Joanna Kowalska
Anna Jeżewska
Agnieszka Woźnica

NARAŻENIE ZAWODOWE NA SUBSTANCJE RAKOTWÓRCZE I MUTAGENNE

METODY OZNACZANIA WYBRANYCH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH

PORADNIK

CIOP PIB

Joanna Kowalska, Anna Jeżewska, Agnieszka Woźnica

NARAŻENIE ZAWODOWE NA SUBSTANCJE RAKOTWÓRCZE I MUTAGENNE

METODY OZNACZANIA WYBRANYCH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH

PORADNIK

CIOP PIB

Warszawa 2019

Publikacja opracowana na podstawie wyników IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, sfinansowanego w latach 2017-2019 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, a wydana w ramach realizacji zadań służb państwowych sfinansowanych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej.
Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Autorzy
dr Joanna Kowalska, dr inż. Anna Jeżewska, inż. Agnieszka Woźnica
Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Projekt okładki
Anna Antoniszewska

Opracowanie redakcyjne
Zespół Redakcji Wydawnictw Naukowych

Opracowanie graficzne
Anna Borkowska

© Copyright by Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
Warszawa 2019

ISBN 978-83-7373-313-8

CIOP PIB
Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa
tel. (22) 623 36 98, fax (22) 623 36 93, www.ciop.pl

SPIS TREŚCI

1. Cel 5

2. Wstęp 5

3. Substancje rakotwórcze i mutagenne na stanowiskach pracy 6
   Klasyfikacja 6
   Normatywy higieniczne 9
   Uwarunkowania prawne w Polsce 12
   Narażenie pracowników na substancje i mieszaniny o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w Polsce 15

4. Ocena narażenia i ryzyka zawodowego 20

5. Ograniczanie zagrożeń związanych z pracą z substancjami rakotwórczymi lub mutagennymi 24
   Eliminacja zagrożeń 25
   Profilaktyka techniczna 25
   Profilaktyka organizacyjna 26
   Środki ochrony indywidualnej 28
   Zalecenia do profilaktyki medycznej 30

6. Metody oznaczania wybranych substancji rakotwórczych lub mutagennych 31
   Charakterystyka wybranych substancji 32
   Narażenie na wybrane substancje na stanowiskach pracy w Polsce 46
   Pobieranie próbek powietrza i stosowane metody analityczne 51

7. Spis terminów i skrótów 53

8. Dokumenty prawne i normatywne 56

9. Piśmiennictwo 58

10. Procedury analityczne oznaczania wybranych substancji rakotwórczych lub mutagennych w powietrzu na stanowiskach pracy 61

3,3'-dimetylobenzydyna 61

3,3'-dimetoksybenzydyna 66

Karbaminian etylu 71

1,2:3,4-diepoksybutan 75

3,3'-dichlorobenzydyna 80

4-aminoazobenzen 85

Tolueno-2,4-diamina oraz tolueno-2,6-diamina 90

Siarczan dietylu 95

1,4,5,8-tetraaminoantrachinon 101

Azobenzen 106

Chlorowodorek 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno) dianilina (czerwień zasadowa 9) 112

Bromian(V) potasu 117

1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1h,3h,5h)-trion 123

1. Cel

Celem poradnika jest:

- poszerzenie wiedzy i świadomości pracodawców, pracowników i służb odpowiedzialnych za bezpieczeństwo i higienę pracy na temat substancji chemicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym występujących w środowisku pracy,
- dostarczenie pracodawcom, pracownikom i służbom bhp informacji do oceny i ograniczania narażenia na substancje rakotwórcze lub mutagenne.

2. Wstęp

W prawie 40% przedsiębiorstw pracownicy mają kontakt z substancjami chemicznymi każdego dnia. Niektóre z tych substancji mogą stwarzać zagrożenie dla zdrowia, inne działają rakotwórczo lub mutagennie na człowieka. Przedsiębiorstwa wszystkich sektorów działalności gospodarczej, bez wyjątku, powinny być zainteresowane zapobieganiem narażeniu na czynniki rakotwórcze w miejscu pracy. Niezależnie od rodzaju wykonywanej pracy, należy podczas oceny ryzyka, obowiązkowo we wszystkich miejscach pracy, poszukiwać potencjalnego (nawet małego) narażenia na czynnik rakotwórczy – chemiczny, fizyczny czy biologiczny.

W wykazie zawartym w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z 16 grudnia 2008 r. *w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin* (DzUrz UE L 353 z 31.12.2008 ze zm.) (Tabela 3.1) znajdują się 1074 substancje chemiczne i mieszaniny sklasyfikowane jako rakotwórcze i mutagenne kategorii 1A lub kategorii 1B. Zgodnie z obwieszczeniem Ministra Zdrowia z dnia 27 lipca 2016 r. (DzU 2016, poz. 1117) substancje te w Polsce są uznawane za rakotwórcze lub mutagenne. Niektóre z nich są naturalnie obecne w środowisku, inne są zanieczyszczeniami wytwarzanymi podczas działalności człowieka lub działalności przemysłowej. Jeszcze inne są celowo stosowane na stanowiskach pracy.

Z danych pochodzących z Centralnego Rejestru Danych o Narażeniu na Substancje, Czynniki i Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagennym w Środowisku Pracy, prowadzonego przez Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr med.

J. Nofera w Łodzi wynika, że w 2016 r. łącznie stosowano w przedsiębiorstwach krajowych 354 substancje rakotwórcze lub mutagenne. Od 2005 r. do 2016 r. zanotowano znaczący wzrost liczby zakładów pracy zgłaszających m.in. działające rakotwórczo czynniki chemiczne i procesy technologiczne – łącznie z 2,3 tys. do 4,4 tys.

W Polsce tylko nieliczne ze zgłaszanych substancji podlegają kontroli. Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń zostały ustalone tylko dla 55 substancji chemicznych oraz pyłów zaklasyfikowanych do kategorii czynników rakotwórczych lub mutagennych (DzU 2018, poz. 1286). Substancje rakotwórcze są nadal stosowane, ponieważ w wielu przypadkach niemożliwe jest wyeliminowanie ich z procesu technologicznego.

Wśród zgłoszonych substancji rakotwórczych lub mutagennych występujących w Polsce w środowisku pracy, większość nie ma ustalonych wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń, nie ma także metod oznaczania ich stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy. Z tego powodu trudno jest ocenić narażenie pracowników i ocenić ryzyko zawodowe związane z ich występowaniem w środowisku pracy.

3. Substancje rakotwórcze i mutagenne na stanowiskach pracy

KLASYFIKACJA

Istnieją różne czynniki mogące wywołać chorobę nowotworową, W miejscu pracy zidentyfikowano pewne czynniki ryzyka wystąpienia nowotworu (m.in. narażenie na niektóre substancje, niektóre rodzaje promieniowania). Inne czynniki związane ze stylem życia (spożywanie alkoholu, nawyki żywieniowe, palenie tytoniu) lub czynniki genetyczne także nie są bez znaczenia i mogą zwiększyć prawdopodobieństwo zachorowania.

Substancje rakotwórcze należą do ważnej grupy czynników wpływających szkodliwie na zdrowie, zarówno w środowisku pracy, jak i w środowisku naturalnym. Prace dotyczące klasyfikacji substancji rakotwórczych są procesem ciągłym. Późny rozwój choroby po narażeniu na działanie czynnika rakotwórczego (nawet do 30 lat) utrudnia ocenę możliwych czynników ryzyka w rozwoju nowotworów. Coraz więcej czynników chemicznych zostaje uznawanych za rakotwórcze lub prawdopodobnie rakotwórcze dla ludzi i dlatego organizacje międzynarodowe oraz poszczególne kraje stale prowadzą prace dotyczące klasyfikacji substancji chemicznych i procesów technologicznych do odpowiednich grup (kategorii) w zależności od stopnia dowodu działania rakotwórczego.

IARC – Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem, dzieli substancje na 4 grupy (Rys. 1): grupa 1 to czynniki o udowodnionym działaniu rakotwórczym na człowieka, grupa 2A – czynniki prawdopodobnie rakotwórcze dla ludzi, grupa 2B – czynniki przypuszczalnie rakotwórcze dla ludzi, grupa 3 – czynniki, które nie mogą być klasyfikowane pod względem działania rakotwórczego na ludzi i grupa 4 – czynniki, które prawdopodobnie nie są rakotwórcze dla ludzi. Klasyfikacja wg IARC nie ma mocy prawnej.

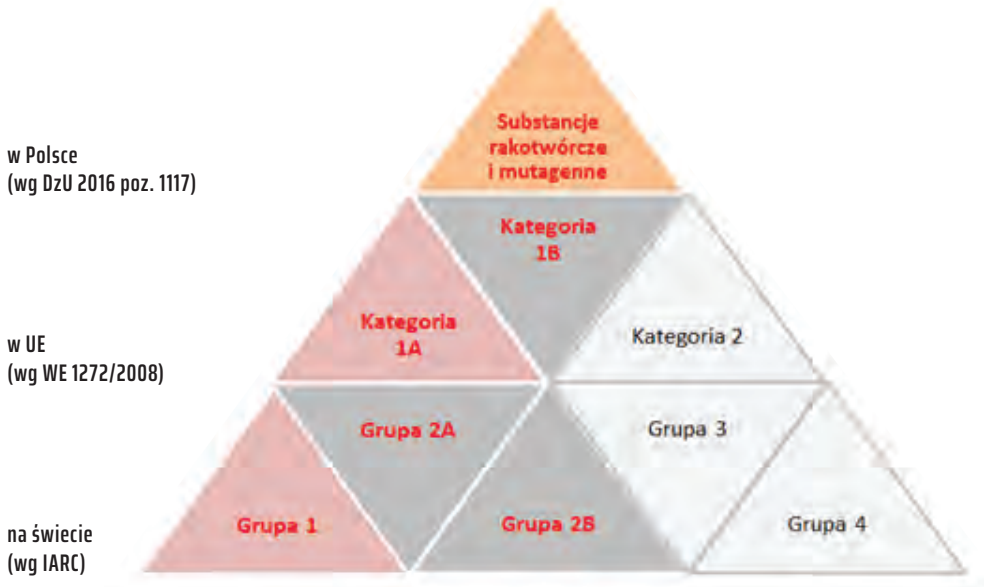
W Unii Europejskiej (UE) substancje niebezpieczne są klasyfikowane na podstawie kryteriów określonych w rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 w *sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin* (znanym jako rozporządzenie CLP) (Dz. Urz. UE L 353 z 31.12.2008 ze zm.). Obejmują one zagrożenia fizyczne (wybuchowe, łatwopalne, niestabilne itp.), zagrożenia dla zdrowia (wszystkie aspekty krótko- i długoterminowych szkód dla zdrowia) oraz zagrożenia dla środowiska (środowisko wodne itp.) Zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008 pod względem **rakotwórczości,** substancje zalicza się do jednej z dwóch kategorii na podstawie siły dowodu oraz dodatkowych kwestii (ciężaru dowodu). Do kategorii 1 zaliczono substancje, co do których wiadomo lub istnieje domniemanie, że są rakotwórcze dla człowieka (na podstawie danych epidemiologicznych lub wyników badań przeprowadzonych na zwierzętach). Ta kategoria jest podzielona na: kategorię 1A (Carc. 1A), do której należą substancje o potencjalnym działaniu rakotwórczym na człowieka, a dowody rakotwórczości są oparte przede wszystkim na danych dotyczących ludzi (epidemiologicznych) i kategorię 1B (Carc. 1B), do której należą substancje, dla których zakłada się, że mają potencjalne działanie rakotwórcze dla ludzi, a dowody rakotwórczości są oparte na badaniach przeprowadzonych na zwierzętach. Do kategorii 2 klasyfikowane są substancje, co do których podejrzewa się, że są rakotwórcze dla człowieka.

Zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008 substancje, które mogą spowodować **działanie mutagenne na komórki rozrodcze**, zalicza się do jednej z dwóch kategorii. Do kategorii 1 zaliczono substancje, co do których wiadomo, że wywołują dziedziczne mutacje lub które uważa się za wywołujące dziedziczne mutacje w komórkach rozrodczych u ludzi. Kategoria 1 jest podzielona na: kategorię 1A (Muta. 1A), do której należą substancje, które powinno się uznać za wywołujące dziedziczne mutacje w komórkach rozrodczych u ludzi, a dowody mutagenności są oparte na pozytywnych dowodach pochodzących z badań epidemiologicznych przeprowadzanych u ludzi oraz kategorię 1B (Muta. 1B), do której należą substancje, dla których dowody mutagenności są oparte np. na pozytywnym wyniku/wynikach badań dziedzicznej mutagenności komórek rozrodczych ssaków in vivo. Do kategorii 2 klasyfikowane są substancje dające ludziom powody do niepokoju z uwagi na możliwość wywołania dziedzicznych mutacji w ich komórkach rozrodczych.

W Polsce, zgodnie z obwieszczeniem Ministra Zdrowia z dnia 27 lipca 2016 r. (DzU 2016 poz. 1117), wykaz substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu **rakotwórczym lub mutagennym** stanowią:

1. substancje chemiczne zaklasyfikowane jako rakotwórcze lub mutagenne kategorii 1A lub 1B zgodnie z rozporządzeniem WE nr 1272/2008,
2. mieszaniny zawierające co najmniej jeden składnik zaklasyfikowany jako substancja rakotwórcza lub mutagenna kategorii 1A lub kategorii 1B na poziomie równym lub wyższym od 0,1% stężenia wagowego (dla substancji stałych i ciekłych) lub objętościowego (w przypadku substancji gazowych),
3. wymienione w załączniku nr 1 do obwieszczenia (DzU 2016 poz. 1117) czynniki lub procesy technologiczne o działaniu rakotwórczym lub mutagennym.

Do czynników rakotwórczych zalicza się w Polsce także czynniki fizyczne, tj. promieniowanie jonizujące.



Rysunek 1. Klasyfikacja substancji chemicznych – czynników rakotwórczych lub mutagennych

Procesy technologiczne, w których dochodzi do uwalniania substancji chemicznych, ich mieszanin lub czynników o działaniu rakotwórczym lub mutagennym, wymienione w załączniku 1 do obwieszczenia (DzU 2016 poz. 1117) to:

- produkcja auraminy,
- procesy technologiczne związane z narażeniem na działanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, obecnych w sadzy węglowej, smołach węglowych i pakach węglowych,
- procesy technologiczne związane z narażeniem na działanie pyłów, dymów i aerozoli tworzących się podczas rafinacji niklu i jego związków,
- produkcja alkoholu izopropylowego metodą mocnych kwasów,
- prace związane z narażeniem na pył drewna twardego.

W wykazie rozporządzenia CLP figurują 1074 substancje chemiczne i mieszaniny sklasyfikowane jako rakotwórcze i mutagenne kategorii 1A lub kategorii 1B.

Od 2015 r. w bazie CHEMPYŁ (dostępnej na portalu internetowym CIOP-PIB, w zakładce NIEBEZPIECZNE SUBSTANCJE CHEMICZNE) dostępny jest zbiór informacji na temat substancji rakotwórczych i mutagennych wg CLP w języku polskim.

NORMATYWY HIGIENICZNE

Unia Europejska stopniowo wprowadza odpowiednie rozwiązania legislacyjne, szerzej znane pod nazwą dyrektyw, których celem jest ochrona zdrowia i bezpieczeństwa pracowników oraz poprawa ich warunków pracy. W dziedzinie bezpieczeństwa i higieny pracy szczególne miejsce zajmuje dyrektywa 89/391/EWG, zwana dyrektywą ramową. Z dyrektywy ramowej wynikają dyrektywy szczegółowe, które precyzują specyficzne wymagania dotyczące pewnych sytuacji, określonych zagrożeń oraz środków technicznych stosowanych w procesie pracy. Zgodnie z Dyrektywą szczegółową 98/24/WE dotyczącą ochrony i bezpieczeństwa pracowników przed ryzykiem związanym z narażeniem na czynniki chemiczne powinny być ustalane, we wszystkich państwach UE, dopuszczalne wartości narażenia zawodowego.

Dyrektywami UE są ustalane dwa rodzaje tych wartości:

– indykatywne dopuszczalne wartości narażenia zawodowego (*indicative occupational exposure limit values*, IOELV),

– wiążące dopuszczalne wartości narażenia zawodowego (*binding occupational exposure limit values*, BOELV).

Wartości IOELV są zdrowotnymi, niewiążącymi wskaźnikowymi wartościami ustalonymi na podstawie najnowszych danych naukowych oraz uwzględniającymi dostępność

technik pomiarowych. Określają one poziomy progowe narażenia, poniżej których nie oczekuje się wystąpienia szkodliwych skutków oddziaływania danej substancji. Wartości IOELV dla substancji rakotwórczej lub mutagennej uzależnia się od sposobu (rodzaju) oraz mechanizmu jej działania rakotwórczego, czyli czy substancja ma działanie genotoksyczne, czy tego działania nie wykazuje. Biorąc pod uwagę to działanie podzielono substancje rakotwórcze na następujące grupy (Skowroń, Czerczak 2013):

(A) genotoksyczne kancerogeny bez wartości dopuszczalnej – ocena ryzyka z zastosowaniem modelu liniowego ekstrapolacji wyników badań prowadzonych na zwierzętach (duże dawki) na ludzi (małe dawki) (*linear non-threshold model*, LNT), np. 1,3-butadien, chlorek winylu, siarczan(VI) dimetylu,

(B) genotoksyczne kancerogeny, dla których istniejące dane są niewystarczające do zastosowania modelu LNT, np. akrylonitryl, benzen, naftalen, pyły drewna,

(C) genotoksyczne kancerogeny, dla których można ustalić praktyczną wartość dopuszczalną na podstawie istniejących danych, np. formaldehyd, octan winylu,

(D) kancerogeny niedziałające genotoksycznie i nieoddziałujące na DNA, dla których można ustalić wartość dopuszczalną na podstawie wartości NOAEL (*no observable adverse effect level*) – poziom niewywołujący dających się zaobserwować szkodliwych skutków, np. tetrachlorometan, chloroform.

Dopuszczalne wartości narażenia zawodowego ustala się dla substancji z grupy C i D.

Dla niektórych substancji rakotwórczych i/lub mutagennych na poziomie UE ustalono wartości wiążące BOELVs na podstawie najnowszych danych naukowych, uwarunkowań socjo-ekonomicznych oraz możliwości technicznych osiągnięcia takiej wartości w przemyśle. W odróżnieniu od wartości IOELV, które są wdrażane do prawa UE na mocy dyrektywy Rady, wartości BOELV są wprowadzane decyzją Komisji i Parlamentu Europejskiego. Dla substancji, dla których są ustalone wartości BOELV państwa członkowskie ustalają odpowiednie wartości krajowe, które mogą być na tym samym poziomie, ale nie mogą przekraczać wartości ustalonych w UE. Wartości wiążące ustalono dla następujących substancji: azbest (aktynolit, antyfilit, chryzotyl, grueneryt, krokidolit, termolit), benzen, pyły drewna twardego, monomer chlorku winylu, krzemionka krystaliczna – frakcja respirabilna, trichloroeten, hydrazyna, akrylamid, związki chromu(VI), epichlorohydryna, sztuczne włókna ceramiczne, 4,4'-metylenodianilina, 1,2-dichloroetan, 1,2-dibromoetan, pyły i dymy uwalniające się przy przetwórstwie i produkcji gumy (frakcja wdychalna oraz respirabilna), 1,3-butadien, bromoetylen, 2,2-dichloro-4,4-metylenodianilina (MOCA), epoksyetan, 1,2-epoksypropan, 2-nitropropan, beryl i jego związki, benzo[a]piren, oleje mineralne wysoko rafinowane (z wyłączeniem cieczy obróbkowych), heksachlorobenzen,

o-toluidyna (2-toliloamina) i spaliny silnika diesla. Trwają prace nad poszerzeniem wykazu o 50 substancji chemicznych o działaniu rakotwórczym i/lub mutagennym do 2020 r., dla których zostaną zaproponowane wartości BOELV (*Czynniki szkodliwe* …2018).

W niektórych państwach UE do tej pory nie były ustalane wartości normatywów higienicznych dla substancji rakotwórczych i mutagennych kategorii 1A, wychodząc z założenia, że nie ma możliwości ustalenia bezpiecznych poziomów ich narażenia (np. w Niemczech czy Luksemburgu). Zamiast propozycji normatywu higienicznego określa się wielkość ryzyka powodowanego przez określoną wielkość narażenia. Ocena ryzyka zdrowotnego dla substancji rakotwórczych lub mutagennych polega na określeniu prawdopodobieństwa zachorowania lub zgonu z powodu choroby nowotworowej w następstwie narażenia zawodowego na ocenianą substancję rakotwórczą. Różne rządowe agencje, organizacje narodowe lub międzynarodowe zajmujące się ustalaniem bądź proponowaniem dopuszczalnych poziomów ekspozycji dla substancji rakotwórczych stosują pojęcie ryzyka akceptowalnego. W większości państw przyjęto wartość ryzyka akceptowalnego dla substancji o działaniu rakotwórczym na poziomie 10^{-5} tzn., że społeczeństwo danego kraju zaakceptowało możliwość przyrostu liczby przypadków wystąpienia 1 nowotworu na 100 000 osób narażonych na działanie substancji rakotwórczej.

W Polsce Międzyresortowa Komisja ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń (NDS) i Natężeń (NDN) Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy przyjęła dla czynników rakotwórczych akceptowalne poziomy ryzyka zawodowego zawarte w granicach od 10^{-4} do 10^{-3}. Oznacza to możliwość przyrostu liczby przypadków wystąpienia 1 nowotworu na 10 000 osób narażonych (10^{-4}) lub 1 nowotworu na 1000 osób narażonych (10^{-3}) na działanie substancji rakotwórczej w określonym stężeniu. Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych tej Komisji dokonuje charakterystyki ryzyka dla substancji o udowodnionym działaniu rakotwórczym w ujęciu naukowym i podaje wartości NDS przy różnym poziomie ryzyka. Komisja przyjmuje zaproponowane wartości NDS przy przyjętym poziomie ryzyka akceptowalnego.

Wykaz najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) chemicznych i pyłowych czynników szkodliwych dla zdrowia stanowiący załącznik do rozporządzenia Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. ma 556 pozycji i aktualnie znajduje się w nim 55 wartości NDS ustalonych dla substancji chemicznych i pyłów o działaniu rakotwórczym (DzU 2018 poz. 1286). Są to wartości prawnie obowiązujące w Polsce dla wszystkich gałęzi gospodarki narodowej.

UWARUNKOWANIA PRAWNE W POLSCE

Obecność czynników rakotwórczych w środowisku pracy jest zawsze dużym problemem dla pracowników narażonych na ich działanie oraz dla pracodawców. Przepisy prawne wprowadzają obowiązki dla pracodawcy związane z występowaniem czynników rakotwórczych na stanowiskach pracy, m.in. prowadzenie rejestrów, stosowanie ochron indywidualnych. Obwieszczenie Ministra Zdrowia z dnia 11 lipca 2016 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy (DzU 2016, poz. 1117) szczegółowo określa:

1) obowiązek prowadzenia wykazu substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym i sposób ich rejestrowania,
2) sposób prowadzenia rejestru prac, których wykonywanie powoduje konieczność pozostawania w kontakcie z substancjami chemicznymi, ich mieszaninami, czynnikami lub procesami technologicznymi o działaniu rakotwórczym lub mutagennym,
3) sposób prowadzenia rejestru pracowników zatrudnionych przy tych pracach,
4) wzory dokumentów dotyczących narażenia pracowników na działanie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym oraz sposób przechowywania i przekazywania tych dokumentów do podmiotów właściwych do rozpoznawania lub stwierdzania chorób zawodowych,
5) szczegółowe warunki ochrony pracowników przed zagrożeniami spowodowanymi przez substancje chemiczne, ich mieszaniny, czynniki lub procesy technologiczne o działaniu rakotwórczym lub mutagennym,
6) warunki i sposób monitorowania stanu zdrowia pracowników narażonych na działanie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym.

Zakazane jest zatrudnianie młodocianych przy niektórych pracach, m.in. przy pracach wykonywanych w narażeniu na szkodliwe działanie czynników chemicznych. Wykaz prac wzbronionych młodocianym (załącznik nr 1 DzU, 2016 poz. 1509) obejmuje prace w narażeniu na substancje i mieszaniny o działaniu rakotwórczym kategorii 1A, 1B lub 2 (H350, H350i, H351) lub mutagennym na komórki rozrodcze kategorii 1A, 1B lub

2 (H340, H341) oraz prace w narażeniu na substancje lub mieszaniny powstające w procesach technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym, określone w przepisach (DzU 2016, poz. 1117).

Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 3 kwietnia 2017 r. w sprawie wykazu prac uciążliwych, niebezpiecznych lub szkodliwych dla zdrowia kobiet w ciąży i kobiet karmiących dziecko piersią (DzU 2017 poz. 796) zawiera m.in. prace w narażeniu na działanie substancji i mieszanin zaliczonych do jednej lub kilku z następujących klas lub kategorii zagrożenia wraz z jednym lub kilkoma następującymi zwrotami wskazującymi rodzaj zagrożenia: działanie mutagenne na komórki rozrodcze, kategoria 1A, 1B lub 2 (H340, H341); rakotwórczość, kategoria 1A, 1B lub 2 (H350, H350i, H351) – niezależnie od ich stężenia w środowisku pracy. Zgodnie z Kodeksem pracy Art.176.§1.: [Kobiety w ciąży i kobiety karmiące dziecko piersią nie mogą wykonywać prac uciążliwych, niebezpiecznych lub szkodliwych dla zdrowia, mogących mieć niekorzystny wpływ na ich zdrowie, przebieg ciąży lub karmienie dziecka piersią] (DzU 1974, nr 24, poz. 141 ze zm.).

W sytuacji występowania szkodliwych substancji chemicznych na stanowiskach pracy obowiązkiem pracodawcy jest identyfikacja zagrożeń, ocena ryzyka zawodowego, wprowadzenie środków bezpieczeństwa, wyeliminowanie lub ograniczenie ryzyka, informowanie i szkolenie pracowników.

Dla substancji lub mieszanin spełniających kryteria klasyfikacji dla działania rakotwórczego lub mutagennego na komórki rozrodcze stosuje się następujące elementy oznakowania przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Elementy oznakowana substancji i mieszanin o działaniu mutagennym lub rakotwórczym w zależności od przypisanej kategorii (WE 1272/2008)

	DZIAŁANIA MUTAGENNEGO NA KOMÓRKI ROZRODCZE		**DZIAŁANIE RAKOTWÓRCZE**	
Klasyfikacja	Kategoria 1 (Kategoria 1A, 1B)	Kategoria 2	Kategoria 1 (Kategoria 1A, 1B)	Kategoria 2
Piktogram GHS				

cd. tabela 1.

	DZIAŁANIA MUTAGENNEGO NA KOMÓRKI ROZRODCZE		**DZIAŁANIE RAKOTWÓRCZE**	
Hasło ostrzegawcze	Niebezpieczeństwo	Uwaga	Niebezpieczeństwo	Uwaga
Zwrot określający zagrożenie	H340: Może powodować wady genetyczne (podać drogę narażenia, jeżeli definitywnie udowodniono, że inna droga narażenia nie powoduje zagrożenia)	H341: Podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne (podać drogę narażenia, jeżeli definitywnie udowodniono, że inna droga narażenia nie powoduje zagrożenia)	H350: Może powodować raka (podać drogę narażenia, jeżeli definitywnie udowodniono, że inna droga narażenia nie powoduje zagrożenia)	H351: Podejrzewa się, że powoduje raka (podać drogę narażenia, jeżeli definitywnie udowodniono, że inna droga narażenia nie powoduje zagrożenia)
Zwrot określający środki ostrożności Zapobieganie	P201 Przed użyciem zapoznać się ze specjalnymi środkami ostrożności. P202 Używać tylko po przeczytaniu i zrozumieniu wszystkich środków bezpieczeństwa. P280 Stosować rękawice ochronne/odzież ochronną/ochronę oczu/ochronę twarzy.			
Zwrot określający środki ostrożności Reagowanie	P308+P313 W przypadku narażenia lub styczności: Zasięgnąć porady/zgłosić się pod opiekę lekarza.			
Zwrot określający środki ostrożności Przechowywanie	P405 Przechowywać pod zamknięciem.			
Zwrot określający środki ostrożności Usuwanie	P501 Zawartość/pojemnik usuwać do … (do określenia zgodnie z miejscowymi/ regionalnymi/krajowymi/ międzynarodowymi przepisami).			

Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 24 listopada 2017 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o substancjach chemicznych i ich mieszaninach (DzU 2018 poz. 143) określa oznakowanie miejsc, w których składowane są znaczne ilości substancji chemicznych (także rakotwórczych lub mutagennych).

Nierzadko w miejscu pracy stosuje się wiele substancji chemicznych. W przypadku niektórych substancji rakotwórczych – benzenu, pyłu drzewnego, chlorku winylu itp. – określono ścisłe limity narażenia zawodowego. Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) w powietrzu na stanowisku pracy umożliwiają ocenę narażenia zawodowego związanego z obecnością substancji chemicznych podczas wykonywania czynności zawodowych.

Częstość wykonywania badań i pomiarów stężeń substancji rakotwórczych, dla których w krajowych przepisach ustalono wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń w środowisku pracy, reguluje rozporządzenie Ministra Zdrowia (DzU 2011, nr 33, poz. 166). Szczegółowe informacje na ten temat podano w rozdziale 4 tego poradnika: *Ocena narażenia i ryzyka zawodowego.*

W odniesieniu do czynników rakotwórczych, co do których nie ustalono wartości NDS powinno się dążyć do zminimalizowania narażenia na dany czynnik.

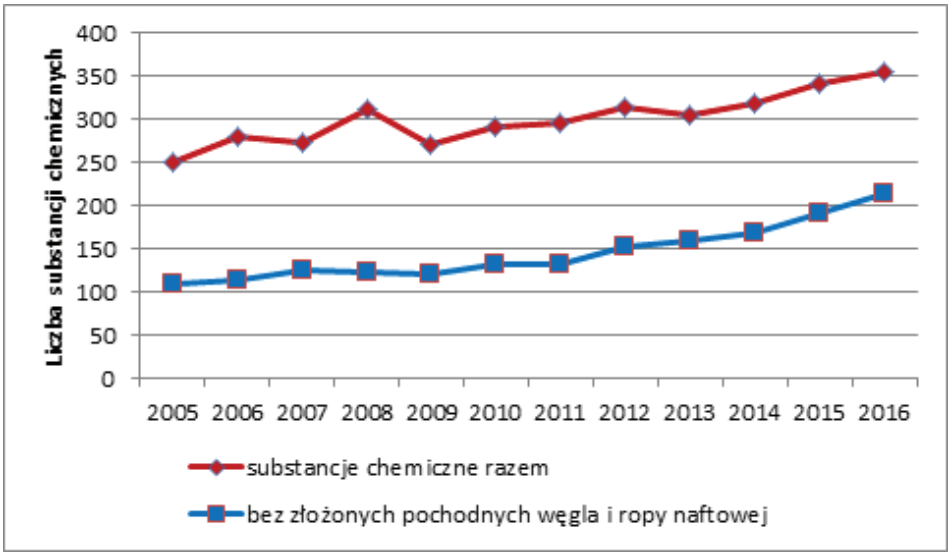
Zgodnie z obwieszczeniem Ministra Zdrowia z dnia 11 lipca 2016 r. (DzU 2016, poz. 1117) corocznie, w terminie do 15 stycznia następnego roku, pracodawca jest zobowiązany do przekazania w formie pisemnej informacji zawartych w rejestrze prac w kontakcie z czynnikami rakotwórczymi lub mutagennymi do właściwego terenowo państwowego wojewódzkiego inspektora sanitarnego i wojewódzkiego inspektora pracy. Stacje sanitarno-epidemiologiczne wyznaczone przez poszczególnych wojewódzkich inspektorów sanitarnych wprowadzają te dane za pomocą opracowanego w Instytucie Medycyny Pracy im. prof. dr med. J. Nofera w Łodzi programu komputerowego, który umożliwia przesłanie informacji do Instytutu w formie elektronicznej (Konieczko i in., 2013, Pałaszewska-Tkacz i in., 2015). Gromadzone informacje stanowią elektroniczną bazę – Centralny Rejestr Danych o Narażeniu na Substancje, Mieszaniny, Czynniki i Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagennym.

NARAŻENIE PRACOWNIKÓW NA SUBSTANCJE I MIESZANINY O DZIAŁANIU RAKOTWÓRCZYM LUB MUTAGENNYM W POLSCE

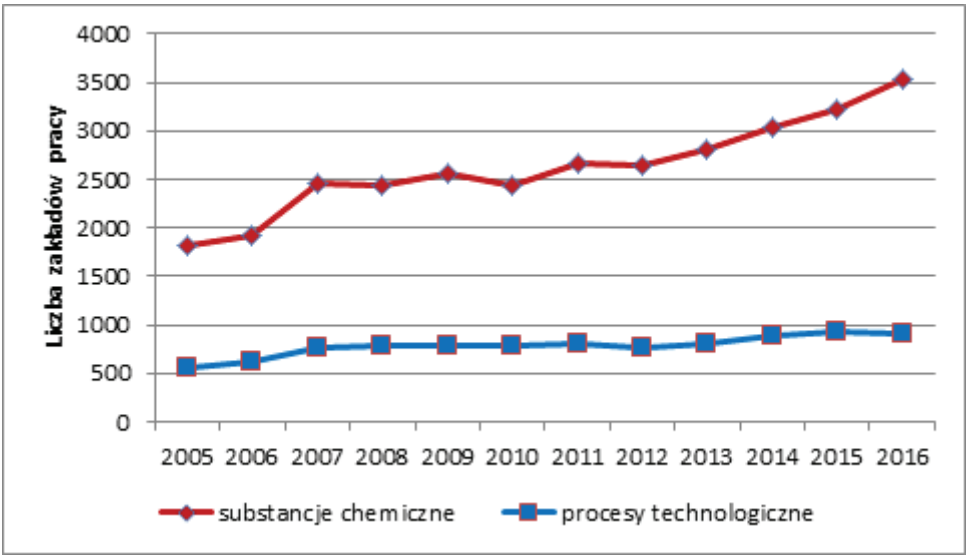
W Centralnym Rejestrze Danych corocznie są gromadzone informacje z terenu całego kraju. W 2017 r. zgromadzono, zweryfikowano i wprowadzono do Rejestru informacje dotyczące występowania czynników rakotwórczych lub mutagennych w zakładach pracy w 2016 r. Występowanie przynajmniej jednego czynnika o działaniu rakotwórczym lub mutagennym zgłosiły 5533 zakłady pracy, w tym: 3500 zakładów zgłosiło występowanie substancji chemicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym (w postaci własnej lub jako składniki mieszanin), 1797 – promieniowanie jonizujące, a 912 – występowanie procesów technologicznych uznanych za procesy o działaniu rakotwórczym lub mutagennym. Łącznie zgłoszono 354 substancje chemiczne oraz 2 procesy (procesy technologiczne związane z narażeniem na wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne pochodzące z produktów węglopochodnych oraz na pyły drewna twardego).

Z danych pochodzących z Centralnego Rejestru, wynika, że w latach 2005–2016 , wzrosła zarówno liczba zakładów, jak i substancji chemicznych zgłaszanych do Centralnego Rejestru

(Rys. 2 i 3). W tych latach przesłano do Rejestru informacje dotyczące od 250 do 350 substancji działających rakotwórczo lub mutagennie występujących w krajowych zakładach pracy (Rys. 2). W 2016 r. ok. 3500 zakładów pracy nadesłało zgłoszenia (Rys. 3).

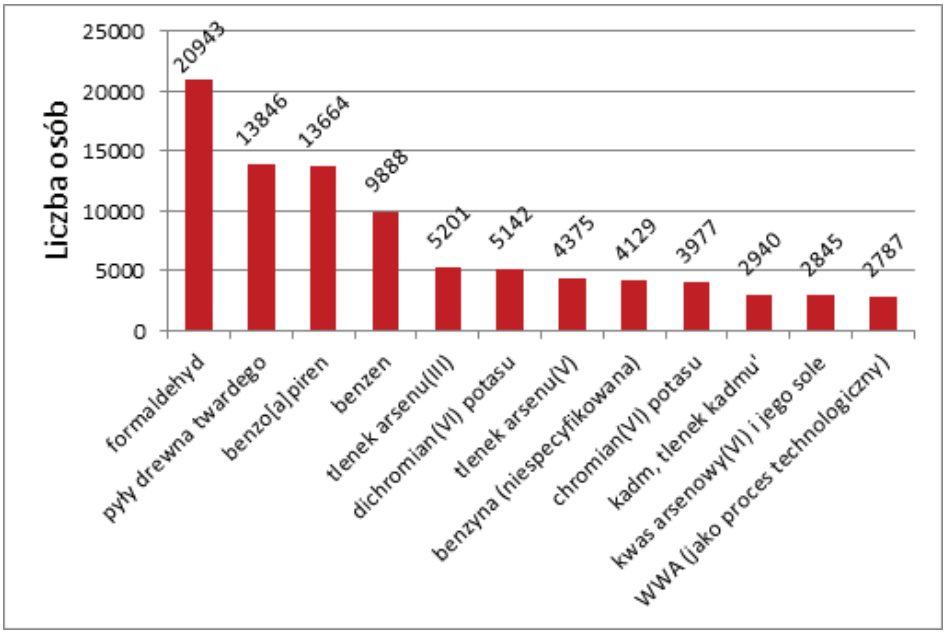


Rysunek 2. Liczba substancji chemicznych zgłoszonych do Centralnego Rejestru w latach 2005-2016 (Centralny Rejestr Czynników Rakotwórczych i Mutagennych, IMP Łódź)

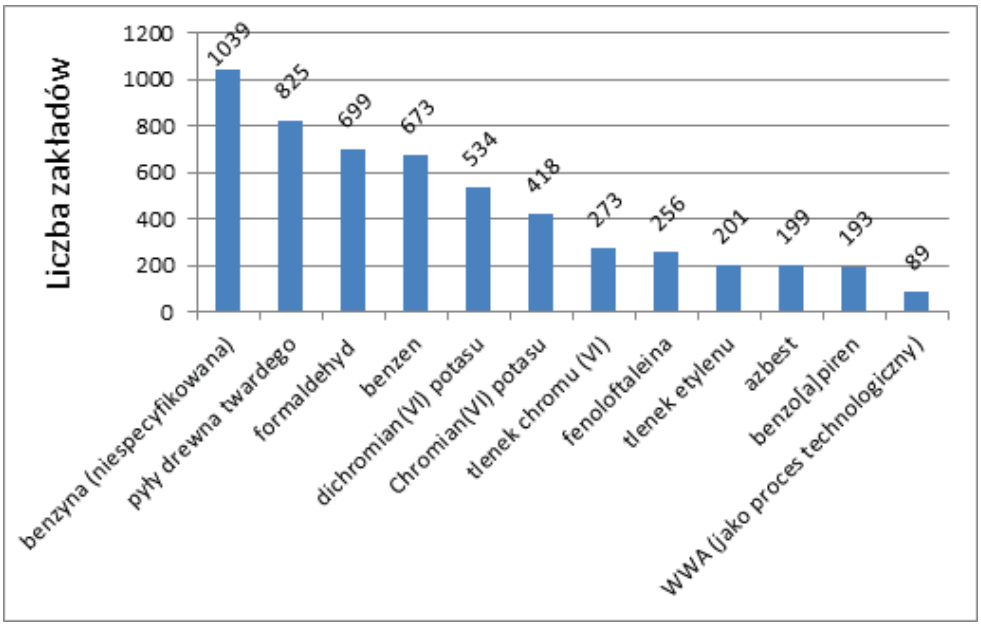


Rysunek 3. Liczba zakładów pracy zgłoszonych do Centralnego Rejestru w latach 2005-2016 (Centralny Rejestr Czynników Rakotwórczych i Mutagennych, IMP Łódź)

Do najbardziej rozpowszechnionych substancji chemicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w zakładach pracy, w Polsce należały: benzen, różnorodne związki chromu(VI), tlenek etylenu, azbest, związki chemiczne z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA (benzo[a]piren, dibenzo[a,h]antracen, benzo[a] antracen, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, chryzen) (Konieczko i in., 2013, Pałaszewska-Tkacz i in., 2015) (Rys. 4 i 5). W latach 2005–2009 obserwowano systematyczne zmniejszanie się liczby pracowników zawodowo narażonych na benzen, wcześniej ich liczba przekraczała 10 tys., jednak już od 2007 r. obserwowano tendencję malejącą w liczbie zgłaszanych pracowników i w 2010 r. po raz pierwszy liczba pracowników narażonych na benzen spadła poniżej 10 tys. (Pałaszewska-Tkacz i in., 2015).



Rysunek 4. Substancje chemiczne i czynniki, na które zgłoszono najwięcej osób narażonych zawodowo do Centralnego Rejestru w 2016 r. (Centralny Rejestr Czynników Rakotwórczych i Mutagennych, IMP Łódź)



Rysunnek 5. Substancje chemiczne i czynniki zgłaszane przez największą liczbę zakładów do Centralne go Rejestru w 2016 r. (Centralny Rejestr Czynników Rakotwórczych i Mutagennych, IMP Łódź)

Centralny Rejestr Danych zawiera informacje poufne, do których dostęp ma Główny Inspektor Sanitarny. Państwowi wojewódzcy inspektorzy sanitarni oraz okręgowi inspektorzy pracy mają dostęp do danych z właściwego dla nich terenu. Gromadzone w Rejestrze informacje są pełniejsze, niż dane Głównego Urzędu Statystycznego (GUS).

W 2016 r. w Polsce badaniem warunków pracy prowadzonym przez GUS objęto 83,2 tys. jednostek zatrudniających 5,7 mln osób (GUS 2017). Spośród tej grupy 463,5 tys. osób pracowało w warunkach zagrożenia, co stanowiło 8,1% zatrudnionych w zakładach objętych badaniami (liczonych jeden raz w grupie czynnika przeważającego, tzn. zagrożenia środowiskiem pracy, uciążliwością pracy bądź też czynnikami mechanicznymi).

Wśród osób liczonych raz w grupie czynnika przeważającego w 2016 r. (tj. 463,5 tys. osób) – 268,0 tys. pracowało w warunkach zagrożenia czynnikami związanymi ze środowiskiem pracy, 117,9 tys. – z uciążliwością pracy i 77,6 tys. – z czynnikami mechanicznymi. Spośród czynników związanych ze środowiskiem pracy największe zagrożenie stanowił hałas, którym zagrożonych było 186,4 tys. osób. Liczba pracowników pracujących w warunkach narażenia na hałas była ponad trzykrotnie większa od

liczby pracowników zagrożonych drugim pod względem częstości występowania czynnikiem szkodliwym – pyłami przemysłowymi, na które narażonych było 54,5 tys. osób (w tym 2,9 tys. na pyły rakotwórcze, np. azbest, pyły drewna twardego, włókna ceramiczne). Liczba pracowników pracujących w warunkach narażenia na substancje chemiczne wynosiła 14,3 tys. (w tym 4,6 tys. pracowało w warunkach zagrożenia substancjami rakotwórczymi i mutagennymi).

Dane przedstawiane przez GUS są zaniżone w porównaniu z danymi z Centralnego Rejestru IMP, ponieważ nie obejmują danych pochodzących z małych przedsiębiorstw zatrudniających poniżej 9 osób, a do osób zagrożonych szkodliwymi czynnikami związanymi ze środowiskiem pracy GUS zalicza tylko pracowników narażonych na działanie szkodliwych czynników występujących w procesie pracy, których stężenie lub natężenie przekracza obowiązujące najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS).

W Polsce przeprowadzana jest także co roku analiza zapadalności na choroby zawodowe na podstawie informacji zawartych w indywidualnych „Kartach stwierdzenia choroby zawodowej" przesyłanych obligatoryjnie przez stacje sanitarno-epidemiologiczne z całego kraju do Centralnego Rejestru Chorób Zawodowych IMP w Łodzi. Corocznie wydawane jest opracowanie „Choroby zawodowe w Polsce ..." zawierające aktualne dane o zapadalności z uwzględnieniem jednostek chorobowych, wieku i płci, czynników przyczynowych, długości trwania narażenia na czynniki szkodliwe w środowisku pracy, rodzaju działalności (wg. Polskiej Klasyfikacji Działalności) i zawodów oraz podziału administracyjnego kraju.

Z Rejestru Chorób Zawodowych , wynika, że w Polsce w 2017 r. substancje chemiczne i pyły były przyczyną ponad 840 chorób zawodowych, co stanowi ok. 43% wszystkich zarejestrowanych chorób zawodowych (Świątkowska i in., 2018).

Nie jest łatwo stwierdzić czy choroba nowotworowa jest związana z pracą. W przeciwieństwie do wypadków, które łatwo można powiązać z pracą i których przyczynę łatwiej jest ustalić, rozwój nowotworu w następstwie narażenia może często trwać kilkadziesiąt lat. Wiadomo, że niektóre formy raka są silnie związane z pracą: jednym z takich przykładów jest międzybłoniak, który może rozwinąć się w następstwie narażenia na działanie azbestu. Najczęściej spotykane rodzaje zawodowych chorób nowotworowych to rak płuc, pęcherza moczowego i skóry.

4. Ocena narażenia i ryzyka zawodowego

Zgodnie z obwieszczeniem Ministra Zdrowia z dnia 9 września 2016 r. *w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych* (DzU 2016, poz. 1488) pracodawca jest zobowiązany do dokonania i udokumentowania oceny ryzyka zawodowego stwarzanego przez substancję chemiczną stwarzającą zagrożenie.

Ocena ryzyka obejmuje trzy fazy: identyfikację zagrożeń, analizę warunków narażenia i klasyfikację ryzyka. Celem oceny ryzyka jest opracowanie planu działań zapobiegawczych.

W identyfikacji zagrożeń może pomóc sporządzenie wykazu czynników rakotwórczych stosowanych lub ewentualnie występujących podczas działalności zawodowej (dla każdego stanowiska pracy należy wymienić wszystkie substancje chemiczne, materiały radioaktywne, czynniki biologiczne, prowadzone procesy).

Informacje na temat czynników rakotwórczych lub mutagennych można znaleźć:

- w kartach charakterystyki substancji chemicznych,
- na etykietach produktu;
- w bazach danych lub innych dostępnych źródłach informacji.

Zawsze należy zapoznać się z aktualnymi przepisami: klasyfikacją niebezpiecznych substancji chemicznych i wykazem procesów rakotwórczych.

Analiza warunków narażenia obejmuje przeprowadzenie oceny stanowiska pracy (określenie czasu trwania i częstotliwości narażenia, ilości stosowanej substancji, odległości pracownika od źródła narażenia, rodzaju wentylacji oraz przegląd procedur stanowiskowych) i jeśli to możliwe określenie ilościowe narażenia (PN-EN 689:2018).

Pomiary ilościowe umożliwią porównanie stężeń substancji na stanowisku pracy z wartościami dopuszczalnymi. Ilościowa ocena ryzyka zawodowego związanego z narażeniem inhalacyjnym na czynniki chemiczne jest możliwa do przeprowadzenia tylko dla tych czynników, dla których w przepisach krajowych są ustalone wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS, NDSCh, NDSP). Pomiary narażenia muszą być wykonane przez laboratoria, które uzyskały akredytację w tym zakresie. W przypadku braku wymienionych laboratoriów akredytowanych do badania lub pomiarów określonego

czynnika należy skorzystać z laboratoriów wymienionych w rozporządzeniu ministra zdrowia z dnia 2 lutego 2011 r. *w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy* (DzU 2011, nr 33, poz. 166).

Narażenie inhalacyjne pracownika na substancje chemiczne oceniane jest na podstawie stężeń tych substancji w powietrzu na stanowiskach pracy. Wyniki przeprowadzonych pomiarów porównywane są z wartościami najwyższych dopuszczalnych stężeń i na tej podstawie prowadzi się ocenę ryzyka zawodowego (PN-N-18002:2011).

Częstotliwość przeprowadzania okresowych pomiarów substancji chemicznej lub pyłów szkodliwych dla zdrowia w zakładach pracy, zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 2 lutego 2011 r. (DzU 2011, nr 33, poz. 166) jest następująca:

- co najmniej raz na dwa lata – przy stwierdzeniu, w ostatnio przeprowadzonym badaniu, stężeń substancji szkodliwej od 0,1 do 0,5 włącznie wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń,
- co najmniej raz w roku – przy stwierdzeniu stężeń substancji szkodliwej od powyżej 0,5 do 1,0 włącznie wartości NDS,

a w przypadku występowania w środowisku pracy czynnika o działaniu **rakotwórczym lub mutagennym**:

- w każdym przypadku wprowadzenia zmian w warunkach stosowania tego czynnika,
- co najmniej raz na trzy miesiące – przy stwierdzeniu stężeń czynnika rakotwórczego lub mutagennego od powyżej 0,5 do 1,0 włącznie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia,
- co najmniej raz na sześć miesięcy – przy stwierdzeniu w dwóch poprzednich pomiarach stężeń czynnika rakotwórczego lub mutagennego od 0,1 do 0,5 włącznie wartości NDS.

Okresowe pomiary szkodliwych dla zdrowia czynników chemicznych lub pyłów nie są wymagane, jeżeli wyniki pomiarów wykonanych w odstępie co najmniej dwóch lat, a w przypadku czynników o działaniu rakotwórczym lub mutagennym, co najmniej sześciu miesięcy, nie przekroczyły 0,1 wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń, a w procesie technologicznym nie są przewidywane zmiany, mogące wpływać na wysokość stężeń substancji szkodliwych (DzU 2011, nr 33, poz. 166).

Ogólne wskazówki do oszacowania ryzyka zawodowego w skali trójstopniowej, na podstawie wartości wielkości charakteryzujących narażenie, przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Ogólne zasady szacowania ryzyka zawodowego w skali trójstopniowej (PN-N 18002:2011)

Wartość wielkości charakteryzującej narażenie (P)	Oszacowanie ryzyka zawodowego
***P* > *P*max**	**ryzyko duże**
$0{,}5\ P_{max} \leq P \leq P_{max}$	ryzyko średnie
$P \leq 0{,}5\ P_{max}$	ryzyko małe

P_{max} – odpowiednia wartość NDS dla substancji chemicznej, z wyłączeniem substancji rakotwórczej lub mutagennej.

W przypadku występowania substancji **o działaniu rakotwórczym** lub **mutagennym** w środowisku pracy dla wszystkich pracowników ryzyko jest zawsze **duże**, jeżeli wskaźniki narażenia są **równe lub większe od 0,1 wartości dopuszczalnych NDS**.
Natomiast, gdy stężenia w powietrzu są mniejsze od 0,1 NDS to ryzyko szacuje się jako średnie.

Niektóre prace, określone w odrębnych przepisach (DzU 2017, poz. 796; DzU 2016, poz. 1509), w tym prace w narażeniu na działanie czynników i procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym są wzbronione kobietom w ciąży i w okresie karmienia piersią oraz młodocianym. Ryzyko zawodowe w tych przypadkach należy oszacować jako **duże**.

Z uwagi na fakt, że niektóre substancje chemiczne w warunkach narażenia zawodowego wchłaniają się przez układ oddechowy i nieuszkodzoną skórę, jako uzupełnienie monitoringu środowiska pracy jest zalecany monitoring biologiczny. W celu oceny narażenia zawodowego z zastosowaniem monitoringu biologicznego wykonuje się oznaczenia niezmienionej substancji lub jej metabolitów głównie w moczu, we krwi i/lub w wydychanym powietrzu (Buszewski i in., 2008). Wartości dopuszczalnego stężeniaw materiale biologicznym DSB (odpowiedniki NDS w powietrzu) są przeważnie wartościami zalecanymi (Jakubowski, 2004). Aktualnie ustalone są wartości DSB dla 36 czynników chemicznych, m.in. rakotwórczego benzenu, 1,2-epoksypropanu, trichloroetenu (*Czynniki szkodliwe* …, 2018).

W wykazie najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) chemicznych i pyłowych czynników szkodliwych dla zdrowia (DzU 2018, poz. 1286) obok substancji, które działają drażniąco lub uczulająco na skórę i błony śluzowe lub wchłaniają się przez nieuszkodzoną skórę, zwiększając dawkę substancji wchłoniętej inhalacyjnie, znajduje się adnotacja „skóra". Oznakowanie substancji notacją „skóra" znaczy, że wchłanianie substancji przez

skórę może być tak samo istotne, jak przy narażeniu drogą oddechową. Dla takich substancji należy przeprowadzić ocenę zawodowego ryzyka dermalnego (Dobrzyńska i Pośniak, 2018).

Pomiary czynników chemicznych na stanowiskach pracy wymagają znacznych nakładów finansowych i zwiększają poziom kosztów działalności przedsiębiorstwa. Ponadto laboratoria środowiskowe nie dysponują metodami oznaczania wielu tysięcy substancji chemicznych, dla których nie ma ustalonych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego, zarówno w Polsce, jak i w innych państwach UE. Stąd w wyniku integracji danych teoretycznych i doświadczalnych opracowuje się bezpomiarowe modele szacowania narażenia i związanego z nim ryzyka, oparte na jakościowym sposobie oceny warunków pracy: klasyfikacji czynników chemicznych do odpowiedniej grupy pod względem ciężkości i charakteru zagrożeń dla zdrowia, oszacowaniu spodziewanego poziomu narażenia i związanego z nim ryzyka w zależności od czynności wykonywanych przez pracowników (Pośniak, 2005, Gromiec i in., 2013).

Europejska Agencja ds. Chemikaliów zaleca cztery bezpomiarowe modele do oceny inhalacyjnego narażenia zawodowego (Jankowska i in., 2014):

- Stoffenmanager v.8 – program opracowany na potrzeby przedsiębiorstw bez doświadczenia w zakresie oceny ryzyka powodowanego przez substancje chemiczne. Aby korzystać z programu wymagane jest utworzenie konta i zarejestrowanie się na stronie internetowej https://stoffenmanager.nl (Wersja podstawowa jest bezpłatna). Od maja 2016 r. dostępna jest wersja w języku polskim,
- EMKG-Expo-Tool – opracowany przez BAuA (Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin),
- ECETOC TRA ver. 3 (Targeted Risk Assessment) – dostępny na stronie Europejskiego Centrum ds. Ekotoksykologii i Toksykologii Chemikaliów (ECETOC – European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals),
- MEASE – stworzony przez prywatną organizację konsultingową. Model ten łączy w sobie założenia modelu EASE i ECETOC TRA.

Na portalu internetowym CIOP-PIB, w bazie CHEMPYŁ, w zakładce BEZPOMIAROWE METODY OCENY NARAŻENIA I RYZYKA ZAWODOWEGO, dostępne są wybrane modele predykcyjne dla substancji rakotwórczych/mutagennych wraz z instrukcjami postępowania w języku polskim.

W bazie CHEMPYŁ dostępny jest także PROGRAM – JAKOŚCIOWA METODA OCENY RYZYKA, który on line umożliwia metodą bezpomiarową oszacowanie narażenia i związanego z nim ryzyka (Dobrzyńska i Pośniak, 2014, Pośniak, 2005).

Stosując tę metodę, należy uwzględnić: podstawowe zagrożenie daną substancją chemiczną, skłonność do przedostawania się substancji do środowiska pracy i ilość substancji użytej w ocenianej operacji. Na podstawie zwrotów wskazujących zagrożenia (zwroty H), umieszczonych na etykiecie lub podanych w karcie charakterystyki stosowanej substancji/mieszaniny, czynniki chemiczne klasyfikowane są do jednej z 5 kategorii zagrożenia – A, B, C, D i E.

W przypadku wątpliwości substancja powinna być klasyfikowana do wyższej kategorii. Poziom ryzyka związany z daną substancją chemiczną program odczytuje z tabeli odpowiadającej wyznaczonej kategorii zagrożenia (A, B, C, D lub E) z uwzględnieniem skłonności substancji do przedostawania się do środowiska i wprowadzonej stosowanej ilości substancji. Skłonność substancji do przedostawania się do środowiska w przypadku cieczy ustalana jest na podstawie jej lotności i temperatury roboczej, a w przypadku ciał stałych – skłonności do tworzenia pyłów. Ilość substancji użyta w ocenianym procesie klasyfikowana jest jako mała (gramy lub mililitry), średnia (kilogramy lub litry) lub duża (tony lub metry sześcienne). Wynikiem oceny ryzyka związanego z narażeniem na czynnik chemiczny wybraną metodą jakościową jest poziom ryzyka: 1, 2, 3 lub 4. Program umożliwia wygenerowanie dokumentu oceny ryzyka metodą bezpomiarową, który zawiera wprowadzone dane wejściowe.

W celu doprowadzenia do porównywalności uzyskiwanych wyników jakościowej oraz ilościowej oceny ryzyka przeprowadzanej zgodnie z trójstopniową skalą podaną w PN-N-18002:2011, zaleca się oszacować ryzyko w zależności od wyznaczonych poziomów ryzyka jako (Pośniak, 2005):

- poziom ryzyka 1 lub 2 – ryzyko małe
- poziom ryzyka 3 – ryzyko średnie
- poziom ryzyka 4 – ryzyko duże.

5. Ograniczanie zagrożeń związanych z pracą z substancjami rakotwórczymi lub mutagennymi

Jeżeli przeprowadzona ocena narażenia wykazała, że ryzyko związane z pracą z substancją chemiczną jest duże (ryzyko uznawane za niedopuszczalne) konieczne jest natychmiastowe podjęcie odpowiednich działań korygujących. Także ryzyko średnie (ryzyko dopuszczalne) stwarzane przez substancje chemiczne skutkuje koniecznością zaplanowania i podjęcia działań w celu ograniczenia narażenia pracowników i zmniejszenia ryzyka

do małego. Przy ryzyku małym należy zadbać aby pozostawało ono co najwyżej na tym samym poziomie.

Aby zmniejszyć narażenie pracowników na czynniki chemiczne występujące w powietrzu stanowisk pracy należałoby zmniejszyć ich stężenia lub skrócić czas narażenia (czas pracy). Realnym rozwiązaniem, jest zmniejszenie stężeń poprzez ograniczenie źródeł emisji i eliminację substancji chemicznych z powietrza.

Działania, których celem jest wyeliminowanie lub ograniczenie ryzyka zawodowego należy podejmować w następującej kolejności:

- eliminacja zagrożeń,
- wprowadzenie odpowiednich środków technicznych i organizacyjnych,
- zastosowanie środków ochrony zbiorowej,
- stosowanie właściwych środków ochrony indywidualnej.

ELIMINACJA ZAGROŻEŃ

W przypadku, gdy ocena ryzyka wykaże narażenie na działanie czynnika rakotwórczego lub mutagennego, czynnik ten należy, w miarę możliwości technicznych, zastąpić innym, mniej niebezpiecznym produktem lub procedurą. Należy dążyć do wyeliminowania stosowania substancji o działaniu rakotwórczym i/lub mutagennym na stanowiskach pracy. Można to osiągnąć poprzeć całkowitą zmianę technologii produkcji. Zmiany takie nie zawsze są łatwe – wymagają bowiem czasu, środków i zasobów ludzkich.

Należy pamiętać, że zastąpienie substancji może spowodować poważne modyfikacje w miejscu pracy: konieczność wprowadzenia nowego sprzętu i/lub procedur, powodując konieczność ponownej oceny ryzyka i dostosowania środków zapobiegawczych do nowych warunków pracy.

PROFILAKTYKA TECHNICZNA

Jeśli całkowita zmiana technologii procesu nie jest możliwa, wówczas należy:

- zastąpić czyste substancje chemiczne ich mieszaninami/roztworami o mniejszej emisji substancji szkodliwej do powietrza (charakteryzującymi się niższą prężnością par),
- zmienić postać fizyczną substancji sproszkowanych na ziarnistą, granulat lub inne bardziej zwarte postaci,

- ograniczyć możliwość narażenia pracowników na działanie substancji rakotwórczych i/lub mutagennych przez automatyzację i hermetyzację procesu technologicznego lub izolowanie stanowisk pracy.

Środki ochrony zbiorowej

Zbiorowe środki ochronne to środki umożliwiające ochronę wszystkich osób znajdujących się w pobliżu czynnika szkodliwego. Do najskuteczniejszych środków profilaktycznych przeciw narażeniu na szkodliwe działanie aerozoli i par substancji chemicznych, należą sprawnie działające systemy wentylacyjne. Dzięki wentylacji jest możliwa wymiana powietrza i jego odświeżanie przez dostarczanie uzdatnionego zewnętrznego powietrza, a także usunięcie ciepła, wilgoci oraz wydzielanych zanieczyszczeń – substancji zapachowych, produktów spalania gazu itp. Uzyskuje się to przez zastosowanie odpowiednich systemów wentylacji:

- wentylacji ogólnej – usuwanie z całego pomieszczenia zanieczyszczonego powietrza i wprowadzenie na jego miejsce powietrza świeżego,
- wentylacji miejscowej – wychwytanie substancji zanieczyszczających powietrze bezpośrednio w miejscu ich wydzielania się i usuwanie ich, np. przez okap wentylacyjny.

Stanowiska pracy szczególnie zagrożone obecnością szkodliwych gazów, par lub aerozoli powinny być wyposażone w miejscowe odciągi wentylacyjne.

Szczególne znaczenie dla zapewnienia bezpiecznych warunków pracy ma prawidłowa eksploatacja i konserwacja instalacji wentylacyjnych i klimatyzacyjnych – określenie zakresu, częstotliwości oraz sposobu wykonywania i dokumentowania kontroli instalacji.

Do środków ochrony zbiorowej zalicza się także stosowanie systemów zamkniętych produkcji, zamykanie instalacji/procesów w wydzielonych miejscach oraz mechanizacja/automatyzacja metod pracy. W praktyce szczególną uwagę należy zwrócić na konserwację tego typu systemów (podczas której mogą one być otwierane i tym samym stanowić źródło narażenia).

PROFILAKTYKA ORGANIZACYJNA

Zalecenia organizacyjne (instrukcje bezpiecznej pracy) – są to metody organizacyjne i proceduralne obejmujące ograniczenie czasu ekspozycji, poprawne rozplanowanie

stanowisk pracy. W zaleceniach organizacyjnych podano propozycje działań, których wprowadzenie do organizacji pracy będzie umożliwiało kształtowanie odpowiednich jej warunków.

Na stanowiskach pracy, na których występują substancje chemiczne należy:

- ograniczyć w miarę możliwości liczbę osób oraz czas pracy w warunkach narażenia na substancje chemiczne, ze szczególnym uwzględnieniem czynników rakotwórczych,
- prowadzić wykaz stosowanych substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym,
- rejestrować prace, których wykonywanie powoduje konieczność pozostawania w kontakcie z substancjami chemicznymi, ich mieszaninami, czynnikami lub procesami technologicznymi o działaniu rakotwórczym lub mutagennym,
- prowadzić rejestr pracowników zatrudnionych przy pracach z substancjami chemicznymi, ich mieszaninami, czynnikami lub procesami technologicznymi o działaniu rakotwórczym lub mutagennym,
- zapewnić systematyczną ocenę ryzyka zawodowego,
- rejestrować i przechowywać wyniki badań i pomiarów czynników szkodliwych,
- udostępniać wyniki badań i pomiarów pracownikom,
- zapewnić bezpieczne gromadzenie i przechowywanie oraz oznakowanie substancji i mieszanin chemicznych. Etykiety substancji zaklasyfikowanych jako stwarzające zagrożenie powinny zawierać odpowiednie piktogramy, hasła ostrzegawcze, zwroty określające rodzaj zagrożenia oraz zwroty określające środki ostrożności,
- oznaczać tablicami informacyjno-ostrzegawczymi stanowiska pracy, na których prowadzone są prace będące źródłem emisji substancji chemicznych (zwłaszcza rakotwórczych lub mutagennych) i zabezpieczyć je przed dostępem osób niezatrudnionych,
- stanowiska pracy, na których prowadzone są prace będące źródłem emisji substancji chemicznych (zwłaszcza rakotwórczych lub mutagennych), wyposażyć w instrukcję bezpieczeństwa i higieny pracy uwzględniającą:
  - specyfikę stosowanych substancji chemicznych, środków pomocniczych itd.,
  - wymagane środki ochrony indywidualnej,
  - wymagania dotyczące obsługi i konserwacji urządzeń i sprzętu pomocniczego używanego podczas pracy,
  - zasady przechowywania materiałów niebezpiecznych pożarowo,

- kontrolować czy ilość substancji i mieszanin przechowywanych w pomieszczeniach i przestrzeniach zamkniętych, w których prowadzone są prace nie przekracza zapotrzebowania jednej zmiany roboczej,
- zapewnić bezpieczne niszczenie odpadów produkcyjnych,
- zapewnić karty charakterystyk substancji niebezpiecznych i udostępnić je pracownikom,
- szkolić pracowników w zakresie bezpieczeństwa i higieny pracy oraz informować o zagrożeniach związanych z wykonywaną pracą przez:
  - informowanie pracowników o źródłach substancji chemicznych oraz ryzyku zawodowym i potencjalnych skutkach zdrowotnych i prawdopodobieństwie ich występowania,
  - szkolenie w zakresie sposobu postępowania z substancjami chemicznymi, ze szczególnym uwzględnieniem czynników rakotwórczych i mutagennych stosowanych w zakładzie,
  - prowadzenie seminariów dla pracodawców, w celu uświadomienia ich roli w poprawie warunków pracy,
  - prowadzenie cyklicznych szkoleń wraz z warsztatami dla pracowników służb BHP,
- zapewnić przeprowadzanie badań i okresowych pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w zakładach pracy, zgodnie z określoną częstotliwością,
- w razie stwierdzenia przekroczeń najwyższych dopuszczalnych stężeń substancji szkodliwej dla zdrowia określić przyczyny i niezwłocznie wprowadzić środki techniczne, technologiczne lub organizacyjne. Do czasu osiągnięcia poziomu czynnika zgodnego z wartościami dopuszczalnymi pracodawca zapewnia monitorowanie stężeń tej substancji.

Ponadto zakład pracy powinien być wyposażony w urządzenia zapobiegające zanieczyszczeniu lub skażeniu, w stopniu szkodliwym dla zdrowia ludzkiego substancjami chemicznymi powietrza, gruntu oraz wód.

ŚRODKI OCHRONY INDYWIDUALNEJ

Środki ochrony indywidualnej (ŚOI) należy stosować wtedy, gdy wszystkie inne środki eliminacji lub redukcji ryzyka okażą się niewystarczające lub niemożliwe do zainstalowania. Zastosowanie środków ochrony zbiorowej jest zawsze preferowane. Jednak w pewnych okolicznościach, takich jak: niektóre działania porządkowe, konser-

wacja lub interwencje awaryjne w systemach zamkniętych lub w obszarach zamkniętych, środki ochrony osobistej są czasami jedynym możliwym ograniczeniem zagrożenia.

Środki ochrony indywidualnej przeznaczone dla pracowników narażonych na zagrożenia związane z niebezpiecznymi dla zdrowia substancjami i mieszaninami (tj. rękawice i obuwie ochronne, odzież ochronna, sprzęt ochrony układu oddechowego (SOUO), środki ochrony oczu i twarzy) powinny należeć do kategorii III ŚOI (Rozporządzenie 2016/425). ŚOI są zazwyczaj nieporęczne lub niewygodne, gdy muszą być noszone przez dłuższy czas. Komfort ich używania związany jest z ich wagą, zatrzymywaniem ciepła, nadmiernym naciskiem na niektóre części ciała, osłabieniem słuchu lub wzroku, utratą sprawności, dlatego tak ważny jest właściwy dobór ŚOI.

Właściwy dobór środków ochrony indywidualnej powinien być poprzedzony odpowiedzią na trzy pytania:

1. Przed czym ŚOI mają chronić?
2. Kogo chronimy?
3. W jakich warunkach będą stosowane ŚOI?

Wnikliwa analiza tych zagadnień umożliwi dobranie ŚOI ograniczających oddziaływanie czynników zagrożenia w środowisku pracy, które spełnią wymagania użytkowników i będą przez nich akceptowane.

W sytuacji zagrożenia substancjami chemicznymi należy zadbać o właściwy dobór sprzętu ochrony układu oddechowego. Sprzęt filtrujący dobiera się w zależności od stężenia aerozolu na stanowisku pracy, z uwzględnieniem krotności przekroczenia wartości NDS danej substancji.

Miarą skuteczności sprzętu filtrującego jest jego klasa ochronna:

- Klasa P1 – sprzęt o małej skuteczności ochronnej – chroni układ oddechowy przed aerozolami, których stężenie fazy rozproszonej nie przekracza czterokrotnie ustalonej dla nich wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (4 × NDS) – oznakowanie FFP1,
- Klasa P2 – sprzęt o średniej skuteczności ochronnej – chroni układ oddechowy przed aerozolami, których stężenie fazy rozproszonej nie przekracza dziesięciokrotnie ustalonej dla nich wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (10 × NDS) – oznakowanie FFP2,
- Klasa P3 – sprzęt o wysokiej skuteczności ochronnej – chroni układ oddechowy przed aerozolami, których stężenie fazy rozproszonej nie przekracza dwudziesto-

krotnie ustalonej dla nich wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (20 × NDS) – oznakowanie FFP3.

Podczas pracy z **substancjami chemicznymi o działaniu rakotwórczym** zaleca się stosowanie sprzętu filtrującego najwyższej klasy P3, który zapewni ochronę przed wszelkiego rodzaju aerozolami, w postaci pyłu, dymu i mgły. Jako ochronę przed wdychaniem par substancji niebezpiecznych stosuje się maski z odpowiednio dobranymi do substancji pochłaniaczami (wymiennymi elementami masek ochronnych).

Zaleca się, aby w kontakcie z substancjami chemicznymi stosować rękawice szczelne, pięciopalcowe wykonane (w zależności właściwości fizyko-chemicznych stosowanych substancji) z:

- gumy z kauczuku naturalnego,
- gumy z kauczuków syntetycznych: polichloroprenowego (neoprenu), butylowego, poliakrylonitrylowego (perbunanu)
- tworzyw sztucznych: hypalonu, polichlorku winylu, polialkoholu winylowego, vitonu.

Podczas wykonywania prac związanych z wykorzystaniem niebezpiecznych substancji chemicznych należy stosować także odpowiednie ochrony oczu (okulary ochronne z osłonami bocznymi) oraz odzież ochronną. Najczęściej stosowaną odzieżą są lekkie kombinezony, ubrania i fartuchy, wykonane z tkanin, dzianin, włóknin powleczonych lub impregnowanych albo z folii.

Wszystkie środki ochrony indywidualnej powinny:

- być oznakowane znakiem CE,
- mieć instrukcję użytkowania w języku polskim z doprecyzowanym okresem ważności ŚOI – podanym miesiącem oraz rokiem ważności lub okresu przydatności
- mieć kopię deklaracji zgodności UE lub adres internetowy, gdzie z taką deklaracją można się zapoznać.

ZALECENIA DO PROFILAKTYKI MEDYCZNEJ

W zakładach, w których stosowane są substancje o działaniu rakotwórczym i/lub mutagennym pracodawca jest obowiązany do zapewnienia odpowiedniej opieki medycznej.

W profilaktyce medycznej pracowników należy zwrócić szczególną uwagę na badania wstępne i okresowe.

Celem działań profilaktycznych w stosunku do osób narażonych na działanie substancji rakotwórczych i/lub mutagennych jest przede wszystkim zapobieganie zmianom nowotworowym.

Lekarz powinien udzielać informacji każdemu pracownikowi o wynikach badań i ocenie jego stanu zdrowia, a także o profilaktycznej opiece zdrowotnej.

W przypadku rozpoznania lub podejrzenia u pracownika zmian w stanie zdrowia, o których można przypuszczać, że powstały w wyniku narażenia zawodowego na działania czynników rakotwórczych, pracodawca jest zobowiązany do zlecenia przeprowadzenia dodatkowych badań stanu zdrowia pracowników narażonych w podobny sposób.

Kontrola medyczna powinna obejmować: regularne monitorowanie medyczne przez cały okres narażenia zawodowego, opracowanie dokumentacji medycznej dla każdego pracownika narażonego na działanie czynnika rakotwórczego lub mutagennego, sporządzenie przez lekarza zaświadczenia o braku przeciwwskazań do wykonania pracy.

6. Metody oznaczania wybranych substancji rakotwórczych lub mutagennych

W Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym realizowano dwa projekty poświęcone ocenie narażenia na substancje rakotwórcze lub mutagenne: w latach 2014-2016 był to projekt nr II.P.04 „Identyfikowanie grup ryzyka związanego z narażeniem na wytypowane substancje rakotwórcze", a w latach 2017-2019 projekt II.N.06 „Badania w zakresie oznaczania wybranych rakotwórczych zanieczyszczeń powietrza na stanowiskach pracy z zastosowaniem technik chromatograficznych". W ramach tych projektów przeprowadzono analizę narażenia osób zatrudnionych w Polsce na substancje chemiczne o działaniu rakotwórczym i/lub mutagennym, wybrane spośród substancji zgłaszanych do Centralnego Rejestru Danych o Narażeniu na Substancje, Czynniki i Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagennym. Substancje objęte badaniami nie miały ustalonych wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń. Brak było też informacji na temat wielkości narażenia na te substancje, dlatego opracowano nowe metody ich ilościowego oznaczania w zakresie niskich poziomów stężeń w powietrzu stanowisk pracy.

Dane z Centralnego Rejestru wskazują, że w 2013 r. 2389 osób na stanowiskach pracy w Polsce miało kontakt z wybranymi substancjami: 3,3'-dimetylobenzydyną; 3,3'-dimetoksybenzydyną; karbaminianem etylu: 1,2:3,4-diepoksybutanem; 4-aminoazobenzenem; tolueno-2,6-diaminą, 3,3'-dichlorobenzydyną, siarczanem(VI) dietylu, 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonem, azobenzenem, chlorowodorkiem 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylideno-metyleno)dianiliny (czerwienią zasadową 9), bromianem(V) potasu lub 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1h,3h,5h)-trionem (TGIC). Dla tych substancji opracowano metody oznaczania, tj. określono sposoby pobierania próbek powietrza i zoptymalizowano metody analityczne z wykorzystaniem różnych technik chromatograficznych na etapie oznaczeń końcowych. Ponieważ tolueno-2,6--diamina stosowana jest w procesach technologicznych w mieszaninie z tolueno-2,4--diaminą (substancja rakotwórcza kat. 1B) także tę substancję objęto badaniami.

CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH SUBSTANCJI

Podstawowe informacje o wybranych substancjach

Podstawowe informacje o wybranych substancjach o działaniu rakotwórczym i/lub mutagennym zaczerpnięto z baz internetowych HSDB (2019) i GESTIS (2019) i przedstawiono w postaci tabel.

3,3'-DIMETYLOBENZYDYNA	
Akronim stosowany w pracy	DMB
Nr CAS	119-93-7
Nr indeksowy	612-041-00-7
Wzór sumaryczny	C14H16N2
Masa molowa	212,29 g/mol
Postać	kryształy lub proszek od białego do rudawego

3,3'-DIMETYLOBENZYDYNA	
Temperatura wrzenia	339 °C
Rozpuszczalność	rozpuszczalność w wodzie 1,3 g/l (25 °C) rozpuszcza się w: alkoholu, eterze
Synonimy	2-tolidina; ortho tolidine; C.I. azoic diazo component 113; fast dark blue base R; 3,3'-dimethyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine; 3,3'-dimethylbiphenyl-4,4'-diamine; tolidine; dimethyl benzidine; 3,3'-tolidine; 4,4'-bi-o-toluidine; 4,4'-diamino-3,3'-dimethylbiphenyl; 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenyldiamine; diaminoditolyl; bianisidine; o,o'-tolidine; C.I. 37230
Drogi przedostawania się do organizmu	układ oddechowy i skóra
Klasyfikacja działania rakotwórczego i/lub mutagennego (WE 1272/2008)	Carc. 1B, H350
Zastosowanie	do barwienia skór naturalnych, tworzyw sztucznych, wyrobów tekstylnych i papieru; jako utwardzacz żywic poliuretanowych oraz odczynnik do wykrywania metali, tiocyjanianów, nitryli i chlorków w wodzie

3,3'-DIMETOKSYBENZYDYNA	
Akronim stosowany w pracy	DMOB
Nr CAS	119-90-4
Nr indeksowy	612-036-00-X
Wzór sumaryczny	C14H16N2O2
Masa molowa	244,29 g/mol
Postać	bezbarwne kryształy, które z czasem zmieniają kolor na fioletowy
Temperatura wrzenia	356 °C

3,3'-DIMETOKSYBENZYDYNA	
Rozpuszczalność	0,6 g/l rozpuszczalność w wodzie (25 °C) rozpuszczalna w benzenie, eterze, chloroformie, acetonie
Synonimy	o-Dianisidina; acetamine diazo black RD; acetamine diazo navy RD; AI300864; amacel developed navy SD; azoene fast blue base; azogene fast blue B; 3,3'dimethoxybenzidene; 3,3'dimethoxy-(1,1'biphenyl)-4,4'-diamine; 4,4'diamino-3,3' dimethoxy biphenyl ; blue base irga B; blue base NB; blue BN base; brentamine fast blue B base; cellitazol B; cellitazol BN; C.I. disperse black 6; cibacete diazo navy blue 2B; diacelliton fast grey G; diacel navy DC; dipaminodimmethoxydiphenyl; 4,4'-diamino-3,3'-dimethoxydiphenyl; o-Dianisidine; diato blue base B; diazo fast blue B; 3,3'-dimethoxybenzidin; 3,3'-dimethoxybiphenyl-4,4'-diamine; 3,3'-dimethoxy-4,4'-diaminobiphenyl; 3,3'-dimetossibenzodina; fast blue B base; fast blue DSC base; hiltonil fast blue B base; kayaku blue B base; lake blue B base; meisei teryl diazo blue HR; mitsui blue B base; naphthanil blue B base; neutrosel navy BN; setacyl diazo navy R; spectrolene blue B
Drogi przedostawania się do organizmu	układ oddechowy i skóra
Klasyfikacja działania rakotwórczego i/lub mutagennego (WE 1272/2008)	Carc. 1B, H350
Zastosowanie	przy produkcji barwników i farb, głównie azowych wykorzystywanych do barwienia skór naturalnych, tworzyw sztucznych, wyrobów tekstylnych, papieru; do produkcji izocyjanianu 3,3'-dimetoksybenzydyny, związku stosowanego do produkcji klejów oraz jako komponent do produkcji poliuretanów; w laboratoriach jako wzorzec lub jako odczynnik do oznaczania glukozy, np. w produktach spożywczych metodą enzymatyczną

KARBAMINIAN ETYLU	
Akronim stosowany w pracy	EC
Nr CAS	51-79-6
Nr indeksowy	07-149-00-6

KARBAMINIAN ETYLU	
Wzór sumaryczny	C3H7NO2
Masa molowa	89,09 g/mol
Postać	bezbarwne kryształy lub biały proszek; bez zapachu
Temperatura wrzenia	185 °C
Rozpuszczalność	dobrze rozpuszczalny w wodzie: 2000 g/l (20 °C) rozpuszcza się w: etanolu, chloroformie, eterze dietylowym, glicerolu
Synonimy	uretan etylu, uretan, urethane, ethyl carbamate, amid kwasu karbaminowego, amid kwasu karbamowego
Drogi przedostawania się do organizmu	układ oddechowy, pokarmowy i skóra
Klasyfikacja działania rakotwórczego i/lub mutagennego (WE 1272/2008)	Carc. 1B, H350
Zastosowanie	składnik rozcieńczalników i zmywaczy do farb, dodatek do preparatów kosmetycznych lub farmaceutycznych, a także do zastosowań stomatologicznych (w mieszaninach na bazie metakrylanu metylu); może powstawać w sfermentowanej żywności i napojach alkoholowych

1,2:3,4-DIEPOKSUBUTAN	
Akronim stosowany w pracy	DEB
Nr CAS	1464-53-5
Nr indeksowy	603-060-00-1
Wzór sumaryczny	C4H6O2

1,2:3,4-DIEPOKSUBUTAN	
Masa molowa	86,09 g/mol
Gęstość (20 °C)	0,962 g/cm^3
Postać	bezbarwna lub biała ciecz, lekko lepka, bez zapachu
Temperatura wrzenia	138 °C
Rozpuszczalność	miesza się z wodą w każdym stosunku rozpuszczalna w etanolu
Synonimy	2,2'-bioxirane, ditlenek butadienu, ENT-26592, butanedione, bezwodnik erytrytolu, Butane diepoxide
Drogi przedostawania się do organizmu	układ oddechowy i skóra
Klasyfikacja działania rakotwórczego i/lub mutagennego (WE 1272/2008)	Carc. 1B, H350 Muta. 1B, H340
Zastosowanie	półprodukt do syntez chemicznych (synteza erytrytolu – substancji słodzącej i farmaceutyków); czynnik sieciujący włókna i polimery w przemyśle tekstylnym; odczynnik diagnostyczny w badaniach anemii Fanconiego

3,3'-DICHLOROBENZYDYNA	
Akronim stosowany w pracy	DCB
Nr CAS	91-94-1
Nr indeksowy	612-068-00-4
Wzór sumaryczny	C12H10Cl2N2

3,3'-DICHLOROBENZYDYNA	
Masa molowa	253,12 g/mol
Postać	białe kryształy zmieniające barwę od szarej do fioletowej
Temperatura wrzenia	402 °C
Rozpuszczalność	słabo rozpuszczalna w wodzie (3,1 mg/l, 25 °C) rozpuszczalna w kwasie octowym, benzenie, etanolu
Synonimy	4,4'-Diamino-3,3'-dichlorobiphenyl 3,3'-Dichloro-4,4'-diaminobiphenyl
Drogi przedostawania się do organizmu	układ oddechowy i skóra
Klasyfikacja działania rakotwórczego i/lub mutagennego (WE 1272/2008)	Carc. 1B, H350
Zastosowanie	do produkcji barwników azowych i pigmentów

4-AMINOAZOBENZEN	
Akronim stosowany w pracy	AAB
Nr CAS	60-09-3
Nr indeksowy	611-008-00-4
Wzór sumaryczny	C12H11N3
Masa molowa	197,24 g/mol
Postać	brązowo-żółte igły

4-AMINOAZOBENZEN	
Temperatura wrzenia	> 360 °C
Rozpuszczalność	rozpuszczalność w wodzie 32 mg/l (25 °C), rozpuszczalna w alkoholu, benzenie, chloroformie, eterze
Synonimy	ANILINE YELLOW; para-aminoazobenzene; 4-phenylazoaniline; AAB; Brasilazina oil Yellow G; Ceres Yellow; Induline R; Oil Yellow AAB; Oil Yellow AN; Oil Yellow B; Oil Yellow 2G; Oil Yellow R; Organol Yellow; Organol Yellow 2A; Solvent Yellow; Somalia Yellow 2G; Stearix Brown 4R; Sudan Yellow R; Sudan Yellow RA; C.I. 11000
Drogi przedostawania się do organizmu	układ oddechowy i skóra
Klasyfikacja działania rakotwórczego i/lub mutagennego (WE 1272/2008)	Carc. 1B, H350
Zastosowanie	barwnik materiałów pirotechnicznych, barwnik lakierów, żywic, wosków, tuszy i atramentów do drukarek, stosowany do barwienia preparatów mikroskopowych jako substancja pośrednia przy produkcji innych barwników

TOLUENO-2,6-DIAMINA	
Akronim stosowany w pracy	2,6-TDA
Nr CAS	823-40-5
Nr indeksowy	612-111-00-7
Wzór sumaryczny	C7H10N2
Masa molowa	122,17 g/mol

TOLUENO-2,6-DIAMINA	
Postać	ciało stałe
Temperatura wrzenia	289 °C
Rozpuszczalność	rozpuszczalna w gorącej wodzie (60 g/l, 15 °C), alkoholu, eterze i w wielu polarnych rozpuszczalnikach organicznych
Synonimy	2-METHYL-1,3-BENZENEDIAMINE; 2,6 Diaminotoluene; 2,6-DIAMINO-1-METHYLBENZENE; 2-METHYL-1,3-BENZENEDIAMINE; 2-Methyl-m-phenylenediamine; 2,6-TOLUYLENEDIAMINE
Drogi przedostawania się do organizmu	układ oddechowy i skóra
Klasyfikacja działania rakotwórczego i/lub mutagennego (WE 1272/2008)	Muta. 2, H341
Zastosowanie	w mieszaninie technicznej z tolueno-2,4-diaminą – surowiec do produkcji toluenodiizocyjanianów, z których wytwarzane są poliuretany: pianki, powłoki i elastomery; TDA stosowane są również do wytwarzania: barwników (farby do włosów), inhibitorów korozji, przeciwutleniaczy wyrobów gumowych i innych

TOLUENO-2,4-DIAMINA	
Akronim stosowany w pracy	2,4-TDA
Nr CAS	95-80-7
Nr indeksowy	612-099-00-3
Wzór sumaryczny	C7H10N2
Masa molowa	122,17 g/mol

TOLUENO-2,4-DIAMINA	
Postać	bezbarwne kryształy
Temperatura wrzenia	292 °C
Rozpuszczalność	rozpuszczalna w wodzie (35 g/l, 20°C), alkoholu, eterze etylowym, acetonie, disiarczku węgla
Synonimy	4-Methyl-m-phenylenediamine; 2,4-Toluenediamine; Toluene-2,4-diamine; 2,4-Diamine-toluene; 4-Methyl-m-phenylene-diamine; 2,4-Toluylenediamine; 3-Amino-p-toluidine; Fouramine I; Fourrine M
Drogi przedostawania się do organizmu	układ oddechowy i skóra
Klasyfikacja działania rakotwórczego i/lub mutagennego (WE 1272/2008)	Carc. 1B, H350
Zastosowanie	w mieszaninie technicznej z tolueno-2,6-diaminą – surowiec do produkcji toluenodiizocyjanianów, z których wytwarzane są poliuretany: pianki, powłoki i elastomery; TDA stosowane są również do wytwarzania: barwników (farby do włosów), inhibitorów korozji, przeciwutleniaczy wyrobów gumowych i innych

SIARCZAN(VI) DIETYLU	
Akronim stosowany w pracy	DES
Nr CAS	64-67-5
Nr indeksowy	016-027-00-6
Wzór sumaryczny	C4H10O4S
Masa molowa	154,19 g/mol
Postać	bezbarwna oleista ciecz; o zapachu mięty, estrów

SIARCZAN(VI) DIETYLU	
Temperatura wrzenia	209,5 °C
Rozpuszczalność	rozpuszczalny w wodzie: 7000 mg/l (20 °C) rozpuszcza się w: etanolu, eterze dietylowym
Synonimy	diethyl sulphate; Diethyl ester sulfuric acid; diethyl sulphate; diethyl tetraoxosulfate
Drogi przedostawania się do organizmu	układ oddechowy i skóra
Klasyfikacja działania rakotwórczego i/lub mutagennego (WE 1272/2008)	Carc. 1B, H350 Muta. 1B, H340
Zastosowanie	stosowany głównie jako czynnik alkilujący w syntezie organicznej przy produkcji: etylowych pochodnych fenoli, amin, tioli, wykorzystywanych do produkcji barwników, pigmentów, farmaceutyków, kosmetyków

1,4,5,8-TETRAAMINOANTRACHINON (błękit zawiesinowy 1)	
Akronim stosowany w pracy	TAAQ
Nr CAS	2475-45-8
Nr indeksowy	611-032-00-5
Wzór sumaryczny	C14H12N4O2
Masa molowa	268,271 g/mol
Postać	niebiesko-czarny proszek krystaliczny
Temperatura wrzenia	—
Rozpuszczalność	słabo rozpuszczalny w wodzie: 0,03 mg/l (25 °C) dobrze rozpuszcza się w etanolu, acetonie, słabo rozpuszczalny w benzenie

1,4,5,8-TETRAAMINOANTRACHINON (błękit zawiesinowy 1)	
Synonimy	1,4,5,8-tetraaminoanthraquinone; C.I. Disperse Blue 1; błękit zawiesinowy 1; 1,4,5,8-Tetraamino-9,10-anthracenedione; CI 64500; Anthraquinone, 1,4,5,8-tetraamino- (8CI)
Drogi przedostawania się do organizmu	układ oddechowy i skóra
Klasyfikacja działania rakotwórczego i/lub mutagennego (WE 1272/2008)	Carc. 1B, H350
Zastosowanie	do barwienia włókien syntetycznych, głównie poliestrowych, poliamidowych, poliakrylonitrylowych i octanowych

AZOBENZEN	
Akronim stosowany w pracy	AZOB
Nr CAS	103-33-3
Nr indeksowy	611-001-00-6
Wzór sumaryczny	C12H10N2
Masa molowa	182,22 g/mol
Postać	żółte lub pomarańczowe kryształy
Temperatura wrzenia	293 °C
Rozpuszczalność	słabo rozpuszczalny w wodzie: 6,4 mg/l (25 °C) rozpuszcza się w większości rozpuszczalników organicznych: etanolu, eterze dietylowym
Synonimy	Azobenzene; Azobenzide; Azobisbenzene; Azodibenzene; Benzeneazobenzene; Diphenyldiazene; Diphenyldiimide; Diazobenzen
Drogi przedostawania się do organizmu	układ oddechowy i skóra

AZOBENZEN	
Klasyfikacja działania rakotwórczego i/lub mutagennego (WE 1272/2008)	Carc. 1B, H350 Muta. 2, H341
Zastosowanie	stosowany głównie do produkcji barwników organicznych

CHLOROWODOREK 4,4'-(4-IMINOCYKLOHEKSA-2,5-DIENYLIDENO-METYLENO)DIANILINY (czerwień zasadowa 9)	
Akronim stosowany w pracy	CPR
Nr CAS	569-61-9
Nr indeksowy	611-031-00-X
Wzór sumaryczny	C19H17N3.Cl-H
Masa molowa	323,82 g/mol
Postać	kryształy (od bezbarwnych po kolor czerwony), jasnofioletowe
Temperatura wrzenia	—
Rozpuszczalność	rozpuszczalność w wodzie: 3 g/l (25 °C) (HSDB) 10 g/l (25 °C) (GESTIS) dobrze rozpuszcza się w etanolu, eterze metylowym, glikolu etyle-nowym, metanolu, acetonitrylu
Synonimy	4-[(4-aminophenyl)-(4-iminocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)methyl]aniline hydrochloride; 4,4'-(4-iminocyclohexa-2,5-dienylidenemethylene)dianiline hydrochloride; C.I. Basic Red 9; Pararosaniline Hydrochloride; Basic Fuchsin; Basic Red 9 monohydrochloride; Diamant fuchsine; Para magenta; chlorowodorek pararozaniliny

CHLOROWODOREK 4,4'-(4-IMINOCYKLOHEKSA-2,5-DIENYLIDENO-METYLENO)DIANILINY (czerwień zasadowa 9)	
Drogi przedostawania się do organizmu	układ oddechowy
Klasyfikacja działania rakotwórczego i/lub mutagennego (WE 1272/2008)	Carc. 1B, H350
Zastosowanie	czerwień zasadowa 9 w mieszaninie z fuksyną i dimetylofuksyną tworzy barwnik o nazwie magenta (fuksyna zasadowa); CPR jest stosowany do barwienia: papieru, włókien naturalnych i sztucznych, atramentów i farb oraz powszechnie stosowany w mikrobiologii do wybarwiania preparatów. W chemii analitycznej wykorzystuje się go do wykrywania: azotynów, bromianów, bromków i aldehydów

BROMIAN(V) POTASU	
Akronim stosowany w pracy	—
Nr CAS	7758-01-2
Nr indeksowy	035-003-00-6
Wzór sumaryczny	KBrO3
Masa molowa	167,01 g/mol
Postać	biały krystaliczny proszek
Temperatura wrzenia	—
Rozpuszczalność	rozpuszczalność w wodzie: 75 g/l (25 °C) słabo rozpuszczalny w etanolu, nierozpuszczalny w acetonie
Synonimy	Potassium bromate; Bromic acid potassium salt

BROMIAN(V) POTASU	
Drogi przedostawania się do organizmu	układ oddechowy
Klasyfikacja działania rakotwórczego i/lub mutagennego (WE 1272/2008)	Carc. 1B, H350
Zastosowanie	odczynnik chemiczny stosowany w analizie laboratoryjnej; utleniający składnik produktów kosmetycznych używanych do trwałej ondulacji włosów; dodatek do materiałów wybuchowych; dodawany do mąki i chleba jako substancja spulchniająca; stosowany w procesie słodowania piwa, produkcji sera

1,3,5-TRIS(OKSIRANYLOMETYLO)-1,3,5-TRIAZYNO-2,4,6(1H,3H,5H)-TRION	
Akronim stosowany w pracy	TGIC
Nr CAS	2451-62-9
Nr indeksowy	615-021-00-6
Wzór sumaryczny	C12-H15-N3-O6
Masa molowa	297,3 g/mol
Postać	biały krystaliczny proszek
Temperatura wrzenia	> 240 °C
Rozpuszczalność	rozpuszczalność w wodzie: 9 g/l (25 °C) rozpuszczalny w acetonie
Synonimy	1,3,5-Tris(oxiranylmethyl)-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)trione; TGIC; Tris(2,3-epoxypropyl) isocyanurate; Triglycidyl isocyanurate; Glycidyl isocyanurate;
Drogi przedostawania się do organizmu	układ oddechowy i skóra

1,3,5-TRIS(OKSIRANYLOMETYLO)-1,3,5-TRIAZYNO-2,4,6(1H,3H,5H)-TRION	
Klasyfikacja działania rakotwórczego i/lub mutagennego (WE 1272/2008)	Muta. 1B, H340
Zastosowanie	TGIC jest stosowany jako czynnik sieciujący w syntezie polimerów, dodatek w tworzywach sztucznych, gumie i klejach; utwardzacz w poliestrowych powłokach proszkowych; w ochronnych powłokach urządzeń elektronicznych; w farbach drukarskich powlekanych od góry oraz jako powłoka epoksydowa

NARAŻENIE NA WYBRANE SUBSTANCJE NA STANOWISKACH PRACY W POLSCE

Analizę opracowano na podstawie informacji, które pochodzą z Centralnego Rejestru Danych o Narażeniu Na Substancje, Czynniki i Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagennym (IMP, Łódź). Ze względu na to, że informacje te nie są ogólnodostępne zostały one przygotowane dla potrzeb projektów.

Liczba pracowników narażonych w zakładach pracy na działanie wytypowanych substancji w Polsce w wybranych latach była zmienna. Jedynie w przypadku 3,3'-dimetoksybenzydyny zaobserwowano zdecydowany spadek liczby zgłaszanych narażonych pracowników, było to 78% (porównując lata 2013 i 2014). Wśród pracowników objętych rejestracją przeważają kobiety (średnio 69%) (Tabela 3).

Tabela 3. Narażenie pracowników w Polsce na wybrane substancje rakotwórcze i/lub mutagenne

Substancja	Lata	Liczba zakładów pracy		Liczba osób narażonych		Udział kobiet wśród osób narażonych
		minimum	maksimum	minimum	maksimum	średnia
3,3'-Dimetylobenzydyna	2005-2014	18	30	135	434	79%
3,3'-Dimetoksybenzydyna	2005-2014	5	15	33	408	67%
Karbaminian etylu	2005-2014	3	9	9	163	67%
1,2:3,4-Diepoksybutan	2005-2014	1	3	2	9	92%

cd. tabela 3

Substancja	Lata	Liczba zakładów pracy		Liczba osób narażonych		Udział kobiet wśród osób narażonych
		minimum	maksimum	minimum	maksimum	średnia
3,3'-Dichlorobenzydyna	2005-2014	1	4	6	151	72%
4-Aminoazobenzen	2005-2014	2	5	14	80	66%
Tolueno-2,6-diamina w mieszaninie technicznej z tolueno-2,4-diaminą	2005-2014	1	4	6	25	82%
Tolueno-2,4-diamina	2005-2014	1	7	6	206	47%
Siarczan(VI) dietylu	2012-2016	2	7	144	293	70%
1,4,5,8-Tetraamino-antrachinon	2012-2016	0	3	0	12	33%
Azobenzen	2012-2016	2	5	14	67	61%
Czerwień zasadowa 9	2012-2016	67	89	484	800	89%
Bromian(V) potasu	2012-2016	14	16	687	1160	79%
TGIC	2012-2016	1	4	11	69	66%

Stosowanie **3,3'-dimetylobenzydyny** zgłaszano z takich zakładów pracy, jak:

- wodociągi, zakłady komunalne, energetyka cieplna,
- wyższe uczelnie i instytuty naukowe,
- inspekcje (sanitarna, weterynaryjna),
- zakłady farmaceutyczne, chemiczne,
- laboratoria specjalistyczne,
- placówki służby zdrowia.

W większości przypadków pracownicy byli narażeni nie dłużej niż 1 godzinę dziennie (tylko ok. 11% osób było narażonych dziennie dłużej, tj. 1÷5 godzin), liczba dni narażenia w roku wahała się od 1 do 252 (najwięcej w zakładach wodociągowych).

Osoby narażone na działanie **3,3-dimetoksybenzydyny** były zatrudnione na uczelniach, w instytutach naukowych, specjalistycznych laboratoriach oraz stacjach sanitarno-epidemiologicznych. Zatrudnieni pracowali w narażeniu maksymalnie przez 4 godziny w ciągu zmiany roboczej, 120 dni w roku.

Zgłoszenia o narażeniu na **karbaminian etylu** nadesłały instytuty naukowe i wyższe uczelnie, stacje sanitarno-epidemiologiczne i laboratoria kontroli jakości zakładu produkcyjnego (branża zielarska). Zgodnie z informacjami szczegółowymi dotyczącymi stanowisk pracy pracownicy byli narażeni od 30 min do 3 godzin w ciągu zmiany roboczej i 4÷30 dni w roku.

Na **1,2:3,4-diepoksybutan** narażeni byli pracownicy uczelni wyższych przez 1÷3 godz. w ciągu zmiany roboczej, od 50 do 300 dni w roku.

Zgłoszenia dotyczące narażenia na **3,3'-dichlorobenzydynę** napływały z instytutów badawczych, specjalistycznego laboratorium, stacji sanitarno-epidemiologicznych oraz uczelni wyższych. Narażenie na DCB trwało przez 1÷2 godz. w ciągu zmiany roboczej, od 30 do 120 dni w roku.

Narażenie na **4-aminoazobenzen** w latach 2005-2014 zgłaszały uczelnie, instytut naukowy, firma produkująca leki oraz firma zajmująca się produkcją barwników. Zgodnie z informacjami szczegółowymi dotyczącymi stanowisk pracy pracownicy byli narażeni przez 1÷2 godz. w ciągu zmiany roboczej, przez 30÷120 dni w roku.

Narażenie na **tolueno-2,4-diaminę** zawartą w mieszaninie technicznej razem z **tolueno-2,6-diaminą** zgłaszali przedstawiciele zakładów produkujących chemikalia oraz stacji sanitarno-epidemiologicznych, instytutów naukowych i laboratorium.

Pracowników narażonych na **siarczan(VI) dietylu** do Rejestru zgłaszały zakłady farmaceutyczne i chemiczne. Najwięcej osób narażonych na stanowiskach produkcyjnych zgłoszono w 2014 r. – 38 osób z 2 zakładów. Pozostałe zgłoszenia 255 osób dotyczyły uczelni i instytutów naukowych (5 placówek).

W roku 2016 do Centralnego Rejestru wpłynęły zgłoszenia o stosowaniu **1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu** (błękitu zawiesinowego 1) przez pracowników uczelni wyższej oraz dwóch instytutów naukowych.

Najwięcej narażonych osób na **azobenzen** zgłaszało laboratorium analityczne – w 2012 r. było to 20 osób, w 2014 i 2015 r. po 54 osoby, a w 2016 r. – 39 osób. Pozostałe zgłoszenia azobenzenu pochodziły z uczelni oraz z instytutów naukowych (razem po 9÷14 osób rocznie).

Czerwień zasadowa 9 jest stosowana w Polsce prawie wyłącznie w laboratoriach (także przyzakładowych), podczas badań chemicznych, mikrobiologicznych, histologicznych i kontroli jakości. W 2016 r. występowanie czerwieni zasadowej 9 zgłosiło 89 zakładów pracy, przy czym 21 zakładów nie było zgłoszonych w 2015 r., ale z kolei 20 zakładów zgłoszonych w 2015 r. nie przysłało informacji o występowaniu tego czynnika w 2016 r. Szczegółowa struktura zgłoszeń nadesłanych do rejestru w 2016 r. była następująca:

- zakłady spożywcze, w tym produkujące piwo, soki, słodycze (laboratoria) – zgłoszono 9 zakładów i 52 osoby narażone,
- zakłady farmaceutyczne i zielarskie (laboratoria) – zgłoszono 10 zakładów i 241 osób narażonych,
- zakłady chemiczne – zgłoszono 4 zakłady i 57 osoby narażone (w tym 30 osób było zatrudnionych na stanowisku aparatowego, pozostałe osoby w laboratoriach),
- inne zakłady, w tym huta, kopalnia, zakład produkcji aluminium, wytwarzanie energii (laboratoria) – zgłoszono 4 zakłady i 25 osób narażonych,
- inspekcja sanitarna, ochrony środowiska, weterynaryjna (laboratoria, nadzór) – zgłoszono 28 zakładów i 137 osób narażonych,
- zakłady komunalne i wodociągowe (laboratoria) – zgłoszono 17 zakładów i 106 osób narażonych,
- przedsiębiorstwa oferujące usługi laboratoryjne – zgłoszono 5 zakładów i 88 osób narażonych,
- uczelnie wyższe i instytuty naukowe – zgłoszono 9 zakładów i 71 osób narażonych,
- placówki służby zdrowia (laboratoria) – zgłoszono 3 zakłady i 23 osoby narażone.

Łącznie w 2016 r. czerwień zasadowa 9 była stosowana przez 800 pracowników.

W 2016 r. **bromian(V) potasu** zgłosiło 79 zakładów pracy, a liczba narażonych osób wyniosła 1160. Bromian(V) potasu był stosowany głównie w laboratoriach, jedynie 30 zgłoszonych osób w jednym z zakładów produkujących chemikalia było narażonych na stanowisku aparatowego.

Szczegółowa struktura zgłoszeń nadesłanych do rejestru w 2016 r. była następująca:

- zakłady farmaceutyczne – zgłoszono 26 zakładów i 452 osoby narażone (stanowiska laboratoryjne w laboratoriach fizykochemicznych, mikrobiologicznych, kontroli jakości i badawczo-rozwojowych),
- przedsiębiorstwa zajmujące się obróbką metali i produkcją artykułów metalowych, w tym galwanizernie – zgłoszono 8 zakładów i 24 osoby narażone (stanowiska laboratoryjne i kontroli procesu),
- zakłady chemiczne, w tym zakłady przemysłu gumowego – zgłoszono razem 4 zakłady i 75 osób narażonych (w tym w 1 zakładzie 30 osób było narażonych na stanowisku aparatowego, pozostałe na stanowiskach laboratoryjnych),
- koksownia (laboratorium) – 1 zakład i 29 osób narażonych,
- uczelnie wyższe i instytuty naukowe – zgłoszono 21 zakładów i 480 osób narażonych,
- inspekcja sanitarna, ochrony środowiska, farmaceutyczna (laboratoria) – zgłoszono 11 zakładów i 42 osoby narażone (o 12 osób więcej niż w ub. r.),
- przedsiębiorstwa oferujące usługi laboratoryjne – zgłoszono 8 zakładów i 58 osób narażonych.

W 2016 r. odnotowano wzrost zarówno liczby zakładów pracy zgłaszających ten czynnik, jak i wzrost liczby narażonych osób, w stosunku do 2015 r. Liczba zgłoszonych zakładów w 2016 r. wyniosła 79 i wzrosła w stosunku do roku poprzedniego o 12 zakładów, a liczba narażonych osób po raz pierwszy przekroczyła 1 tys. i wyniosła 1160 (w 2015 r. było 687).

W latach 2012-2013 **1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (TGIC)** był zgłaszany przez:

- zakład produkujący farby i lakiery (w 2012 r. zgłoszono 36 osób zatrudnionych na wydziałach produkcyjnych i w magazynie, a w 2013 r. 17 osób),
- zakład produkujący sprzęt p-poż (w 2012 i 2013 r. zgłoszono po 2 lakierników).

Pozostałe zgłoszenia w ww. latach oraz zgłoszenia za lata 2014-2016 dotyczyły instytutu naukowego oraz uczelni (w 2012 r. zgłoszono 31 osób z 2 zakładów tego typu, a w każdym z pozostałych lat zgłoszenie TGIC nadsyłał instytut naukowy (12÷13 osób narażonych).

POBIERANIE PRÓBEK POWIETRZA I STOSOWANE METODY ANALITYCZNE

W celu umożliwienia przeprowadzenia ilościowej oceny narażenia zawodowego opracowano metody oznaczania stężeń: 3,3'-dimetylobenzydyny, 3,3'-dimetoksybenzydyny, karbaminianu etylu, 1,2:3,4-diepoksybutanu, 4-aminoazobenzenu, 3,3'-dichlorobenzydyny, tolueno-2,6-diaminy, siarczanu(VI) dietylu, 1,4,5,8-tetraaminoantrachinu, azobenzenu, chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylideno-metyleno)dianiliny (czerwieni zasadowej 9), bromianu(V) potasu i 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1h,3h,5h)-trionu (TGIC) w powietrzu na stanowiskach pracy. W opracowanych metodach zaleca się pobieranie próbek powietrza zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej, z wykorzystaniem odpowiednich próbników z medium pochłaniającym, umieszczonych w strefie oddychania pracowników.

W tabeli 4 przedstawiono podstawowe informacje dotyczące oznaczania wybranych substancji rakotwórczych i/lub mutagennych w powietrzu na stanowisku pracy.

Opracowane metody oznaczania wybranych substancji rakotwórczych lub mutagennych zapisane w postaci procedur analitycznych, zostały zamieszczone w rozdziale 10 poradnika.

Tabela 4. Parametry charakteryzujące opracowane metody oznaczania wybranych substancji rakotwórczych lub mutagennych

Substancja	Próbnik	Ilość pobieranego powietrza	Metoda analityczna	Zakres krzywej wzorcowej	Zakres pomiarowy	Piśmiennictwo
3,3'-Dimetylobenzydyna	filtr z włókna szklanego z naniesionym H_2SO_4	540 litrów	HPLC/FLD	1,08–32,40 µg/ml	0,002–0,06 mg/m^3	Kowalska, Jeżewska, 2016a
3,3'-Dimetoksybenzydyna	filtr z włókna szklanego z naniesionym H_2SO_4	540 litrów 54 litry	HPLC/FLD	1,08–21,60 µg/ml	0,002–0,04 mg/m^3 0,02–0,4 mg/m^3	Kowalska, Jeżewska, 2019a
Karbaminian etylu	filtr celulozowy MCE	1440 litrów	HPLC/FLD	0,144–2,88 µg/ml	0,1–2 µg/m^3	Kowalska, Jeżewska, 2016b
1,2:3,4-Diepoksubutan	Rurka z węglem aktywnym	18 litrów	GC/MS	0,09–2,06 µg/ml	0,005–0,114 mg/m^3	Kowalska, Jeżewska, 2016c
3,3'-Dichlorobenzydyna	filtr z włókna szklanego z naniesionym H_2SO_4	720 litrów	HPLC/DAD	1,42–28,4 µg/ml	0,002–0,039 mg/m^3	Kowalska, Jeżewska, 2016d
4-Aminoazobenzen	filtr z włókna szklanego z naniesionym H_2SO_4	720 litrów	HPLC/DAD	1,44–28,8 µg/ml	0,002–0,04 mg/m^3	
Toluено-2,6-diamina	filtr z włókna szklanego z naniesionym H_2SO_4	720 litrów	HPLC/DAD	2,88–57,6 µg/ml	0,004–0,08 mg/m^3	Kowalska, Jeżewska, 2017
Toluено-2,4-diamina	filtr z włókna szklanego z naniesionym H_2SO_4	720 litrów	HPLC/DAD	2,88–57,6 µg/ml	0,004–0,08 mg/m^3	Kowalska, Jeżewska, 2017
Siarczan(VI) dietylu	Rurka z sorbentem Porapak Q	36 litrów	GC/MS	0,27–5,42 µg/ml	0,0075–0,15 mg/m^3	Kowalska, Jeżewska, 2018
1,4,5,8-Tetraaminoantrachinon	filtr celulozowy MCE	720 litrów	HPLC/DAD	2,4–48 µg/ml	0,01 ÷ 0,2 mg/m^3	Kowalska, Jeżewska, 2019c
Azobenzen	filtr celulozowy i rurka z żelem krzemionkowym	120 litrów	HPLC/FLD	0,125–2,5 µg/ml	0,002–0,042 mg/m^3	
Czerwień zasadowa 9	Filtr polipropylenowy FIPRO	120 litrów	HPLC/DAD	0,12–2,4 µg/ml	0,002–0,04 mg/m^3	Kowalska, Jeżewska, 2019b
Bromian(V) potasu	Filtr celulozowy MCE	720 litrów	IC	3,1–63,4 µg/ml	0,043–0,88 mg/m^3	
TGIC	Filtr polipropylenowy FIPRO	720 litrów	HPLC/DAD	0,96–19,2 µg/ml	0,002–0,04 mg/m^3	

7. Spis terminów i skrótów

AAB – 4-aminoazobenzen

AZOB – azobenzen

BOELV – Binding Occupational Exposure Limit Values – wiążące dopuszczalne wartości narażenia zawodowego

CHEMPYŁ – Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych, w j. polskim [http://www.ciop.pl/CIOPPortalWAR/appmanager/ciop/pl?_nfpb=true&_pageLabel=P13800141641345795944292]

CLP – rozporządzenie w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (DzUrz UE L 353 z 31.12.2008)

CPR – chlorowodorek 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylideno-metyleno)dianiliny, czerwień zasadowa 9

Czynnik chemiczny – dowolny pierwiastek lub związek chemiczny samodzielny lub w postaci domieszki występujący w stanie naturalnym lub wytwarzany w dowolnym procesie produkcyjnym, niezależnie od tego, czy jest produktem celowo wytwarzanym i czy stanowi przedmiot obrotu rynkowego (PN-EN 1540:2012)

Czynnik chemiczny stwarzający zagrożenie – czynnik chemiczny, który spełnia kryteria klasyfikacji zawarte w którejkolwiek z klas zagrożeń fizycznych lub zagrożeń dla zdrowia człowieka określonych w rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 (DzUrz UE L 353 z 31.12.2008, s. 1, z późn. zm.), bez względu na to, czy został zaklasyfikowany (DzU 2015, poz. 1097)

DCB – 3,3'-dichlorobenzydyna

DEB – 1,2:3,4-diepoksybutan

DMB – 3,3'-dimetylobenzydyna

DMOB – 3,3'-dimetoksybenzydyna

Dozymetria indywidualna – metoda oceny indywidualnego narażenia przez pomiar stężenia substancji szkodliwej za pomocą próbnika umieszczonego w strefie oddychania (PN-ISO 4225/Ak:1999)

DSB – dopuszczalne stężenie w materiale biologicznym – najwyższy dopuszczalny poziom określonego czynnika lub jego metabolitu w odpowiednim materiale biologicznym lub najwyższą dopuszczalną wartość odpowiedniego wskaźnika, określającego oddziaływanie czynnika chemicznego na organizm; w szczególności materiałem biologicznym są krew i mocz pobrane od pracowników

EC – karbaminian etylu

Frakcja wdychalna – frakcja aerozolu wnikająca przez nos i usta, która po zdeponowaniu w drogach oddechowych stwarza zagrożenie dla zdrowia (Dz.U. 2014, poz. 817)

GESTIS – Substance database – baza internetowa o substancjach chemicznych w j. angielskim lub j. niemieckim [http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/GESTIS-Stoffdatenbank/index-2.jsp]

GHS – Global Harmonised Syste – Globalnie Ujednolicony System Klasyfikacji i Oznakowania

HSDB – Hazardous Substances Data Bank – baza internetowa o substancjach chemicznych w j. angielskim [http://toxnet.nlm.nih.gov]

IARC – International Agency for Research on Cancer – Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem

IOELV – Indicative Occupational Exposure Limit Values – indykatywne dopuszczalne wartości narażenia zawodowego

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry – Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej

LNT – linear non-threshold model – model liniowy ekstrapolacji wyników badań

NDS – najwyższe dopuszczalne stężenie – wartość średnia ważona stężenia, którego oddziaływanie na pracownika w ciągu 8-godzinnego dobowego i przeciętnego tygodniowego wymiaru czasu pracy, przez okres jego aktywności zawodowej nie powinno spowodować ujemnych zmian w jego stanie zdrowia oraz w stanie zdrowia jego przyszłych pokoleń (DzU 2014, poz. 817)

NDSCh – najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe – wartość średnia stężenia, które nie powinno spowodować ujemnych zmian w stanie zdrowia pracownika, jeżeli występuje w środowisku pracy nie dłużej niż 15 minut i nie częściej niż 2 razy w czasie zmiany roboczej, w odstępie czasu nie krótszym niż 1 godzina (DzU 2018, poz. 1286)

NDN – najwyższe dopuszczalne natężenie – najwyższe dopuszczalne natężenia fizycznego czynnika szkodliwego dla zdrowia ustalone jako poziomy ekspozycji odpowiednio do właściwości poszczególnych czynników, których oddziaływanie na pracownika w okresie jego aktywności zawodowej nie powinno spowodować ujemnych zmian w jego stanie zdrowia oraz w stanie zdrowia jego przyszłych pokoleń (DzU 2018, poz. 1286)

NDSP - najwyższe dopuszczalne stężenie pułapowe – wartość stężenia, która ze względu na zagrożenie zdrowia lub życia pracownika nie może być w środowisku pracy przekroczona w żadnym momencie (DzU 2018, poz. 1286)

Narażenie zawodowe – podleganie oddziaływaniu czynników szkodliwych dla zdrowia związanych z wykonywaniem pracy. Obecność czynnika chemicznego w powietrzu w obrębie strefy oddychania pracownika określone, jako stężenie czynnika, uzyskane na podstawie pomiarów narażenia i odniesione do tego samego okresu odniesienia, którego dotyczy wartość dopuszczalna

NOAEL – (no observable adverse effect level – poziom niewywołujący dających się zaobserwować szkodliwych skutków to najwyższa dawka lub stężenie substancji (np. chemicznej) lub czynnika (np. promieniowania), dla którego nie obserwuje się żadnego działania niepożądanego u badanych organizmów, podczas gdy wyższe dawki lub stężenia powodują takie działania

Normatywy higieniczne – najwyższe dopuszczalne stężenia (NDS, ND3SCh, NDSP) i natężenia (NDN) czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy

Stanowisko pracy – miejsce, w którym pracownik wykonuje czynności zawodowe stale lub okresowo (PN-ISO 4225/Ak:1999)

Substancje niebezpieczne i mieszaniny niebezpieczne – substancje i mieszaniny zaklasyfikowane co najmniej do jednej z 15 kategorii ustalonych na podstawie właściwości fizykochemicznych, zagrożeń dla zdrowia oraz zagrożeń dla środowiska (DzU 2015, poz. 1203, Art. 4.1)

Ryzyko zawodowe stwarzane przez czynnik chemiczny – prawdopodobieństwo (możliwość) wystąpienia potencjalnej szkody zdrowotnej w warunkach stosowania czynnika chemicznego lub narażenia na czynnik chemiczny w miejscu pracy (DzU 2005, nr 11, poz. 86 ze zm.)

TAAQ –1,4,5,8-tetraaminoantrachinon, błękit zawiesinowy 1

2,4-TDA – tolueno-2,4-diamina

2,6-TDA – tolueno-2,6-diamina

TGIC – 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1h,3h,5h)-trion

Wentylacja – planowany nawiew i usuwanie powietrza z obsługiwanego pomieszczenia (PN-EN 12792:2006)

Wentylacja grawitacyjna – wentylacja naturalna za pomocą przewodów zamontowanych pionowo lub co najwyżej pod kątem 45° (PN-EN 12792: 2006)

Wentylacja mechaniczna – wentylacja ze wspomaganiem zasilanych elektrycznie urządzeń wprawiających powietrze w ruch (PN-EN 12792: 2006)

Wentylacja naturalna – dopływ powietrza zewnętrznego przez nieszczelności (infiltracja) i otwory (wentylacja) w budynku, następujący w wyniku różnicy ciśnienia, bez wspomagania urządzeniami zasilanymi elektrycznie: wietrzenie, wentylacja grawitacyjna, wentylacja poprzeczna (PN-EN 12792: 2006)

Wentylacja nawiewna wspomagana wentylatorem – wentylacja, w której wykorzystuje się urządzenia, wprawiające powietrze w ruch, zasilane elektrycznie tylko po stronie powietrza nawiewanego (PN-EN 12792: 2006)

Wskaźnik narażenia (ekspozycji) – wskaźnik liczbowy, charakteryzujący narażenie pracownika na szkodliwą substancję, obliczony na podstawie wyników jej oznaczania w powietrzu w celu porównania z odpowiednią wartością dopuszczalną. UWAGA – postać i sposób obliczania wskaźnika narażenia zależą od strategii pobierania próbek zastosowanej do oceny narażenia (PN-ISO 4225/Ak:1999)

WWA – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.

8. Dokumenty prawne i normatywne

Dyrektywa Rady 89/391/EWG z dnia 12 czerwca 1989 r. w sprawie wprowadzenia środków w celu poprawy bezpieczeństwa i zdrowia pracowników w miejscu pracy (tzw. Dyrektywa ramowa).

Dyrektywa Rady 98/24/WE z dnia 7 kwietnia 1998 r. w sprawie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa pracowników przed ryzykiem związanym ze środkami chemicznymi

w miejscu pracy (czternasta dyrektywa szczegółowa w rozumieniu art. 16 ust. 1 dyrektywy 89/391/EWG).

Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczpospolitej Polskiej z dnia 28 lipca 2015 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o substancjach chemicznych i ich mieszaninach (DzU 2015, poz. 1203).

Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 24 listopada 2017 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o substancjach chemicznych i ich mieszaninach (DzU 2018, poz. 143).

Obwieszczenie Ministra Zdrowia z dnia 11 lipca 2016 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy (DzU 2016, poz.1117).

Obwieszczenie Ministra Zdrowia z dnia 9 września 2016 r. *w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych* (DzU 2016, poz. 1488).

Obwieszczenie Prezesa Rady Ministrów z dnia 29 sierpnia 2016 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Rady Ministrów w sprawie wykazu prac wzbronionych młodocianym i warunków ich zatrudniania przy niektórych z tych prac (DzU 2016, poz. 1509).

PN-EN 12792:2006 Wentylacja budynków – Symbole, terminologia i oznaczenia na rysunkach.

PN-EN 1540:2012 Narażenie na stanowiskach pracy – Terminologia.

PN-EN 689:2018 Narażenie na stanowiskach pracy – Pomiary narażenia inhalacyjnego na czynniki chemiczne – Strategia badania zgodności z wartościami dopuszczalnymi.

PN-ISO 4225/Ak:1999 Jakość powietrza – Zagadnienia ogólne – Terminologia (Arkusz krajowy).

PN-N-18002:2011 Systemy zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy – Ogólne wytyczne do oceny ryzyka zawodowego.

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. 1286).

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2 lutego 2011 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (DzU 2011, nr 33, poz. 166).

Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwanego rozporządzeniem GHS) (DzUrz UE L 353 z 31.12.2008).

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2016/425 z dnia 9 marca 2016 r. w sprawie środków ochrony indywidualnej oraz uchylenia dyrektywy Rady 89/686/EWG.

Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 3 kwietnia 2017 r. w sprawie wykazu prac uciążliwych, niebezpiecznych lub szkodliwych dla zdrowia kobiet w ciąży i kobiet karmiących dziecko piersią (DzU 2017, poz. 796).

Ustawa z dnia 26 czerwca 1974 r. Kodeks pracy (DzU 1974, nr 24, poz. 141 ze zm.; t. jedn. DzU 2019, poz. 1040).

9. Piśmiennictwo

Buszewski B., Ulanowska A., Amann A.: *Stary problem nowe fakty – wykorzystanie monitoringu w diagnostyce chorób nowotworowych.* Analityka 2008, 3, 18-23.

CHEMPYŁ Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy. [dostęp: 2019-05-20]. https:// www.ciop.pl/chempyl.

Czynniki szkodliwe w środowisku pracy. Wartości dopuszczalne 2018. Pod red. M. Pośniak. Wyd. XI, Warszawa, CIOP-PIB 2018.

Dobrzyńska E., Pośniak M.: *Niebezpieczne substancje chemiczne – narzędzia wspomagające ocenę ryzyka zawodowego.* Medycyna Pracy 2014, 65(5), 683–692.

Dobrzyńska E., Pośniak M.: *Ocena ryzyka zawodowego związanego z występowaniem substancji chemicznych w środowisku pracy metodami bezpomiarowymi.* Materiały szkoleniowe, Warszawa, CIOP-PIB 2018.

GESTIS Substance database [on line], BG Institute for Occupational Safety and Health, Sankt Augustin, Germany, [dostęp: 2019-05-20], https:// www.dguv.de/ifa/gestis-database.

Gromiec J.P., Kupczewska-Dobecka M., Jankowska A., Czerczak S.: *Bezpomiarowa ocena narażenia zawodowego na substancje chemiczne – nowe wyzwanie dla pracodawców.* Medycyna Pracy 2013, 64(5), 699-716.

HSDB Hazardous Substances Data Bank [on line]. A Toxnet database. U.S. National Library of Medicine. National Institute of Health, Health & Human Services. [dostęp: 2019-05-20]. https://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.html.

Jakubowski M.: *Monitoring biologiczny narażenia na czynniki toksyczne*. Medycyna Pracy 2004, 55, 13-18.

Jankowska A., Czerczak S., Maciaszek P., Kupczewska-Dobecka M.: *Nowe narzędzie do oceny inhalacyjnego narażenia zawodowego na metale i substancje nieorganiczne*. Przemysł Chemiczny 2014, 93(5): 606-612.

Konieczko K., Pałaszewska-Tkacz A., Czerczak S.: *Czynniki chemiczne o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy w Polsce w latach 2008–2010.* Medycyna Pracy 2013, 64(2), 181–19.2

Kowalska J., Jeżewska A.: *Badania nad skuteczną metodą oznaczania 3,3'-dimetylobenzydyny w powietrzu na stanowiskach pracy.* Medycyna Pracy 2016a, 67(1), 43–50.

Kowalska J. Jeżewska A.: *Studies on an efficient method for determining ethyl carbamate in the workplace air.* Int. J. Environ. Sci. Technol. 2016b 13, 1833-1838 (DOI :10.1007/s13762-016-1024-1).

Kowalska J., Jeżewska A.: *Metoda oznaczania 1,2:3,4-diepoksybutanu w powietrzu na stanowiskach pracy.* Medycyna Pracy 2016c, 67(5).645-652 Kowalska J. Jeżewska A.: *Zastosowanie technik chromatograficznych do oznaczania 3,3'-dichlorobenzydy-*

ny w powietrzu na stanowiskach pracy. Rocznik Ochrona Środowiska 2016d, 18, 753–764.

Kowalska J., Jeżewska A.: *Nowa metoda oznaczania tolueno-2,4-diaminy i tolueno-2,6--diaminy w powietrzu na stanowiskach pracy.* Medycyna Pracy 2017, 68(4), 497–505.

Kowalska J., Jeżewska A.: *Optymalizacja metody oznaczania siarczanu dietylu na stanowiskach pracy.* Medycyna Pracy 2018, 69(3), 291–300.

Kowalska J., Jeżewska A.: *3,3'-Dimetoksybenzydyna. Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy.* Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2019a 2(100), 113-125.

Kowalska J., Jeżewska A.: *Determination of pararosaniline hydrochloride in workplace air.* Environ Monit Assess 2019b, 191, 444.

Kowalska J., Jeżewska A.: *Determination method of Disperse Blue 1 in workplace air.* Eurasian Journal of Analytical Chemistry 2019c, 14(3), 55-60.

Pałaszewska-Tkacz A., Czerczak S., Konieczko K.: *Czynniki rakotwórcze i mutagenne w środowisku pracy w Polsce w latach 2011–2012*. Medycyna Pracy 2015, 66(1), 29–38.

Pośniak M.: *Ocena ryzyka zawodowego – narażenie na czynniki chemiczne.* Bezpieczeństwo Pracy. Nauka i praktyka 2005, 7-8, 27-31.

Skowroń J., Czerczak S.: *Zasady ustalania dopuszczalnych poziomów narażenia dla czynników rakotwórczych w środowisku pracy w Polsce i w krajach Unii Europejskiej.* Medycyna Pracy 2013, 64(4), 541-563.

Świątkowska B., Hanke W., Szeszenia-Dąbrowska N.: *Choroby zawodowe w Polsce w 2017 r.*, Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera, Centralny Rejestr Chorób Zawodowych, Łódź 2018.

Warunki pracy w 2016 r. Wyd. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2017.

10. Procedury analityczne oznaczania wybranych substancji rakotwórczych lub mutagennych w powietrzu na stanowiskach pracy

3,3'-DIMETYLOBENZYDYNA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 3,3'-dimetylobenzydyny (nr CAS: 119-93-7) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem fluorymetrycznym. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarno-higienicznych.

Najmniejsze stężenie 3,3'-dimetylobenzydyny, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,002 mg/m^3 dla próbki powietrza 540 l.

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza zawierającego 3,3'-dimetylobenzydynę przez filtr z włókna szklanego z naniesionym kwasem siarkowym. Po adsorpcji 3,3'-dimetylobenzydyna wymywana jest z filtra wodą i wodorotlenkiem sodu, ekstrahowana toluenem i po zamianie rozpuszczalnika na acetonitryl analizowana metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

Podczas analizy, jeśli nie ma innych wymagań, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a. oraz wodę destylowaną o czystości do HPLC, zwaną w dalszej części procedury wodą.

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

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

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji w uprawnionych instytucjach.

4.1. Acetonitryl

4.2. 3,3'-Dimetylobenzydyna

4.3. Kwas siarkowy(VI), roztwór o stężeniu 0,26 mol/l

4.4. Kwas ortofosforowy(V), stężony

4.5. Toluen

4.6. Wodorofosforan disodu, bezwodny

4.7. Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu 0,135 mol/l

4.8. Bufor fosforanowy do fazy ruchomej

Odważyć około 7,1 g wodorofosforanu disodu wg 4.6 i przenieść do kolby miarowej o pojemności 1000 ml, uzupełnić do kreski wodą i zawartość dokładnie wymieszać. Następnie dodać taką ilość kwasu ortofosforowego(V) wg 4.4 aby uzyskać roztwór o wartości pH = 7.

4.9. Roztwór wzorcowy podstawowy 3,3'-dimetylobenzydyny

Odważyć 21,6 mg 3,3'-dimetylobenzydyny wg 4.2 i przenieść do kolby miarowej z ciemnego szkła o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski acetonitrylem wg 4.1 i zawartość dokładnie wymieszać. Stężenie 3,3'-dimetylobenzydyny w tak przygotowanym roztworze wynosi 2,16 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały co najmniej 7 dni.

4.10. Roztwory wzorcowe robocze 3,3'-dimetylobenzydyny

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml przenieść roztwór wzorcowy podstawowy wg 4.9 w ilości: 0,1 ml; 0,125 ml; 0,25 ml; 0,50 ml; 1 ml, 2 ml i 3 ml, uzupełnić do kreski acetonitrylem wg 4.1 i zawartość dokładnie wymieszać. Zawartość 3,3'-dimetylobenzydyny w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 21,6 µg, 27 µg, 54 µg, 108 µg 216 µg, 432 µg i 648 µg.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały co najmniej 7 dni.

4.11. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 37 mm. Na filtry nanosić po 0,5 ml

kwasu siarkowego(VI) wg 4.3 i pozostawić do wyschnięcia. Suche filtry przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

4.12. Azot

Stosować azot analizowany jako czysty.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

5.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem fluorymetrycznym i elektronicznym integratorem.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział 3,3'-dimetylobenzydyny od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę wypełnioną fazą oktadecylową o długości 25 cm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, o uziarnieniu 5 µm, z przedkolumną.

5.3. Strzykawki do cieczy

Stosować strzykawki do cieczy o pojemności od 10 µl do 2500 µl.

5.4. Pipety szklane

Stosować pipety do cieczy o pojemności 2 ml.

5.5. Kolby stożkowe

Stosować kolby stożkowe o pojemności 25 ml, wyposażone w korki.

5.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg Rozdziału 7.

5.7. Probówki

Stosować probówki o średnicy ok. 1 cm, o pojemności powyżej 5 ml.

5.8. Naczynka

Stosować naczynka o pojemności ok. 2 ml z nakrętką (np.: takie jak do automatycznego podajnika próbek chromatografu).

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez filtr wg 4.11 umieszczony w oprawce należy przepuścić do 540 l badanego powietrza ze

stałym strumieniem objętości nie większym niż 90 l/h.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe, co najmniej 7 dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdział 3,3'-dimetylobenzydyny od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w p. 5.2, przykładowe warunki wykonania oznaczania są następujące:

– faza ruchoma: acetonitryl:bufor fosforanowy wg 4.8 50:50
– natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej 1 ml/min
– temperatura kolumny 40ºC
– długość fali analitycznej fluorymetrycznego
  wzbudzenie 276 nm
  emisja 400 nm
– objętość dozowanej próbki 20 µl.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Na sześć filtrów wg 4.11 umieszczonych w kolbach stożkowych o pojemności 25 ml wg 5.5 nanieść kolejno każdego roztworu wzorcowego roboczego wg 4.10 w ilości 50 µl. Filtry pozostawić do wyschnięcia. Następnie dodać po 2 ml wody, kolby zamknąć i pozostawić na około 1 h. Dodać 2 ml wodorotlenku sodu wg 4.7, 1 ml toluenu wg 4.5 i pozostawić kolby na 30 minut, wstrząsając, co pewien czas ich zawartością. Po tym czasie roztwory znad filtrów przenieść do probówek wg 5.7. Po osiągnięciu stanu równowagi miedzy fazą wodną i toluenową pobrać za pomocą strzykawki wg 5.3, 0,5 ml warstwy toluenowej i przenieść do naczynek wg 6.8. Zawarty w naczynkach toluen odparować do sucha w strumieniu azotu wg 4.12, a suchą pozostałość rozpuścić w 0,5 ml acetonitrylu wg 4.1. W 1 ml tak uzyskanego roztworu znajduje się odpowiednio: 1,08 µg; 1,35 µg; 2,7 µg; 5,4 µg; 10,8 µg, 21,6 µg i 32,4 µg 3,3'-dimetylobenzydyny. Do chromatografu wprowadzić dwukrotnie po 2 µl tak uzyskanych roztworów. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ± 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie 3,3'-dimetylobenzydyny w roztworach wzorcowych, w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza filtr przenieść do kolby wg 5.5. Następnie postępować jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg Rozdziału 8. Do chromatografu wprowadzić dwukrotnie po 2 µl roztworów w acetonitrylu. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 3,3'-dimetylobenzydyny wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Masę 3,3'-dimetylobenzydyny odczytać z krzywej wzorcowej.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 3,3'-dimetylobenzydyny (X) w badanym powietrzu obliczyć według wzoru, w miligramach na metr sześcienny:

$$X = \frac{c \cdot n}{V}, \quad (1)$$

w którym:

c – stężenie 3,3'-dimetylobenzydyny w roztworze uzyskanym po odzysku znad filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

n – współczynnik rozcieńczenia, równy 1 mililitr,

V – objętość przepuszczonego powietrza przez filtr, w litrach.

3,3'-DIMETOKSYBENZYDYNA *

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 3,3'-dimetoksybenzydyny (nr CAS: 119-90-4) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem fluorymetrycznym. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarno-higienicznych.

Najmniejsze stężenie 3,3'-dimetoksybenzydyny, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,002 mg/m^3 dla próbki powietrza 540 l (0,02 mg/m^3 dla próbki powietrza 54 l).

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza zawierającego 3,3'-dimetoksybenzydynę przez filtr z włókna szklanego z naniesionym kwasem siarkowym. Po adsorpcji 3,3'-dimetoksybenzydyna wymywana jest z filtra wodą i wodorotlenkiem sodu, ekstrahowana toluenem i po zamianie rozpuszczalnika na acetonitryl analizowana metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

Podczas analizy, jeśli nie ma innych wymagań, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a. oraz wodę destylowaną o czystości do HPLC, zwaną w dalszej części procedury wodą.

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

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

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji w uprawnionych instytucjach.

*Kowalska J., Jeżewska A.: *3,3'-Dimetoksybenzydyna. Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy.* Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2019a 2(100), 113-125 (*Procedura…* – s. 123-125).

4.1. Acetonitryl

4.2. 3,3'-Dimetoksybenzydyna

4.3. Kwas siarkowy(VI), roztwór o stężeniu 0,26 mol/l

4.4. Kwas ortofosforowy(V), stężony

4.5. Toluen

4.6. Wodorofosforan disodu bezwodny

4.7. Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu 0,135 mol/l

4.8. Bufor fosforanowy do fazy ruchomej

Odważyć około 7,1 g wodorofosforanu disodu wg 4.6 i przenieść do kolby miarowej o pojemności 1000 ml, uzupełnić do kreski wodą i zawartość dokładnie wymieszać. Następnie dodać taką ilość kwasu ortofosforowego(V) wg 4.4 aby uzyskać roztwór o wartości pH = 7.

4.9. Roztwór wzorcowy podstawowy 3,3'-dimetoksybenzydyny

Odważyć 21,6 mg 3,3'-dimetoksybenzydyny wg 4.2 i przenieść do kolby miarowej z ciemnego szkła o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski acetonitrylem wg 4.1 i zawartość dokładnie wymieszać. Stężenie 3,3'-dimetoksybenzydyny w tak przygotowanym roztworze wynosi 2,16 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały co najmniej 7 dni.

4.10. Roztwory wzorcowe robocze 3,3'-dimetoksybenzydyny

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml przenieść roztwór wzorcowy podstawowy wg 4.9 w ilości: 0,1 ml; 0,125 ml; 0,25 ml; 0,50 ml; 1 ml i 2 ml, uzupełnić do kreski acetonitrylem wg 4.1 i zawartość dokładnie wymieszać. Zawartość 3,3'-dimetoksybenzydyny w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 21,6 µg, 27 µg, 54 µg, 108 µg 216 µg i 432 µg.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały co najmniej 7 dni.

4.11. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 37 mm. Na filtry nanosić po 0,5 ml kwasu siarkowego(VI) wg 4.3 i pozostawić do wyschnięcia. Suche filtry przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

4.12. Azot

Stosować azot analizowany jako czysty.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

5.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem fluorymetrycznym i elektronicznym integratorem.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział 3,3'-dimetoksybenzydyny od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę wypełnioną fazą oktadecylową o długości 25 cm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, o uziarnieniu 5 µm, z przedkolumną.

5.3. Strzykawki do cieczy

Stosować strzykawki do cieczy o pojemności od 10 µl do 2500 µl.

5.4. Pipety szklane

Stosować pipety do cieczy o pojemności 2 ml.

5.5. Kolby stożkowe

Stosować kolby stożkowe o pojemności 25 ml, wyposażone w korki.

5.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

5.7. Probówki

Stosować probówki o średnicy ok. 1 cm, o pojemności powyżej 5 ml.

5.8. Naczynka

Stosować naczynka o pojemności ok. 2 ml z nakrętką (np. takie jak do automatycznego podajnika próbek chromatografu).

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez filtr wg 4.11 umieszczony w oprawce należy przepuścić do 540 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 90 l/h.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe co najmniej 5 dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdział 3,3'-dimetoksybenzydyny od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w 5.2, przykładowe warunki wykonania oznaczania są następujące:

– faza ruchoma: acetonitryl:bufor fosforanowy wg 4.8	50:50
– natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej	1 ml/min
– temperatura kolumny	40 ºC
– długość fali analitycznej fluorymetrycznego	
wzbudzenie	276 nm
emisja	400 nm
– objętość dozowanej próbki	2 µl.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Na sześć filtrów wg 4.11 umieszczonych w kolbach stożkowych o pojemności 25 ml wg 5.5, nanieść kolejno każdego roztworu wzorcowego roboczego wg 4.10 w ilości 50 µl. Filtry pozostawić do wyschnięcia. Następnie dodać po 2 ml wody, kolby zamknąć i pozostawić na około 1 h. Dodać 2 ml wodorotlenku sodu wg 4.7, 1 ml toluenu wg 4.5 i pozostawić kolby na 30 minut, wstrząsając, co pewien czas ich zawartością. Po tym czasie roztwory znad filtrów przenieść do probówek wg 5.7. Po osiągnięciu stanu równowagi miedzy fazą wodną i toluenową pobrać strzykawką, wg 5.3, 0,5 ml warstwy toluenowej i przenieść do naczynek wg 6.8. Zawarty w naczynkach toluen odparować do sucha w strumieniu azotu wg 4.12, a suchą pozostałość rozpuścić w 0,5 ml acetonitrylu wg 4.1. W 1 ml tak uzyskanego roztworu znajduje się odpowiednio: 1,08 µg; 1,35 µg; 2,7 µg; 5,4 µg; 10,8 µg i 21,6 µg 3,3'-dimetoksybenzydyny. Do chromatografu wprowadzić dwukrotnie po 2 µl tak uzyskanych roztworów. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ± 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie 3,3'-dimetoksybenzydyny w roztworach wzorcowych, w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza filtr przenieść do kolby wg 5.5. Następnie postępować jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg punktu 8. Do chromatografu wprowadzić

dwukrotnie po 2 µl roztworów w acetonitrylu. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 3,3'-dimetoksybenzydyny wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Masę 3,3'-dimetoksybenzydyny odczytać z krzywej wzorcowej.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 3,3'-dimetoksybenzydyny (X) w badanym powietrzu obliczyć według wzoru, w miligramach na metr sześcienny:

$$X = \frac{c \cdot n}{V}, \quad (1)$$

w którym:

c – stężenie 3,3'-dimetoksybenzydyny w roztworze uzyskanym po odzysku znad filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach w mililitrze,

n – współczynnik rozcieńczenia, równy 1 ml,

V – objętość przepuszczonego powietrza przez filtr, w litrach.

KARBAMINIAN ETYLU

1. Zakres stosowania procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości karbaminianu etylu (nr CAS: 51-79-6) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem fluorymetrycznym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarno-higienicznych.

Najmniejsze stężenie karbaminianu etylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,1 $\mu g/m^3$ dla próbki powietrza 1440 litrów.

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na zatrzymaniu obecnego w badanym powietrzu karbaminianu etylu na filtrze celulozowym, ekstrakcji substancji wodą, derywatyzacji ksanthydrolem i analizie chromatograficznej otrzymanej pochodnej.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

Podczas analizy, jeśli nie ma innych wymagań, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

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

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi należy wykonywać 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.

4.1. Acetonitryl, o czystości do HPLC

4.2. Karbaminian etylu

4.3. Ksanthydrol

Stosować roztwór ksanthydrolu w acetonitrylu o stężeniu około 4 mg/ml. Roztwór przechowywany w zamrażalniku chłodziarki zachowuje trwałość przez co najmniej 30 dni.

4.4. Metanol

4.5. Chlorek sodu

4.6. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu 2 mol/l

4.7. Woda, o czystości do HPLC

4.8. Roztwór podstawowy karbaminianu etylu

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 100 ml odważyć 28,8 mg karbaminianu etylu wg 4.2, uzupełnić do kreski metanolem wg 4.4 i dokładnie wymieszać. Stężenie karbaminianu etylu w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,288 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość przez co najmniej 30 dni.

4.9. Roztwory wzorcowe pośrednie

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 1 ml odmierzyć kolejno: 10 µl; 15 µl; 25 µl; 50 µl; 100 µl i 200 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg 4.8, uzupełnić do kreski metanolem wg 4.4 i wymieszać. Zawartość karbaminianu etylu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 2,88 µg; 4,32 µg; 7,2 µg; 14,4 µg; 28,8 µg i 57,6 µg.

Roztwory przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez co najmniej 7 dni.

4.10. Filtr

Filtr celulozowy o średnicy 37 mm

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

5.1. Chromatograf cieczowy

Chromatograf cieczowy z detektorem fluorymetrycznym umożliwiającym wykonanie oznaczeń przy długości fali wzbudzenia 238 nm i emisji 300 nm.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie karbaminianu etylu w obecności innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę o długości 250 mm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, wypełnioną fazą oktadecylową o uziarnieniu 5 µm.

5.3. Strzykawki do cieczy

Strzykawki do cieczy pojemności od 10 µl do 5 ml.

5.4. Kolby stożkowe

Kolby stożkowe pojemności 25 ml, wyposażone w korki.

5.5. Probówki

Probówki szklane o szerokości 10 mm i wysokości 100 mm.

5.6. Pompa ssąca

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

5.7. Próbnik

Próbnik do pobierania frakcji wdychalnej.

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek powietrza przez filtr wg 4.10 umieszczony w próbniku wg 5.7, przepuścić co najmniej 1440 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości zalecanym przez producenta próbnika.

Pobrane próbki zachowują trwałość przez co najmniej siedem dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdział karbaminianu etylu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w 5.2, oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

– faza ruchoma: acetonitryl : woda	75 : 25
– natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej	1 ml/min
– temperatura kolumny	40°C
– długość fali analitycznej detektora	fluorymetrycznego:
wzbudzenie	238 nm
emisja	300 nm
– objętość dozowanej próbki	10 µl.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Na sześć filtrów wg 4.10 umieszczonych w kolbach stożkowych wg 5.4 nanieść kolejno po 50 µl roztworów wzorcowych pośrednich karbaminianu etylu wg 4.9. Masa karbaminianu etylu naniesiona na filtry wynosi odpowiednio: 0,144 µg; 0,216 µg; 0,36 µg; 0,72 µg; 1,44 µg i 2,88 µg. Filtry pozostawić do wyschnięcia. Następnie dodać po 2,5 ml wody, 15 µl kwasu chlorowodorowego wg 4.6 i 60 µl roztworu ksanthydrolu wg 4.3. Kolby wstrząsnąć i pozostawić na około 10 min. Dodać około 2 g chlorku sodu wg 4.5 i 1 ml acetonitrylu wg 4.1, pozostawić kolby na 30 min wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Po tym czasie roztwory znad filtrów przenieść do probówek wg 5.5 i pozostawić do następnego dnia w celu rozdzielenia się warstw. Pobrać dwukrotnie po 10 µl warstwy acetonitrylowej z każdej probówki i wprowadzić do chromatografu. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość karbaminianu etylu w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików pochodnej karbaminianu etylu.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza, filtr przenieść do kolby stożkowej wg 5.4. Dodać 2,5 ml wody i dalej postępować tak, jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg punktu 8. Do chromatografu wprowadzić dwukrotnie po 10 µl warstwy acetonitrylowej. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików pochodnej karbaminianu etylu i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Masę karbaminianu etylu odczytać z krzywej wzorcowej.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

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

$$X = \frac{m}{v} \quad , \quad (1)$$

w którym:

m – masa karbaminianu etylu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach.

1,2:3,4-DIEPOKSYBUTAN

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 1,2:3,4-diepoksybutanu (nr CAS: 1464-53-5) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarno-higienicznych.

Najmniejsze stężenie 1,2:3,4-diepoksybutanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,005 mg/m^3 dla próbki powietrza.

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par 1,2:3,4-diepoksybutanu na węgiel aktywny, desorpcji mieszaniną dichlorometanu i metanolu, a następnie analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

Podczas analizy, jeśli nie ma innych wymagań, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

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

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi należy wykonywać 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.

4.1. 1,2:3,4-Diepoksybutan

4.2. Dichlorometan

4.3. Metanol

4.4. Mieszanina dichlorometanu i metanolu

Stosować mieszaninę o zawartości 5% metanolu w dichlorometanie.

4.5. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml należy odważyć około 60 mg 1,2:3,4-diepoksybutanu wg punktu 4.1, kolbę zważyć, uzupełnić do kreski mieszaniną wg punktu 4.4 i dokładnie wymieszać. Stężenie 1,2:3,4-diepoksybutanu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 6 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

4.6. Roztwór wzorcowy do wyznaczania współczynnika desorpcji

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 150 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 4.5, uzupełnić do kreski mieszaniną wg punktu 4.4 i wymieszać. Stężenie 1,2:3,4-diepoksybutanu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 90 µg/ml. Obliczyć zawartość 1,2:3,4-diepoksybutanu w 1 ml tak przygotowanego roztworu.

4.7. Roztwór wzorcowy pośredni

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego wg punktu 5.6, uzupełnić do kreski mieszaniną wg punktu 4.4 i wymieszać. Stężenie 1,2:3,4-diepoksybutanu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 9 µg/ml. Obliczyć zawartość 1,2:3,4-diepoksybutanu w 1 ml tak przygotowanego roztworu.

4.8. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0,25; 0,5; 1; 1,5 i 2,3 ml roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.7., uzupełnić do kreski mieszaniną wg punktu 4.4 i wymieszać. Obliczyć zawartość 1,2:3,4-diepoksybutanu w 1 ml tak przygotowanych roztworów.

Roztwory przygotowane wg punktów: 4.5–4.8 przechowywane w zamrażarce są trwałe przez pięć dni.

4.9. Rurki pochłaniające

Stosować rurki szklane wypełnione dwiema warstwami (100 i 50 mg) węgla aktywnego, rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym. Rurki należy zbadać chromatograficznie oraz wyznaczyć współczynnik desorpcji 1,2:3,4-diepoksybutanu wg punktu 10.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

5.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy ze spektrometrem mas oraz elektronicznym integratorem.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział 1,2:3,4-diepoksybutanu

od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną HP-5silMS z usieciowanym poli(5%-fenylo-95%-dimetylosilarylenem) o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 µm.

5.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności 10 ml ÷ 2,5 ml.

5.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami wyposażonymi w zawory i uszczelki silikonowe, co umożliwia pobranie roztworu bez otwierania naczynek.

5.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

5.6. Kolby miarowe

Stosować kolby szklane o pojemności 10 i 20 ml.

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 4.9 należy przepuścić 18 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości, nie większym niż 200 ml/min. Zaleca się przechowywanie i przewożenie próbek w obniżonej temperaturze. Próbki przechowywane w zamrażarce są trwałe trzy dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział 1,2:3,4-diepoksybutanu od substancji współwystępujących. W przypadku stosowania kolumny o parametrach wg punktu 5.2, oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

– temperatura kolumny programowana:	
- temperatura początkowa	45 ºC (3 min)
- przyrost temperatury	20 ºC/min do 125 ºC (3 min)
- przyrost temperatury	50 ºC/min do 245 ºC
- temperatura końcowa	245 ºC (1 min)
– temperatura dozownika	200 ºC
– temperatura detektora	240 ºC
– strumień objętości gazu nośnego (hel)	1,0 ml/min
– temperatura źródła jonów	230 ºC

– dzielnik próbki	10:1
– objętość wstrzykiwanej próbki	2 µl
– masy monitorowanych jonów (m/z)	39, 55 i 56.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wg punktu 5.1 wprowadzić po 2 ml roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 4.8. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać pomiar dwukrotnie. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ± 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość 1,2:3,4-diepoksybutanu w 1 ml roztworów wzorcowych w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza należy oddzielnie przesypać z rurki pochłaniającej wg punktu 4.9 do naczynek wg punktu 5.4 dłuższą warstwę węgla aktywnego i oddzielnie krótszą warstwę kontrolną. Następnie dodać po 1 ml mieszaniny wg punktu 4.4, naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając energicznie ich zawartością co pewien czas. Następnie wykonać oznaczenie chromatograficzne tak uzyskanego roztworu w warunkach określonych w punkcie 7. Pomiar każdego roztworu należy wykonać dwukrotnie. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 1,2:3,4-diepoksybutanu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ± 5% tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie 1,2:3,4-diepoksybutanu w roztworze znad krótszej warstwy żywicy. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie żywicy nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie, gdyż w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

10. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 5.4 dodać węgiel aktywny w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej wg punktu 4.9, tj. po 100 mg. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 5.3 po 5 µl roztworu 1,2:3,4-diepoksybutanu wg punktu 4.6. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić w zamrażarce do następnego dnia. Następnie dodać

po 1 ml mieszaniny wg punktu 4.4. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas.

Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, które przygotowuje się przez dodanie mikrostrzykawką wg punktu 5.3. do 1 ml mieszaniny wg punktu 4.4 po 5 ml roztworu 1,2:3,4-diepoksybutanu wg punktu 4.6. Oznaczanie badanej substancji należy wykonać wg punktu 9.

Współczynnik desorpcji dla 1,2:3,4-diepoksybutanu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

$$d = \frac{P_d - P_o}{P_p}, \qquad (1)$$

w którym:

P_d – średnia powierzchnia piku 1,2:3,4-diepoksybutanu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji 1,2:3,4-diepoksybutanu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia piku 1,2:3,4-diepoksybutanu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji dla 1,2:3,4-diepoksybutanu ($\overline{d}$) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d). Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii rurek pochłaniających.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenia 1,2:3,4-diepoksybutanu (X) w badanym powietrzu obliczamy w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(m_1 + m_2)}{V \cdot \overline{d}}, \qquad (2)$$

w którym:

m_1 – masa 1,2:3,4-diepoksybutanu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla aktywnego odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

m_2 – masa 1,2:3,4-diepoksybutanu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

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

$\overline{d}$ – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczana wg punktu 10.

3,3'-DICHLOROBENZYDYNA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 3,3'-dichlorobenzydyny (nr CAS: 91-94-1) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem diodowym. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarno-higienicznych.

Najmniejsze stężenie 3,3'-dichlorobenzydyny, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,002 mg/m^3 dla próbki powietrza 720 l.

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza zawierającego 3,3'-dichlorobenzydynę przez filtr z włókna szklanego z naniesionym kwasem siarkowym. Po adsorpcji 3,3'-dichlorobenzydyna wymywana jest z filtra wodą i wodorotlenkiem sodu, ekstrahowana toluenem i po zamianie rozpuszczalnika na acetonitryl analizowana metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

Podczas analizy, jeśli nie ma innych wymagań, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a. oraz wodę destylowaną o czystości do HPLC, zwaną w dalszej części procedury wodą.

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

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

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji w uprawnionych instytucjach.

4.1. Acetonitryl

4.2. 3,3'-Dichlorobenzydyna

4.3. Kwas siarkowy(VI), roztwór o stężeniu 0,26 mol/l

4.4. Kwas ortofosforowy(V), stężony

4.5. Toluen

4.6. Wodorofosforan disodu bezwodny

4.7. Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu 0,135 mol/l

4.8. Bufor fosforanowy do fazy ruchomej

Odważyć około 7,1 g wodorofosforanu disodu wg 4.6 i przenieść do kolby miarowej o pojemności 1000 ml, uzupełnić do kreski wodą i zawartość dokładnie wymieszać. Następnie dodać taką ilość kwasu ortofosforowego(V) wg 4.4, aby uzyskać roztwór o wartości pH = 7.

4.9. Roztwór wzorcowy podstawowy 3,3'-dichlorobenzydyny

Odważyć 21,6 mg 3,3'-dichlorobenzydyny wg 4.2 i przenieść do kolby miarowej z ciemnego szkła o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski acetonitrylem wg 4.1 i zawartość dokładnie wymieszać. Stężenie 3,3'-dichlorobenzydyny w tak przygotowanym roztworze wynosi 2,88 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały co najmniej 7 dni.

4.10. Roztwory wzorcowe robocze 3,3'-dichlorobenzydyny

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml przenieść roztwór wzorcowy podstawowy wg 4.9 w ilości: 0,1 ml; 0,125 ml; 0,25 ml; 0,50 ml; 1 ml i 2 ml, uzupełnić do kreski acetonitrylem wg 4.1 i zawartość dokładnie wymieszać. Zawartość 3,3'-dichlorobenzydyny w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 28,8 µg, 36 µg, 72 µg, 144 µg, 288 µg i 576 µg.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały co najmniej 7 dni.

4.11. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 25 mm. Na filtry nanosić po 0,2 ml kwasu siarkowego(VI) wg 4.3 i pozostawić do wyschnięcia. Suche filtry przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

4.12. Azot

Stosować azot analizowany jako czysty.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

5.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem diodowym i elektronicznym integratorem.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział 3,3'-dichlorobenzydyny od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę wypełnioną fazą oktadecylową o długości 25 cm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, o uziarnieniu 5 µm, z przedkolumną.

5.3. Strzykawki do cieczy

Stosować strzykawki do cieczy o pojemności od 10 µl do 2500 µl.

5.4. Pipety szklane

Stosować pipety do cieczy o pojemności 2 ml.

5.5. Kolby stożkowe

Stosować kolby stożkowe o pojemności 25 ml, wyposażone w korki.

5.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

5.7. Probówki

Stosować probówki o średnicy ok. 1 cm, o pojemności powyżej 5 ml.

5.8. Naczynka

Stosować naczynka o pojemności ok. 2 ml z nakrętką (np.: takie jak do automatycznego podajnika próbek chromatografu).

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez filtr wg 4.11 umieszczony w oprawce należy przepuścić do 720 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 120 l/h.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe, co najmniej 10 dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdział 3,3'-dichlorobenzydyny od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w 5.2, przykładowe warunki wykonania oznaczania są następujące:

– faza ruchoma: acetonitryl:bufor fosforanowy wg 4.8 50:50
– natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej 1 ml/min
– temperatura kolumny 40 ºC
– długość fali analitycznej diodowego 290 nm
– objętość dozowanej próbki 5 µl.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Na sześć filtrów wg 4.11 umieszczonych w kolbach stożkowych o pojemności 25 ml wg 5.5 nanieść kolejno każdego roztworu wzorcowego roboczego wg 4.10 w ilości 50 µl. Filtry pozostawić do wyschnięcia. Następnie dodać po 2 ml wody, kolby zamknąć i pozostawić na około 1 h. Dodać 2 ml wodorotlenku sodu wg 4.7, 1 ml toluenu wg 4.5 i pozostawić kolby na 30 minut, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Po tym czasie roztwory znad filtrów przenieść do probówek wg 5.7. Po osiągnięciu stanu równowagi miedzy fazą wodną i toluenową pobrać za pomocą strzykawki wg 5.3, 0,5 ml warstwy toluenowej i przenieść do naczynek wg 6.8. Zawarty w naczynkach toluen odparować do sucha w strumieniu azotu wg 4.12, a suchą pozostałość rozpuścić w 0,5 ml acetonitrylu wg 4.1. W 1 ml tak uzyskanego roztworu znajduje się odpowiednio: 1,44 µg; 1,80 µg; 3,6 µg; 7,2 µg; 14,4 µg i 28,8 µg 3,3'-dichlorobenzydyny. Do chromatografu wprowadzić dwukrotnie po 5 µl tak uzyskanych roztworów. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ± 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie 3,3'-dichlorobenzydyny w roztworach wzorcowych, w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza filtr przenieść do kolby wg 5.5. Następnie postępować jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg punktu 8. Do chromatografu wprowadzić dwukrotnie po 5 µl roztworów w acetonitrylu. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 3,3'-dichlorobenzydyny wg wskazań integratora i obliczyć średnią

arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenie 3,3'-dichlorobenzydyny odczytać z krzywej wzorcowej.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 3,3'-dichlorobenzydyny (X) w badanym powietrzu obliczyć według wzoru, w miligramach na metr sześcienny:

$$X = \frac{c \cdot n}{V}, \quad (1)$$

w którym:

c – stężenie 3,3'-dichlorobenzydyny w roztworze uzyskanym po odzysku znad filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

n – współczynnik rozcieńczenia, równy 1 mililitr,

V – objętość przepuszczonego powietrza przez filtr, w litrach.

4-AMINOAZOBENZEN

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 4-aminoazobenzenu (nr CAS: 60-09-3) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem diodowym. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarno-higienicznych.

Najmniejsze stężenie 4-aminoazobenzenu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,002 mg/m^3 dla próbki powietrza 720 l.

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza zawierającego 4-aminoazobenzen przez filtr z włókna szklanego z naniesionym kwasem siarkowym. Po adsorpcji 4-aminoazobenzen wymywany jest z filtra wodą i wodorotlenkiem sodu, ekstrahowany toluenem i po zamianie rozpuszczalnika na acetonitryl analizowany metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

Podczas analizy, jeśli nie ma innych wymagań, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a. oraz wodę destylowaną o czystości do HPLC, zwaną w dalszej części normy wodą.

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

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

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji w uprawnionych instytucjach.

4.1. Acetonitryl

4.2. 4-Aminoazobenzen

4.3. Kwas siarkowy(VI), roztwór o stężeniu 0,26 mol/l

4.4. Kwas ortofosforowy(V), stężony

4.5. Toluen

4.6. Wodorofosforan disodu, bezwodny

4.7. Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu 0,135 mol/l

4.8. Bufor fosforanowy do fazy ruchomej

Odważyć około 7,1 g wodorofosforanu disodu wg 4.6 i przenieść do kolby miarowej o pojemności 1000 ml, uzupełnić do kreski wodą i zawartość dokładnie wymieszać. Następnie dodać taką ilość kwasu ortofosforowego(V) wg 4.4, aby uzyskać roztwór o wartości pH = 7.

4.9. Roztwór wzorcowy podstawowy 4-aminoazobenzenu

Odważyć 21,6 mg 4-aminoazobenzenu wg 4.2 i przenieść do kolby miarowej z ciemnego szkła o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski acetonitrylem wg 4.1 i zawartość dokładnie wymieszać. Stężenie 4-aminoazobenzenu w tak przygotowanym roztworze wynosi 2,88 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały co najmniej 7 dni.

4.10. Roztwory wzorcowe robocze 4-aminoazobenzenu

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml przenieść roztwór wzorcowy podstawowy wg 4.9 w ilości: 0,1 ml; 0,125 ml; 0,25 ml; 0,50 ml; 1 ml i 2 ml, uzupełnić do kreski acetonitrylem wg 4.1 i zawartość dokładnie wymieszać. Zawartość 4-aminoazobenzenu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 28,8 μg, 36 μg, 72 μg, 144 μg 288 μg i 576 μg.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały co najmniej 7 dni.

4.11. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 25 mm. Na filtry nanosić po 0,2 ml kwasu siarkowego(VI) wg 4.3 i pozostawić do wyschnięcia. Suche filtry przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

4.12. Azot

Stosować azot analizowany jako czysty.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

5.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem diodowym i elektronicznym integratorem.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział 4-aminoazobenzenuod innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę wypełnioną fazą oktadecylową o długości 25 cm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, o uziarnieniu 5 µm, z przedkolumną.

5.3. Strzykawki do cieczy

Stosować strzykawki do cieczy o pojemności od 10 µl do 2500 µl.

5.4. Pipety szklane

Stosować pipety do cieczy o pojemności 2 ml.

5.5. Kolby stożkowe

Stosować kolby stożkowe o pojemności 25 ml, wyposażone w korki.

5.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

5.7. Probówki

Stosować probówki o średnicy ok. 1 cm, o pojemności powyżej 5 ml.

5.8. Naczynka

Stosować naczynka o pojemności ok. 2 ml z nakrętką (np.: takie jak do automatycznego podajnika próbek chromatografu).

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez filtr wg 4.11 umieszczony w oprawce należy przepuścić do 720 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 120 l/h.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe co najmniej 10 dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdział 4-aminoazobenzenu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w 5.2, przykładowe warunki wykonania oznaczania są następujące:

– faza ruchoma: acetonitryl:bufor fosforanowy wg 4.8 50:50
– natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej 1 ml/min
– temperatura kolumny 40 ºC
– długość fali analitycznej diodowego 386 nm
– objętość dozowanej próbki 5 µl.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Na sześć filtrów wg 4.11 umieszczonych w kolbach stożkowych o pojemności 25 ml wg 5.5 nanieść kolejno każdego roztworu wzorcowego roboczego wg 4.10 w ilości 50 µl. Filtry pozostawić do wyschnięcia. Następnie dodać po 2 ml wody, kolby zamknąć i pozostawić na około 1 h. Dodać 2 ml wodorotlenku sodu wg 4.7, 1 ml toluenu wg 4.5 i pozostawić kolby na 30 minut, wstrząsając, co pewien czas ich zawartością. Po tym czasie roztwory znad filtrów przenieść do probówek wg 5.7. Po osiągnięciu stanu równowagi miedzy fazą wodną a toluenową pobrać za pomocą strzykawki, wg 5.3, 0,5 ml warstwy toluenowej i przenieść do naczynek wg 6.8. Zawarty w naczynkach toluen odparować do sucha w strumieniu azotu wg 4.12, a suchą pozostałość rozpuścić w 0,5 ml acetonitrylu wg 4.1. W 1 ml tak uzyskanego roztworu znajduje się odpowiednio: 1,44 µg; 1,80 µg; 3,6 µg; 7,2 µg; 14,4 µg i 28,8 µg 4-aminoazobenzenu. Do chromatografu wprowadzić dwukrotnie po 5 µl tak uzyskanych roztworów. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ± 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie 4-aminoazobenzenu w roztworach wzorcowych, w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza filtr przenieść do kolby wg 5.5. Następnie postępować jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg punktu 8. Do chromatografu wprowadzić dwukrotnie po 5 µl roztworów w acetonitrylu. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 4-aminoazobenzenu wg wskazań integratora i obliczyć średnią

arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenie 4-aminoazobenzenu odczytać z krzywej wzorcowej.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 4-aminoazobenzenu (X) w badanym powietrzu obliczyć według wzoru, w miligramach na metr sześcienny:

$$X = \frac{c \cdot n}{V}, \quad (1)$$

w którym:

c – stężenie 4-aminoazobenzenu w roztworze uzyskanym po odzysku znad filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

n – współczynnik rozcieńczenia, równy 1 mililitr,

V – objętość przepuszczonego powietrza przez filtr, w litrach.

TOLUENO-2,4-DIAMINA I TOLUENO-2,6-DIAMINA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania toluenо-2,4-diaminy (nr CAS: 95-80-7) i toluenо-2,6-diaminy (nr CAS: 823-40-5) w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem chromatografii cieczowej. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie toluenо-2,4-diaminy i toluenо-2,6-diaminy, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,004 mg/m^3 (dla próbki powietrza 720 l).

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza zawierającego toluenо-2,4-diaminę i toluenо-2,6-diaminę przez filtr z włókna szklanego z naniesionym kwasem siarkowym(VI). Po adsorpcji anality wymywane są z filtra wodą i wodorotlenkiem sodu, ekstrahowane toluenem, następnie przeprowadzane w pochodne w reakcji z chlorkiem 3,5-dinitrobenzoilu i po zamianie rozpuszczalnika na acetonitryl analizowane metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

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

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

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

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

4.1 .Tolueno-2,4-diamina

4.2. Tolueno-2,6-diamina

4.3. Metanol

4.4. Chlorek 3,5-dinitrobenzoilu, roztwór w toluenie o stężeniu 10 mg/ml

4.5. Toluen

4.6. Acetonitryl

4.7. Kwas siarkowy(VI), roztwór o stężeniu 0,26 mol/l

4.8. Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu 0,135 mol/l

4.9. Roztwór wzorcowy podstawowy tolueno-2,4-diaminy i tolueno-2,6-diaminy

Do kolby pomiarowej pojemności 10 ml odważyć po 57,6 mg tolueno-2,4-diaminy wg 4.1 i tolueno-2,6-diaminy wg 4.2, kolbę uzupełnić do kreski metanolem wg 4.5 i dokładnie wymieszać. Stężenie tolueno-2,4-diaminy i tolueno-2,6-diaminy w tak przygotowanym roztworze wynosi 5,76 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość przez co najmniej siedem dni.

4.10. Roztwory wzorcowe robocze tolueno-2,4-diaminy i tolueno-2,6-diaminy

Do sześciu kolb pomiarowych pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,1 ml; 0,125 ml; 0,25 ml; 0,5 ml; 1,0 ml i 2,0 ml roztworu wzorcowego wg 4.6, uzupełnić do kreski metanolem wg. 4.3 i wymieszać. Zawartość tolueno-2,4-diaminy i tolueno-2,6-diaminy w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 57,6 µg, 72 µg, 144 µg, 288 µg, 576 µg i 1152µg.

Roztwory przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez co najmniej siedem dni.

4.11. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 25 mm. Na filtry nanosić po 0,2 ml kwasu siarkowego(VI) wg 4.7 i pozostawić do wyschnięcia. Suche filtry przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

4.12 Azot

Stosować azot analizowany jako czysty.

4.13 Woda

Stosować wodę destylowaną o czystości do HPLC.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

5.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem diodowym i elektronicznym integratorem.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział tolueno-2,4-diaminy i tolueno-2,6-diaminy od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę wypełnioną fazą oktadecylową o długości 25 cm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, o uziarnieniu 5 µm, z przedkolumną.

5.3. Strzykawki do cieczy

Stosować strzykawki do cieczy o pojemności od 10 µl do 2500 µl.

5.4. Pipety szklane

Stosować pipety do cieczy o pojemności 2 ml.

5.5. Kolby stożkowe

Stosować kolby stożkowe o pojemności 25 ml, wyposażone w korki.

5.6. Pompa ssąca

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

5.7. Probówki

Stosować probówki o średnicy ok. 1 cm, o pojemności powyżej 5 ml.

5.8. Naczynka

Stosować naczynka o pojemności ok. 2 ml z nakrętką (np.: takie jak do automatycznego podajnika próbek chromatografu).

6. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek powietrza przez filtr wg. 4.11 przepuścić do 720 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 2 l/min.

Pobrane próbki powietrza przechowywane w temperaturze pokojowej zachowują trwałość przez trzy dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu wg 5.1 należy dobrać tak, aby uzyskać rozdział toluen-2,4-diaminy i toluen-2,6-diaminy od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w 5.2, przykładowe warunki wykonania oznaczania są następujące:

– faza ruchoma: acetonitryl wg 4.6:woda wg 4.10 55:45
– natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej 1 ml/min
– temperatura kolumny 23 ºC
– długość fali analitycznej detektora 232 nm
– objętość dozowanej próbki 10 µl.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Na sześć filtrów wg 4.11 umieszczonych w kolbach stożkowych o pojemności 25 ml wg 5.5 nanieść kolejno każdego roztworu wzorcowego roboczego wg 4.10 w ilości 50 µl. Filtry pozostawić do wyschnięcia. Następnie dodać po 2 ml wody, kolby zamknąć i zamieszać zawartością. Dodać 2 ml wodorotlenku sodu wg 4.8, 1 ml toluenu wg 4.5 i pozostawić kolby na 30 minut, wstrząsając, co pewien czas ich zawartością. Po tym czasie roztwory znad filtrów przenieść do probówek wg 5.7. Po osiągnięciu stanu równowagi miedzy fazą wodną a toluenową pobrać za pomocą strzykawki wg 5.3, 0,5 ml warstwy toluenowej i przenieść do naczynek wg 5.8. Do każdego z naczynek dodać po 20 µl roztworu chlorku 3,5-dinitrobenzoilu wg 4.4. Zawarty w naczynkach toluen odparować przez około 30 minut do sucha w strumieniu azotu wg 4.12, a suchą pozostałość rozpuścić w 0,5 ml acetonitrylu wg 4.6. W 1 ml tak uzyskanego roztworu znajduje się odpowiednio: 2,88 µg; 3,6 µg; 7,2 µg; 14,4 µg; 28,8 µg i 57,6 µg toluen-2,4-diaminy i toluen-2,6-diaminy. Do chromatografu wprowadzić dwukrotnie po 10 µl tak uzyskanych roztworów. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ± 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywe wzorcowe, odkładając na osi odciętych stężenie toluen-2,4-diaminy i toluen-2,6-diaminy w roztworach wzorcowych, w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza filtr przenieść do kolby wg 5.5. Następnie postępować jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg punktu 8. Do chromatografu wprowadzić dwukrotnie po 10 µl roztworów w acetonitrylu. Odczytać z uzyskanych

chromatogramów powierzchnie pików tolueno-2,4-diaminy i tolueno-2,6-diaminy wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenia tolueno-2,4-diaminy i tolueno-2,6-diaminy odczytać z krzywych wzorcowych.

10 Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie tolueno-2,4-diaminy/tolueno-2,6-diaminy (X) w badanym powietrzu obliczyć według wzoru, w miligramach na metr sześcienny:

$$X = \frac{c \cdot n}{V}, \quad (1)$$

w którym:

c – stężenie tolueno-2,4-diaminy/tolueno-2,6-diaminy w roztworze uzyskanym po odzysku z filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

n – współczynnik rozcieńczenia, równy 1 mililitr,

V – objętość przepuszczonego powietrza przez filtr, w litrach.

SIARCZAN DIETYLU

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości siarczanu dietylu (nr CAS: 64-67-5) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarno-higienicznych.

Najmniejsze stężenie siarczanu dietylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,0075 mg/m^3 (dla próbki powietrza o objętości 36 l).

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par siarczanu dietylu na sorbent Porapak Q, desorpcji mieszaniną dichlorometanu i metanolu, a następnie analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności związane z substancjami niebezpiecznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

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

5. Odczynniki, roztwory i materiały

Podczas analizy, jeśli nie ma innych wymagań, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

5.1. Siarczan dietylu

5.2. Dichlorometan

5.3. Metanol

5.4. Mieszanina dichlorometanu i metanolu, o zawartości 5% metanolu w dichlorometanie.

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml należy odważyć około 60 mg siarczanu dietylu wg 5.1, kolbę zważyć, uzupełnić do kreski mieszaniną wg 5.4 i dokładnie wymieszać. Stężenie siarczanu dietylu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 6 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

5.6. Roztwór wzorcowy do wyznaczania współczynnika desorpcji

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg 5.5, uzupełnić do kreski mieszaniną wg 5.4.i wymieszać. Stężenie siarczanu dietylu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,6 mg/ml. Obliczyć zawartość siarczanu dietylu w 1 ml tak przygotowanego roztworu.

5.7. Roztwór wzorcowy pośredni

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 0,5 ml roztworu wzorcowego wg 5.6, uzupełnić do kreski mieszaniną wg 5.4 i wymieszać. Stężenie siarczanu dietylu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 30 µg/ml. Obliczyć zawartość siarczanu dietylu w 1 ml tak przygotowanego roztworu.

5.8. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,09; 0,2; 0,5; 1; 1,5 i 2,0 ml roztworu wzorcowego pośredniego wg 5.7, uzupełnić do kreski mieszaniną wg 5.4 i wymieszać. Stężenie siarczanu dietylu w tak przygotowanych roztworach wynosi, odpowiednio, w mikrogramach na mililitr: 0,27; 0,6; 1,5; 3; 4,5 i 6. Obliczyć zawartość siarczanu dietylu w 1 ml tak przygotowanych roztworów.

Roztwory przygotowane wg punktów: 5.5 – 5.8 przechowywane w zamrażarce są trwałe przez dwa dni.

5.9. Rurki pochłaniające

Stosować rurki szklane wypełnione dwiema warstwami (150 i 75 mg) sorbentu Porapak Q, rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym. Rurki należy zbadać chromatograficznie oraz wyznaczyć współczynnik desorpcji siarczanu dietylu wg rozdziału 11.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy ze spektrometrem mas oraz elektronicznym integratorem.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział siarczanu dietylu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną HP-5MS z usieciowanym poli(5%-fenylo-95%-dimetylosilarylenem) o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 μm.

6.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności 10 ml ÷ 2,5 ml.

6.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami wyposażonymi w zawory i uszczelki silikonowe, co umożliwia pobranie roztworu bez otwierania naczynek.

6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.6. Kolby miarowe

Stosować kolby szklane o pojemności 10 ml.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 5.9. należy przepuścić 36 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości, nie większym niż 200 ml/min. Zaleca się przechowywanie i przewożenie próbek w obniżonej temperaturze. Próbki przechowywane w zamrażarce są trwałe dwa dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdzielenie siarczanu dietylu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach wg 6.2, przykładowe warunki oznaczania są następujące:

– temperatura kolumny programowana:
  • temperatura początkowa 45 ºC (3 min)
  • przyrost temperatury 20 ºC/min do 125 ºC (3 min)
  • przyrost temperatury 50 ºC/min do 245 ºC
  • temperatura końcowa 245 ºC (1 min)
– temperatura dozownika 280 ºC
– strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,0 ml/min
– temperatura źródła jonów 230 ºC
– dzielnik próbki 10 : 1
– objętość wstrzykiwanej próbki 2 µl
– masy monitorowanych jonów (m/z) 45, 59, 99,111, 125, 139 m/z.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wg punktu 6.1 wprowadzić po 2 ml roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.8. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać pomiar dwukrotnie. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ± 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość siarczanu dietylu w 1 ml roztworów wzorcowych 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 należy oddzielnie przesypać z rurki pochłaniającej wg 5.9 do naczynek wg 6.4 dłuższą warstwę węgla aktywnego i oddzielnie krótszą warstwę kontrolną. Następnie dodać po 1 ml mieszaniny wg 5.4, naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając energicznie ich zawartością co pewien czas. Następnie wykonać oznaczenie chromatograficzne tak uzyskanego roztworu w warunkach określonych w punkcie 8. Pomiar z każdego roztworu należy wykonać dwukrotnie. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików siarczanu dietylu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ± 5% tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie siarczanu dietylu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie – w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg 6.4 dodać Porapak Q w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej wg 5., tj. po 150 mg. Następnie dodać mikrostrzykawką wg 6.3 po 5 µl roztworu siarczanu dietylu wg 5.6. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko sorbent. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić w zamrażarce do następnego dnia. Następnie dodać po 1 ml mieszaniny wg 5.4. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas.

Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, które przygotowuje się przez dodanie mikrostrzykawką wg 6.3 do 1 ml mieszaniny wg 5.4 po 5 ml roztworu siarczanu dietylu wg 5.6. Oznaczanie badanej substancji należy wykonać wg punktu 8.

Współczynnik desorpcji dla siarczanu dietylu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

$$d = \frac{P_d - P_o}{P_p}, \quad (1)$$

w którym:

P_d – średnia powierzchnia piku siarczanu dietylu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji siarczanu dietylu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia piku siarczanu dietylu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji dla siarczanu dietylu ($\overline{d}$) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d). Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii rurek pochłaniających.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenia siarczanu dietylu (X) w badanym powietrzu obliczamy w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(m_1 + m_2)}{V \cdot \overline{d}}, \quad (2)$$

w którym:

m_1 – masa siarczanu dietylu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

m_2 – masa siarczanu dietylu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

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

$\overline{d}$ – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczana wg punktu 11.

1,4,5,8-TETRAAMINOANTRACHINON

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu (nr CAS: 2475-45-8) w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze wynosi 0,001 mg/m^3 (dla próbki powietrza o objętości 720 l).

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na zatrzymaniu obecnego w badanym powietrzu 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu na filtrze celulozowym, wymyciu osadzonej na filtrze substancji metanolem i analizie chromatograficznej tak uzyskanego roztworu.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności związane z substancjami niebezpiecznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

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

5 Odczynniki, roztwory i materiały

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

Do przygotowania wszystkich roztworów należy stosować wodę destylowaną o czystości do HPLC.

5.1. Acetonitryl

5.2. Metanol

5.3. Octan amonu, roztwór o stężeniu 10 mmol/l.

5.5. 1,4,5,8-Tetraaminoantrachinon

5.6. Roztwór wzorcowy podstawowy 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu

Do zważonej kolby pomiarowej pojemności 10 ml odważyć około 4,8 mg 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu, uzupełnić do kreski metanolem wg 5.2 i dokładnie wymieszać. Stężenie 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,48 mg/ml. Obliczyć dokładne stężenie roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość przez co najmniej dwa dni.

5.7. Roztwory wzorcowe robocze 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 1 ml odmierzyć kolejno: 5 µl; 10 µl; 15 µl; 25 µl; 50 µl i 100 µl roztworu wzorcowego podstawowego 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu wg 5.6, uzupełnić do kreski metanolem wg 5.2 i wymieszać.

Roztwory przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez co najmniej dwa dni.

5.8. Roztwór do wyznaczania współczynnika odzysku

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć około 9,6 mg 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu, uzupełnić do kreski metanolem wg 5.2 i dokładnie wymieszać. Stężenie 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,96 mg/ml. Obliczyć dokładne stężenie roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość przez co najmniej dwa dni.

5.9. Filtry

Filtry celulozowe o średnicy 37 mm.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Chromatograf cieczowy

Chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym, umożliwiający wykonanie oznaczeń przy długości fali 240 nm lub 615 nm.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu w obecności innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna wypełniona fazą oktadecylową o uziarnieniu 5 µm, o długości 250 mm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm.

6.3. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.4. Kolby stożkowe

Kolby stożkowe o pojemności 25 ml, wyposażone w korki.

6.5. Strzykawki

Strzykawki do cieczy, o pojemności od 5 µl do 1 ml.

6.6. Pipeta szklana, o pojemności 5 ml.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez dwa filtry wg 5.9 umieszczone w oprawce i połączone szeregowo, przepuścić do 720 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 2 l/min.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez co najmniej pięć dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielenie 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach wg 6.2, przykładowe warunki oznaczania są następujące:

– faza ruchoma: acetonitryl: roztwór octanu amonu wg 5.3	45:55
– natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej	0,6 ml/min
– temperatura kolumny	30 °C
– długość fali analitycznej detektora spektrofotometrycznego	240 nm lub 615 nm
– dozowanie próbki	5 µl.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 5 µl roztworów wzorcowych roboczych 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu wg 5.7. Należy wykonać dwukrotny pomiar każdego roztworu wzorcowego. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu, w mikrogramach na mililitr, 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 wg punktu 7, każdy filtr przenieść do oddzielnej kolby stożkowej wg 6.4, dodać po 3 ml metanolu wg 5.2, kolby zamknąć i wytrząsać przez 30 min. Po tym czasie roztwór znad filtra oznaczyć chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenie 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr.

11. Wyznaczanie współczynnika odzysku

Na pięć filtrów umieszczonych w kolbach stożkowych wg 6.4 nanieść kolejno 75 µl roztworu 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu w metanolu wg 5.8. Filtry wysuszyć i wyekstrahować metanolem (3 ml) przez 30 minut. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8.

Współczynnik odzysku dla 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu (d) obliczyć wg wzoru:

$$d = \frac{P_d - P_o}{P_p} \qquad (1)$$

w którym:

P_d – średnia powierzchnia piku 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu na chromatogramach roztworów po ekstrakcji,

P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia piku 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników odzysku dla 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu ($\overline{d}$), jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik odzysku należy wyznaczać dla każdej nowej partii filtrów.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, wg wzoru

$$X = \frac{3 \cdot (c_1 + c_2)}{V \cdot \overline{d}}, \tag{2}$$

w którym:

c_1 – stężenie 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu w roztworze uzyskanym z pierwszego filtra, odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

c_2 – stężenie 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu w roztworze uzyskanym z drugiego filtra, odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

3 – całkowita objętość badanego roztworu, w mililitrach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,

$\overline{d}$ – średnia wartość współczynnika odzysku.

AZOBENZEN

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania azobenzenu (nr CAS: 103-33-3) w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie azobenzenu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze wynosi 0,002 mg/m^3 dla próbki powietrza 120 litrów.

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na zatrzymaniu obecnego w badanym powietrzu azobenzenu na filtrze celulozowym (bibułowym) i żelu krzemionkowym, wymyciu zatrzymanej substancji metanolem i analizie chromatograficznej tak uzyskanego roztworu.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności związane z substancjami niebezpiecznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

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

5. Odczynniki, roztwory i materiały

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

Do przygotowania wszystkich roztworów należy stosować wodę destylowaną o czystości do HPLC.

5.1. Azobenzen

5.2. Metanol

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy azobenzenu

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 100 ml odważyć około 25 mg azobenzenu, uzupełnić do kreski metanolem wg 5.2 i dokładnie wymieszać. Stężenie azobenzenu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,25 mg/ml. Obliczyć dokładne stężenie roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość co najmniej czternaście dni.

5.4. Roztwór wzorcowy pośredni azobenzenu

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 2 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg 5.3, uzupełnić do kreski metanolem wg 5.2 i dokładnie wymieszać. Stężenie azobenzenu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,05 mg/ml. Obliczyć dokładne stężenie roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość co najmniej czternaście dni.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze azobenzenu

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 25 µl; 50 µl; 125 µl; 250 µl, 400 µl i 500 µl roztworu wzorcowego pośredniego wg 5.4, uzupełnić do kreski metanolem wg 5.2 i wymieszać. Stężenie w tak przygotowanych roztworach wynosi odpowiednio: 0,125 µg/ml; 0,250 µg/ml; 0,625 µg/ml; 1,25µg/ml; 2,0 µg/ml i 2,5 µg/ml.

Roztwory przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość co najmniej czternaście dni.

5.6. Filtry

Filtry celulozowe o średnicy 25 mm.

5.7. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami żelu krzemionkowego (100 i 50 mg) rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Chromatograf cieczowy

Chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym, umożliwiający wykonanie oznaczeń przy długości fali 316 nm.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie azobenzenu w obecności innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna wypełniona fazą oktadecylową o uziarnieniu 5 µm, o długości 250 mm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm.

6.3. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.4. Kolby stożkowe

Kolby stożkowe Erlenmeyera o pojemności 25 ml, wyposażone w korki..

6.5. Naczynka do desorpcji

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

6.6. Strzykawki

Strzykawki do cieczy, o pojemności od 5 µl do 2,5 ml.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez filtr wg 5.6 umieszczony w oprawce połączony z rurką pochłaniającą wg 5.7 przepuścić do 120 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 60 l/h.

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

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielenie azobenzenu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach wg 6.2, przykładowe warunki oznaczania są następujące:

– faza ruchoma:	metanol
– natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej	0,6 ml/min
– temperatura kolumny	25 °C
– długość fali analitycznej detektora spektrofotometrycznego	316 nm
– dozowanie próbki	20 µl.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 20 µl roztworów wzorcowych roboczych azobenzenu wg 5.5. Należy wykonać dwukrotny pomiar każdego roztworu wzorcowego. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami, a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie azobenzenu, w mikrogramach na mililitr, 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 wg punktu 7, filtr przenieść do kolby wg 6.4, dodać 2 ml metanolu wg 5.2, kolbę zamknąć i wytrząsać przez 30 min. Po tym czasie roztwór znad filtra oznaczyć chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Przesypać oddzielnie każdą warstwę żelu krzemionkowego z rurki pochłaniającej wg 5.7 do naczynek wg 6.5., dodać po 2 ml metanolu wg 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Wykonać dwukrotny pomiar z każdego uzyskanego roztworu. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików azobenzenu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenie azobenzenu w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr.

11. Wyznaczanie współczynnika odzysku i desorpcji

11.1. Wyznaczenie współczynnika odzysku

Na pięć filtrów umieszczonych w kolbach wg 6.4 nanieść kolejno po 10 µl roztworu azobenzenu w metanolu wg 5.3. W szóstej kolbie przygotować próbkę kontrolną zawierającą czysty filtr. Kolby zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Oznaczanie badanej substancji wykonać wg punktu 10. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej

substancji, co najmniej w trzech roztworach porównawczych przygotowanych przez dodanie do 2 ml metanolu po 10 µl roztworu wg 5.3.

Współczynnik odzysku dla azobenzenu (*d*) obliczyć wg wzoru:

$$d_{odz} = \frac{P_o - P_k}{P_p}, \qquad (1)$$

w którym:

P_o – średnia powierzchnia piku azobenzenu na chromatogramach roztworów po odzysku,

P_k – średnia powierzchnia piku o czasie retencji azobenzenu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia piku azobenzenu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników odzysku dla azobenzenu ($\overline{d}_{odz}$), jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d_{odz}).

Współczynnik odzysku należy wyznaczać dla każdej nowej partii filtrów.

11.2. Wyznaczenie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg 6.5 dodać żelu krzemionkowego wg 5.7 w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej, tj. po 100 mg. Następnie dodać po 10 µl roztworu azobenzenu w metanolu wg 5.3. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko żel krzemionkowy. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać po 2 ml metanolu wg 5.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min wstrząsając co pewien czas ich zawartością.

Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji, co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 2 ml roztworu wg 5.2 po 10 µl roztworu azobenzenu w metanolu wg 5.3. Oznaczanie badanej substancji wykonać wg punktu 11.

Współczynnik desorpcji dla azobenzenu (*d*) obliczyć wg wzoru:

$$d_{des} = \frac{P_d - P_k}{P_p}, \qquad (2)$$

w którym:

P_d – średnia powierzchnia piku azobenzenu na chromatogramach roztworów po desprpcji,

P_k – średnia powierzchnia piku o czasie retencji azobenzenu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia piku azobenzenu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla azobenzenu ($\bar{d}_{des}$), jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d_{des}).

Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii rurek pochłaniających.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie azobenzenu (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, wg wzoru

$$X = \left(\frac{c_1}{\bar{d}_{odz}} + \frac{c_2 + c_3}{\bar{d}_{des}} \right) \cdot \frac{2}{V} , \qquad (3)$$

w którym:

c_1 – stężenie azobenzenu w roztworze uzyskanym znad filtra, odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

c_2 – stężenie azobenzenu w roztworze uzyskanym znad dłuższej warstwy żelu krzemionkowego, odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

c_3 – stężenie azobenzenu w roztworze uzyskanym znad krótszej warstwy żelu krzemionkowego, odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

2 – całkowita objętość badanego roztworu, w mililitrach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr i rurkę pochłaniającą, w litrach,

$\bar{d}_{odz}$ – średnia wartość współczynnika odzysku wyznaczona wg punktu 11.1,

$\bar{d}_{des}$ – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczona wg punktu 11.2.

CHLOROWODOREK 4,4'-(4-IMINOCYKLOHEKSA-2,5-DIENYLIDENOMETYLENO)DIANILINY (CZERWIEŃ ZASADOWA 9)

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny (nr CAS: 569-61-9) w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno) dianiliny, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze wynosi 0,002 mg/m^3 dla próbki powietrza 120 litrów.

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na zatrzymaniu obecnego w badanym powietrzu chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny na filtrze polipropylenowym, wymyciu osadzonej na filtrze substancji metanolem i analizie chromatograficznej tak uzyskanego roztworu.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności związane z substancjami niebezpiecznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

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

5. Odczynniki, roztwory i materiały

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

Do przygotowania wszystkich roztworów należy stosować wodę destylowaną o czystości do HPLC.

5.1. Chlorowodorek 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny

5.2. Metanol

5.3. Kwas fosforowy(V), roztwór 0,1-procentowy

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5--dienylidenometyleno) dianiliny

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 100 ml odważyć około 24 mg chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny, uzupełnić do kreski metanolem wg 5.2 i dokładnie wymieszać. Stężenie chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,24 mg/ml. Obliczyć dokładne stężenie roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość co najmniej trzy dni.

5.5. Roztwór wzorcowy pośredni chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5--dienylidenometyleno)dianiliny

Do kolby miarowej pojemności 10 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg 5.4, uzupełnić do kreski metanolem wg 5.2 i dokładnie wymieszać. Stężenie chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny w tak przygotowanym roztworze wynosi około 24 µg/ml. Obliczyć dokładne stężenie roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość co najmniej trzy dni.

5.6. Roztwory wzorcowe robocze chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5--dienylidenometyleno)dianiliny

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 2 ml odmierzyć kolejno: 10 µl; 15 µl; 25 µl; 50 µl; 100 µl i 200 µl roztworu wzorcowego pośredniego wg 5.5, uzupełnić do kreski metanolem wg 5.2 i wymieszać. Stężenie w tak przygotowanych roztworach wynosi odpowiednio: 0,12 µg/ml; 0,18 µg/ml; 0,3 µg/ml; 0,6 µg/ml; 1,2 µg/ml i 2,4 µg/ml.

Roztwory przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość co najmniej trzy dni.

5.7. Filtry

Filtry polipropylenowe o średnicy 25 mm, o wielkości porów 1,5 µm.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Chromatograf cieczowy

Chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym, umożliwiający wykonanie oznaczeń przy długości fali 544 nm.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny w obecności innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna wypełniona fazą oktadecylową o uziarnieniu 5 µm, o długości 250 mm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm.

6.3. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.4. Naczynka do odzysku

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

6.5. Strzykawki

Strzykawki do cieczy, o pojemności od 5 µl do 2,5 ml.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez filtr wg 5.7 umieszczony w oprawce przepuścić do 120 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 120 l/h.

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

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielenie chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach wg 6.2, przykładowe warunki oznaczania są następujące:

– faza ruchoma: metanol: roztwór kwasu fosforowego wg 5.3 95:5

– natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej 0,6 ml/min

– temperatura kolumny	23 °C
– długość fali analitycznej detektora spektrofotometrycznego	544 nm
– dozowanie próbki	10 µl.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 10 µl roztworów wzorcowych roboczych chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny wg 5.6. Należy wykonać dwukrotny pomiar każdego roztworu wzorcowego. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny, w mikrogramach na mililitr, 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 wg punktu 7, filtr przenieść do naczynka do odzysku wg 6.4, dodać 2 ml metanolu wg 5.2, naczynko zamknąć i wytrząsać przez 30 min. Po tym czasie roztwór znad filtra oznaczyć chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno) dianiliny wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenie chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr.

11. Wyznaczanie współczynnika odzysku

Na pięć filtrów umieszczonych w naczynkach do odzysku wg 6.4 nanieść kolejno po 10 µl roztworu chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny w metanolu wg 5.4. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą czysty filtr. Naczynka zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Oznaczanie badanej substancji wykonać wg punktu 10. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji, co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 2 ml metanolu po 10 µl roztworu wg 5.4.

Współczynnik odzysku dla chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny (d) obliczyć wg wzoru:

$$d = \frac{P_d - P_o}{P_p}, \quad (1)$$

w którym:

P_d – średnia powierzchnia piku chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny na chromatogramach roztworów po odzysku,

P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia piku chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników odzysku dla chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny $\bar{d}$, jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik odzysku należy wyznaczać dla każdej nowej partii filtrów.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, wg wzoru

$$X = \frac{2 \cdot c}{V \cdot \bar{d}}, \quad (2)$$

w którym:

c – stężenie chlorowodorku 4,4'-(4-iminocykloheksa-2,5-dienylidenometyleno)dianiliny w roztworze uzyskanym znad filtra, odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

2 – całkowita objętość badanego roztworu, w mililitrach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,

$\bar{d}$ – średnia wartość współczynnika odzysku wyznaczona wg punktu 11.

BROMIAN(V) POTASU

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości bromianu(V) potasu (nr CAS: 7758-01-2) we frakcji wdychalnej aerozolu w powietrzu na stanowiskach pracy, z chromatografii jonowymiennej z detekcją konduktometryczną. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie bromianu(V) potasu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze wynosi 0,044 mg/m^3 dla próbki powietrza 720 l.

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na zatrzymaniu obecnej w badanym powietrzu frakcji wdychalnej bromianu(V) potasu na filtrze z mieszaniny estrów celulozy (MCE), wymyciu osadzonej na filtrze substancji wodą dejonizowaną i analizie chromatograficznej tak uzyskanego roztworu.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności związane z substancjami niebezpiecznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

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

5. Odczynniki, roztwory i materiały

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki do przygotowania eluentu, roztworów wzorcowych, mycia szkła wodą dejonizowaną o przewodnictwie 0,10 µS/cm, zwaną w dalszej części procedury wodą, oraz odczynniki wyłącznie spektralnie czyste i certyfikowane wzorce.

Naczynia z polipropylenu przed użyciem należy dokładnie umyć przez wielokrotne napełnianie wodą, moczenie przez 4 h i wypłukanie wodą.

Należy sprawdzić chromatograficznie czystość sprzętu wykonanego ze szkła i polipropylenu.

Wymaga się, aby oznaczone stężenia jonów było mniejsze od przyjętej granicy oznaczalności.

5.1. Eluent

Stosować eluent stężony o składzie: 0,45 mol/l węglanu sodu i 0,14 mol/l wodorowęglanu sodu.

5.2. Eluent, roztwór o stężeniu 4,5 mmol/l węglanu sodu i 1,4 mmol/l wodorowęglanu sodu

Odmierzyć do kolby miarowej o pojemności 1000 ml, 10 ml eluentu wg punktu 5.1 i dopełnić do kreski wodą. Roztwór dobrze wymieszać i przenieść do pojemnika stanowiącego wyposażenie chromatografu. Roztwór jest trwały przez tydzień.

5.3. Bromian(V) potasu

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy bromianu(V) potasu

Do zważonej kolby miarowej z polipropylenu o pojemności 100 ml odważyć około 100 mg bromianu(V) potasu wg punktu 5.3, uzupełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Stężenie bromianu(V) potasu w tak przygotowanym roztworze wynosi 1 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość co najmniej siedem dni.

Można również stosować dostępne w handlu roztwory wzorcowe o wymaganym stężeniu.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze bromianu(V) potasu

Do sześciu kolb miarowych z polipropylenu o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 31 µl; 79 µl; 158 µl; 316 µl; 470 µl i 634 µl roztworu wzorcowego wg 5.4, uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. Stężenie bromianu(V) potasu w tak przygotowanych roztworach wynosi odpowiednio: 3,1 µg/ml; 7,9 µg/ml; 15,8 µg/ml; 31,6 µg/ml; 47 µg/ml i 63,4 µg/ml.

Roztwory przechowywane w chłodziarce w temperaturze 2-6 °C zachowują trwałość co najmniej siedem dni.

5.6. Filtry

Stosować filtry z mieszaniny estrów celulozy o średnicy 25 mm i średnicy porów 0,8 µm.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Chromatograf jonowy

Chromatograf jonowy z detektorem konduktometrycznym z urządzeniem tłumiącym i elektronicznym integratorem lub oprogramowaniem komputerowym do sterowania aparatem i zbierania danych pomiarowych.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie jonów BrO_3^- w obecności innych nieorganicznych anionów o zdolności rozdzielczej nie mniejszej niż R≥1,5, np. kolumna anionowa o długości 250 mm, średnicy wewnętrznej 4 mm, np. Ion-Pac AS22 z kolumną ochronną o długości 50 mm i średnicy wewnętrznej 4 mm, np. AG22.

6.3. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.4. Próbnik do pobierania próbek powietrza

Stosować dostępne w handlu próbniki do pobierania frakcji wdychanej pyłu lub aerozolu.

6.5. Kolby polipropylenowe

Stosować kolby miarowe z polipropylenu klasy A o pojemności: 10, 100, 1000 ml.

6.6. Naczynka do odzysku

Naczynka polipropylenowe o pojemności około 20 ml z nakrętkami.

6.7. Pipety

Stosować pipety automatyczne klasy A, o pojemności: 5-50 µl, 20-200 µl, 1-10 ml.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez filtr wg 5.6 umieszczony w próbniku wg 6.4 przepuścić do 720 l badanego powietrza ze

stałym strumieniem objętości nie większym niż 2 l/min lub innym, zgodnie z instrukcją stosowanego próbnika wg 6.4, za pomocą pompy wg punktu 6.3.

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

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielenie jonów BrO_3^- od innych anionów nieorganicznych występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 6.2, przykładowe warunki oznaczania są następujące:

- temperatura kolumny — 30 °C
- faza ruchoma: — 4,5 mmol/l węglanu sodu i 1,4 mmol/l wodorowęglanu sodu (wg 5.2)
- natężenie przepływu fazy ruchomej — 1,2 ml/min
- detektor — konduktometryczny z supresorem
- natężenie prądu — 31 mA
- dozowanie próbki — 50 µl.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 50 µl roztworów wzorcowych roboczych bromianu(V) potasu wg 5.5. Należy wykonać dwukrotny pomiar każdego roztworu wzorcowego. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie bromianu(V) potasu, w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej. Należy przeprowadzić statystyczny test liniowości wykorzystując dane z kalibracji do obliczenia zarówno liniowej funkcji kalibracji, jak i nieliniowej funkcji kalibracji drugiego stopnia i wybrać spełniający kryteria.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza wg punktu 7, z próbnika wg punktu 6.4 przenieść oddzielnie do naczynek wg 6.6 i dodać 10 ml wody. Jednocześnie przeprowadzić w identyczny

sposób ekstrakcję nieużywanego filtra w celu sporządzenia roztworu próbki ślepej. Następnie roztwory otrzymane po ekstrakcji z filtrów badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatografów powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej.

Stężenie bromianu(V) potasu w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie bromianu(V) potasu w roztworze uzyskanym po ekstrakcji nieużywanego filtra.

11. Wyznaczanie współczynnika odzysku

Na pięć filtrów umieszczonych w naczynkach nanieść kolejno po 100 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg 5.4. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą czysty filtr. Naczynka zamknąć i pozostawić w temperaturze pokojowej do następnego dnia. Z otrzymanych roztworów wykonać dwukrotny pomiar wg punktu 10. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji, co najmniej w trzech roztworach porównawczych przygotowanych przez dodanie po 100 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4 do kolby miarowej o pojemności 10 ml i dopełnienie wodą do kreski.

Tak uzyskane roztwory należy badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8.

Współczynnik odzysku dla bromianu(V) potasu (d) obliczyć wg wzoru:

$$d = \frac{P_d - P_o}{P_p}, \qquad (1)$$

w którym:

P_d – średnia powierzchnia piku bromianu(V) potasu na chromatogramach roztworów po odzysku,

P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji bromianu(V) potasu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia piku bromianu(V) potasu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników odzysku dla bromianu(V) potasu ($\bar{d}$), jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik odzysku należy wyznaczać dla każdej nowej partii filtrów.

12 Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie bromianu(V) potasu (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, wg wzoru

$$X = \frac{10 \cdot (c_1 - c_o)}{V \cdot \bar{d}}, \qquad (2)$$

w którym:

c_1 – stężenie bromianu(V) potasu w roztworze uzyskanym znad filtra, odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

c_0 – stężenie bromianu(V) potasu w roztworze znad filtra kontrolnego odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

10 – całkowita objętość badanego roztworu, w mililitrach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,

$\bar{d}$ – średnia wartość współczynnika odzysku wyznaczona wg punktu 11.

1,3,5-TRIS(OKSIRANYLOMETYLO)-1,3,5-TRIAZYNO-2,4,6(1H,3H,5H)-TRION

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trionu (nr CAS: 2451-62-9) w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trionu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze wynosi 0,002 mg/m^3 (dla próbki powietrza o objętości 720 l).

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na zatrzymaniu obecnego w badanym powietrzu 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trionu na filtrze polipropylenowym, wymyciu osadzonej na filtrze substancji acetonitrylem i analizie chromatograficznej tak uzyskanego roztworu.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności związane z substancjami niebezpiecznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

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

5. Odczynniki, roztwory i materiały

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

Do przygotowania wszystkich roztworów należy stosować wodę destylowaną o czystości do HPLC.

5.1. 1,3,5-Tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trion

5.2. Acetonitryl

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trionu

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odważyć około 28,8 mg 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trionu, uzupełnić do kreski acetonitrylem wg 5.2 i dokładnie wymieszać. Stężenie 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trionu w tak przygotowanym roztworze wynosi 2,88 mg/ml. Obliczyć dokładne stężenie roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość co najmniej 20 dni.

5.4. Roztwory wzorcowe pośrednie 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trionu

Do sześciu kolb miarowycho pojemności 2 ml odmierzyć kolejno: 20 µl; 40 µl; 50 µl; 100 µl; 200 µl i 400 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg 5.3, uzupełnić do kreski acetonitrylem wg 5.2 i wymieszać. Stężenie w tak przygotowanych roztworach wynosi odpowiednio: 28,8 µg/ml; 57,6 µg/ml; 72 µg/ml; 144 µg/ml; 288 µg/ml i 576 µg/ml.

Roztwory przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość co najmniej 20 dni.

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy 1,4,5,8-tetraaminoantrachinonu

W sześciu kolbach stożkowych wg 6.4 umieścić filtry wg 5.6, nanieść po 50 µl kolejno roztworów pośrednich i pozostawić kolby otwarte, aż do wyschnięcia filtrów. Następnie dodać po 1,5 ml acetonitrylu wg 5.2, kolby zamknąć i wstrząsać przez 30 minut. W tak uzyskanych roztworach stężenie 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trionu wynosi odpowiednio: 0,96 µg/ml, 1,92 µg/ml, 2,4 µg/ml, 4,8 µg/ml, 9,6 µg/ml i 19,2 µg/ml.

5.6. Filtry

Filtry polipropylenowe o średnicy 25 mm, o wielkości porów 1 - 5 µm.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Chromatograf cieczowy

Chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym, umożliwiający wykonanie oznaczeń przy długości fali 205 nm.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trionu w obecności innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna wypełniona fazą oktadecylową o uziarnieniu 5 µm, o długości 250 mm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm.

6.3. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.4. Kolby

Kolby stożkowe o pojemności 25 ml, wyposażone w korki.

6.5. Strzykawki

Strzykawki do cieczy, o pojemności od 10 µl do 2,5 ml.

6.6. Próbniki

Dostępne w handlu próbniki umożliwiające pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/min.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez filtr wg 5.6 umieszczony w próbniku wg 6.6 przepuścić 720 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/min.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość co najmniej siedem dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielenie 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trionu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach wg 6.2, przykładowe warunki oznaczania są następujące:

– faza ruchoma – acetonitryl: woda	98:2
– natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej	1 ml/min
– temperatura kolumny	23 °C
– długość fali analitycznej detektora spektrofotometrycznego	205 nm
– dozowanie próbki	50 µl.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 50 µl roztworów wzorcowych roboczych 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trionu wg 5.5. Należy wykonać dwukrotny pomiar każdego roztworu wzorcowego. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie 1,3,5-tris-(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trionu, w mikrogramach na mililitr, 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 wg punktu 7, filtr przenieść do kolby wg 6.4, dodać 1,5 ml acetonitrylu wg 5.2, kolbę zamknąć i wytrząsać przez 30 min. Tak uzyskany roztwór oznaczyć chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trionu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5 % wartości średniej. Stężenie 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trionu w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trionu (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, wg wzoru

$$X = \frac{1{,}5 \cdot c}{V} \quad , \qquad (1)$$

w którym:

c – stężenie 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trionu w roztworze uzyskanym znad filtra, odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

1,5 – objętość acetonitrylu stosowana do odzysku 1,3,5-tris(oksiranylometylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trionu z filtra, w mililitrach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach.