



Ftalan dibutyli

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Dibuthyl phthalate

Determination in workplace air

ELŻBIETA DOBRZYŃSKA

<https://orcid.org/0000-0003-1595-9663>

e-mail: eleki@ciop.pl

MAŁGORZATA SZEWCZYŃSKA

<https://orcid.org/0000-0003-3319-3024>

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw, Poland

Numer CAS 84-74-2

Streszczenie

Ftalan dibutyli (DBP) jest zaklasyfikowany jako substancja działająca szkodliwie na rozrodczość kategorii 1B. Celem przeprowadzonych badań było opracowanie metody oznaczania ftalanu dibutyli, która umożliwi oznaczanie jego stężeń na poziomie 0,6 mg/m³. Metoda polega na zatrzymaniu zawartego w powietrzu aerozolu ftalanu dibutyli na próbnik – rurkę szklaną z sorbentem XAD-2 i filtrem z włókna szklanego, ekstrakcji mieszaniną aceton/dichlorometan i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Badania wykonano z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrem mas (kolumna RTX-5silMS). Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Metoda umożliwia oznaczanie związku w powietrzu środowiska pracy w zakresie stężeń 0,06 ÷ 1,2 mg/m³. Opracowana metoda oznaczania ftalanu dibutyli w powietrzu na stanowiskach pracy została przedstawiona w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: ftalan dibutyli, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, metoda chromatografii gazowej ze spektrometrią mas, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Abstract

Dibutyl phthalate (DBP) is a reproductive toxicant category 1B. The purpose of the conducted research work was to develop a method for the determination of dibutyl phthalate, which will enable its determination at concentrations of 0.6 mg/m³. The method involves trapping the aerosol of dibutyl phthalate contained in the air onto a sampler

¹ Opracowano i wydano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w zakresie zadań służb państwowych ze środków ministra właściwego ds. pracy. Zadanie nr 1.SP.03 pt.: „Opracowanie znowelizowanych metod oznaczania 9 szkodliwych substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy do oceny narażenia zawodowego”.

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

– a glass tube with XAD-2 sorbent and a glass fiber filter, its extraction with an acetone/dichloromethane mixture and chromatographic analysis of the resulting solution. The study was performed with the use of gas chromatography with a mass spectrometry (RTX-5silMS Column). Validation of the method was carried out in accordance with the requirements of the European standard PN-EN 482. The method allows for the determination of a compound in the air of the working environment in a concentration range of 0.06 mg/m³ to 1.2 mg/m³. The method for the determination of dibutyl phthalate is presented in form of an analytical procedure, which is included in the appendix. This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: dibutyl phthalate, analytical method, air at workplaces, gas chromatographic method with mass spectrometry, health sciences, environmental engineering.

WPROWADZENIE

Ftalan dibutyli (DBP), inaczej ftalan dwubutyli lub ester dwubutyliowy kwasu ftalowego, jest związkiem organicznym o zapachu charakterystycznym dla estrów. Charakterystykę tego związku, jego właściwości fizykochemiczne i otrzymywanie przedstawiono szczegółowo w opisie metody z 2016 r. (*Woźnica* 2016).

Ftalan dibutyli jest wykorzystywany jako dodatek zmiękczający do żywic i polimerów (PVC), uszczelniaczy, klejów, spoiw oraz tuszy drukarskich. Jest również stosowany przy produkcji: farb nitrocelulozowych, włókien szklanych i kosmetyków, osłonek leków, insektycydów (*ChemPył* 2022; *Kupczewska-Dobecka, Czubačka* 2022), a także jako środek żelujący, rozpuszczalnik, środek przeciwpieniący oraz jako środek smarny (*Skowroń* i in. 2022).

Zgodnie z załącznikiem XIV do rozporządzenia REACH (Rozporządzenie Komisji (UE) nr 143/2022), od 2015 roku ftalan dibutyli znajduje się w wykazie substancji podlegających procedurze udzielania zezwoleń na wprowadzanie do obrotu. Jedynym zastosowaniem wyłączonym z obowiązku uzyskania zezwolenia jest zastosowanie w opakowaniach bezpośrednich produktów leczniczych (*Kupczewska-Dobecka, Czubačka* 2022).

Przy narażeniu zawodowym na ftalan dibutyli największe znaczenie ma droga inhalacyjna, natomiast najmniejsze – droga dermalna. W Polsce w 2017 r. w warunkach narażenia $>0,1 \div 0,5$ NDS, tj. w stężeniu $0,5 \div 2,5$ mg/m³ (NDS = 5 mg/m³), pracowało siedemnastu pracowników przy produkcji wyrobów z gumy i tworzyw sztucznych (PKD – 22). Odnotowano również przypadek choroby skóry u osoby narażonej na ftalan dibutyli zatrudnionej w zakładzie przetwórstwa przemysłowego (*Kupczewska-Dobecka, Czubačka* 2022).

Zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. ftalan dibutyli jest zaklasyfikowany jako substancja działająca szkodliwie na rozrodczość, kategoria 1B, z przypisanym zwrotem określającym rodzaj zagrożenia H360Df (może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki; podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność). Związek ten znajduje się na liście substancji, które zostały poddane ocenie pod kątem właściwości zaburzających gospodarkę hormonalną (EDC), zgodnie z przepisami UE w REACH (Rozporządzenie Komisji Europejskiej (UE) nr 1907/2006), i które zostały zidentyfikowane i prawnie przyjęte jako substancje zaburzające gospodarkę hormonalną (Endocrine disruptor... 2022).

Ftalan dibutyli został zaklasyfikowany jako substancja EDC kategorii 1, tj. wysoki poziom narażenia. Za skutek krytyczny działania ftalanu dibutyli przyjęto działanie drażniące na drogi oddechowe oraz na rozrodczość. Zgodnie z opracowaną w 2022 r. dokumentacją proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego zaleca się oznakowanie substancji w wykazie literami „Ft” oraz „I” oznaczającymi odpowiednio substancję o działaniu szkodliwym na rozrodczość oraz działającą drażniąco na drogi oddechowe. Substancja nie spełnia kryteriów zastosowania notacji wskazującej na wchłanianie przez skórę. W dokumentacji podkreślono również, że kobiety w wieku rozrodczym nie powinny być zatrudniane przy pracy z tą substancją (*Kupczewska-Dobecka, Czubačka* 2022).

W Polsce do oznaczania ftalanu dibutyli w powietrzu na stanowiskach pracy stosowano metodę zgodną z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04495:2018-09, natomiast wcześniej wykorzystywano normę PN-Z-04208-4:1989.

W normie PN-Z-04208-4:1989 próbki powietrza pobierano na rurkę szklaną wypełnioną żelem krzemionkowym, a jej oznaczalność wynosiła 1,25 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 24 l. W normie PN-Z-04495:2018-09 podano metodę oznaczania frakcji wdychalnej ftalanu dibutyli w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomienio-jonizacyjną. Metoda ta polega na przepuszczeniu 720 l powietrza przez filtr z włókna szklanego, a następnie poddaniu go ekstrakcji etanolem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Najmniejsze stężenie ftalanu dibutyli, jakie można oznaczać w warunkach pobierania próbek powietrza i oznaczania opisanych w normie, wynosi 0,5 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 720 l).

W Polsce ustalona wartość normatywu higienicznego – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla ftalanu dibutyli (frakcja wdychalna) w powietrzu na stanowiskach pracy – wynosi 5 mg/m³ (DzU 2018, poz. 1286 ze zm.), podobnie jak w większości państw Europy. W USA (NIOSH i OSHA), Australii, Austrii, Belgii, Kanadzie, Francji, Japonii, Singapurze, Korei Południowej i Hiszpanii także obowiązuje wartość 5 mg/m³. W Niemczech w 2009 r. zaproponowano wartość MAK jako średnią ważoną na poziomie 0,58 mg/m³ na podstawie 28-dniowego badania inhalacyjnego

na szczurach (Skowroń i in. 2022). Eksperti Komitetu Naukowego ds. Dopuszczalnych Norm Zawodowego Narażenia na Oddziaływanie Czynn timerów Chemicznych w Pracy (SCOEL) przyjęli wartość dopuszczalną zarówno dla par, jak i aerozolu związku na poziomie 0,58 mg/m³ (SCOEL 2013; 2016). Zestawienie wartości obowiązujących normatywów higienicznych ustalonych dla ftalanu dibutyli w środowisku pracy w różnych państwach przedstawiono w tabeli 1 (GESTIS 2022).

Międzyresortowa Komisja ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynn timerów Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy w dniu 24.06.2021 r. przyjęła wartość NDS dla par i aerozoli ftalanu dibutyli na poziomie 0,6 mg/m³. Nie ustalono wartości chwilowej (NDSch), ponieważ skutki wskazujące na działanie drażniące ftalanu dibutyli obserwowano wyłącznie w badaniach toksyczności przedłużonej, a nie jako skutek narażenia ostrego (Skowroń i in. 2022). W związku z zaproponowanymi przez Komisję do spraw NDS i NDN zmianami do rozporządzenia MRPiPS z 2018 r. (DzU 2018, poz. 1286) ponownie zaistniała konieczność zmiany sposobu pobierania próbek powietrza i tym samym opracowania nowej metody oznaczania ftalanu dibutyli.

Tabela 1. Wartości normatywów higienicznych przyjęte dla ftalanu dibutyli (DBP) w różnych państwach (GESTIS 2022)

Table 1. Hygiene standard values regarding dibuthyl phthalate (DBP) in various countries (GESTIS 2022)

Państwo	Wartości dopuszczalne 8-godzinne		Wartości dopuszczalne krótkoterminowe	
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
Dania		3		6
Niemcy (AGS)	0,05 (1)	0,58 (1)	0,1 (1)	1,16 (1)
Niemcy (DFG)	0,05 (1)	0,58 (1)	0,1 (1)	1,16 (1)
Irlandia		5		10
Litwa		0,5		
Nowa Zelandia	0,05	0,58		
Norwegia		3		
Chiny		2,5		
Polska		5 (frakcja wdychalna)		
Rumunia		2		5
Południowa Afryka		10		
Szwecja		3		5
Szwajcaria	0,05	0,8	0,1	1,16
Anglia		5		10

Objaśnienie: Niemcy (1) – wdychany aerozol i pary.

Celem prac badawczych było opracowanie metody oznaczania stężeń aerozolu ftalanu dibutyłu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie od 1/10 do 2 proponowanej wartości NDS ($0,6 \text{ mg/m}^3$), tj. $0,06 \div 1,2 \text{ mg/m}^3$.

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

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy 7890A z detektorem spektrometrii mas 5975C firmy Agilent Technologies. Do oznaczania ftalanu dibutyłu zastosowano kolumnę RTX-5 silMS o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 μm firmy Restek. Do pobierania próbek powietrza zawierających ftalan dibutyłu wykorzystano aspiratory Gilian Air 5 (Sensidyne, USA). Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA). Próbki przechowywano w chłodziarko-zamrażarce ARDO CO23B-2H (Merloni, Polska). Stosowano płuczkę ultradźwiękową SONIC- 5 (POLSONIC, Polska).

Odczynniki i materiały

W badaniach stosowano zestaw certyfikowanych wzorców ftalanów EPA 8270 Ether/Phtalate mix 1 ml, 2000 $\mu\text{g/ml}$ w DCM, ftalan dibutyłu (Sigma-Aldrich, Niemcy) oraz odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a.: aceton (Sigma-Aldrich, Niemcy) i dichlorometan (Sigma-Aldrich, Niemcy). Do pobierania próbek wykorzystano rurki z sorbentem Orbo 43 specially treated Amberlite® XAD®-2 (SKC) i filtry z włókna szklanego (Whatman, Anglia). Stosowano także szkło laboratoryjne, tj.: kolby miarowe, naczynka do desorpcji wyposażone w korki, strzykawki do cieczy i inne.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Ustalenie warunków oznaczania chromatograficznego

Do oznaczania ftalanu dibutyłu (DBP) wybrano warunki zaproponowane w metodzie EPA 827 z której korzystano we wcześniejszych pracach autorów (Szewczyńska i in. 2020). Warunki pracy chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas były następujące:

- kolumna kapilarna RTX-5 silMS, 30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μm
- temperatura pieca programowana: 40°C (2 min); Δt 20°C/min do 300°C (15 min)
- temperatura komory nastrzykowej 300°C
- temperatura linii transferowej 280°C

- przepływ gazu nośnego 1 ml/min
- objętość nastrzyku 2 μl
- dzielnik próbki 10: 1
- gaz nośny hel
- tryb SIM
- monitorowane jony (m/z): 149 i 150.

W opisanych wyżej warunkach ftalan dibutyłu może być oznaczany w obecności takich związków współwystępujących, jak: bis(2-chloroetoksy)metan (BCEM), bis(2-chloroizopropyl)eter (BCPR), bis(2-chloroetylo)eter (BCEE), dimetyloftalan (DMP), dietyloftalan (DEP), chlorodifenyleter (CPPE), bromodifenyleter (BPPE), benzylobutyloftalan (BBP), bis(2-etyloheksylo)ftalan (DEHP), di-n-oktyloftalan (DNOP). Chromatogram roztworu ftalanu dibutyłu w obecności innych ftalanów i estrów przedstawiono na rycinie 1.

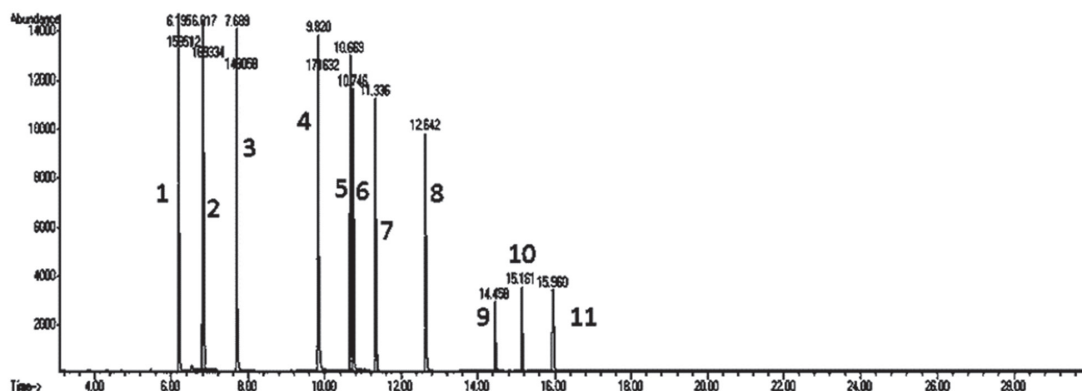
Próbnik do pobierania próbek powietrza

Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne ftalan dibutyłu (DBP) w środowisku pracy może występować we frakcji cząstek stałych i w fazie gazowej (Szewczyńska i in. 2021). Dlatego też do pobierania próbek powietrza zastosowano połączenie filtra z włókna szklanego o średnicy 5 mm umieszczonego na wlocie rurki adsorpcyjnej wypełnionej żywicą Amberlite XAD-2 (ryc. 2).

Wybór rozpuszczalnika do odzysku/ekstrakcji ftalanu dibutyłu z filtrów i XAD-2

W celu ustalenia warunków ekstrakcji ftalanu dibutyłu (DBP) z filtra z włókna szklanego i żywicy XAD-2 zastosowano następujące rozpuszczalniki:

- etanol (ETOH),
- dichlorometan (DCM),
- aceton (AC),
- mieszaninę dichlorometanu i acetonu (1: 1, v/v).

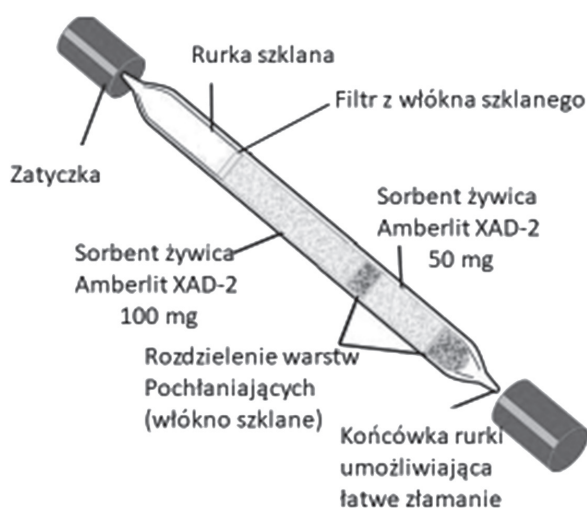


Rycina 1. Chromatogram wzorca EPA 8270 o stężeniu 1 µg/ml.

Legenda: 1 – bis(2-chloroizopropyl)eter; 6,226 min, 2 – bis(2-chloroetylo)eter; 6,837 min, 3 – bis(2-chloroetoksy)metan; 7,711 min, 4 – dimetyloftalan; 9,836 min, 5 – dietyloftalan; 10,681 min, 6 – 4-chlorodifenyloeter; 10,760 min, 7 – 4-bromodifenyloeter; 11,350 min, 8 – dibutyloftalan; 12,652 min, 9 – benzylobutyloftalan; 14,471 min, 10 – bis(2-etyloheksylo)ftalan; 15,175 min, 11 – di-n-oktyloftalan; 15,976 min

Figure 1. Chromatogram of the EPA 8270 standard at a concentration of 1 µg/ml.

Legend: 1 – bis(2-chloroisopropyl) ether; 6.226 min, 2 – bis(2-chloroethyl) ether; 6.837 min, 3 – bis(2-chloroethoxy)methane; 7.711 min, 4 – dimethylphthalate; 9.836 min, 5 – diethylphthalate; 10.681 min, 6 – 4-chlorodiphenyl ether; 10.760 min, 7 – 4-bromodiphenyl ether; 11.350 min, 8 – dibutyl phthalate; 12.652 min, 9 – benzyl butylphthalate; 14.471 min, 10 – bis(2-ethylhexyl) phthalate; 15.175 min, 11 – di-n-octyl phthalate; 15.976 min



Rycina 2. Próbnik do pobierania próbek powietrza

Figure 2. Air sampler

Po trzy filtry z włókna szklanego i po 100 mg warstwy XAD-2 z rurek adsorpcyjnych przesypany do naczynek do desorpcji. Następnie na filtry i XAD-2 nakraplano po 10 µl roztworu ftalanu dibutyli o stężeniu 43 mg/ml. Pozostawiano do wyschnięcia, a następnie próbki zalewano 2 ml etanolu i wytrząsano przez 30 min w ultradźwiękach. Przygotowano jednocześnie dwa roztwory kontrolne i próby zerowe. W identyczny sposób sprawdzono desorpcję DBP z filtrów i XAD-2, stosując pozostałe rozpuszczalniki. Na rycinie 3 przedstawiono histogram odzysków ftalanu dibutyli z badanych sorbentów przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników. Najlepsze rezultaty uzyskano, stosując mieszaninę acetonu i dichlorometanu. Współczynnik odzysku dla ftalanu dibutyli wyniósł 97%.

Ustalenie warunków pobierania próbek powietrza

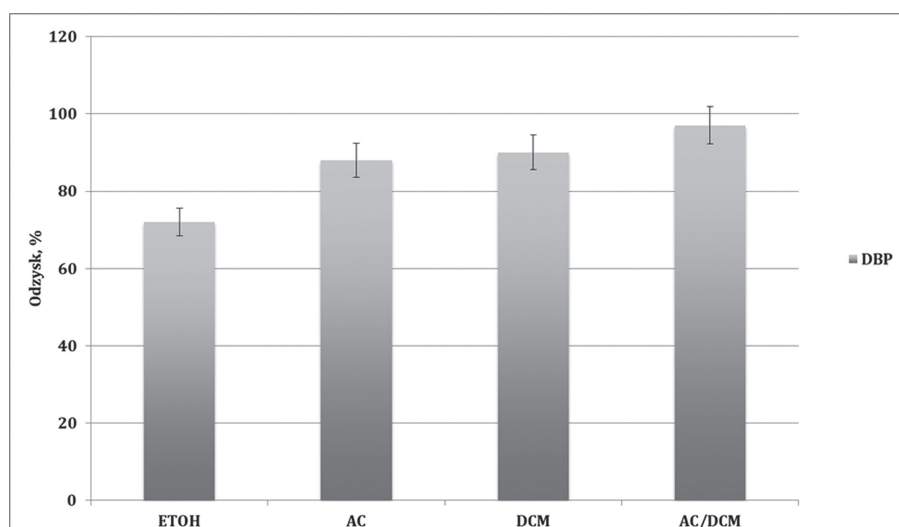
Przeprowadzono badania w celu ustalenia warunków pobierania próbek, które zapewnią ilościowe wyodrębnienie ftalanu dibutyli (DBP) z powietrza. Badania wstępne przeprowadzono w następujący sposób: na filtry oraz XAD-2 umieszczone w rurkach szklanych naniesiono po 10 µl roztworu ftalanu dibutyli o stężeniu 43 mg/ml i przepuszczono powietrze ze stałym strumieniem objętości 2 l/h. Czas pochłaniania wynosił 1 i 2 h. Następnie filtr z pierwszą warstwą sorbentu i oddzielnie drugą warstwą sorbentu przenoszono do odpowiednich

naczynek. W następnej kolejności dodawano 2 ml mieszaniny rozpuszczalników AC/DCM (1: 1) i zawartość poddawano działaniu ultradźwięków przez 30 min. Po tym czasie wykonano oznaczenie ftalanu dibutyli w roztworach po ekstrakcji oraz w roztworach porównawczych otrzymanych przez wprowadzenie 10 µl roztworu ftalanu dibutyli o stężeniu 43 mg/ml do 2 ml rozpuszczalnika. Średnia wartość współczynnika odzysku po pochłanianiu dla ftalanu dibutyli wynosiła 97,1%. Szczegółowe wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Na podstawie wyników prezentowanych badań wykazano, że próbnik w postaci rurki szklanej wypełnionej sorbentem XAD-2 (100/50 mg) oraz dodatkowo umieszczonym w rurce filtrem z włókna szklanego jest odpowiedni do pobierania ftalanu dibutyli z powietrza.

Badanie stopnia odzysku

Badania odzysku ftalanu dibutyli (DBP) z powietrza przeprowadzono z wykorzystaniem filtrów z włókna szklanego oraz rurek szklanych wypełnionych sorbentem XAD-2. Do osiemnastu naczynek do desorpcji (po sześć sztuk) zawierających filtr z włókna szklanego oraz XAD-2 dodawano po 2 ml roztworów ftalanu dibutyli w AC/DCM o stężeniach odpowiednio: 21,5; 60,2 i 215,0 µg/ml. Naczynka po upływie 24 h umieszczano w ultradźwiękach. Uzyskany ekstrakt poddawano analizie chromatograficznej w ustalonych warunkach. Średni współczynnik odzysku wyniósł 0,97.



Rycina 3. Histogram odzysków ftalanu dibutyli (DBP) z badanych mediów przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników
Figure 3. Histogram of dibutyl phthalate (DBP) recoveries from tested sorbent media using different solvents

Tabela 2. Wstępne badanie pochłaniania i ekstrakcji ftalanu dibutyli (DBP) z filtrów i XAD-2 za pomocą mieszaniny AC/DCM
Table 2. Preliminary study of dibutyl phthalate (DBP) uptake and extraction from filters and XAD-2 using an AC/DCM mixture

Numer rurki	Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/h	Czas pochłaniania, h	Przybliżone stężenie substancji	Średnia powierzchnia pików DBP/SIM w roztworach kontrolnych	Powierzchnia pików DBP/SIM w roztworach po ekstrakcji		Odzysk po pochłanianiu, %
					filtr z włókna szklanego i I warstwa	II warstwa	
1	2	1	215	47 652 622	46 664 238	–	97,9
2					47 578 260	–	99,8
3					45 754 001	–	96,0
1	2	2	215	48 349 852	46 557 408	–	96,3
2					46 837 051	–	96,9
3					46 217 101	–	95,6

Uzyskane wyniki wskazują, że mieszanina AC/DCM jest odpowiednia do ekstrakcji ftalanu dibutyli z filtrów z włókna szklanego oraz sorbentu XAD-2.

Kalibracja i precyzja

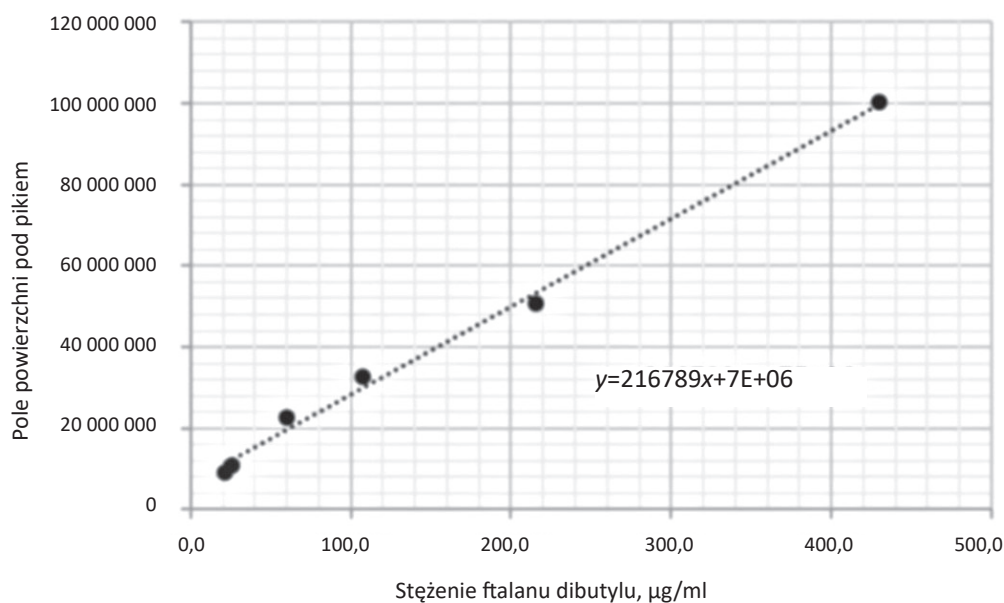
Oznaczanie kalibracyjne wykonywano dla roztworów wzorcowych ftalanu dibutyli (DBP) w AC/DCM. Stężenie tych roztworów ustalono na podstawie następujących założeń:

- zakres pomiarowy 0,06 ÷ 1,2 mg/m³
- objętość powietrza pobranego do analizy 720 l
- objętość rozpuszczalnika stosowanego do ekstrakcji 2 ml.

Zakres stężeń tak uzyskanych roztworów wzorcowych wynosił 21,5 ÷ 430,0 µg/ml. Przygotowano po trzy serie roztworów kalibracyjnych, które poddano analizie chromatograficznej. Wstrzykiwano po 1 µl roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Dla każdego stężenia wykonano po dwa oznaczenia. Następnie sporządzono wykres zależności powierzchni pików badanej substancji od jej stężeń w roztworach wzorcowych (ryc. 4).

Linijność krzywej wzorcowej charakteryzowana jest wartością współczynnika korelacji *R*, który wynosi 0,9961.

W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano roztwór podstawowy o stężeniu 4,3 mg/ml. Wykonano z niego trzy serie



Rycina 4. Wykres zależności pola powierzchni pików od stężenia ftalanu dibutyli (DBP)

Figure 4. Plot of peak area versus dibutyl phthalate (DBP) concentration

Tabela 3. Precyzja oznaczeń kalibracyjnych ftalanu dibutyli (DBP)
Table 3. Precision of calibration determinations of dibutyl phthalate (DBP)

Roztwór o stężeniu 21,5 µg/ml, I seria		Roztwór o stężeniu 215 µg/ml, II seria		Roztwór o stężeniu 430 µg/ml, III seria	
Średnia powierzchnia pików		Średnia powierzchnia pików		Średnia powierzchnia pików	
7 851 467		47 262 500,0		75 188 707,0	
7 933 489		47 524 624,0		76 843 270,0	
8 548 577		46 697 861,0		74 205 448,0	
8 191 725		46 684 800,0		78 203 044,0	
8 018 583		46 297 784,0		76 820 591,0	
7 318 186		45 383 853,0		74 187 767,0	
8 228 786		45 143 283,0		73 216 720,0	
8 042 429		45 560 220,0		75 142 427,0	
Średnia powierzchnia pików	8 016 655,25	Średnia powierzchnia pików	46 194 365,6	Średnia powierzchnia pików	75 475 996,75
Odchylenie standardowe, S	354 828,07	Odchylenie standardowe, S	882 696,6	Odchylenie standardowe, S	1 676 992,30
Współczynnik zmienności, v_1 , %	4,43	Współczynnik zmienności, v_2 , %	1,91	Współczynnik zmienności, v_3 , %	1,22
Średnia precyzja – średni współczynnik zmienności dla zakresu $v_{zakresu}$, %			3,07		
Całkowita precyzja badania – średni współczynnik zmienności, v_c , %			5,87		

po osiem roztworów roboczych tak, aby przygotowane roztwory zawierały odpowiednio: 21,5; 215 i 430 µg związku. Wykonano pomiary chromatograficzne po dwa z każdego roztworu w identycznych warunkach, jak przy wykonaniu oznaczeń kalibracyjnych. Na podstawie odczytanych powierzchni pików uzyskanych na chromatogramach obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Wartości charakteryzujące precyzję oznaczeń kalibracyjnych zestawiono w tabeli 3. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynoszą odpowiednio: 4,43; 1,91 i 1,22%.

Badanie trwałości roztworów i próbek

Trwałość pobranych próbek powietrza, jak również przygotowanych roztworów badano w zależności od czasu ich przechowywania w chłodziarce.

Do badania trwałości roztworów w chłodziarce pozostawiono roztwór ftalanu dibutyli (DBP) o stężeniu 215 µg/ml, odpowiednio na: 1, 2, 4, 5 i 7 dni. Wyniki badania wskazują, że roztwory ftalanu dibutyli przechowywane w temperaturze około 4°C są trwałe co najmniej 4 dni.

Trwałość pobranych próbek powietrza badano w dniu naniesienia ftalanu dibutyli na sorbent XAD-2 i filtr z włókna szklanego oraz po 1 i 2 dniach przechowywania próbek w chłodziarce. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość 2 dni.

Dane walidacyjne metody

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

W celu obliczenia odchylenia standardowego wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych przeprowadzono dziesięć niezależnych pomiarów powierzchni piku przy czasie retencji badanego analitu dla trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób (próbka przygotowana w identyczny sposób jak próbka rzeczywista – bez analitu).

Granice wykrywalności (LOD) oraz granice oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wartości odchylenia standardowego zbioru sygnałów ślepych prób i kąta nachylenia krzywej kalibracji. Granicę wykrywalności (LOD) obliczono na podstawie wzoru:

$$\text{LOD} = (3,3 \cdot s)/b$$

gdzie:

- b – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej,
- s – odchylenie standardowe wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych.

Granice oznaczalności (LOQ) obliczono, korzystając z zależności:

$$\text{LOQ} = 3 \cdot \text{LOD}$$

Uzyskano następujące dane walidacyjne:

– zakres pomiarowy	21,5 ÷ 430 µg/ml (0,06 ÷ 1,2 mg/m ³ dla próbki powietrza 720 l)
– granica wykrywalności, LOD	0,9 ng/ml
– granica oznaczalności, LOQ	2,6 ng/ml
– współczynnik korelacji, R	0,9961
– całkowita precyzja badania, V _c	5,87%
– względna niepewność całkowita	14%
– niepewność rozszerzona	28%.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania ftalanu dibutyli w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń 1/10 ÷ 2 wartości NDS, tj. 0,06 ÷ 1,2 mg/m³. Metoda polega na zatrzymaniu zawartego w powietrzu aerozolu ftalanu dibutyli na próbnik (tj. rurkę szklaną z sorbentem XAD-2 i filtrem z włókna szklanego), ekstrakcji mieszaniną aceton/dichlorometan i analizie otrzymanego roztworu z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrem mas (kolumna RTX-5silMS). W ustalonych warunkach ftalan dibutyli może być oznaczany w obecności acetonu, dichlorometanu

i innych substancji współwystępujących, tj.: bis(2-chloroetoksy)metanu, bis(2-chloroizopropyl)eteru, bis(2-chloroetylo)eteru, dimetyloftalanu, dietyloftalanu, chlorodifenyloeteru, bromodifenyloeteru, benzylobutyloftalanu, bis(2-etyloheksylo)ftalanu i di-n-oktyloftalanu.

Opracowana metoda oznaczania stężeń ftalanu dibutyli może być wykorzystana przez środowiskowe laboratoria higieny pracy do pomiarów i oznaczania stężeń tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy w celu oceny narażenia zawodowego.

PIŚMIENNICTWO

ChemPył (2022). Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych, <https://www.ciop.pl/chempyl> [dostęp: 24.08.2023]. CIOP-PIB, Warszawa.

Czubańska E., Czerczak S., Kupczewska-Dobecka M. (2021). The overview of current evidence on the reproductive toxicity of dibutyl phthalate. *Int. J. Occup. Med. Environ. Health* 34(1), 15–37.

Endocrine disruptor lists (2022). List I: Substances identified as endocrine disruptors at EU level, <https://edlists.org/the->

[ed-lists/list-i-substances-identified-as-endocrine-disruptors-by-the-eu](https://edlists.org/the-endocrine-disruptors/) [dostęp: 4.07.2022].

EPA8270 – Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).

GESTIS (2022). Dibutyl phthalate. GESTIS International Limit Values, <https://limitvalue.ifa.dguv.de/> [dostęp: 4.07.2022].

Kupczewska-Dobecka M., Czubańska E. (2022). Ftalan dibutyli. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych

poziomów narażenia zawodowego. Podst. Met. Oceny Srodow. Pr. 1(111), 81–131.

Pałaszewska-Tkacz A., Czerczak S. (2012). Ftalan dibutyłu – frakcja wdychalna. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podst. Met. Oceny Srodow. Pr. 3(73), 37–70.

PN-EN 482 Narażenie na stanowiskach pracy – Ogólne wymagania dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

PN-EN 482:2021-08 – wersja angielska. Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania stężenia czynników chemicznych – Podstawowe wymagania dotyczące parametrów procedur.

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

PN-Z-04495:2018-09 Ochrona czystości powietrza – Oznaczanie ftalanu dibutyłu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną.

PubChem (2022). Dibutyl phthalate, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dibutyl-Phthalate> [dostęp: 24.08.2023].

Rozporządzenie Komisji (UE) nr 143/2022 z dnia 17 lutego 2022 r. zmieniające załącznik XIV do rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH).

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 ze zm.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1907/2006 z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) i utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (Tekst mający znaczenie dla EOG).

Skowroń J., Zapór L., Miranowicz-Dzierżawska K. (2022). Działalność Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy w 2021 r. oraz plan pracy w 2022 r. Podst. Met. Oceny Srodow. Pr. 1(111), 5–22.

Szewczyńska M., Dobrzyńska E., Pośniak M. (2021). Determination of phthalates in particulate matter and gaseous phase emitted in indoor air of offices. Environ. Sci. Pollut. Res. 28, 59319–59327

Woźnica A. (2016). Ftalan dibutyłu. Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy. Podst. Met. Oceny Srodow. Pr. 1(87), 79–91.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA FTALANU DIBUTYLU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości ftalanu dibutyli (numer CAS: 84-74-2) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. 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 0,06 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 w próbniku w postaci rurki szklanej wypełnionej sorbentem XAD-2 (100/50 mg) oraz filtrem z włókna szklanego, ekstrakcji acetonem i dichlorometanem oraz 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.

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. Aceton/dichlorometan (AC/DCM) (1: 1)

4.3. Roztwór wzorcowy podstawowy ftalanu dibutyli

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml należy odważyć około 43 mg ftalanu dibutyli wg punktu 4.1, kolbę ponownie zważyć, uzupełnić do kreski AC/DCM wg punktu 4.2 i dokładnie wymieszać. Zawartość ftalanu dibutyli w 1 ml tak przygotowanego roztworu wynosi około 4,3 mg. Obliczyć dokładną zawartość ftalanu dibutyli w 1 ml roztworu.

4.4. Roztwór do wyznaczenia współczynnika odzysku

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odważyć 430 mg ftalanu dibutyli wg punktu 4.1, kolbę zważyć, uzupełnić do kreski AC/DCM wg punktu 4.2 i dokładnie wymieszać. Stężenie ftalanu dibutyli w tak przygotowanym roztworze wynosi 43 mg/ml.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

5.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie ftalanu dibutyli, np.: kolumna RTX-5silMS o długości 30 m, o średnicy wewnętrznej 0,25 mm i o grubości filmu 0,25 μm.

5.3. Próbnik

Rurka szklana wypełniona XAD-2 (100/50 mg) z dodatkowo umieszczonym w rurce filtrem z włókna szklanego.

5.4. Naczynka do desorpcji

Naczynka stożkowe do desorpcji wyposażone w korki o pojemności 3 ml.

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 rozdziału 6.

6. Pobieranie próbek powietrza

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

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 2 dni.

7. Warunki pracy chromatografu

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

- kolumna kapilarna RTX-5 silMS,
30 m × 0,25 mm ×
× 0,25 μm
- temp. pieca programowana: 40°C (2 min);
Δt 20°C/min
do 300°C (15 min)
- temperatura komory
nastrzykowej 300°C
- temperatura linii transferowej 280°C
- przepływ gazu nośnego 1 ml/min
- objętość nastrzyku 2 μl
- dzielnik próbki 10: 1
- gaz nośny hel
- tryb SIM
- monitorowane jony (m/z): 149 i 150.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,05; 0,06; 0,14; 0,25; 0,5 i 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 4.3, uzupełnić do kreski AC/DCM wg punktu 4.2 i wymieszać. Zawartość ftalanu dibutyli w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 21,5; 25,8; 60,2; 107,5; 215,0 i 430,0 μg.

Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 7. Z każdego roztworu wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg 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 ftalanu dibutyli, w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przenieść oddzielnie pierwszą warstwę sorbentu wraz z filtrem i drugą warstwę sorbentu do naczynek wg punktu 5.4. Następnie dodać po 2 ml AC/DCM wg punktu 4.2, naczynka zamknąć i wytrząsać w myjce ultradźwiękowej przez 30 min. Po tym czasie roztwory znad sorbentów oznaczyć chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 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. Zawartość ftalanu dibutyli oznaczona w krótszej warstwie sorbentu XAD-2 nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczonej w dłuższej warstwie XAD-2. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

10. Wyznaczanie współczynnika odzysku

Do pięciu naczynek z umieszczoną w nich dłuższą warstwą sorbentu i filtrem nanieść kolejno 10 μl roztworu ftalanu dibutyli w AC/DCM o stężeniu 43 mg/ml. W szóstym naczynku przygotować roztwór kontrolny zawierający tylko dłuższą warstwę sorbentu XAD-2. Naczynka zalać 2 ml rozpuszczalnika wg punktu 4.2 i wytrząsać w myjce ultradźwiękowej przez 30 min. Jednocześnie sporządzić roztwór porównawczy poprzez dodanie 10 μl roztworu ftalanu dibutyli w AC/DCM o stężeniu 43 mg/ml do 2 ml AC/DCM. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie wg rozdziału 7.

Współczynnik odzysku dla ftalanu dibutyli (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 chromatogramach 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 sorbentu i filtra.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

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

$$X = \frac{(c_1 + c_2) \cdot 2}{V \cdot \bar{d}}$$

w którym:

c_1 – stężenie ftalanu dibutyłu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu i filtra odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

c_2 – stężenie ftalanu dibutyłu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez sorbent i filtr, w litrach,

2 – całkowita objętość badanego roztworu, w mililitrach.

\bar{d} – współczynnik odzysku.

Adres do korespondencji/Contact details:

ELŻBIETA DOBRZYŃSKA

e-mail: eleki@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy –

Państwowy Instytut Badawczy

ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa

POLAND

