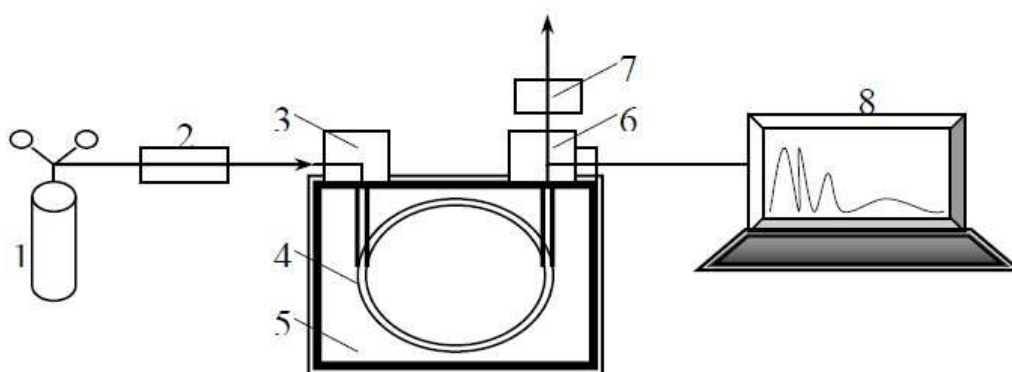
- zerowy czas retencji  $t_M$  (czas „martwy”) jest to czas przebywania w kolumnie substancji, która nie posiada powinowactwa do fazy stacjonarnej, np. metanu; czas zerowy jest równy czasowi przepływu fazy ruchomej przez kolumnę,
- zredukowany czas retencji  $t'_R$  jest to różnica pomiędzy czasem retencji a zerowym czasem retencji.

## Chromatograf gazowy

Podstawowymi urządzeniami stosowanymi do przeprowadzenia badań z wykorzystaniem analizy chromatograficznej są chromatografy gazowe, które składają się z następujących elementów (rys. 5):

- zespołu gazu nośnego, który jest odpowiedzialny za dostarczenie gazu nośnego, regulowanie i kontrolę przepływu gazu z zasobnika lub generatora,
- dozownika umożliwiającego wprowadzenie próbki w strumień gazu nośnego, który następnie przenosi ją do kolumny,
- kolumny chromatograficznej gdzie zachodzi właściwy proces rozdziału chromatografowanych mieszanin,
- detektora elementu odpowiedzialnego za wykrywanie substancji rozdzielonych w kolumnie chromatograficznej,
- rejestratora odbierającego sygnał przetworzony z detektora.

Rozdział mieszaniny gazów z zastosowaniem chromatografu gazowego można w skrócie opisać w następujący sposób: gaz nośny jest oczyszczany i dostarczany jest z butli. Płyne on przez regulator przepływu do dozownika, następnie trafia na kolumnę chromatograficzną, która znajduje się w piecu grzewczym. Dozownik służy również do wprowadzenia próbki, która miesza się z gazem nośnym. Mieszanina gazu nośnego i próbce poddanej badaniom trafia na kolumnę, gdzie dochodzi do podziału chromatograficznego składników mieszanin. Po opuszczeniu kolumny przechwytywane są przez detektor, w którym odbywa się zamiana uzyskanych informacji na sygnał elektryczny, który zostaje kolejno wzmocniony i przesyłany jest do komputera lub rejestratora. Analiza wyników dokonana przez komputer przedstawiona zostaje w postaci chromatogramu.



**Rysunek 5.** Schemat chromatografu gazowego; 1- zbiornik gazu nośnego, 2- regulator przepływu gazu; 3- dozownik, 4- kolumna, 5- termostat, 6- detektor, 7- przepływomierz, 8- komputer lub rejestrator

## Zbiornik gazu nośnego

Podstawową cechą jaką powinien wykazywać gaz nośny jest obojętność wobec fazy stacjonarnej, elementów przyrządu oraz składników badanych mieszanin. Warunki te spełniają min. takie gazy jak: hel, argon, azot, wodór i to właśnie te gazy stosowane są najczęściej. Gaz nośny dostarczany jest z butli ciśnieniowych, wyjątek stanowi wodór, który można dostarczać do chromatografu także przy użyciu generatorów elektrolitycznych. Bardzo istotny jest stopień czystości gazu nośnego, gdyż jakiegokolwiek zanieczyszczenia mogą powodować zakłócenia pracy detektora i dezaktywację faz stacjonarnych. W związku z czym przed kolumną zwykle znajdują się zatem filtry (różnego rodzaju adsorbenty), służące do usuwania tlenu, wody i zanieczyszczeń organicznych. Przed wlotem na kolumną znajdują się również regulatory przepływu, pozwalające na utrzymanie stałego ciśnienia gazu na pożądanym poziomie. Gazy nośne dobiera się zazwyczaj pod kątem przydatności do pracy z stosowanym detektorem.

## Dozowniki

Chromatografia gazowa służy głównie do rozdzielania substancji, które w warunkach analizy występują w postaci par lub gazów. Zazwyczaj są to substancje, których temperatura wrzenia lub sublimacji nie przekracza 300-400°C. Dozowanie próbki powinno przebiegać powtarzalnie i powinno wprowadzać na kolumnę możliwie małe ilości próbki. Dozowniki umożliwiają na wprowadzenie do strumienia gazu nośnego analizowanych substancji. Często dozowniki są ogrzewane do takiej temperatury, aby w jego obrębie wprowadzone substancje przeszły w stan gazu. W przypadku kolumn kapilarnych stosuje się zwykle dwa typy dozowników:

- dozowniki z dzieleniem strumienia (ze spliterem, split injection) – w tym przypadku do gorącego dozownika wprowadza się próbkę za pomocą strzykawki przez membranę, większość odparowanej próbki usuwana jest na zewnątrz przyrządu wraz ze strumieniem gazu nośnego, zaś tylko niewielka część trafia wraz z gazem do kolumny; dzięki temu możliwe jest dozowanie próbki w optymalnej ilości dla kolumn kapilarnych o małej średnicy,
- dozowniki typu on – column – próbka w stanie ciekłym dozowana jest przez nieogrzewany dozownik bezpośrednio na kolumnę chromatograficzną o temperaturze 20-60 °C, następnie kolumna jest ogrzewana, kolejno odparowuje rozpuszczalnik, a na samym końcu składniki próbki; metoda ta ogranicza niebezpieczeństwo termicznego rozkładu związków o małej stabilności w wyższych temperaturach, jednak wiąże się to z ryzykiem powstawania zanieczyszczenia początkowego kolumny substancjami nielotnymi lub słabo lotnymi, wprowadzanymi razem z próbką.

Klasyczne dozowanie próbki do typowej kolumny chromatograficznej polega na wprowadzeniu cieczy (0,1-5  $\mu\text{l}$ ) za pomocą strzykawki do dozownika. W dozowniku następuje odparowanie próbki i po zmieszaniu z gazem nośnym próbka jest wprowadzana na kolumnę. Dla większości kolumn kapilarnych dopuszczalna objętość próbki wynosi 0,01 do 0,001  $\mu\text{l}$  cieczy. W chromatografii kapilarnej stosuje się zazwyczaj dozowniki z dzieleniem strumienia gazu nośnego. Dzielenie próbki daje gwarancję, że redukcji rozmycia piku, które jest bezpośrednio związane z procesem gwałtownego odparowywania substancji w dozowniku i w ten sposób polepszyć rozdzielczość. Ważnym parametrem w takim przypadku jest tzw. stosunek dzielenia. Określa on stosunek objętościowy szybkości wypływu gazu nośnego zaworem odprowadzającym na zewnątrz do szybkości przepływu gazu nośnego przez kolumnę.

## Kolumny chromatograficzne

Kolumna stanowi najważniejszy element chromatografu, ponieważ w niej zachodzi rozdział badanych mieszanin. Wybór rodzaju kolumny ma decydujące znaczenie dla poprawnego przebiegu procesy chromatograficznego. Wykonywane są najczęściej z rurek ze stali nierdzewnej, aluminium i szkła. Zastosowanie znalazły również rurki wykonane z miedzi, co jest uzależnione od nieobecności w badanych próbkach acetyleny i związków siarki. W przypadku obecności związków siarki dobrym rozwiązaniem jest zastosowanie kolumn wykonanych ze stali czy aluminium. Kolumny są kształtowane w postaci spiral lub w kształcie litery U. Nie należy wyginać kolumn pod kątem ostrym, ponieważ wiąże się to z ryzykiem powstawania wolnych przestrzeni pomiędzy ziarnami wypełniania lub też powodować powstawanie niekorzystnego pyłu .

Obecnie w badaniach z zastosowaniem chromatografii gazowej głównie stosuje się, tzw. kolumny kapilarne (o przekroju otwartym, open tubular, OT). Wyróżnia się trzy podstawowe typy tych kolumn:

- kolumny do chromatografii gazowej w układzie gaz –ciało stałe z porowatą warstwą adsorbentu na ściankach (porous layer open tubular, PLOT),
- kolumny z naniesionymi na ścianki nośnikiem nasyconym ciekłą fazą stacjonarną (support coated open tubular, SCOT),
- kolumny ze ściankami pokrytymi ciekłą fazą stacjonarną (wall-coated open tubular WCOT).

Kolumny pakowane, mikropakowane i preparatywne wypełnione są cząsteczkami adsorbentu lub też nośnika z osadzoną na nim fazą ciekłą w całej swojej objętości, w przeciwieństwie do kolumn kapilarnych z fazą stacjonarną tylko na wewnętrznych ściankach rurek.

Kolumny kapilarne zazwyczaj wypełnione są stopionym kwarcem, dzięki czemu posiadają wystarczającą elastyczność i trwałość. Posiadają długość od 10 do nawet 300 metrów, jednak



najczęściej stosowane są kolumny o długości 15-60 metrów. Średnica wewnętrzna zwykle wynosi 0,2-0,3 mm, zaś warstwa filmu ciekłej fazy stacjonarnej, pokrywającej ściankę wewnętrzną ma grubość rzędu ułamka mikrometra. Kolumny kapilarne zastąpiły tzw. kolumny pakunkowe (z wypełnieniem fazy stacjonarnej), które są krótsze i mają większą średnicę, ponieważ większa sprawność kolumn kapilarnych pozwoliła na osiągnięcie znacznie lepszych wyników rozdzielania.

Wypełnienie kolumny chromatograficznej stanowi jej istotną część, bowiem zachodzi w niej właściwe zjawisko rozdzielania chromatograficznego. Wybór rodzaju kolumny, a zwłaszcza jej wypełnienie ma decydujący wpływ na efektywność rozdzielania składników mieszaniny oraz na ostateczny wynik analizy próbki poddanej badaniom chromatograficznym.

## Detektory

Zadaniem detektora jest wykrywanie substancji, które opuszczają kolumnę chromatograficzną. Występowanie w gazie nośnym innej substancji powoduje powstanie sygnału elektrycznego, który jest rejestrowany przez komputer, integrator bądź rejestrator. Cechy jakimi powinien się charakteryzować detektor (tabela 2) to:

- duża czułość i wykrywalność i możliwie szeroki zakres liniowości wskazań,
- niski poziom szumów linii zerowej oraz odtwarzalność sygnału,
- stały i możliwie szybki czas detekcji i niewielka martwa objętość retencji.

Detektory stosowane w chromatografii gazowej można podzielić na dwie trzy grupy:

- nieselektywne – detektory uniwersalne, reagują na wszystkie składniki próbki,
- selektywne – reagują na pewną grupę związków, które mają podobne właściwości chemiczne lub fizyczne,
- specyficzne – reagują na pojedynczy związek chemiczny.

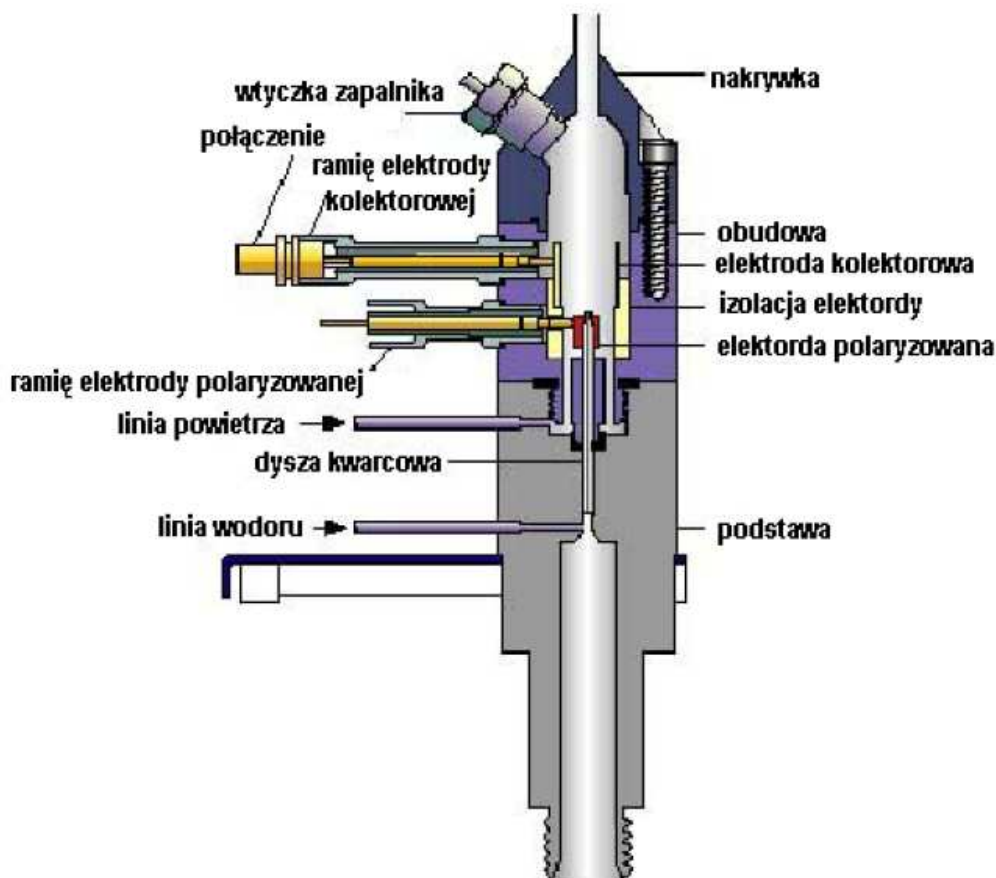
**Tabela 2.** Detektory stosowane w chromatografii gazowej [16]

Detektor	Selektywność	Gaz nośny	Inne
<b>Cieplno-przewodnościowy TDC</b>	Uniwersalny	Wodór	Powszechnie stosowany ze względu na prostotę układu pomiarowego i dobrą powtarzalność wyników
<b>Płomieniowo-jonizacyjny FID</b>	Węglowodory i ich pochodne	Wodór + powietrze	Jest nieczuły na gazy szlachetne, tlen, azot, tlenek węgla, dwutlenek węgla, wodór, siarkowodór, chlorek i dwutlenek siarki, itp.
<b>Termo-płomieniowo-jonizacyjny TFID</b>	Związki fosforowe	Wodór + powietrze	Stabilna praca detektora wymaga dobrej stabilizacji wodoru (stałe stężenie par metali alkalicznych w płomieniu), która zależy od temperatury
<b>Płomieniowo-fotometryczny FPD</b>	Związki siarki i fosforu	Wodór (nadmiar) + powietrze	Sygnal pochodzący od związku siarki może być zmniejszony lub zniknąć jeżeli równocześnie rozdzielony jest związek organiczny niezawierający siarki
<b>Siarkowy chemiluminescencyjny SCD</b>	Śladowe związki siarki	wodór	Wykorzystanie czuła i selektywnej reakcji chemiluminescencyjnej tlenku siarki i ozonu
<b>Termojonowy TID</b>	Śladowe ilości związków fosforu i azotu	Wodór + powietrze	Różną selektywność do związków fosfo-, azoto- i halogenoorganicznych uzyskuje się ze względu na konstrukcję i warunki pracy detektora.
<b>Wychwytu elektronów ECD</b>	Tlen, heksafluorek siarki, tlenki azotu, halogeno – węglowodory	Azot lub 95% argon + 5% metan	Czuły na związki elektroujemne.
<b>Argonowy ArD</b>	Węglowodory	Argon	Nieczuły na trwałe związki chlorowe.
<b>Helowy HeD</b>	Gazy trwałe	Hel	Słaba liniowość wielkość sygnału w zależności od śladowych stężeń oznaczonych substancji.
<b>Jonizacyjno – wyładowczy DID</b>	Uniwersalny	Wodór, tlen, azot, argon, hel	Wykrywa śladowe ilości metanu, tlenku i dwutlenku węgla, wodoru, tlenu, azotu i argonu. Do badania czystości monomerów (etylenu, propylenu, itd.)

## Chromatograf gazowy z detektorem FID

Najczęściej używanym detektorem jest detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). Jest to detektor uniwersalny, czyli taki, który jest czuły na prawie wszystkie związki organiczne. Detektor FID (rys. 6) nie wykrywa obecności związków nieorganicznych oraz niektórych związków węgla: CO, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, HCOOH, COCl<sub>2</sub>. Sygnal detektora FID jest proporcjonalny do liczby atomów węgla, które nie

są związane z tlenem, a więc do masy substancji. Należy pamiętać, że wielkość sygnału zależy także od charakteru substancji. Detektor takiego rodzaju jest bardzo czuły i pozwala wykryć już 10-12  $\mu\text{g}$  substancji badanej. Pomiary wykonane na tym detektorze opierają się na pomiarze zmian przewodności elektrycznej atmosfery płomienia w detektorze. Jeśli w płomieniu pojawi się związek organiczny, w wyniku jego spalania powstają karbojony.



**Rysunek 6.** Schemat detektora promieniowo-jonizacyjnego FID

Zasada działania detektora FID jest następująca: do detektora doprowadzone są z butli dwa gazy: wodór i powietrze. Gaz nośny wypływający z kolumny jest mieszany z wodorem i kierowany przez dyszę do komory, przez którą przepływa powietrze. Wodór spala się tworząc płomień wodorowy. Składniki próbki doprowadzone wraz z gazem nośnym do płomienia ulegają spalaniu. Niewielka część (około 0,001 %) atomów węgla ulega jonizacji w trakcie spalania. W komorze znajdują się dwie elektrody: jedną jest dysza palnika, drugą (zbierającą) stanowi pierścień umieszczony w odpowiedniej odległości od dyszy. Powstający prąd jonowy jest wzmacniany i rejestrowany przez potencjometr. Sygnał z detektora jest proporcjonalny do liczby atomów węgla niezwiązanych z tlenem a więc w przybliżeniu proporcjonalny do masy substancji.

Temperatura detektora FID powinna być utrzymana powyżej  $100^{\circ}\text{C}$  w celu zapobiegania kondensacji wody formowanej podczas procesu spalania w detektorze FID. Jest to niezwykle istotne, ponieważ kondensacja połączona z chlorowanymi rozpuszczalnikami, powoduje korozję i utratę

czułości. Ponadto niektóre związki mogą przyczyniać się do powstawania osadów w detektorze, który musi być natychmiast usunięty aby zapobiec utracie czułości. Do takich związków można zaliczyć krzemionkę z kolumną lub reagenty stosowane do derywatywacji.

Istnieją wiele dysz o zróżnicowanych wielkościach dzięki czemu możliwe jest kształtowanie odpowiedniego płomienia dla kolumn kapilarnych, zmniejszenie gromadzonych zanieczyszczeń powstających od substancji wysokowrzących wymywanych z kolumny. Dysze o małych średnicach otworu zapewniają największy sygnał, ale w porównaniu do dużych dysz mogą łatwiej ulegać zanieczyszczeniu i zapychaniu.

## **Zastosowanie chromatografii gazowej**

Chromatografia gazowa to jedna z najbardziej rozpowszechnionych technik wykorzystywanych w praktyce laboratoryjnej metod analizy instrumentalnej. Dzięki niej możliwy jest rozdział złożonych mieszanin oraz jakościowa i ilościowa analiza substancji, które w warunkach chromatografowania mają postać gazów lub par. Badania wskazują, że blisko 20 % znanych związków chemicznych spełnia ten warunek dzięki czemu mogą być analizowane w ten sposób. Przyjęto, że są to substancje gazowe, ciekłe i stałe, których temperatura wrzenia lub sublimacji (bez rozkładu) nie przekracza 350-400 °C. Chromatografię gazową stosuje się min. w:

- przemyśle petrochemicznym – np. do oceny składu chemicznego produkowanej benzyny;
- ochronie środowiska – do oceny stopnia zanieczyszczenia gleby, powietrza i wody;
- kryminalistyce – np. do analizy źródła pochodzenia narkotyków na podstawie składu zwartych w nich zanieczyszczeń;
- kontroli antydopingowej – gdzie specjalne aparaty stanowią podstawową metodę wykrywania niedozwolonych substancji w krwi, pocie, moczu czy nawet ekstrakcie z włosów sportowców.

## **Zastosowanie chromatografii gazowej w odlewnictwie**

Proces produkcji odlewów to szereg czynności, na które składa się między innymi: przygotowanie form i rdzeni, topienie w piecach ciekłego metalu, zalewanie form, chłodzenie i wybijanie odlewów z form. Wiąże się to z występowaniem szeregu niepożądanych zjawisk, które mogą wynikać z błędów załogi bądź też wypadków losowych.

Do takich zjawisk można zaliczyć wydzielanie się gazów z form odlewniczych. Dochodzi do niego głównie podczas procesu zalewania formy ciekłym metalem czy jej stygnięcia. Intensywność wydzielania gazów jest uzależniona w szczególności od rodzaju stosowanego spoiwa, głównie zastosowanej w procesie technologicznym żywicy. Oprócz tego znaczący wpływ mają inne

parametry procesu, do których zalicza się: temperaturę zalewania formy ciekłym metalem czy czas stygnięcia formy. Celem każdego procesu technologicznego jest uzyskać jak najlepszy odlew. Należy jednak uwzględnić także aspekty związane z ochroną środowiska i negatywnym wpływem na organizm ludzki.

Do aspektów środowiskowych w procesie zalewania ciekłym metalem i stygnięcia form można zaliczyć:

- emisję pyłów oraz powstawanie odpadów,
- emisję zanieczyszczeń organicznych pochodzących z pirolizy i termicznego rozkładu spoiwa, powłok ochronnych, czernienia formy (fenol, formaldehyd, aminy, cyjanowodór, WWA, BTEX, LZO),
- emisję odorów i hałas.

Emisja niebezpiecznych związków gazowych w procesach odlewniczych ma dwa zasadnicze źródła emisji gazów. Pierwsze z nich stanowi parowanie lotnych składników mas, drugie rozkład spoiw w wysokiej temperaturze, co stanowi proces dominujący. Wysoka temperatura inicjuje reakcje chemiczne i powstawanie nowych związków, których nie zawiera spoiwo wyjściowe.

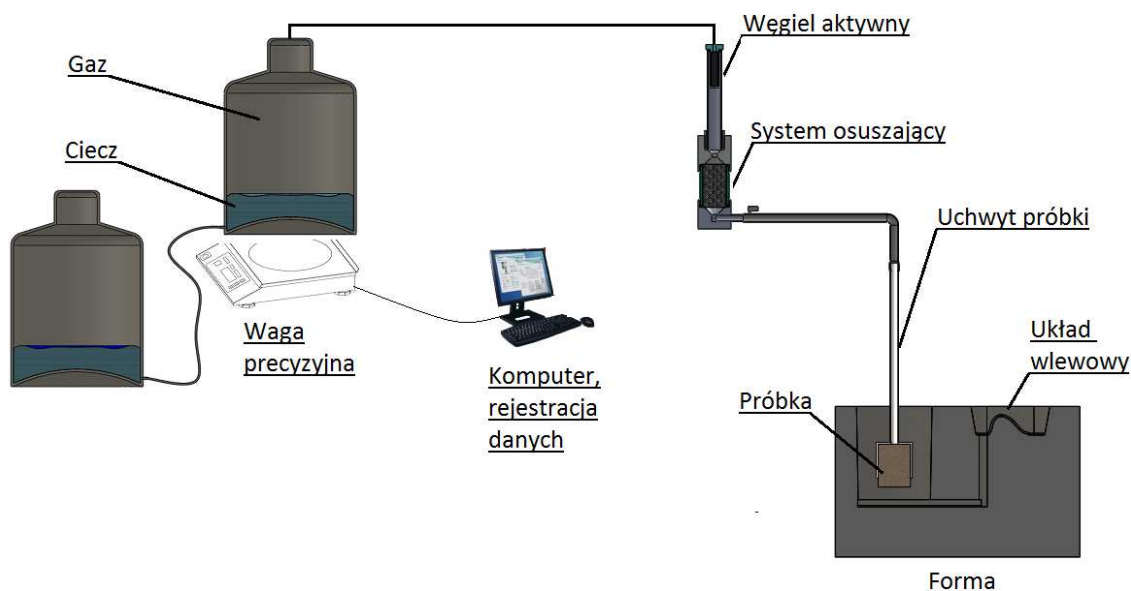
Dzięki chromatografii gazowej istnieje możliwość określenia skali emisji gazów oraz ich identyfikację. Jedną z takich grup związków gazowych, które można identyfikować za pomocą tej metody są należące do grupy węglowodorów aromatycznych tzw. BTEX.

Na rysunku 7 przedstawiony został schemat stanowiska do określenia emisji gazów podczas zalewania i stygnięcia formy odlewniczej, które zostało wykonane według oryginalnej metody opracowanej na Wydziale Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Próbka wykonana jest z badanej masy w kształcie walca o wymiarach  $\phi 50 \times 50$  mm, zagęszczona 3-krotnym uderzeniem ubijaka, zalewana jest ciekłym żeliwem o temperaturze około 1400 °C. Wszystkie gazy wyprowadzane są poprzez stalową rurkę. Warunki panujące podczas takiego testu można uznać za możliwie najgorsze, z jakimi mamy do czynienia w rzeczywistej formie. Badana próbka nagrzewana jest szokowo do temperatury 1400°C i stosunkowo wolno w środku do temperatury 900°C. W takim układzie wszystkie badane próbki przechodzą przez zakres temperatury 400-900°C, w którym to zakresie jest emitowana większość substancji, natomiast masa, która nie jest otoczona metalem pozostaje zimna. Cała forma wykonana z masy klasycznej z bentonitem, osnowa – piasek kwarcowy.

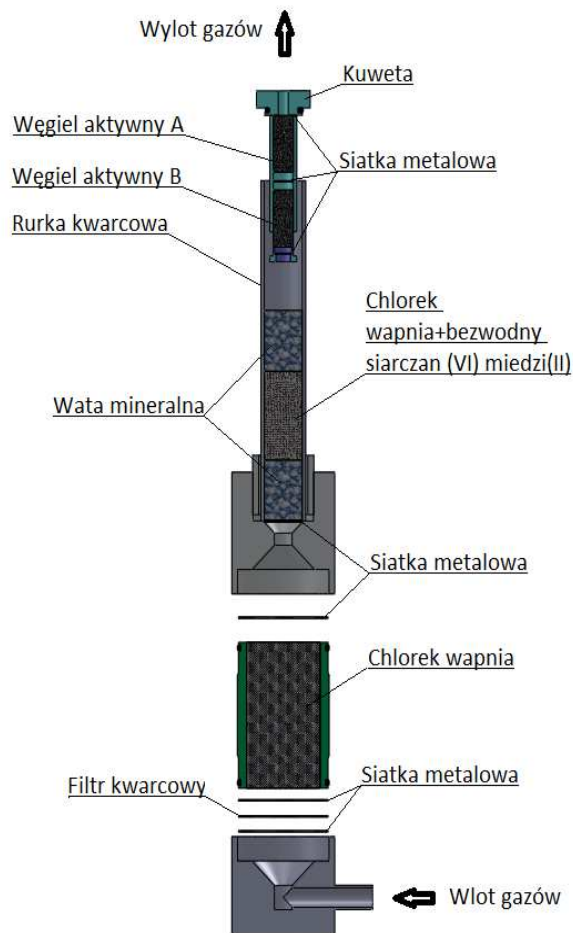
Próbka w kształcie walca umieszczona zostaje w specjalnym uchwycie wykonanym ze stali, od którego wyprowadzona jest rurka stalowa. Wytworzone gazy z próbki po zalaniu przedostają się stalową rurką poprzez system osuszający i kapsułę z węglem aktywnym (rys. 8) do pojemnika z wodą, szczelnie zamkniętego, z którego wypychana jest ciecz. Ubytek masy cieczy mierzony jest

za pomocą precyzyjnej wagi i rejestrowany w komputerze w okresach 5-cio sekundowych. Całkowity czas rejestracji trwa około 15 minut. Obecnie stanowisko pomiarowe wyposażone jest w pompę perystaltyczną wraz z rejestratorem danych (rys. 9).



**Rysunek 7.** Schemat stanowiska do oznaczania objętości wydzielanych gazów (gazotwórczości) i emisji BTEX z mas

Na węglu aktywnym adsorbowane są wybrane składniki organiczne zawarte w wydzielających się gazach z poszczególnych mas. W rurce znajdują się dwie warstwy węgla aktywnego oddzielone od siebie warstwą wełny szklanej. Pierwsza z nich jest warstwą pomiarową (B), natomiast druga jest warstwą kontrolną (A). Analizie są poddawane obie warstwy węgla aktywnego. Warstwa węgla aktywnego poddawana jest ekstrakcji w odpowiednim rozpuszczalniku. Po odpowiednim przygotowaniu ekstraktu, pobrana próbka wprowadzana jest na kolumnę chromatograficzną. Analiza jest prowadzona metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID). Metoda ta umożliwia analizowanie związków z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny) oraz WWA.



**Rysunek 8.** Schemat kapsuły pomiarowej zawierającej złoża węgla aktywnego



**Rysunek 9.** Realny schemat stanowiska do oznaczania objętości wydzielanych gazów (gazotwórczości) i emisji BTEX z mas (fot. Sylwia Żymankowska-Kumon)

## Związki z grupy BTEX i ich szkodliwość

BTEX jest skrótem stosowanym dla grupy lotnych związków organicznych zawierających benzen, toluen, etylobenzen, oraz o-, p- i m-ksyleny. Obecność BTEX w środowisku spowodowana wynika głównie z zastosowania ich w przemyśle jako rozpuszczalników oraz w wyniku otrzymywania różnego rodzaju produktów przemysłu organicznego, jak np.: kauczuków, tworzyw sztucznych, żywic, smarów barwników, farb, lakierów czy klejów. Skażenie związkami zaliczającymi się do tej grupy związane jest również ze stosowanymi paliwami, w których występuje ich duże stężenie, choćby w benzynie czy produktach pochodnych, takich jak: olej napędowy, smarowy czy opałowy.

Właściwości związków BTEX oraz ich zastosowanie sprawiło, że są one obecnie stosowane w wielu środowiskach. Stanowi to zagrożenie dla środowiska naturalnego jak i dla zdrowia publicznego. Z tego powodu zaliczono do grupy najważniejszych substancji zanieczyszczających branych pod uwagę przez organizację zajmującą się ochroną środowiska.

Struktura związków BTEX jest bardzo podobna, pomimo tego wykazują one różnice we właściwościach fizykochemicznych. W warunkach normalnych są to bezbarwne ciecze o słodkim zapachu, jednak do ich najważniejszych cech można zaliczyć dużą lotność oraz słabą rozpuszczalność w wodzie.

Benzen (grupa kancerogenna 1) jest to lotna, bezbarwna, łatwopalna ciecz wykorzystywana jako surowiec przy produkcji żywic, tworzyw sztucznych, insektycydów, barwników oraz jako rozpuszczalnik min. w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym, gumowym, itp. Jest składnikiem naturalnym ropy naftowej. Dostaje się do organizmu przez drogi oddechowe. W mniejszym stopniu może być wchłaniany przez skórę oraz z przewodu pokarmowego. Jest to związek niebezpieczny nie tylko ze względu na jego łatwopalność, ale również toksyczność (wdychanie benzenu powoduje patologiczne zmiany we krwi, co może prowadzić do białaczki). Toksyczność benzenu ujawnia się w ośrodkowym układzie nerwowym – wywołuje efekt narkotyczny. To spowodowało, że został zaliczony do bezspornych substancji kancerogennych. Zatrucie benzenem objawia się początkowo podrażnieniem błon śluzowych dróg oddechowych i oczu. Jednak najsilniej oddziałuje na ośrodkowy układ nerwowy. Inne objawy zatrucia benzenem to: zaburzenia układu pokarmowego i układu krwiotwórczego (spadek łaknienia, bóle głowy, senność, pobudliwość). Wartość NDS dla benzenu wynosi  $1,6 \text{ mg/m}^3$ .

Toluen (grupa kancerogenna 3) jest to bezbarwna ciecz, o dwukrotnie mniejszej lotności niż benzen, posiada charakterystyczny zapach. Benzyna zawiera od 5 do 7 % toluenu i jest najczęściej źródłem ekspozycji człowieka na toluen. Znalazł zastosowanie jako rozpuszczalnik farb i lakierów oraz produkt wyjściowy w wielu syntezach organicznych. Toluen wchłania się przez drogi



oddechowe. Zaś w postaci ciekłej wchłania się przez skórę. Działanie toksyczne toluenu jest podobne do działania benzenu, z tym, że toluen oddziałuje znacznie silniej na układ nerwowy. Jednak znacznie mniej wpływa na układ krwiotwórczy, nie powoduje białaczki. Toluen jest klasyfikowany jako związek umiarkowanie toksyczny (mniej rakotwórczy niż benzen). Zatrucie toluenem wywołuje objawy ze strony układu nerwowego, takimi jak bóle głowy, zaburzenia równowagi oraz mogą wystąpić nudności, wymioty oraz utrata przytomności. Zatrucia przewlekłe objawiają się podrażnieniem błon śluzowych, zapaleniem spojówek gardła, zawrotami głowy. Wartość dla toluenu NDS wynosi  $100 \text{ mg/m}^3$ , NDSCH –  $200 \text{ mg/m}^3$ .

Etylobenzen (grupa kancerogenna 2B) otrzymuje się z ropy naftowej w procesie katalicznego reformingu. Stosowany jest w przemyśle chemicznym, jako rozpuszczalnik farb i lakierów, do syntezy styren. Wchłania się przez drogi oddechowe. Posiada duże powinowactwo do tkanki tłuszczowej, głównie do układu nerwowego. W dużych stężeniach może działać na ośrodkowy układ nerwowy. Występują zawroty głowy, czasem utrata przytomności. Dłuższy kontakt ze skórą może wywołać zapalenie skóry i/lub zmiany uczuleniowe skóry. Wartość NDS dla etylobenzenu wynosi  $100 \text{ mg/m}^3$ , NDSCH –  $350 \text{ mg/m}^3$ .

Ksyleny (o-ksylen, m-ksylen, p-ksylen) (grupa kancerogenna 3) są to bezbarwne ciecze, łatwo palne, szkodliwe dla organizmu. Występują jako składniki benzyny, rozpuszczalniki farb i lakierów, jako produkt do syntezy barwników organicznych. Wchłaniają się przez układ oddechowy, z przewodu pokarmowego oraz przez nieuszkodzoną skórę. Działają drażniąco i depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy. W dużych stężeniach posiadają działanie narkotyczne, powodując zaburzenia rytmu serca, utratę przytomności i śmierć. Przy lżejszym zatruciu zauważa się zmęczenie, zawroty głowy, nudności, zaburzenia oddychania. Pary substancji działają drażniąco na błony śluzowe oczu i gardła. Pojawiają się również zaburzenia ze strony przewodu pokarmowego: brak łaknienia, wymioty czy biegunka. Wartość dla mieszaniny ksylenów NDS  $100 \text{ mg/m}^3$ .

## Literatura

- [1] Kubecki M., Holtzer M., Żymankowska-Kumon S.: Investigations of the temperature influence on formation of compounds from the BTEX group during the thermal decomposition of furan resin. Archives of Foundry Engineering 2013 vol. 13 iss. 2, 85-90.
- [2] Holtzer M., Kubecki M., Dańko R., Żymankowska-Kumon S., Bobrowski A.: Research on the influence of moulding sand with furan resin on the environment. 4th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing 2013, 643-650. DOI: 10.1002/978111-8663448.ch77.
- [3] Holtzer M., Grabowska B., Żymankowska-Kumon S., Kwaśniewska-Królikowska D., Dańko R., Solarski W., Bobrowski A.: Harmfulness of moulding sands with bentonite and lustrous carbon carriers. Metalurgija 2012, vol. 51(4), 437-440.
- [4] Holtzer M., Dańko R., Dańko J., Kubecki M., Żymankowska-Kumon S., Bobrowski A., Spiewok W.: Ocena szkodliwości materiałów wiążących stosowanych do mas formierskich i rdzeniowych nowej generacji (praca zbiorowa). Wydawnictwo Naukowe Akapit 2013, Kraków. ISBN: 978-83-63663-19-3.
- [5] Holtzer M., Bobrowski A., Dańko R., Żymankowska-Kumon S., Kolczyk J.: Influence of a liquid metal temperature on a thermal decomposition of a phenolic resin. Archives of Foundry Engineering 2013 vol. 13 iss. 2, 35-38.
- [6] Bobrowski A., Holtzer M., Dańko R., Żymankowska-Kumon S.: Analysis of gases emitted during a thermal decomposition of the selected phenolic binders. Metalurgia International 2013, vol. 18, spec. iss. 7, 259-261.
- [7] Holtzer M., Przewodnik w zakresie Najlepszych Dostępnych Technik (NDT) – Wytyczne dla branży odlewniczej, 2005
- [8] Lewandowski J.L. and Solarski W., Klasyfikacja mas formierskich i rdzeniowych pod względem toksyczności, Przegląd Odlewnictwa, vol. tom 44, nr, 115-123.
- [9] Lewandowski J.L., Solarski W., Pawłowski Z.: Klasyfikacja mas formierskich i rdzeniowych pod względem gazotwórczości, Przegląd odlewnictwa, vol. 43, 143-148.
- [10] Holtzer M., Kwaśniewska-Królikowska D., Bobrowski A., Dańko R., Grabowska B., Żymankowska-Kumon S., Solarski W.: Badania emisji niebezpiecznych związków z mas z bentonitem i nośnikami węgla błyszczącego w kontakcie z ciekłym metalem. Przegląd Odlewnictwa 2012, vol. 3-4, 124-132.
- [11] Kubecki M., Holtzer M., Grabowska B., and Bobrowski A.: Development of method for identification of compounds emitted during thermal degradation of binders used in foundry:, Archives of Foundry 2011, vol.3, 125-10.

- [12] <http://www.iaco.chem.ug.edu.pl/zas/dydaktyka/dyplomowa/dypl1a.pdf>; 02.07.2014, godz. 16:15.
- [13] Witkiewicz Z. and Hepter J., Chromatografia gazowa. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 2009.
- [14] <http://www.mlyniec.gda.pl/~chemia/ogolna/chromat.htm>, 04.07.2014. 21:17.
- [15] Zieliński E.: Chromatografia gazowa ze szczególnym uwzględnieniem analizy powietrza. Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Wrocław 1972.
- [16] <http://www.dioksyny.pl/wp-content/uploads/chromatografia-gazowa-rozdzielanie-betx.pdf>, z dnia 04.07.2014
- [17] <http://zcha.amu.edu.pl/pliki/instrumentalna/18.pdf>, 04.07.2014, godz. 23:12.
- [18] <http://mailgrupowy.pl/shared/resources/16444,toksykologia/50550,chromatografia-gda-chromatografia1-gc-wplyw-warunkow-analzy-na-jakosc-rozdzialu-zwiazkow-o-roznej-t>, 30.06.2014, godz. 7:20.
- [19] Chromatografia gazowa. Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Gdańsk 2007.
- [20] Cowper C.J. and DeRose A.J., Chromatograficzna analiza gazów. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1988.
- [21] Witkiewicz Z., Podstawy Chromatografii. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 2005.
- [22] Hardy J. K., Chemical Separations, 2005.
- [23] Chromatografia gazowa – analiza ilościowa związków aromatycznych metodą wzorca wewnętrznego, dodatku wzorca oraz normalizacji wewnętrznej, Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii
- [24] [http://www.pg.gda.pl/chem/Dydaktyka/Analityczna/GC/Cz\\_VI\\_A\\_Detektory.pdf](http://www.pg.gda.pl/chem/Dydaktyka/Analityczna/GC/Cz_VI_A_Detektory.pdf), z dnia 01.07.2014, godz. 11:10.
- [25] [http://www.piece.wip.pcz.pl/laboratoria/instrukcje.cwiczen/analiza\\_skladu\\_gazu\\_za\\_pomoca\\_chromatografu.pdf](http://www.piece.wip.pcz.pl/laboratoria/instrukcje.cwiczen/analiza_skladu_gazu_za_pomoca_chromatografu.pdf), z dnia 04.07.2014, 21:20.
- [26] <http://www.eugris.info/FurtherDescription.asp?Ca=2&Cy=0&T=Benzene,%20toluene,%20ethylbenzene,%20and%20xylene&e=6>, z dnia 04.07.2014, 8:15.
- [27] Szymański Ł., Żymankowska-Kumon S.: Zastosowanie analizy chromatograficznej w odlewnictwie. Archives of Foundry Engineering 2013, vo. 13 (special iss. 3), 167-170.
- [28] Szymański Ł.: Oznaczanie związków z grupy BTEX w gazach emitowanych z masy formierskiej z żywicą o wysokiej zawartości alkoholu furfurylowego metodą chromatografii gazowej. Praca magisterska, promotor: Sylwia Żymankowska-Kumon, Kraków 2014.
- [29] Urbański W.: Oznaczanie związków z grupy BTEX w gazach emitowanych z masy formierskiej z żywicą o niskiej zawartości alkoholu furfurylowego metodą chromatografii gazowej. Praca magisterska, promotor: Sylwia Żymankowska-Kumon, Kraków 2014.