

Ftalan dibutyly

Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Dibutyl phthalate

Determination in workplace air

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

Numer CAS 84-74-2

Słowa kluczowe: ftalan dibutyly, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, GC- FID.

Keywords: dibutyl phthalate , analytical method, workplace air, GC-FID..

Streszczenie

Ftalan dibutyly (DBP) jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym dla estrów zapachu. Substancja znalazła zastosowanie w przemyśle, jako dodatek zmiękczający do: żywic, tworzyw sztucznych, polimerów (PCV), uszczelniaczy, klejów, spoiw oraz tuszy drukarskich. Ftalan dibutyly może wnikać do organizmu przez układ oddechowy i pokarmowy. Jest substancją o możliwym szkodliwym działaniu na rozrodczość i dziecko w łonie matki oraz może działać szkodliwie na płodność. Celem pracy było opracowanie metody oznaczania frakcji wdychalnej ftalanu

dibutyly, która umożliwi oznaczanie stężeń ftalanu dibutyly w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie od 1/10 do 2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS), (0,5 ÷ 10 mg/m³). W badaniach zastosowano chromatograf gazowy (GC) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) wyposażony w kolumnę kapilarną HP-INNOWAX o wymiarach: 60 m x 0,25 mm o $dp = 0,15 \mu\text{m}$. Metoda polega na: zatrzymaniu ftalanu dibutyly na filtrze z włókna szklanego, ekstrakcji etanolem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Zastosowanie do anali-

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowanego w latach 2014-2016 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej (Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej).

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

zy kolumny HP-INNOWAX pozwala na selektywne oznaczenie ftalanu dibutyli w obecności innych związków. Średnia wydajność odzysku ftalanu dibutyli z filtra wyniosła 96%. Uzyskane krzywe kalibracyjne charakteryzują się wysoką wartością współczynnika korelacji ($r = 1$), który świadczy o liniowości wskazań detektora FID w zakresie stężeń $0,12 \div 2,4$ mg/ml, co odpowiada zakresowi $0,5 \div 10$ mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 720 l. Granica wykrywalności (LOD) tej metody wynosi 24,72 ng/ml, granica oznaczalności (LOQ) – 74,17 ng/ml. Metoda analityczna

umożliwia selektywne oznaczanie stężeń frakcji wdychalnej ftalanu dibutyli w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń od 0,5 mg/m³ (1/10 wartości NDS) w obecności innych związków. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych. Opracowaną metodę oznaczania ftalanu dibutyli zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Summary

Dibutyl phthalate (DBP) is a colorless liquid with an ester-like odour. It is used in industry as a solvent for a variety of resins, plastics and elastomers, and as an adhesive for joining plastic parts. Occupational exposure to DBP can occur through inhalation or ingestion. The aim of this study was to validate method determining concentrations of DBP in workplace air in the range from 1/10 to 2 MAC values, in accordance with the requirements of Standard No. PN-EN 482. The study was performed using a gas chromatograph (GC) with a flame ionization detector (FID) equipped with a capillary column HP-INNOWAX (60 m × 0.25 mm, 0.15 μm). This method is based on sorption of dibutyl phthalate vapours on glass microfiber filter, desorption with ethanol and analysis with GC-FID. The average desorption efficiency of DBP from

filter was 96%. Application of HP-INNOWAX column allows selective determination of DBP in a presence of other solvents. The measurement range was $0.5 \div 10$ mg/m³ for a 720-L air sample. The limit of detection was 24.72 ng/ml and limit of quantification was 74.17 ng/ml. The analytical method described in this paper makes it possible to determine DBP in workplace air in the presence of other solvents at concentrations from 0.5 mg/m³ (1/10 MAC value). The method is precise, accurate and it meets the criteria for procedures for measuring chemical agents listed in Standard No. EN 482. The method can be used for assessing occupational exposure to DBP and associated risk to workers' health. The developed method of determining DBP has been recorded as an analytical procedure (see appendix)

WPROWADZENIE

Ftalan dibutyli (DBP) jest przezroczystą, oleistą cieczą o zapachu charakterystycznym dla estrów. Ftalan dibutyli jest otrzymywany w reakcji bezwodnika ftalowego z n-butanolem w obecności stężonego kwasu siarkowego (HSDB 2011; RAR 2004). Ze względu na właściwości zmiękczające ftalan dibutyli znalazł zastosowanie, jako dodatek zmiękczający do: żywic i polimerów (PCV), uszczelniaczy, klejów, spoiw oraz tuszy drukarskich. Ftalan dibutyli jest również dodawany przy produkcji: farb nitrocelulozowych, włókien szklanych i kosmetyków (CHEMPYL 2015; Pałaszewska-Tkacz, Czer-

czak 2012). Ftalan dibutyli wchłania się do organizmu przez układ oddechowy i pokarmowy. W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono informacji na temat liczby osób narażonych na ftalan dibutyli w Polsce.

Ftalan dibutyli to związek o szkodliwym działaniu na rozrodczość i dziecko w łonie matki. Ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi ftalan dibutyli został zaklasyfikowany (WE nr 1272/2008) jako substancja działająca szkodliwie na rozrodczość (kategoria zagrożenia 1.B) i niebezpieczna dla środowiska wodnego (Aquatic Acute 1).

Substancji tej przypisano następujące zwroty zagrożenia:

- H360Df: może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki; podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność
- H400: działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) podana w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6.06.2014 r. (DzU 2014, poz. 817) dla ftalanu dibutyłu wynosi 5 mg/m^3 .

W Polsce do oznaczania ftalanu dibutyłu w powietrzu na stanowiskach pracy stosowano metodę zgodną z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04208-4:1989. Oznaczalność tej metody wynosi $1,25 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza o objętości 24 l. Cytowana norma zakłada pobieranie próbek powietrza na rurkę szklaną wypełnioną żelazem krzemionkowym. Przez rurkę przepuszczano 24 l powietrza ze strumieniem objętości nie większym niż 2 l/min.

W związku ze zmianami w rozporządze-

niu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6.06.2014 r. (DzU 2014, poz. 817), w którym zaznaczono, że wartość NDS dla ftalanu dibutyłu dotyczy tylko frakcji wdychalnej aerozolu, zaistniała konieczność zmiany sposobu pobierania próbek powietrza. Z tego powodu została opracowana nowa metoda oznaczania ftalanu dibutyłu w powietrzu na stanowiskach pracy.

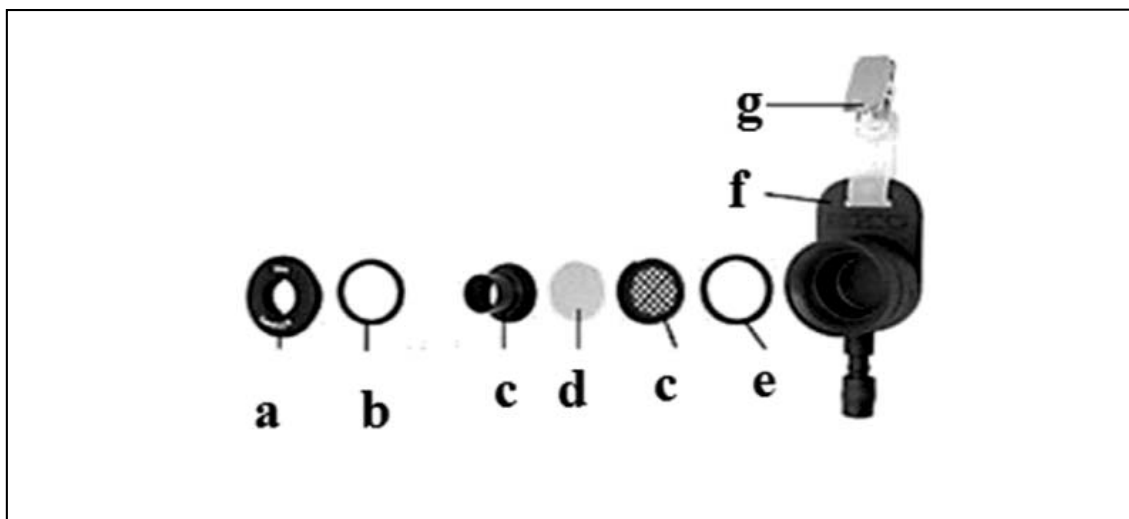
Opracowana metoda, zgodnie z obowiązującymi przepisami, uwzględnia sposób pobierania próbek powietrza przy użyciu próbnika zalecanego do frakcji wdychanej. Frakcja wdychana jest to frakcja aerozolu wnikażąca przez nos i usta, która po zdeponowaniu w drogach oddechowych stwarza zagrożenie dla zdrowia. Układy do wyodrębniania frakcji aerozolu z powietrza są zbudowane z odpowiednio dobranego próbnika oraz wysokowydajnej pompy ssącej. Do wyodrębnienia frakcji wdychalnej dedykowany jest próbnik typu IOM (Institute of Occupational Medicine), który imituje sposób, w jaki cząstki powietrza są wdychane przez nos i usta (*Szewczyńska, Pośniak 2013*).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard model HP 6890 z systemem komputerowym Hewlett-Packard, detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz kolumną kapilarną. Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. Do pobierania próbek powietrza zawierających ftalan dibutyłu wykorzystano Aspirator Gilian Air 5 (Sensidyne, USA). Do przeprowadzenia badań odzysku

analitów z filtrów zastosowano wytrząsar-kę mechaniczną WL-2000 (JWElectronic, Polska). Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA). Próbki przechowywano w eksykatorze szafkowym serii EKS (WSL, Polska). Do pobierania ftalanu dibutyłu z powietrza wykorzystano próbnik do pobierania frakcji wdychanej z kasetką wewnętrzną o średnicy 25 mm (Ekohigiena, Polska). Schemat próbnika przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat próbnika dedykowanego do pobierania frakcji wdychalnej: a) pierścień skręcający, b) uszczelka, c) kasetę trzymająca filtr, d) filtr, e) uszczelka, f) oprawa, g) zapięcie

Odczynniki i materiały

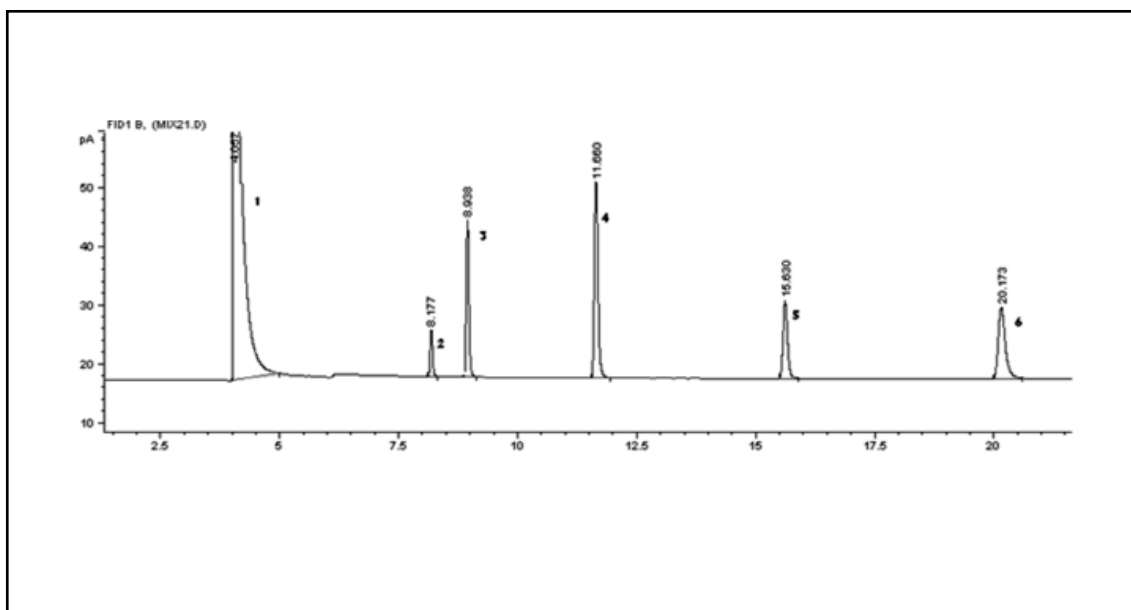
W badaniach zastosowano ftalan dibutyli oraz etanol (Sigma-Aldrich, USA). Ponadto stosowano filtry z włókna szklanego GF/A o średnicy 25 mm (Whatman, Anglia) oraz celulozowe (POCH, Polska) do pobierania próbek powietrza, a także szkło laboratoryjne, tj.: kolby miarowe, kolby stożkowe Erlenmayera o pojemności 25 ml (wyposażone w korki), pipety oraz strzykawki do cieczy.

Warunki oznaczania chromatograficznego

Na podstawie danych literaturowych oraz badań wstępnych ustalono, że próbki powietrza zawierające ftalan dibutyli będą pobierane na filtry z włókna szklanego (Szewczyńska, Pośniak 2013).

Badania wykonano, stosując kolumnę HP-INNOWAX o wymiarach: 60 m x 0,25 mm o $dp = 0,15 \mu\text{m}$. Warunki chromatograficznego oznaczania były następujące: temperatura dozownika 280 °C, temperatura kolumny 220 °C, temperatura detektora 300 °C, strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,0 ml/min, strumień objętości wodoru 45 ml/min, strumień objętości powietrza 400 ml/min, dzielnik próbki ustalono na 50: 1, objętość próbki 1 μl .

W opisanych wcześniej warunkach ftalan dibutyli może być oznaczany w obecności: etanolu, ftalanu dimetyli, ftalanu dietyli, ftalanu diizodecyli, ftalanu diizobutyli i adypinianu 2-etyloheksyli. Chromatogram roztworu ftalanu dibutyli i substancji współwystępujących przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Chromatogram roztworu ftalanu dibutyłu i substancji współwystępujących. Kolumna INNO-WAX, detektor FID: 1) etanol, 2) ftalan dimetylu, 3) ftalan dietylu, 4) Ftalan diizodecyłu, 5) ftalan diizobutyłu, 6) ftalan dibutyłu, 7) adypinian 2-etyloheksyłu

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Badania warunków pobierania próbek powietrza

Przeprowadzono badania w celu ustalenia warunków pobierania próbek, które zapewnią ilościowe wyodrębnienie frakcji wdychalnej aerozolu ftalanu dibutyłu z powietrza. Podczas tych badań sprawdzono możliwość zastosowania do tego celu filtra celulozowego oraz filtra z włókna szklanego, umieszczonych w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej. Sprawdzono również możliwość zastosowania etanolu jako rozpuszczalnika do ekstrakcji ftalanu dibutyłu z filtrów.

Badania wstępne przeprowadzono w następujący sposób: na filtry umieszczone w kolbach stożkowych naniesiono po 50 μ l roztworu ftalanu dibutyłu o stężeniu 72 mg/ml i pozostawiono do wyschnięcia. Następnie dodano 3 ml etanolu i zawartość wytrząsano przez 30 min. Po tym czasie wykonano oznaczenie ftalanu dibutyłu w roztworach znad

filtrów oraz w roztworach porównawczych, otrzymanych przez wprowadzenie 50 μ l roztworu ftalanu dibutyłu o stężeniu 72 mg/ml do 3 ml rozpuszczalnika. Średnia wartość współczynnika odzysku dla obu rodzajów filtrów ($n=6$) dla ftalanu dibutyłu wynosiła odpowiednio: dla filtrów celulozowych 1,02, natomiast dla filtrów z włókna szklanego – 1,03. Następnie przeprowadzono analogiczne badania, tym razem nanosząc 5 μ l roztworu ftalanu dibutyłu o stężeniu 72 mg/ml, umieszczając filtry w próbnikach do pobierania frakcji wdychalnej. Przez filtry przepuszczono 720 l powietrza ze strumieniem objętości 2 ml/min. Średnia wartość współczynnika odzysku dla obu rodzajów filtrów ($n=6$) dla ftalanu dibutyłu wynosiła odpowiednio: dla filtrów celulozowych 0,84, dla filtrów z włókna szklanego – 0,9.

Na podstawie uzyskanych wyników badań ustalono, że filtr z włókna szklanego jest odpowiednim materiałem do pobierania ftalanu

dibutyłu z powietrza, natomiast etanol jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do ekstrakcji ftalanu dibutyłu z filtra z włókna szklanego.

Badania adsorpcji ftalanu dibutyłu z powietrza przeprowadzono z użyciem filtrów z włókna szklanego. Na filtry (po sześć sztuk) naniesiono kolejno po: 5; 50 i 100 μl roztworu ftalanu dibutyłu w etanolu o stężeniu 72 mg/ml. Filtry wysuszono i umieszczono w próbnikach do frakcji wdychanej. Następnie przez próbnyki przepuszczano 720 l powietrza ze strumieniem objętości 120 l/h. Po sześciu godzinach filtry ekstrahowano etanolem (3 ml) przez 30 min. Roztwory z nad filtrów oznaczano chromatograficznie w ustalonych poprzednio warunkach. Średni współczynnik odzysku wynosi 0,96. Na podstawie uzyskanych wyników badań ustalono, że filtry z włókna szklanego zapewniają ilościowe wyodrębnienie frakcji wdychanej aerozolu ftalanu dibutyłu z powietrza, natomiast etanol jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do wymywania ftalanu dibutyłu z filtrów.

Kalibracja i precyzja

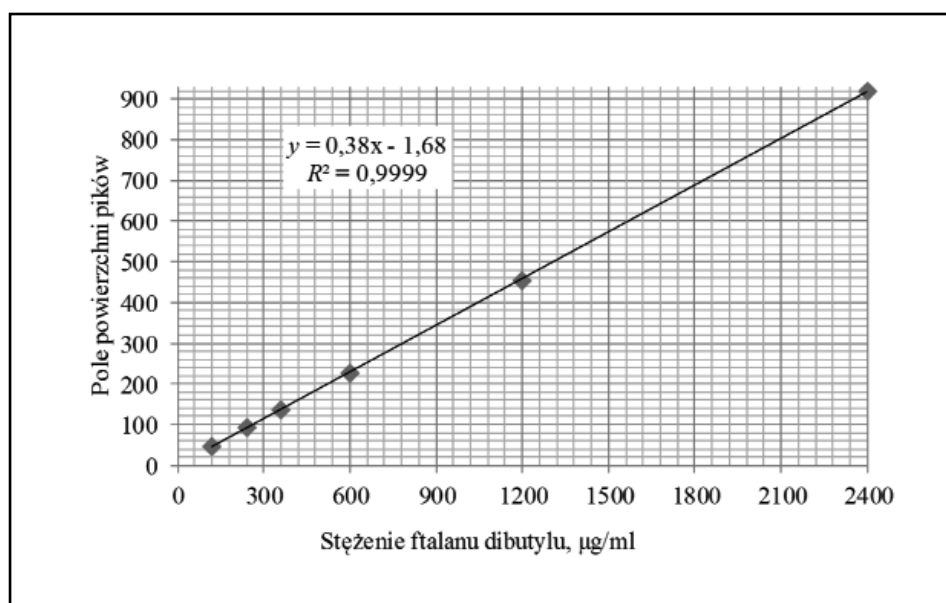
Oznaczanie kalibracyjne wykonywano dla roztworów wzorcowych ftalanu dibutyłu w etanolu. Stężenie tych roztworów ustalono na podstawie następujących założeń:

- zakres pomiarowy $0,5 \div 10 \text{ mg/m}^3$
- objętość powietrza pobranego do analizy 720 l
- objętość rozpuszczalnika stosowanego do ekstrakcji 3 ml.

Zakres stężeń tak uzyskanych roztworów wzorcowych wynosił $120 \div 2400 \mu\text{g/ml}$. Oznaczano trzy serie roztworów kalibracyjnych w opisanych wcześniej warunkach. Do chromatografu wprowadzono po 1 μl roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Następnie sporządzono wykres zależności powierzchni pików ftalanu dibutyłu od jego stężeń w roztworach wzorcowych (rys. 3.). Uzyskane parametry krzywych kalibracji dla trzech serii pomiarowych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.
Parametry kalibracji dla trzech serii pomiarowych

Parametr	I seria	II seria	III seria
Krzywa kalibracji $Y = Bx + A$	$y = 0,39x - 4,11$	$y = 0,38x - 1,9$	$y = 0,38x + 0,98$
Współczynnik korelacji, r	0,9999	0,9999	1
Średnia wartość współczynnika kalibracji	0,38		
Odchylenie standardowe współczynnika kalibracji, S_b	0,01		
Współczynnik zmienności współczynnika kalibracji, n_{kal} , %	2,63		



Rys. 3. Wykres zależności pola powierzchni pików od stężenia ftalanu dibutyłu w roztworach wzorcowych. Kolumna HP-INNOWAX, detektor FID

W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano roztwór podstawowy ftalanu dibutyłu o stężeniu 12 mg/ml. Z tego roztworu wykonano trzy serie po osiem roztworów roboczych o stężeniach kolejno: 120; 360 i 1200 µg/ml. Wykonano pomiary chromatograficzne po dwa z każdego roztworu w takich samych warunkach, jak przy wykonaniu

oznaczeń kalibracyjnych. Na podstawie odczytanych powierzchni pików uzyskanych na chromatogramach obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Szczegółowe wyniki przedstawiono w tabeli 2. Całkowita precyzja badania wynosi 5,28%.

Tabela 2.
Precyzja oznaczeń kalibracyjnych ftalanu dibutyłu

Roztwór o stężeniu 120 µg/ml, I seria		Roztwór o stężeniu 360 µg/ml, II seria		Roztwór o stężeniu 1200 µg/ml, III seria	
Średnia powierzchnia pików	45,48	średnia powierzchnia pików	137,18	średnia powierzchnia pików	429,08
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	0,85	odchylenie standardowe, <i>S</i>	2,34	odchylenie standardowe, <i>S</i>	6,23
Współczynnik zmienności, <i>n</i> ₁ , %	1,87	współczynnik zmienności, <i>n</i> ₂ , %	1,71	współczynnik zmienności, <i>n</i> ₃ , %	1,45
Średnia precyzja – średni współczynnik zmienności dla zakresu, <i>n</i> _{zakresu}				1,69	
Całkowita precyzja badania – średni współczynnik zmienności, <i>n</i> _c , %				5,28	

Badanie trwałości próbek

Trwałość pobranych próbek powietrza badano, w zależności od czasu ich przechowywania, w następujący sposób: na szesnaście filtrów z włókna szklanego nanoszono po 30 µl roztworu ftalanu dibutyłu w etanolu o stężeniu

72 mg/ml. Przez filtry przepuszczono 720 l powietrza ze strumieniem objętości 2 l/min. Dwie próbki badano bezpośrednio po przepuszczeniu 720 l powietrza oraz po: jednym, dwóch, sześciu i dwunastu dniach przechowywania w ekcykatorze i zamrażalniku chłodziarki. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3.

Badanie trwałości próbek przechowywanych w ekcykatorze i zamrażalniku chłodziarki

Sposób przechowywania	Ilość substancji naniesiona na filtr, mg	Czas przechowywania (liczba dni)				
		0	1	2	6	12
		średnie pola powierzchni pików				
Zamrażalnik chłodziarki	2,16	280,9	272,8	270,9	270,7	235,1
		280	274,9	272,3	272,7	253,8
Ekcykator	2,16	280,9	251,6	266,8	241,9	218,8
		280	248,2	253,9	256,7	189

Uzyskane wyniki wskazują, że próbki przechowywane w zamrażalniku chłodziarki zachowują trwałość nie dłużej niż sześć dni. Natomiast próbki przechowywane w ekcykatorze są nietrwałe.

Walidacja metody

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

Granice wykrywalności (LOD) oraz granice oznaczalności (LOQ) obliczono na podstawie wyników analizy trzech ślepych prób.

Uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 120 ÷ 2400 µg/ml (0,5 ÷ 10 mg/m³ dla próbki powietrza

- granica wykrywalności, LOD 24,72 ng/ml
- granica oznaczalności, LOQ 74,17 ng/ml
- całkowita precyzja badania, v_c 5,28%
- względna niepewność całkowita 11,51%

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania doświadczalne pozwoliły na ustalenie warunków oznaczania frakcji wdychalnej aerozolu ftalanu dibutyli w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń $0,5 \div 10 \text{ mg/m}^3$. Zastosowana metoda chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym wraz z kolumną HP-INNOWAX o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i o grubości filmu 0,15 μm w temperaturze 220 °C umożliwia selektywne oznaczanie ftalanu dibutyli w obecności etanolu i innych związków, tj.: ftalanu dimetylu, ftalanu dietylu, ftalanu diizodecyli, ftalanu diizobutyli, adypinianu 2-etyloheksyli.

Zastosowanie filtra z włókna szklanego za-

pewnia ilościowe wyodrębnienie ftalanu dibutyli z badanego powietrza. Etanol jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do wymywania ftalanu dibutyli z filtra.

Opracowana metoda oznaczania stężeń ftalanu dibutyli może być wykorzystywana przez środowiskowe laboratoria higieny pracy do pomiarów stężeń tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy w celu oceny narażenia pracowników i oceny ryzyka zawodowego stwarzanego przez tę substancję.

Opracowaną metodę oznaczania ftalanu dibutyli w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

CHEMPYŁ (2015) Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. Warszawa, CIOP-PIB.

HSDB (2011) [komputerowa baza danych].

Pałaszewska-Tkacz A., Czerczak S. (2012) Ftalan dibutyli – frakcja wdychana. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 3(73), 37–70.

PN-EN 482:2012 Narażenie na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

PN-Z-04208/08:1989 Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości estrów kwasu ftalowego. Oznaczanie ftalanu dwubutyli na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.

RAR (2004) Risk assessment report dibutyl phthalate. 1st Priority List Vol. 29 [<http://ecb.jrc.it/>].

Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6.06.2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (DzU 2014, poz. 817).

Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającym i uchylającym dyrektywy 67/648/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającym rozporządzenie WE nr 1907/2006 (tabela 3.2. załącznika VI), (Dz. Urz. UE L 353 z dnia 31.12.2008 r., 1) z uwzględnieniem 1 ATP (Dz. Urz. UE L 235 z dnia 5.09.2009 r.).

Szewczyńska M., Pośniak M. (2013) Pobieranie frakcji drobnych aerozoli do analizy chemicznych zanieczyszczeń powietrza w środowisku pracy. *Analityka, Nauka i Praktyka* 4, 42–48.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA FTALANU DIBUTYLU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości ftalanu dibutyli (nr CAS: 84-74-2) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie ftalanu dibutyli, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,5 mg/m³.

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 zawartego w powietrzu aerozolu ftalanu dibutyli na filtrze z włókna szklanego umieszczonym w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej, ekstrakcji etanolem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

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

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

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

nie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

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

4.1. Ftalan dibutyli

4.2. Etanol

4.3. Roztwór wzorcowy podstawowy ftalanu dibutyli

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odważyć około 120 mg ftalanu dibutyli wg punktu 4.1., kolbę ponownie zważyć, uzupełnić do kreski etanolem wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Zawartość ftalanu dibutyli w 1 ml tak przygotowanego roztworu wynosi około 12 mg. Obliczyć dokładną zawartość ftalanu dibutyli w 1 ml roztworów.

4.4. Roztwór do wyznaczania współczynnika odzysku

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odważyć 720 mg ftalanu dibutyli wg punktu 4.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski etanolem wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie ftalanu dibutyli w tak przygotowanym roztworze wynosi 72 mg/ml.

4.5. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 25 mm.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz wymieniony niżej:

5.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie ftalanu dibutyli, np.: kolumna kapilarna HP-INNOWAX o długości 60 m, o średnicy wewnętrznej 0,25 mm i o grubości filmu 0,15 μm .

5.3. Próbnik

Próbnik do pobierania frakcji wdychalnej aerozolu.

5.4. Kolby

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

5.5. Strzykawki do cieczy

Strzykawki do cieczy o pojemności 5 ÷ 5000 μl

5.6. Pompa ssąca

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

5.7. Wytrząsarka mechaniczna

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez filtr wg punktu 4.5. umieszczony w próbniku wg punktu 5.3. przepuścić 720 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/min.

Pobrane próbki przechowywane w zamrażalniku chłodziarki zachowują trwałość przez sześć dni.

7. Warunki pracy chromatografu

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

- temperatura dozownika 280 °C
- temperatura kolumny 220 °C
- temperatura detektora 300 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1 ml/min

- strumień objętości wodoru 45 ml/min
- strumień objętości powietrza 400 ml/min
- dzielnik próbki 50: 1
- objętość dozowanej próbki 1 μl .

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0, 2; 0,3; 0,5; 1 i 2 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 4.3., uzupełnić do kreski etanolem wg punktu 4.2. i wymieszać. Zawartość ftalanu dibutyli w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 120; 240; 360; 600; 1200 i 2400 μg . Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odczytanych stężenie ftalanu dibutyli, w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza filtry przenieść do kolb wg punktu 5.4. Następnie dodać po 3 ml etanolu wg punktu 4.2., kolby zamknąć i wytrząsać przez 30 min za pomocą wytrząsarki wg 5.7. Po tym czasie roztwór znad filtra oznaczyć chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików ftalanu dibutyli wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenie ftalanu dibutyli w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr.

10. Wyznaczanie współczynnika odzysku

Na filtry (5 sztuk) nanieść kolejno po 100 μ l roztworu ftalanu dibutyłu w etanolu o stężeniu 72 mg/ml. Filtry wysuszyć i wyekstrahować etanolem (3 ml) przez 30 min. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7.

Współczynnik odzysku dla ftalanu dibutyłu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia piku ftalanu dibutyłu na chromatogramach roztworów po ekstrakcji,
- P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji ftalanu dibutyłu na chromatografach roztworu kontrolnego,
- P_p – średnia powierzchnia piku ftalanu dibutyłu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników odzysku dla ftalanu dibutyłu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik odzysku należy wyznaczać dla każdej nowej partii filtrów.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie ftalanu dibutyłu (X) w badanym powietrzu obliczyć na podstawie wzoru, w miligramach na metr sześcienny:

$$X = \frac{3 \cdot c}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

- c – stężenie ftalanu dibutyłu w roztworze znad filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,
- 3 – całkowita objętość badanego roztworu, w mililitrach.
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika odzysku.

