

Buta-1,3-dien

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

1,3-Butadiene

Determination in workplace air

dr JOANNA KOWALSKA
e-mail: jokow@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Numer CAS: 106-99-0

Słowa kluczowe: buta-1,3-dien, czynnik rakotwórczy, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: 1,3-butadiene, carcinogen, determination method, gas chromatographic analysis, workplace air.

Streszczenie

Buta-1,3-dien jest bezbarwnym gazem o łagodnym, aromatycznym zapachu produkowanym na całym świecie na znaczną skalę przemysłową. Celem pracy było opracowanie i walidacja metody oznaczania buta-1,3-dieniu w powietrzu na stanowiskach pracy.

Opracowana metoda oznaczania buta-1,3-dieniu polega na: przepuszczeniu powietrza zawierającego buta-1,3-dien przez rurkę pochłaniającą zawierającą dwie warstwy węgla aktywnego (200/50 mg), desorpcji disiarczkiem węgla i analizie otrzymanego roztworu z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID).

Do analizy chromatograficznej stosowano kolumnę Rtx-5ms o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i o grubości filmu 0,25 µm. Opracowana metoda jest liniowa w zakresie stężeń 0,98 ÷ 19,6 µg/ml, co odpowiada zakresowi 0,22 ÷ 4,36 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 4,5 l.

Zastosowana metoda pobierania próbek umożliwia ilościowe zatrzymanie analitów podczas przepuszczania badanego powietrza przez rurkę pochłaniającą. Opracowana metoda analityczna umożliwia oznaczanie buta-1,3-dieniu w powietrzu na stanowiskach pracy w obecności substancji współwystępujących. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2017-2019 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej.

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

dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych. Metoda może być wykorzystana do oceny narażenia zawodowego na buta-1,3-dien w powietrzu na stanowiskach pracy.

Opracowana metoda oznaczania buta-1,3-dien została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Summary

1,3-Butadiene is a colorless gas with a mild, aromatic odor. It is produced worldwide on a large industrial scale.

The aim of this study was to develop and validate a method for determining concentrations of 1,3-butadiene in workplace air.

The determination method is based on the adsorption of 1,3-butadiene on activated charcoal (200/50 mg sections), desorption with carbon disulfide and the analysis of the resulting solution with gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID). A capillary column Rtx-5ms (60 m × 0.32 mm, i.d. × 0.25 μm film thickness) was used.

The method is linear within the working range from 0.98 μg/ml to 19.6 μg/ml, which is

equivalent to air concentrations from 0.22 to 4.36 mg/m³ for a 4.5-L air sample.

The analytical method described in this paper enables selective determination of analytes in workplace air in presence of coexisting substances.

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 1,3-butadiene and associated risk to workers' health.

The developed method of determining 1,3-butadiene has been recorded as an analytical procedure (see appendix).

WPROWADZENIE

Buta-1,3-dien (butadien) jest substancją produkowaną na całym świecie na znaczną skalę przemysłową, m.in. w wyniku przerobu frakcji pirolitycznej C4 metodą destylacji ekstrakcyjnej. W Europie w 2016 roku wyprodukowano 2,227 mln ton tej substancji (Petrochemicals Europe 2017). Buta-1,3-dien znajduje zastosowanie do produkcji żywic termoplastycznych, elastomerów oraz kauczuków: butadienowych, styrenowo-butadienowych, nitylowych i chloroprenowych. Powstają z nich,

m.in.: obudowy aparatury elektronicznej i sprzętu AGD, opony samochodowe i elementy wnętrza samochodowych oraz sprzęt sportowy, elementy mebli, galanteria ozdobna i inne. Buta-1,3-dien jest także surowcem do produkcji wielu związków chemicznych, m.in.: izoprenu, 1,4-heksadienu, 1,5-cykloheptadienu, 1,4-butanodiolu i tetrahydrofuranu (ECHA 2014; GESTIS 2017; HSDB 2017). Wybrane właściwości fizykochemiczne buta-1,3-dien przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.

Wybrane właściwości fizykochemiczne buta-1,3-dienu (ECHA 2014; GESTIS 2017; HSDB 2017)

Nazwa parametru	Właściwości buta-1,3-dienu
Numer CAS	106-99-0
Numer indeksowy (WE nr 1272/2008)	601-013-00-X
Wzór sumaryczny	C ₄ H ₆
Masa molowa, g/mol	54,091
Gęstość gazu, g/dm ³ (w temp. 0 °C, 1013 hPa)	2,4982

cd. tab. 1.

Nazwa parametru	Właściwości buta-1,3-dienu
Barwa, zapach	bezbardwy gaz o łagodnym, aromatycznym zapachu
Prężność gazu, kPa (w temp. 25 °C)	273,6
Rozpuszczalność	w wodzie (w temp. 20 °C): 735 mg/dm ³ (HSDB); 1025 mg/dm ³ (ECHA 2014; GESTIS 2017); rozpuszczalny w: etanolu, eterze i benzenie; bardzo dobrze rozpuszczalny w acetonie
Współczynniki przeliczeniowe (w temp. 25 °C, 1013 hPa)	1 ppm ≈ 2,25 mg/m ³ 1 mg/m ³ ≈ 0,45 ppm
Współczynnik podziału oktanol/woda, log Kow	1,99
Synonimy	butadien-1,3; dwuwinył; erytren; erythrene; divinyl diethylene; erythrene ; 1,3-butadiene; biethylene; biethylene bivinył; bivinył butadiene; divinyl biethylene; divinyl butadiene; pyrrolylene; vinyloethylene
Stabilność	łatwo polimeryzuje pod wpływem ogrzewania lub w kontakcie z: nadtlenkami, utleniaczami, alkaliami, chlorkami metali; niekontrolowana polimeryzacja w zamkniętym zbiorniku może przebiegać wybuchowo

Narażenie pracowników na buta-1,3-dien może występować podczas: produkcji monomeru buta-1,3-dienu, produkcji i przetwarzania polimerów butadienowych, produkcji i stosowania paliw silnikowych oraz produkcji innych produktów chemicznych (ECHA 2014). Z danych Centralnego Rejestru o Narażeniu na Substancje, Mieszaniny, Czynniki lub Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagennym wynika, że w 2015 r. w Polsce było narażonych na ten związek 958 osób i dodatkowo około 200 osób na substancje ropopochodne, których działanie rakotwórcze jest uzależnione od buta-1,3-dienu. Według danych stacji sanitarno-epidemiologicznych w 2013 r. nie zanotowano w przemyśle polskim narażenia pracowników na buta-1,3-dien o stężeniu większym niż 4,4 mg/m³, czyli przekraczającym obowiązującą wartość NDS.

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi buta-1,3-dien został zaklasyfikowany w WE (nr 1272/2008) jako:

- łatwopalny gaz (kategoria zagrożenia 1., Flam. Gas 1) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia: H220 – skrajnie łatwopalny gaz
- substancja rakotwórcza (kategoria zagrożenia 1.A, Carc. 1A) z przypisanym zwrotem

wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia: H350 – może powodować raka

- substancja mutagenna (kategoria zagrożenia 1.B, Muta. 1B) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia: H340 – może powodować wady genetyczne.

Obowiązująca w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) wynosi dla buta-1,3-dienu – 4,4 mg/m³ (DzU 2017, poz. 1348), ale Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN Czynniki Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy przedstawił propozycję mniejszej wartości NDS dla buta-1,3-dienu wynoszącej 2,2 mg/m³ (Koradecka, Skowroń 2016). Dlatego konieczne było opracowanie metody analitycznej dostosowanej do mniejszej wartości dopuszczalnej stężenia w powietrzu na stanowiskach pracy.

Do oznaczania stężeń buta-1,3-dienu w powietrzu najczęściej jest wykorzystywana chromatografia gazowa (GC) jako technika analityczna (Hendricks 1985; Lunsford, Gagnon 1994; PN-Z-04438:2011; Sakurai i in. 2013). Według metody OSHA nr 56 (Hendricks 1985) buta-1,3-dien (3 litry) jest pobierany za pomocą rurek wypełnio-

nych węglem aktywnym z naniesionym 4-*tert*-butyloKatecholem. Zaadsorbowany buta-1,3-dien desorbowano disiarczkiem węgla. Buta-1,3-dien oznaczano z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID) w zakresie stężeń $1,33 \div 4,42 \text{ mg/m}^3$. W metodzie NIOSH nr 1024 (Lunsford, Gagnon 1994) do pobierania próbek powietrza zawierającego buta-1,3-dien stosowano dwie rurki pochłaniające wypełnione węglem z orzecha kokosowego (400 i 200 mg) połączone szeregowo. Po pobraniu powietrza, próbki desorbowano dichlormetanem i analizowano z zastosowaniem GC-FID. Oznaczany zakres stężeń tej metody wynosi $0,04 \div 220 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza o objętości 25 l.

Przedstawiona w polskiej normie PN-Z-04438:2011 metoda oznaczania buta-1,3-dien

w powietrzu na stanowiskach pracy polega na: adsorpcji buta-1,3-dien na węglu aktywnym, desorpcji substancji disiarczkiem węgla i analizie otrzymanego roztworu metodą chromatografii gazowej. Najmniejsze stężenie buta-1,3-dien, jakie można oznaczyć tą metodą, wynosi $0,44 \text{ mg/m}^3$ (co stanowi jedną piątą zaproponowanej nowej wartości NDS).

Niewystarczająca oznaczalność tej metody była powodem opracowania nowej metody, pozwalającej oznaczyć zawartość buta-1,3-dien w powietrzu na stanowiskach pracy na poziomie 1/10 proponowanej wartości NDS, tj. na poziomie $0,22 \text{ mg/m}^3$.

W artykule przedstawiono nową metodę oznaczania buta-1,3-dien, która umożliwi oznaczanie stężeń tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie od 1/10 do 2 wartości NDS, tj. od $0,22$ do $4,4 \text{ mg/m}^3$.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki i materiały

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki: buta-1,3-dien w toluenie (roztwór 20-procentowy), disiarczek węgla, styren (Sigma-Aldrich, Niemcy), 1,2:3,4-diepoksybutan (Fluka, Niemcy), benzen, toluen (J.T. Baker, Holandia), etanol (POCH, Polska), acetonitryl, heksan (Merck, Niemcy), 4-winylocykloheksen, *o*-ksylen, *m*-ksylen i *p*-ksylen (Riedel de Haen, Niemcy).

W celu optymalizacji sposobu pobierania próbek powietrza, desorpcji analitów oraz walidacji metody analitycznej przygotowano roztwory buta-1,3-dien w disiarczku węgla o stężeniach: 3,458, 1,894 i $0,4 \text{ mg/ml}$ oraz roztwory do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej o stężeniach $0,98 \div 19,6 \text{ } \mu\text{g/ml}$.

Do pobierania próbek powietrza stosowano rurki pochłaniające zawierające dwie warstwy węgla aktywnego: 100 i 50 mg oraz 200 i 50 mg (Z.U.P. Analityk, Polska).

Do badań stosowano odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a., a także szkło laboratoryjne, tj.: kolby miarowe, pipety, naczynka do desorpcji.

Aparatura i wyposażenie pomocnicze

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard model HP 6890 z elektronicznym integratorem oraz z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation.

Rozdział chromatograficzny mieszaniny substancji przeprowadzono na kolumnie chromatograficznej Rtx-5ms o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm z poli(5%-difenyl-95%-dimeetylosiloksanem o grubości filmu $0,25 \text{ } \mu\text{m}$ (Restek, USA).

Do pobierania próbek powietrza zawierających buta-1,3-dien wykorzystano aspiratory Gilian LFS-113 (Sensidyne, USA). Do odważania wzorców stosowano wagę analityczną Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA).

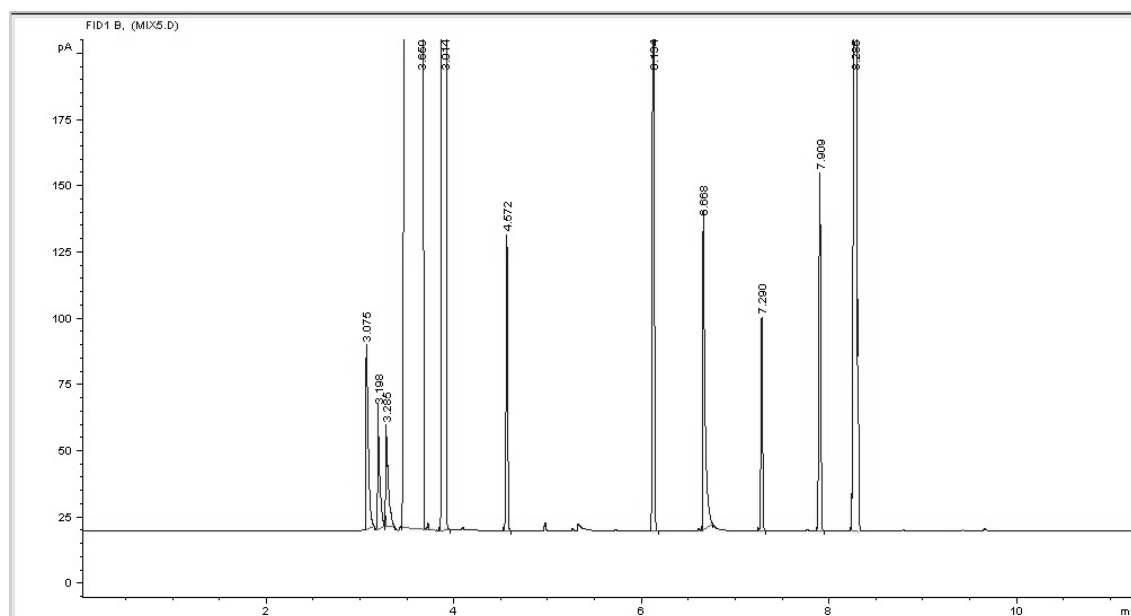
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Warunki oznaczania chromatograficznego

Sprawdzono, że w warunkach oznaczania chromatograficznego podanych w normie PN-Z-04438:2011 buta-1,3-dien może być oznaczany w obecności: etanolu, acetonitrylu, disiarczku węgla, heksanu, benzenu, toluenu, 1,2,3,4-diepoksybutanu, 4-winylocykloheksenu, *m*-, *p*- i *o*-ksylenu oraz styrenu (rys. 1.). W wyniku przeprowadzonych badań ustalono następujące warunki oznaczania chromatograficznego:

- kolumna kapilarna Rtx-5ms usieciowaną 5% difenylo-95%dimetylopolisiloksanem o długości 60 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm, o grubości filmu 0,25 μ m
- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 45 °C (3 min)

- przyrost temperatury 15 °C/min
- temperatura końcowa 125 °C (3 min),
- temperatura dozowania 120 °C
- temperatura detektora FID 250 °C
- natężenie przepływu strumienia gazu nośnego (hel) 1,5 ml/min
- natężenie przepływu strumienia wodoru 40 ml/min
- natężenie przepływu strumienia powietrza 450 ml/min
- dozowanie próbki 2 μ l.



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego buta-1,3-dien i substancji współwystępujących. Kolumna Rtx-5ms, temperatura kolumny programowana, detektor FID, pik o czasie retencji: 3,075 min – buta-1,3-dien; 3,198 min – etanol; 3,285 min – acetonitryl; 3,659 min – disiarczek węgla; 3,914 min – heksan; 4,572 min – benzen, 6,134 min – toluen, 6,668 min – 1,2,3,4-diepoksybutan; 7,290 min – 4-winylocykloheksen; 7,909 min – *m*- i *p*-ksylen; 8,285 min – *o*-ksylen i styren

Pobieranie próbek powietrza

W celu wykonania badań pochłaniania buta-1,3-dien z powietrza zestawiono układ składający się z: pipety gazowej, rurki pochłaniającej zawierającej dwie warstwy węgla aktywnego, pompy ssącej

o regulowanym i kontrolowanym za pomocą rotametri strumieniu objętości.

Przebadano możliwość zastosowania gotowych rurek pochłaniających zawierających 100 i 50 mg węgla aktywnego. Do pipety gazowej wprowadzono za pomocą mikrostrzykawki 10 μ l roztworu

buta-1,3-dien w disiarczku węgla o stężeniu 3,458 mg/ml, co odpowiadało 0,0345 mg badanej substancji. Przepuszczano 3 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 50 ml/min.

Po zakończeniu pochłaniania przeprowadzono desorpcję z dłuższej warstwy węgla aktywnego i oddzielnie z krótszej warstwy kontrolnej. Krótsza warstwa kontrolna w rurce pochłaniającej służy do sprawdzenia poprawności procesu pochłaniania, który powinien nastąpić w pierwszej, dłuższej warstwie z wydajnością większą niż 90%. Do desorpcji stosowano 1 ml disiarczku węgla. Po 30 min wytrząsania wykonano oznaczanie buta-1,3-dien w uzyskanych roztworach w warunkach opisanych w rozdziale: „Warunki oznaczania chromatograficznego”. Nie uzyskano całkowitej adsorpcji buta-1,3-dien w pierwszej warstwie rurki pochłaniającej. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie sorbentu przekraczała 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie (taki wynik traktuje się jako orientacyjny). Przebadano kolejne rurki pochłaniające zawierające dwie warstwy węgla aktywnego (100 i 50 mg), przepuszczając przez nie 3 l powietrza ze strumieniem objętości 30 ml/min. Do pipety gazowej wprowadzono kolejno 10 i 5 µl roztworu

buta-1,3-dien w disiarczku węgla o stężeniu 3,458 mg/ml, co odpowiadało 0,0345 i 0,0173 mg badanej substancji. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie sorbentu dla ostatniej próby nie przekraczała 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. Przykładowe wyniki badań adsorpcji na węglu aktywnym podano w tabeli 2.

Aby zwiększyć ilość przepuszczanego przez rurkę powietrza, w celu poprawy granic wykrywalności i oznaczalności metody, przebadano możliwość zastosowania rurki pochłaniającej zawierającej dłuższą (200 mg) pierwszą warstwę węgla. Na włókno szklane znajdujące się przed 200 mg warstwą węgla aktywnego naniesiono po 10 µl roztworu buta-1,3-dien w disiarczku węgla o stężeniu 3,458 mg/ml, co odpowiadało 0,0345 mg badanej substancji. Przez rurki przepuszczano 4,5 l powietrza ze strumieniem objętości 30 ml/min. Buta-1,3-dien całkowicie adsorbuje się w pierwszej 200 mg warstwie węgla. Uzyskane wyniki wskazują, że rurka pochłaniająca zawierająca dwie warstwy węgla aktywnego (200 i 50 mg) zapewni wyodrębnienie buta-1,3-dien z badanego powietrza (tab. 2.).

Tabela 2.
Przykładowe wyniki adsorpcji buta-1,3-dien na węglu aktywnym

Rurka pochłaniająca z węglem aktywnym, mg/mg	Strumień objętości powietrza, ml/min	Objętość pochłoniętego powietrza, ml	Przybliżone stężenie substancji w powietrzu, mg/m ³	Powierzchnia pików w roztworach po desorpcji		Zawartość substancji w II warstwie (w % ilości oznaczonej w pierwszej warstwie węgla)
				I warstwa	II warstwa	
100/50	50	3000	11,53	236	205	86,8
	30	3000	11,53	299	209	69,9
	30	3000	5,77	225	16	7,1
200/50	30	4500	11,53	474	24	5,1

Badanie trwałości próbek i roztworów

Trwałość pobranych próbek, w zależności od czasu ich przechowywania, badano w następujący sposób: na pierwszą warstwę węgla aktywnego w rurce pochłaniającej nanoszono po 1 µl roztworu buta-1,3-dien w disiarczku węgla o stężeniu 1,894 mg/ml. Przygotowano po trzy równoległe

próbki, które analizowano natychmiast po przepuszczeniu 4,5 l powietrza oraz po: dwóch, czterech i sześciu dniach przechowywania w chłodziarce. Obliczono średnią zawartość substancji w każdym zestawie trzech rurek. Na podstawie wyników analizy próbek obliczono parametr – zmiana wyników oznaczenia (w procentach) jako różnicę między średnią wyników próbek analizowanych

natychmiast po pobraniu próbek powietrza i średnią wyników próbek powtórzeniowych analizowanych po różnym czasie ich przechowywania.

Wyniki badań przedstawione w tabeli 3. porównano z wyliczonymi wielkościami całkowitej precyzji badania. Uzyskane wyniki wskazują na to, że próbki są trwałe przez dwa dni.

Tabela 3.

Wyniki badania trwałości próbek powietrza zawierających po 1,89 µg buta-1,3-dieniu przechowywanych w chłodziarce

Numer próbki	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Zmiana powierzchni pików po przechowywaniu rurek w chłodziarce, %
1	0	25,75	25,08	0,71	0
2		25,40			
3		24,10			
1	2	24,80	23,63	0,83	5,78
2		23,20			
3		22,90			
1	4	20,60	20,83	0,71	16,94
2		20,10			
3		21,80			
1	6	20,00	19,47	0,39	22,39
2		19,10			
3		19,30			

Roztwory buta-1,3-dieniu w disiarczku węgla o stężeniach 0,98 i 19,6 µg/ml (przygotowane do oznaczeń kalibracyjnych) pozostawiono w chłodziarce i badano ich trwałość po dwóch i trzech

dniach przechowywania. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 4. Uzyskane wyniki badań wskazują na to, że roztwory wzorcowe robocze przechowywane w chłodziarce są trwałe przez dwa dni.

Tabela 4.

Wyniki badania trwałości przechowywanych w chłodziarce roztworów buta-1,3-dieniu w disiarczku węgla o stężeniach 0,98 i 19,6 µg/ml

Stężenie roztworu, µg/ml	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Zmiana powierzchni roztworów w chłodziarce, %
0,98	0	14,40	15,57	0,98	0
		15,50			
		16,80			
0,98	2	15,43	14,87	1,28	4,50
		16,07			
		13,10			
0,98	3	14,15	14,00	0,18	10,6
		13,75			
		14,10			
19,6	0	284,30	279,80	8,35	0
		287,00			
		268,10			

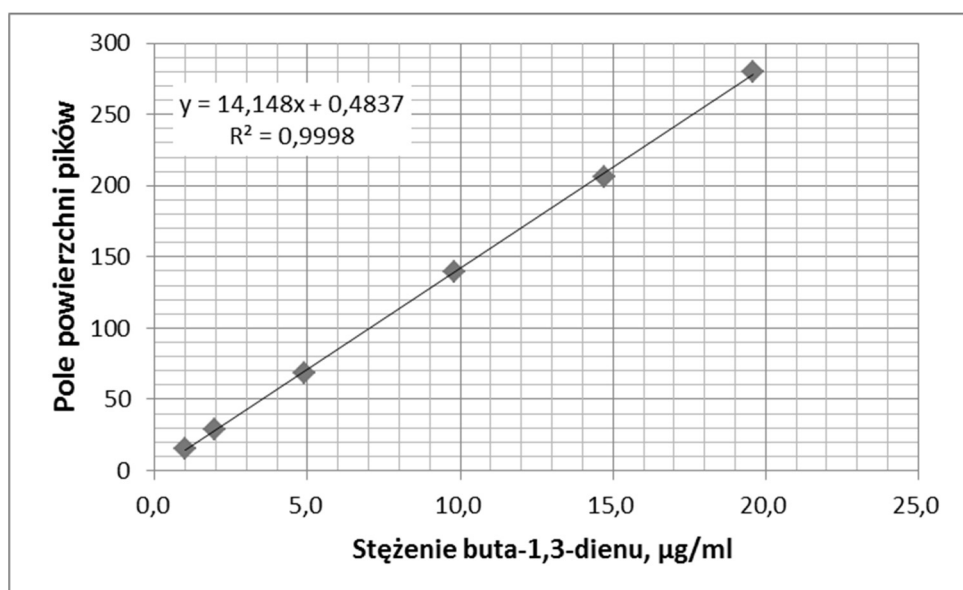
cd. tab. 4.

Stężenie roztworu, $\mu\text{g/ml}$	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Zmiana powierzchni roztworów w chłodziarce, %
19,6	2	263,90 258,00 271,50	264,47	5,53	5,48
19,6	3	223,90 228,00 230,50	227,47	2,72	18,70

Wyznaczenie parametrów kalibracyjnych metody

W celu wyznaczenia zakresu metody zbadano trzy serie roztworów kalibracyjnych buta-1,3-dieniu w disiarczku węgla o wzrastających stężeniach od $0,98 \div 19,6 \mu\text{g/ml}$. Roztwory oznaczano chromatograficznie w warunkach opisanych w rozdziale:

„Warunki oznaczania chromatograficznego”. Uzyskane krzywe kalibracyjne miały charakter liniowy, średni współczynnik korelacji otrzymanych krzywych kalibracyjnych wyniósł 0,9998. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia buta-1,3-dieniu w roztworach wzorcowych przedstawiono graficznie na rysunku 2.



Rys. 2. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia buta-1,3-dieniu w roztworach wzorcowych. Kolumna Rtx-5ms, temperatura kolumny programowana, detektor FID

W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano trzy serie po osiem roztworów buta-1,3-dieniu w disiarczku węgla o stężeniach: 1,96; 9,8 i $14,7 \mu\text{g/ml}$. 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. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynoszą odpowiednio: 4,82; 4,70; 4,47%.

Dane walidacyjne metody

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

Granice wykrywalności oraz granice oznaczalności wyznaczono na podstawie wyników analizy ślepych próbek. Do obliczenia granicy wykrywalności i oznaczalności wykorzystywano wyliczoną

wartość standardowego odchylenia próbek oraz współczynnik nachylenia krzywych kalibracyjnych. Dane walidacyjne metody przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5.
Dane walidacyjne metody oznaczania buta-1,3-dienu

Walidowane parametry	Butadien-1,3-dien
Zakres pomiarowy metody	0,22 ÷ 4,36 mg/m ³
Ilość pobranego powietrza	4,5 l
Zakres krzywej wzorcowej	0,98 ÷ 19,6 µg/ml
Granica wykrywalności	0,746 ng/ml 0,17 µg/m ³
Granica oznaczalności	2,24 ng/ml 0,50 µg/m ³
Całkowita precyzja badania, %	6,84
Względna niepewność całkowita, %	14,63
Niepewność rozszerzona, %	29,27

PODSUMOWANIE

W artykule przedstawiono metodę oznaczania buta-1,3-dienu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metoda polega na: adsorpcji obecnego w powietrzu buta-1,3-dienu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i chromatograficznym oznaczaniu tak uzyskanego roztworu. Metoda umożliwia oznaczanie buta-1,3-dienu w zakresie stężeń 0,22 ÷ 44 mg/m³ i została poddana walidacji zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Zastosowana do rozdzielania chromatograficznego kolumna Rtx-5ms o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i o grubości filmu 0,25 µm

umożliwia selektywne oznaczanie buta-1,3-dienu w obecności: etanolu, acetonitrylu, disiarczku węgla, heksanu, benzenu, toluenu, 1,2,3,4-diepoksobutanu, 4-winylocykloheksenu, *m*-, *p*- i *o*-ksylenu oraz styrenu. Rurka pochłaniająca zawierająca dwie warstwy węgla aktywnego (200/50 mg) jest odpowiednim adsorbentem do zatrzymania buta-1,3-dienu z powietrza. Opracowana metoda oznaczania buta-1,3-dienu w powietrzu na stanowiskach pracy może być wykorzystana do oceny narażenia zawodowego.

Opracowaną metodę oznaczania buta-1,3-dienu zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

CHEMPYŁ (2017). Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych – CHEMPYŁ. Warszawa, CIOP-PIB.

ECHA, European Chemicals Agency (2014). SUBSTANCE EVALUATION REPORT: buta-1,3-diene [dostęp: 28.08.2017, https://echa.europa.eu/documents/10162/13628/sev1_203-450-8_report_3086_en.pdf].

GESTIS (2017). Substance database. BG Institute for Occupational Safety and Health. Sankt Augustin, Germany.

Hendricks W. (1985). OSHA, Sampling and analytical methods: 1,3-butadiene (Organic Method #56). Occupational Safety & Health Administration, 200 Constitution Ave., NW, Washington.

HSDB, Hazardous Substances Data Bank (2017). National Institutes of Health. Health & Human Services. U.S. National Library of Medicine 8600 Rockville Pike, Bethesda, USA.

Koradecka D., Skowroń J. (2016). Działalność Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynn timerów Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy w latach 2014-2016. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 4(90), 5–39.

Lunsford R.A., Gagnon Y.T. (1994). NIOSH method no 1024. 1,3-Butadiene. National Institute for Occupational Safety and Health. Manual of analytical methods. Fourth Edition.

Obwieszczenie ministra rodziny, pracy i polityki społecznej z dnia 7.06.2017 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia ministra pracy i polityki społecznej w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2017, poz. 1348.

Petrochemicals Europe (2017). Petrochemicals Europe. Cefic Petrochemicals Industry Sector. Avenue E. Van Nieuwenhuysse 4, B – 1160 Brussels, Belgium [dostęp: 28.08.2017; <http://www.petrochemistry.eu/about-petrochemistry/facts-and-figures/quarterly-production-statistics.html>, Quarterly Petrochemical Production Statistics 2007-2016.pdf].

PN-EN 482+A1:2016 Narażenie na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

PN-Z-04438:2011 Ochrona czystości powietrza – Oznaczanie buta-1,3-dien u na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.

Sakurai K., Miyake Y., Amagai T. (2013). Reliable passive-sampling method for determining outdoor 1,3-butadiene concentrations in air. Atmospheric Environment 80, 198–203.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwanego rozporządzeniem GHS). Dz. Urz. UE z dnia 31.12.2008 r., L 353.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA BUTA-1,3-DIENU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres procedury

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania buta-1,3-dieniu (nr CAS: 106-99-0) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie buta-1,3-dieniu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczenia opisanych w procedurze, wynosi $0,22 \text{ mg/m}^3$ (dla próbki powietrza o objętości 4,5 l).

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na: adsorpcji buta-1,3-dieniu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Dokładność ważenia

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,000 2 g.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

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

Pozostałe po analizie roztwory odczynników należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji w uprawnionych instytucjach.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

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

5.1. Buta-1,3-dien w toluenie, roztwór o stężeniu wagowym 20-procentowym

5.2. Disiarczek węgla

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 100 μl (około 80 mg) roztworu buta-1,3-dieniu w toluenie wg punktu 5.1., kolbę zważyć ponownie, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie buta-1,3-dieniu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 1,6 mg/ml. Obliczyć dokładne stężenie tego związku w roztworze.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez co najmniej dwa dni.

5.4. Roztwór wzorcowy pośredni

Do kolby pomiarowej o pojemności 20 ml odmierzyć 2,5 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3. i uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. Obliczyć dokładną zawartość buta-1,3-dieniu w 1 ml roztworu. Stężenie buta-1,3-dieniu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,2 mg/ml.

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

5.5. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 50; 100; 250; 500; 750 i 1000 μl roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.4., uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. i wymieszać. Stężenie buta-1,3-dieniu w tak przygotowanych roztworach wynosi w mikrogramach na mililitr: 1; 2; 5; 10; 15 i 20. Obliczyć dokładną zawartość buta-1,3-dieniu w 1 ml przygotowanych roztworów.

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

5.6. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości według instrukcji do chromatografu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować przyrządy pomiarowe oraz sprzęt pomocniczy niżej wymieniony:

6.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie buta-1,3-dieniu w obecności innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna kapilarna o długości 60 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z poli(5%-difenyl-95%-dimetylosiloksanem) jako fazą stacjonarną o grubości filmu 0,25 μm .

6.3. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 8.

6.4. Naczynka do desorpcji

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

6.5. Rurki pochłaniające

Rurki szklane (dostępne w handlu) wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (200 i 50 mg), rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym.

6.6. Kolby

Kolby szklane o pojemności 10 i 20 ml.

6.7. Strzykawki

Strzykawki do cieczy o pojemności 10 ÷ 1000 μl .

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 6.5. przepuścić do 4,5 l badanego powietrza, ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 30 ml/min.

Próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez dwa dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział buta-1,3-dieniu od disiarczku węgla oraz innych substancji występujących

jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w punkcie 6.2., oznaczenie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 45 °C (3 min)
 - przyrost temperatury 15 °C/min
 - temperatura końcowa 125 °C (3 min),
- temperatura dozownika 120 °C
- temperatura detektora 250 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,5 ml/min
- strumień objętości wodoru 40 ml/min
- strumień objętości powietrza 450 ml/min
- dozowanie próbki 2 μl .

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 2 μl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.5. Wykonać dwukrotny pomiar z każdego roztworu wzorcowego. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość buta-1,3-dieniu w 1 ml roztworów wzorcowych w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie dłuższą warstwę węgla aktywnego i oddzielnie krótszą warstwę kontrolną do naczynek wg punktu 6.4. Następnie dodać po 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając energicznie co pewien czas ich zawartością. Następnie wykonać oznaczenie chromatograficzne roztworu znad dłuższej warstwy rurki w warunkach określonych w punkcie 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików buta-1,3-dieniu

według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Z krzywej wzorcowej odczytać masę w mikrogramach oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie buta-1,3-dieniu w roztworze znad krótszej warstwy rurki. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.5. dodać po 200 mg węgla aktywnego, tj. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej wg punktu 6.5. Następnie dodać mikrostrzykawką po 5 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3. o pojemności 10 μ l wg punktu 6.7. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel aktywny. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić w chłodziarce do następnego dnia. Następnie dodać po 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2. Przed wykonaniem oznaczenia chromatograficznego co pewien czas wstrząsać zawartością naczynek przez 30 min.

Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji, co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie mikrostrzykawką do 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2. po 5 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3. o pojemności 10 μ l wg punktu 6.7. Oznaczanie badanej substancji wykonać wg punktu 10.

Współczynnik desorpcji dla buta-1,3-dieniu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików o czasie retencji buta-1,3-dieniu na chromatogramach roztworów po desorpcji,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji buta-1,3-dieniu na chromatogramach roztworu kontrolnego,
- P_p – średnia powierzchnia pików o czasie retencji buta-1,3-dieniu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla buta-1,3-dieniu (d) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik należy wyznaczać dla każdej nowej partii węgla aktywnego.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie buta-1,3-dieniu (X) w badanym powietrzu obliczyć na podstawie wzoru, w miligramach na metr sześcienny:

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

w którym:

- m_1 – masa buta-1,3-dieniu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla aktywnego odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
- m_2 – masa buta-1,3-dieniu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
- V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w litrach,
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczana zgodnie z punktem 11.

