

VÝPOČET MNOŽSTVÍ STYRENU ZACHYCENÉHO Z OVZDUŠÍ NA AKTIVNÍ UHLÍ

STANISLAV PROŠEK

Krajská hygienická stanice, Dittrichova 17, 120 00 Praha 2

Věnováno památce Ing. B. Sovy z OHS Gottwaldov

Došlo dne 8.XI. 1996

Úvod

Stanovení styrenu v pracovním i v komunálním ovzduší jeho sorpcí na aktivním uhlí a jeho desorpcí sirouhlíkem, a následným stanovením plynovou chromatografií je metoda, která je pro hygienickou službu předepsaná¹⁻². Určitý problém je způsoben tím, že se z aktivního uhlí neuvolní za daných podmínek veškerý zachycený styren. Jeho desorpce není úplná, jak je uvedeno v pracích autorů³⁻⁶.

Tito autoři - analytici, se zabývali také experimentálním určením desorpční účinnosti (dále DU) styrenu z aktivního uhlí desorpcí sirouhlíkem. Byly použity různé způsoby nanášení styrenu na aktivní uhlí, různé způsoby desorpce sirouhlíkem, různá množství styrenu, aktivního uhlí a sirouhlíku.

Na první pohled je vidět, že čím méně styrenu je zachyceno, tím menší je DU (za neměnicích se ostatních uvedených podmínek). Není však patrné, zda výsledky práce obou autorů jsou natolik rozdílné, že je nutné si (pro vlastní podmínky) DU vždy stanovovat a s nimi pak dále pracovat⁷. Pokusili jsme se zjistit, zda výsledky všech autorů mají nějaké společné kvantitativní vlastnosti, které lze jednoznačně srovnávat.

Nezabývali jsme se tedy fyzikálně-chemickými vlastnostmi použitých sorbentů (např. velikost měrného povrchu a tvaru pórů), fyzikálně-chemickými podmínkami procesů sorpce styrenu na použitých sorbentech, a procesů desorpce styrenu z použitých sorbentů sirouhlíkem, jaká jednotliví autoři použili.

Přehled údajů z literatury

1) Práce našich autorů ani autorů zahraničních nejsou snadno k dispozici. Proto uvádíme jejich výsledky tak, jak je publikovali (surová data).

Uvedené DU jsou všemi autory vypočteny jako poměr množství styrenu nalezeného po desorpci v sirouhlíku „Styren nalezeno“ ku množství styrenu nanášeného na aktivní uhlí „Styren dáno“.

Čeští autoři

Podle Sovy^{4,8}:

Bylo použito aktivní uhlí typ HS 1, příp. HS 2 o zrnitosti 0,75 až 1,00 mm v množství 0,2 g, styren byl dávkován do proudícího vzduchu difuzí jeho par z permeační trubičky. Sorpčním zařízením byl dozimetr GT-81 naplněný výše uvedeným uhlím. Desorpce styrenu ze sorbentu byla statická - sirouhlíkem v množství 1,5 ml po dobu 1 hod. Výsledky autor uvedl takto („Styren dáno“ - vypočteno autorem. Podrobnosti jsou uvedeny v práci⁹):

Styren dáno [mg]	3,6	1,8	0,9	0,073	0,036	0,018
DU [%]	97	94	88	62	56	46

Podle Gráfové³:

Bylo použito aktivní uhlí typ HS 1 o zrnitosti 1,00–1,25 mm v množství 1,1 g, styren byl dávkován nástřikem jeho sirouhlíkového roztoku do proudu vzduchu. Sorpčním zařízením byly trubičky plněné výše uvedeným aktivním uhlím. Desorpce styrenu ze sorbentu byla dynamická sirouhlíkem v množství 8,5 ml. Výsledky autor zpracoval graficky. Z grafu jsme odečetli následující hodnoty DU (%):

Styren dáno [mg]	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25	0,125	0,045
DU [%]	82	77	65	53	39	30	18

Zahraniční autoři

Podle Sanderse⁵:

Byl použit sorbent ANASORB 747 v trubičkách typ SKC # 226-91 v množství 0,14 g, způsob dávkování styrenu není uveden. Styren byl desorbován staticky sirouhlíkem v množství 1,0 ml po dobu 30 min. Výsledky autor uvedl jednak tabulkově a jednak graficky. Z tabulky uvádíme:

Styren dáno [mg]	2,149	1,095	0,553	0,121
DU [%]	90,6	83,3	82,0	69,9

Podle Saminiho a Falba⁶:

Sorbentem je destička s aktivním uhlím (Whatman ACG/B¹⁰) o hmotnosti 0,4 g, v dozimetrech typ ABCOR (NMS) GASBADGE, stacionární desorpce sirouhlíkem (3 ml) po dobu 30 min., styren dávkován jeho parami do proudu vzduchu, výsledky autor uvedl v textu a graficky. Uvádíme je v tabulkové formě:

Styren dáno [mg]	23,1	10,98	5,64	2,88	1,5	0,75
DU [%]	95,2	92,3	91,5	89,2	86	80

2) Ani v jedné práci není zmíněný specifický povrch sorbentu.

3) Můžeme graficky znázornit jak vztah DU k množství styrenu sorbovaného na daném množství aktivního uhlí (podle cit.^{3,5}), tak vztah DU k množství styrenu desorbovaného v daném množství sirouhlíkem (podle cit.⁶). Spojíme-li všechna data do grafu buď podle prvního hlediska (kde zlogaritmujeme poměr hmotnosti styrenu ku hmotnosti aktivního uhlí), nebo podle druhého hlediska (kde zlogaritmujeme poměr hmotnosti styrenu ku objemu sirouhlíku), dostaneme dva grafy, které vůbec nesvědčí o velké podobnosti většiny publikovaných dat (jsou velké rozptyly hodnot DU v závislosti na množství styrenu v aktivním uhlí, resp. v sirouhlíku).

Postup analýzy dat s použitím matematicko-statistického programu

Pro analýzu dat jsme zvolili chemicko-inženýrský přístup, kdy na systém sorpce styrenu na aktivním uhlí, a následné desorpce styrenu sirouhlíkem, hledíme tak, jako by šlo o „černou skříňku“. Tím se problém zjednoduší na analýzu vztahu vstupních veličin a výstupních veličin.

Je to totéž, jako bychom „spojili“ v jeden graf grafy podle obou hledisek uvedených na konci předchozí kapitoly, a vyloučili tím (sekundárně) z úvah DU.

Množství styrenu „Styren dáno“ nebo „Styren nalezeno“ vztahujeme na množství použitého aktivního uhlí,

resp. na množství užitého sirouhlíku. V praxi výstupní veličina „Nalezeno“ je známa z analýzy sirouhlíkového eluátu a z ní usuzujeme na vstupní veličinu „Dáno“ („Dáno“ je funkcí „Nalezeno“).

Pro srovnání jednotlivých výsledků jsme jako „standard“ zvolili práci autora Sovy⁴.

Potom upravená data vypadají takto: pro práci⁴:

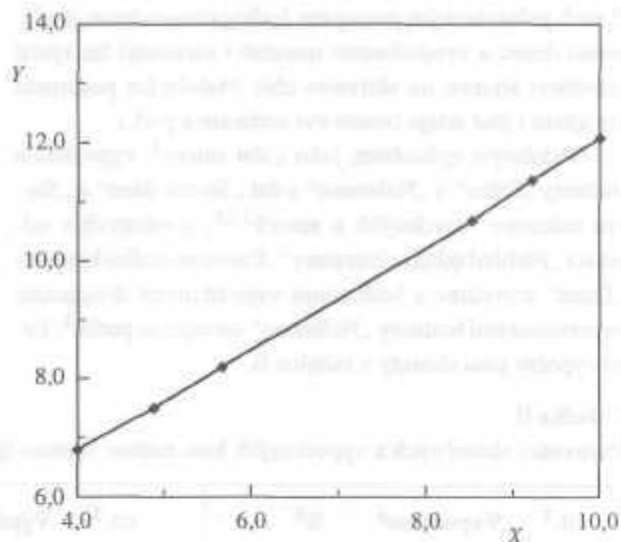
Nalezeno [$\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$]	2327	1127	528	30,2	13,5	5,52
Dáno [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	18000	9000	4500	365	180	90,0

Obdobně lze upravit data pro práce^{3,5,6}.

Jelikož data nejsou vhodně rozložena (přibližně logaritmicko-normální rozdělení), a mají velké rozpětí hodnot, byla upravena a logaritmována (úprava spočívá v tom, že je vynásobíme deseti).

Tím se mj. dosáhne toho, že pak mají přibližně rovnoměrné rozdělení vhodné pro statistické zpracování¹.

Takto upravená data pro autora⁴ jsou uvedena na obr. 1.



Obr. 1. Závislost množství styrenu zachyceného na aktivním uhlí (Y) ($\ln(10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$) na množství styrenu nalezeného v sirouhlíkovém eluátu (X) ($\ln(10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$). (Podle Sovy⁴)

Pro statistické vyhodnocení byly použity programy^{12,13}. Z nich vyplývá, že pro data autora⁴ vyhovuje regrese typu

$$Y = a + bX + cX^2$$

kde za X a Y jsou uvedena stejná data jako na obr. 1.

Všechny potřebné charakteristiky související s touto regresí jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

Parametry regresní závislosti množství styrenu zachyceného na aktivním uhlí na množství styrenu nalezeného v sirouhlíkovém eluátu podle cit.⁴

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>N</i> ^a	<i>r</i> ^b
3,7929 ±0,3018	0,6961 ±0,1023	0,0129 ±0,0072	6	0,9998

^a počet párů dat, ^b koeficient korelace

Výsledky

Matematický model popsáný v předchozím odstavci byl použit na hodnocení výsledků autorů^{3,5-6}.

V jednotlivých bodech jsou srovnány hodnoty „Dáno“. Z nich jednoduchým postupem (odlogaritmováním, vydělením deseti a vynásobením množství sorbentu) lze zjistit množství styrenu na aktivním uhlí. Podobným postupem lze zjistit i jiné údaje (množství sorbentu a pod.).

Obdobným způsobem, jako z dat autora⁴, vypočítáme hodnoty „Dáno“ a „Nalezeno“ z dat „Styren дано“ a „Styren nalezeno“ uvedených u autorů^{3,5,6}, uvedených v odstavci „Přehled údajů z literatury“. Experimentální hodnotu „Dáno“ srovnáme s hodnotami vypočítanými dosazením experimentální hodnoty „Nalezeno“ do regrese podle⁴. Tyto výpočty jsou shrnuty v tabulce II.

Tabulka II

Porovnání skutečných a vypočtených koncentrací styrenu (μg.s⁻¹ uhlí)

cit. ³	Vypočteno ^a	% ^b	cit. ⁵	Vypočteno ^a	% ^b	cit. ⁶	Vypočteno ^a	% ^b
40,9	— ^c	— ^c	864	872	100,9	2342	2272	97,0
114	74,5	65,4	3950	3890	98,5	4350	4262	98,0
227	161	70,9	7820	7401	94,6	8075	7780	96,3
454	370	81,5	15343	15236	99,3	15400	14683	95,3
909	798	87,8				29725	— ^c	
1818	1702	93,6				60650	— ^c	
2727	2587	94,9						

^aKoncentrace vypočtené regresní metody podle použitého modelu⁴, ^b poměr mezi příslušnou regresní hodnotou a hodnotou z experimentu^{3,5,6} (v %); ^c hodnota leží mimo rozsah regrese

Diskuse

1) V experimentální práci¹⁴ se autor mj. zabývá vztahy mezi DU, hmotností aktivního uhlí, objemem sirouhlíku, hmotností látky zachycené na aktivním uhlí a teplotou desorpce. Styren a látky s vinylovou vazbou ve svých úvahách nesleduje. V experimentech dosahuje „chyby“ určení DU cca 5 % pro každou průměrnou hodnotu. Jako příčinu uvažuje: dávkování na aktivní uhlí, těkavost CS₂, aparaturní vlivy a chlazení při desorpci. O specifickém povrchu aktivního uhlí se pouze zmiňuje (nepoužívá ho k případným výpočtům a úvahám).

Dále uvádí:

- pro aktivní uhlí lze uvažovat teoreticky lineární adsorpční izotermy tehdy, když je na povrchu sorbováno nejvýše 15-30 mg látky na 1 g adsorbentu (viz též námi citované práce),
- po desorpci sirouhlíkem zůstávají na povrchu aktivního uhlí sorbovány setiny mg, u látek s nízkou DU až jednotky mg látek,
- k linearitě adsorpčních izoterem může přispívat i malé množství vody, které se vždy při prosávání sorbuje a které blokuje silnější adsorpční centra.

(Podle nás „chybu“ při stanovení DU možná způsobuje i vliv rozptylu hodnot specifického povrchu každého použitého aktivního uhlí.)

2) Je zajímavé, že pokud nepřehlédneme k exaktně určenému specifickému povrchu použitých druhů aktivního uhlí (v praxi analytických laboratoří se nezjišťuje), jsou výsledky takové, jak je uvedeno. Je to možná proto, že, zcela náhodnou, mají u všech sledovaných autorů jimi

použitá aktivní uhlí srovnatelný specifický povrch ($\text{v m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), a další potřebné vlastnosti.

3) Námi nalezené matematicko-statistické vztahy dat „Nalezeno“ a „Dáno“ podle regrese⁴ umožňují vypočítat z výsledků analýzy sirouhlíkových eluátů na styren koncentraci styrenu v pracovním ovzduší nebo lépe řečeno množství styrenu na aktivním uhlí. Bylo to ověřeno na experimentálních datech autorů^{5,6}.

4) Výsledky autora³ jsou mírně odlišné od výsledků ostatních autorů^{4,6}. Může to být způsobeno všemi odlišnostmi v postupu toho autora od postupů ostatních autorů.

5) Výsledky srovnání regrese podle autora³ a regrese podle autora⁴ podmíněně vyhovují vzhledem k tomu, že se jedná o stopovou analýzu. Proto doporučujeme, do doby než bude možno tyto matematicko-statistické vztahy ověřit na odpovídajícím počtu dat, provést výpočty podle obou vztahů^{3,4}, a uvádět aritmetický průměr výsledků.

6) To, že data podle cit.⁴ nevyhovují lineární regresi ale polynomicke regresi, může být způsobeno fyzikálně-chemickou podstatou sorpčního a desorpčního procesu v použitém systému „aktivní uhlí, styren, a sirouhlík“, experimentálními chybami aj. Autoři^{3,6} problém fyzikálně-chemické podstaty procesu nesledovali.

7) Upozorňujeme na praktickou shodnost poměrů množství sirouhlíku a aktivního uhlí, které použili jednotliví autoři:

Podle³ je poměr $7,33 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$, podle⁴ je poměr $7,50 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$, podle⁵ je poměr $7,14 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ a podle⁶ je poměr $7,50 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$.

Vztah tohoto poměru k DU je řešen v práci¹⁶. Pro nedostatek dat jsme nemohli uvažovat tento vliv na námi řešený problém.

8) Existuje jedna práce českých autorů¹⁵, kde DU byla stanovena podle práce¹⁶. Autoři však neuvažovali vlivy, které jsou diskutovány v této práci (např. pro rozmezí dávky 0,3–3,0 mg styrenu na jednu trubičku s 0,3 g aktivního uhlí uvažovali jednu DU jakožto průměrnou hodnotu). Proto tato práce nebyla využita.

9) Podle cit.¹⁷ je průniková kapacita pro styren 380 mg na gram aktivního uhlí. V našem případě lze konstatovat, že sorpční kapacita pro sorpci byla využita zhruba na méně než 10 %. Patrně také proto lze zanedbat velikost specifického povrchu aktivního uhlí a uvažovat pro naše výpočty jen jeho hmotnost.

10) I další škodliviny, především s vinylovou vazbou v molekule, mohou mít podobný vztah mezi DU a koncentrací škodliviny na aktivním uhlí. Jsou to např. ethylenoxid¹⁸, vinylchlorid¹⁹, butadien²⁰ a jiné²¹.

Tato práce dává návod jak lze k tomuto problému přistupovat.

77) Doporučujeme věnovat se tomuto problému s cílem získat další soubory dat za nejrozličnějších podmínek desorpce (statické, dynamické), nejrozličnějších podmínek dávkování styrenu (páry, sirouhlíkový roztok) i nejrozličnějších podmínek poměru množství sirouhlíku ku množství aktivního uhlí (zde uvedených i jiných). Zvláště jsou zapotřebí data pod 1 mg styrenu na gram aktivního uhlí.

LITERATURA

1. Ubl Z.: Acta Hyg. Epidemiol. Microbiol., příloha č. 3, str. 26. IHE, Praha 1985.
2. Vaněček M.: Acta Hyg. Epidemiol. Microbiol., příloha č. 3, str. 22, IHE, Praha 1978.
3. Gráfová M.: *Závěrečná zpráva z postgraduálního kurzu plynové chromatografie*. Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta Karlovy univerzity, Praha 1982.
4. Sova B.: *Difuzní dozimetr GT-81: Cejchovní vzorce pro některé škodliviny v ovzduší*. Interní zpráva OHS Gottwaldov, 1982.
5. Sanders H.: *Styrene Validation Report. Corporate Safety, Health and Environmental Affairs*. Industrial Hygiene Technical Report No. CIHL-94-75, USA 1994.
6. Samini B., Falbo L.: Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 44, 402 (1983).
7. Vaněček M., Waldman M.: Acta Hyg. Epidemiol. Microbiol., příloha č. 10, str. 8. IHE, Praha 1989.
8. Sova B.: *Difuzní dozimetr GT-81: Chromatografické vyhodnocení*. Interní zpráva OHS, Gottwaldov 1982.
9. Sova B.: *Kalibrace pasivních dozimetrů*. Interní zpráva OHS, Gottwaldov 1983.
10. Hirayama T., Ikeda M.: Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 40, 1091 (1979).
11. Vaněček M., Waldman M.: Acta Hyg. Epidemiol. Microbiol., příloha č. 15, str. 10, IHE, Praha 1980.
12. Pánek J.: Program REGRESNÍ ANALÝZA v. 5.1, LABORSOFT, Kladno 1994.
13. Mestek O., Suchánek M.: Program LABSTAT v. 1994, QM Service, Praha 1994.
14. Kaláb P.: Chem. Listy 73, 416 (1979).
15. Popler A., Skutilová I.: Cesko-Slov. Hyg. 31, 842 (1986).
16. Dommer R. A., Melcher R. G.: Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 39, 240 (1978).

17. McCammon Ch. S., v knize: *NIOSH Manual of Analytical Methods* (Eller P. M., ed.), str. 16, U.S. Department of Health and Human Services, Cincinnati 1994.
18. Lehenhart P.: Osobní sdělení, Praha 1996.
19. Teass A. W., v knize: *NIOSH Manual of Analytical Methods* (Eller P. M., ed.), Method No. 1070. U.S. Department of Health and Human Services, Cincinnati 1994.
20. Lunsford R. A., Cagnon Y. T., Palassis J., v knize: *NIOSH Manual of Analytical Methods* (Eller P. M., ed.), Method No. 1024. U.S. Department of Health and Human Services, Cincinnati 1994.
21. Lunsford R. A., Okenfuss J. R., v knize: *NIOSH Manual of Analytical Methods* (Eller P. M., ed.), Method No. 1501. U.S. Department of Health and Human Services, Cincinnati 1994.

**S. Prošek (Regional Station of Hygiene, Prague):
Calculation of the Styrene Amount Trapped on Active Carbon from Atmosphere**

A mathematical model was constructed that enables a relatively reliable calculation of styrene amount trapped from atmosphere on active carbon using the value of styrene amount determined in a carbon disulfide eluate. The trapped amount of styrene ranges between 91 µg to 18 mg per g active carbon. The precise amount of CS₂ (in ml) and active carbon (in g) has to be known. The calculated values seem to be independent both on the way of desorption (either stationary or dynamic) and quality (specific surface area) of active carbon types used. The model was verified with independently obtained data.