

Ftalan dietylu

Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Diethyl 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 84-66-2

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

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

Streszczenie

Ftalan dietylu (DEP) jest estrem kwasu ftalowego i etanolu. Substancja ta w normalnych warunkach występuje w postaci bezbarwnej, olejistej cieczy, która jest stosowana w przemyśle jako rozpuszczalnik octanu celulozy i nitrocelulozy oraz plastyfikator tworzyw sztucznych. Dodaje się ją również do: lakierów do paznokci, środków zapachowych w produkcji kosmetyków i detergentów, opakowań żywności i leków. Ftalan dietylu jest substancją, która może działać toksycznie w następstwie wdychania, drażniąco na oczy i skórę, szkodliwie na rozrodczość (podejrzewa się także, że działa szkodliwie na płodność lub dziecko w łonie matki).

Celem pracy było opracowanie metody oznaczania frakcji wdychalnej ftalanu dietylu, która

umożliwi oznaczanie stężeń ftalanu dietylu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie od 1/10 do 2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS), czyli $0,3 \div 6 \text{ mg/m}^3$.

W badaniach stosowano wyposażony w kolumnę kapilarną HP-INNOWAX (60 m x 0,25 mm, 0,15 μm) chromatograf gazowy (GC) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Metoda polega na: zatrzymaniu ftalanu dietylu na filtrze z włókna szklanego, ekstrakcji etanolem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Zastosowanie do analizy kolumny HP-INNOWAX pozwala na selektywne oznaczenie ftalanu dietylu w obecności innych związków. Średnia wydajność odzysku ftalanu dietylu z filtra wyniosła 90%. Uzyskane krzywe kalibra-

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 Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej (Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej).

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

cyjny charakteryzują się dużą wartością współczynnika korelacji ($r = 1$), który świadczy o liniowości wskazań detektora FID w zakresie stężeń 0,024 ÷ 0,48 mg/ml, co odpowiada zakresowi 0,3 ÷ 6 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 240 l. Granica wykrywalności (LOD) wynosi 0,09 µg/ml, a granica oznaczalności (LOQ) – 0,27 µg/ml.

Metoda analityczna umożliwia selektywne oznaczanie stężeń frakcji wdychalnej ftalanu

dietylu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń 0,3 ÷ 6 mg/m³ (1/10 ÷ 2 wartości NDS) w obecności innych związków. Metoda charakteryzująca się dobrą precyzją i dokładnością spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur oznaczania czynników chemicznych.

Opracowaną metodę oznaczania ftalanu dietylu zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Summary

Diethyl phthalate (DEP) is an ester of phthalic acid and an ethanol. It is a colorless, oily liquid. This substance is used in industry as a solvent for cellulose acetate and nitrocellulose, and a plasticizer of plastics. It is added to nail polish, perfumes in cosmetics and detergents, food packaging and pharmaceuticals. Diethyl phthalate is a substance which is toxic if inhaled, irritating to eyes and skin, toxic for reproduction (it is suspected that acts harmful to fertility or unborn child).

The aim of this study was to develop and validate a method for determining concentrations of diethyl phthalate 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) with a capillary column HP-INNOWAX (60 m × 0.25 mm, 0.15 µm).

The method is based on the adsorption of diethyl phthalate on glass microfiber filter, desorption of analysed compound with ethanol and analysis of the resulting solution with GC-FID. The

average desorption efficiency of diethyl phthalate from filter was 90%. Application of column HP-INNOWAX enables selective determination of diethyl phthalate in the presence of other solvents. The measurement range was 0.3 ÷ 6 mg/m³ for a 240-L air sample. The limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) are 0.09 µg/ml and 0.27 µg/ml, respectively.

The analytical method described in this paper enables selective determination of inhalable fraction of diethyl phthalate in workplace air in the presence of other substances at concentrations from 0.3 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 diethyl phthalate and associated risk to workers' health.

The developed method of determining diethyl phthalate has been recorded as an analytical procedure (see appendix).

WPROWADZENIE

Ftalan dietylu jest estrem kwasu ftalowego i etanolu. W warunkach normalnych jest oleistą cieczą, która nie miesza się z wodą, natomiast dobrze rozpuszcza się w alkoholach i chloroformie. Ftalan dietylu jest stosowany jako rozpuszczalnik octanu celulozy i nitrocelulozy oraz jako plastyfikator tworzyw sztucznych. Jest dodawany do: lakierów do paznokci i środków zapachowych w produkcji kosmetyków oraz deter-

gentów. Stosowany jest również przy produkcji opakowań do żywności i leków (CHEMPYŁ 2016; Szymańska, Frydrych 2015).

Zgodnie z kryteriami zawartymi w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008, niektórzy dostawcy zaklasyfikowali ftalan dietylu jako substancję, która działa: toksycznie w następstwie wdychania, drażniąco na oczy i skórę, szkodliwie na rozrodczość (podej-

rzewa się, że działa także szkodliwe na płodność lub dziecko w łonie matki), (ECHA 2015). W działaniu toksycznym i innych szkodliwych działaniach biologicznych na ustrój człowieka jest substancją słabo drażniącą.

Obowiązująca wartość normatywu higienicznego – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) ftalanu dietylu w powietrzu na stanowiskach pracy wynosi 5 mg/m^3 , a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 15 mg/m^3 (DzU 2014, poz. 817 ze zm.).

W 2015 r. na 79. posiedzeniu Międzyresortowej Komisji do spraw Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy została przyjęta nowa wartość NDS dla frakcji wdychalnej ftalanu dietylu wynosząca 3 mg/m^3 , natomiast nie ustalono wartości NDSCh. W związku z tym, że wartość NDS dla ftalanu dietylu dotyczy frakcji wdychalnej aerozolu, zaistniała konieczność zmiany sposobu pobierania próbek powietrza.

W Occupational Safety and Health Administration (OSHA) opisana metoda oznaczania ftalanu dietylu (Chan 1994) polegała na: pobra-

niu 240 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 1 l/min na rurkę szklaną wypełnioną filtrem z włókna szklanego i żywicą tenax, desorbencji toluenem i analizie chromatograficznej (GC). Granica oznaczalności tej metody wynosi $68 \text{ }\mu\text{g/m}^3$. W Polsce ftalan dietylu oznaczano według normy PN-Z-04208-3: 1989. Zgodnie z tą normą, próbki powietrza do oznaczania par i aerozolu ftalanu dietylu pobierano na rurkę szklaną wypełnioną żelalem krzemionkowym, następnie po ekstrakcji żelu alkoholem etylowym otrzymany roztwór analizowano chromatograficznie. Oznaczalność metody wynosiła $1,25 \text{ mg}$ w 1 m^3 powietrza.

W niniejszym artykule opisano, opracowaną w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym nową metodę oznaczania stężeń ftalanu dietylu w powietrzu na stanowiskach pracy, w zakresie stężeń od 0,3 do 6 mg/m^3 , tj. od 1/10 do 2 wartości NDS. W metodzie tej, zgodnie z obowiązującymi przepisami, został uwzględniony sposób pobierania próbek powietrza przy użyciu próbnika zalecanego w przypadku frakcji wdychalnej (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 (FID) oraz kolumną kapilarną. Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. Do pobierania próbek powietrza zawierających ftalan dietylu wykorzystano aspirator gilian air 5 (Sensidyne, USA). Do przeprowadzenia badań odzysku ana-

litów z filtrów zastosowano wytrząsarkę 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 dietylu z powietrza wykorzystano próbnik do pobierania frakcji wdychanej z kasetką wewnętrzną o średnicy 25 mm (Ekohigiena, Polska).

Odczynniki i materiały

W badaniach zastosowano następujące odczynniki: ftalan dietylu oraz etanol (Sigma-Aldrich, USA). Ponadto stosowano: filtry z włókna szklanego GF/A o średnicy 25 mm (Whatman,

Anglia) 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.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

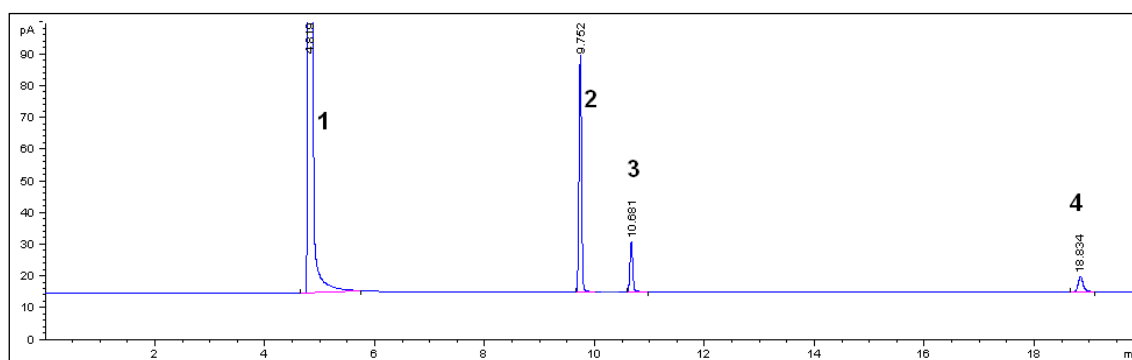
Warunki oznaczania chromatograficznego

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

W badaniach zastosowano kolumnę HP-INNOWAX (60 m x 0,25 mm, 0,15 μ m). Warunki chromatograficznego oznaczania były następujące: temperatura dozowania 280 °C, tempera-

tura kolumny 220 °C, temperatura detektora FID 300 °C, strumień objętości gazu nośnego (hel) 1 ml/min, strumień objętości wodoru 45 ml/min, strumień objętości powietrza 400 ml/min, stosunek dzielenia próbki: 50: 1 oraz dozowanie próbki 1 μ l.

W opisanych wcześniej warunkach ftalan dietylu może być oznaczany w obecności: etanolu, ftalanu dimetylu i ftalanu dibutyłu. Chromatogram roztworu ftalanu dietylu i substancji współwystępujących przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Chromatogram roztworu ftalanu dietylu i substancji współwystępujących. Kolumna INNOWAX, detektor FID: 1) etanol, 2) ftalan dimetylu, 3) ftalan dietylu, 4) ftalan dibutyłu

Ustalenie warunków oznaczania

W celu ustalenia warunków pobierania próbek przeprowadzono badania, które pozwolą na ilościowe wyodrębnienie frakcji wdychalnej ftalanu dietylu z powietrza. Podczas tych badań sprawdzono możliwość zastosowania filtra z włókna szklanego do pochłaniania ftalanu die-

tylu, umieszczonego w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej. Sprawdzono także możliwość zastosowania etanolu jako rozpuszczalnika do ekstrakcji ftalanu dietylu z filtrów.

Wstępne badania stopnia odzysku ftalanu dietylu przeprowadzono, stosując filtry z włókna szklanego. Na filtry (po sześć sztuk) naniesiono kolejno po: 3; 15 i 30 μ l roztworu ftalanu dietylu

w etanolu o stężeniu 48 mg/ml. Filtry wysuszone, następnie dodano 3 ml etanolu i zawartość wytrząsano przez 30 min. Roztwory z nad filtrów oznaczano chromatograficznie, w ustalonych poprzednio warunkach. Średni współczynnik odzysku wynosił 1,03. Dane z przeprowadzonych badań, w których zastosowano kolumnę HP-INNOWAX oraz detektor FID, przedstawiono w tabeli 1. Przeprowadzono badania w celu ustalenia warunków pobierania próbek, które zapewnią ilościowe wyodrębnienie frakcji wdychalnej ftalanu dietylu z powietrza. Badania przeprowadzono w następujący

sposób: na filtry naniesiono 30 µl roztworu ftalanu dietylu w etanolu o stężeniu 48 mg/ml. Filtry po wysuszeniu umieszczono w próbnikach do frakcji wdychalnej i przepuszczano odpowiednio 720 lub 240 l powietrza. Następnie filtry poddano ekstrakcji etanolem i analizie chromatograficznej. Średnia wartość współczynnika odzysku ftalanu dietylu z filtrów ($n = 6$) wynosiła odpowiednio dla objętości przepuszczonego powietrza: 720 l – 0,75, a dla objętości 240 l – 0,90. Szczegółowe wyniki badań wykonanych przy zastosowaniu kolumny HP-INNOWAX i detektora FID przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 1.
Wydatność odzysku ftalanu dietylu z filtra z włókna szklanego i etanolu jako rozpuszczalnika

Stężenie ftalanu dietylu, µg/ml	Średni współczynnik odzysku	Średnia powierzchnia pików	Odchylenie standardowe, S	Współczynnik zmienności, %
48	1,04	10,9	0,3	2,9
240	1,03	113,0	0,9	0,83
480	1,03	227,6	2,4	1,03

Tabela 2.
Badanie stopnia odzysku 1140 µg ftalanu dietylu (DEP) z filtrów

Objętość powietrza, l	Filtry	Powierzchnia pików z roztworów po ekstrakcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów po ekstrakcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku	Średnia powierzchnia pików	Odchylenie standardowe, S	Współczynnik zmienności, v, %
240	1.	240,2	240,5	259,6	0,93	0,90	233,4	11,2	4,8
	2.	240,8							
	3.	224,8							
	4.	227,5							
	5.	251,6							
	6.	252,7							
720	1.	225,7	259,6	259,6	0,91	0,75	196,0	28,7	14,67
	2.	223,8							
	3.	221,6							
	4.	221,8							
	5.	231,6							
	6.	239,1							
720	1.	164,0	259,6	259,6	0,63	0,75	196,0	28,7	14,67
	2.	165,6							
	3.	175,6							
	4.	175,5							
	5.	202,7							
	6.	204,7							
720	1.	202,7	259,6	259,6	0,78	0,75	196,0	28,7	14,67
	2.	204,7							
	3.	232,1							
	4.	239,4							
	5.	170,4							
	6.	170,9							
720	1.	170,9	259,6	259,6	0,66	0,75	196,0	28,7	14,67
	2.	225,5							
	3.	225,0							
	4.	225,3							
	5.	225,0							
	6.	225,0							

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań wykazano, że filtr z włókna szklanego jest odpowiedni do pobierania ftalanu dietylu z powietrza, a etanol jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do ekstrakcji ftalanu dietylu z filtra z włókna szklanego, przy założeniu, że pobieramy 240 l powietrza z przepływem 2 l/min.

Kalibracja i precyzja

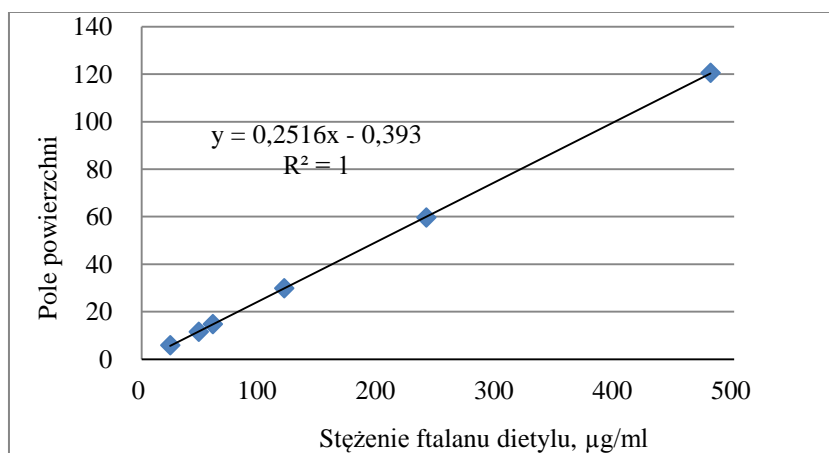
Oznaczenia kalibracyjne wykonywano dla roztworów wzorcowych ftalanu dietylu w etanolu.

Stężenie tych roztworów ustalono na podstawie następujących założeń:

- zakres pomiarowy $0,3 \div 6 \text{ mg/m}^3$
- objętość powietrza pobranego do analizy 240 l

- objętość rozpuszczalnika stosowanego do ekstrakcji 3 ml.

Zakres stężeń w roztworach wzorcowych zawierał się w granicach $24 \div 480 \text{ } \mu\text{g/ml}$. Oznaczano trzy serie roztworów kalibracyjnych w opisanych wcześniej warunkach (kolumna HP-INNOWAX, detektor FID). Do chromatografu wprowadzono po 1 μl roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Następnie sporządzono wykres zależności powierzchni pików ftalanu dietylu od jego stężeń w roztworach wzorcowych (rys. 2.). Parametry krzywych kalibracji uzyskane dla trzech serii pomiarowych przedstawiono w tabeli 3.



Rys. 2. Wykres zależności pola powierzchni pików od stężenia ftalanu dietylu w roztworach wzorcowych

Tabela 3.
Parametry kalibracji dla trzech serii pomiarowych

Parametr	I seria	II seria	III seria
Krzywa kalibracji $Y = Bx + A$	$y = 0,25x - 0,85$	$y = 0,25x - 0,18$	$y = 0,25x - 0,18$
Współczynnik korelacji, r	1	1	1
Średnia wartość współczynnika kalibracji	0,25		
Odchylenie standardowe współczynnika kalibracji, S_b	0,01		
Współczynnik zmienności współczynnika kalibracji, n_{kal} , %	4		

W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano roztwór podstawowy o stężeniu 24 mg/ml. Wykonano z niego trzy serie po osiem roztworów roboczych, tak aby 1 ml przygotowanych roztworów zawierał kolejno: 48; 240 i 480 µg substancji. 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 4. Całkowita precyzja badania wynosi 5,35%.

Tabela 4.
Precyzja oznaczeń kalibracyjnych ftalanu dietylu

Stężenie ftalanu dietylu, µg/ml	Średnia powierzchnia pików	Odchylenie standardowe, S	Współczynnik zmienności, %
48	11,7	0,32	2,47
240	60,84	0,55	0,9
480	119,06	1,91	1,6
Średnia precyzja – średni współczynnik zmienności dla zakresu, n_{zak} , %			1,9
Średnia precyzja – średni współczynnik zmienności dla zakresu, n_{zak} , %			5,35

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 720 µg ftalanu dietylu.

Przez filtry przepuszczono 240 l powietrza ze strumieniem objętości 2 l/min. Badano po dwie próbki, bezpośrednio po przepuszczeniu 240 l powietrza oraz po: jednym, trzech i sześciu dniach przechowywania w zamrażalniku chłodziarki. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5.
Badanie trwałości pobranych próbek ftalanu dietylu przechowywanych w zamrażalniku chłodziarki

Sposób przechowywania	Ilość substancji naniesionej na filtr, µg	Czas przechowywania (liczba dni)			
		0	1	4	6
		Średnie pola powierzchni pików			
Zamrażalnik chłodziarki	720	74,2	75,0	74,3	71,5
		74,2	74,0	66,6	74,9

Uzyskane wyniki wskazują, że próbki przechowywane w zamrażalniku chłodziarki są trwałe minimum sześć dni.

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: 24 ÷ 480 µg/ml (0,3 ÷ 6 mg/m³ dla próbki powietrza 240 l)

– granica wykrywalności, LOD	0,09 µg/ml	– całkowita precyzja badania, v_c	5,35%
– granica oznaczalności, LOQ	0,27 µg/ml	– względna niepewność całkowita	11,66%.

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań doświadczalnych ustalono warunki oznaczania frakcji wdychalnej aerozolu ftalanu dietylu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń $0,3 \div 6 \text{ mg/m}^3$. 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 dietylu w obecności etanolu i innych substancji, które mogą występować w badanym powietrzu – ftalanu dimetylu i ftalanu dibutyli.

Zastosowany w badaniach filtr z włókna

szklanego zapewnia ilościowe wyodrębnienie ftalanu dietylu z badanego powietrza. Etanol jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do wymywania ftalanu dietylu z filtra.

Opracowana metoda oznaczania stężeń ftalanu dietylu 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 dietylu w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

Chan Y. (1994). Dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP), di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP), di-n-octyl phthalate (DNOP). OSHA method no 104 U.S. Salt Lake City, Occupational Safety and Health Administration, Analytical Laboratory.

CHEMPYŁ (2016). Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych – CHEMPYŁ. Warszawa, CIOP-PIB.

ECHA (2015) European Chemicals Agency [dostęp: 23.10.2015, http://echa.europa.eu/documents/10162/9801478/corap_justification_201-550-6_de_en.pdf].

Szymańska J., Frydrych B. (2015). Ftalan dietylu – frakcja wdychalna. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 4(86), 89–129.

PN-EN 482+A1: 2016-01 Narażenie na stanowiskach pracy. Ogólne wymagania dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

PN-Z-04208/03: 1989 Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości estrów kwasu ftalowego. Oznaczanie ftalanu dwutyli na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.

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 ze zm.

Szewczyńska M., Pośniak M. (2013). Pobieranie frakcji drobnych aerozoli do analizy chemicznych zanieczyszczeń powietrza w środowisku pracy. Analityka Nauka i Praktyka 4, 42–49.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA BEZWODNIKA MALEINOWEGO

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości ftalanu dietylu (nr CAS: 84-66-2) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Metodę tę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie ftalanu dietylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,3 \text{ mg/m}^3$.

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 dietylu na filtrze z włókna szklanego, umieszczonego w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej, a następnie 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 $0,0002 \text{ g}$.

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 utylizacją.

4.1. Ftalan dietylu

4.2. Etanol

4.3. Roztwór wzorcowy podstawowy ftalanu dietylu

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odważyć około 240 mg ftalanu dietylu wg punktu 4.1., kolbę ponownie zważyć, uzupełnić do kreski etanolem wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Zawartość ftalanu dietylu w 1 ml tak przygotowanego roztworu wynosi około 24 mg. Obliczyć dokładną zawartość ftalanu dietylu w 1 ml roztworów.

4.4. 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

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą oznaczanie ftalanu dietylu, np.: kolumnę kapilarną HP-INNOWAX o długości 60 m, średnicy wewnętrznej $0,25 \text{ mm}$ i grubości filmu $0,15 \text{ }\mu\text{m}$.

5.3. Próbnik

Stosować próbnik do pobierania frakcji wdechowej aerozolu.

5.4. Kolby

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

5.5. Strzykawki do cieczy

Stosować strzykawki do cieczy o pojemności $5 \div 5000 \mu\text{l}$.

5.6. Pompa ssąca

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

5.7. Wytrząsarka mechaniczna

Stosować wytrząsarkę mechaniczną.

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 4.4., umieszczony w próbniku wg punktu 5.3., przepuścić 240 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 dietylu od 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 dozowania 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
- stosunek dzielenia próbki 50: 1
- dozowanie próbki 1 μl .

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,1 i 0,2 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 4.3., uzupełnić do kreski etanolem wg punktu 4.2. i wymieszać. Zawartość ftalanu dietylu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 24; 48; 60; 120; 240 i 480 μg .

Uzyskane roztwory należy 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 odciętych stężenie ftalanu dietylu 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 punktu 5.7. Po tym czasie roztwór z nad filtra oznaczyć chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików ftalanu dietylu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenie ftalanu dietylu w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr.

10. Wyznaczenie współczynnika odzysku

Na filtry (pięć sztuk) nanieść kolejno po 100 μl roztworu ftalanu dietylu w etanolu o stężeniu 24 mg/ml. Filtry wysuszyć i wyekstrahować etanolem (3 ml) przez 30 min. Uzyskane roztwory należy badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7.

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

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

w którym:

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

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

Współczynnik odzysku należy wyznaczać dla każdej nowej partii filtrów.

11. Obliczanie wyniku oznaczenia

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

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

w którym:

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