



2,6-Di-*tert*-butylo-4-metylofenol

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol

Determination in workplace air

JOANNA KOWALSKA

<https://orcid.org/0000-0002-1431-3089>

e-mail: jokow@ciop.pl

DOROTA KONDEJ

<https://orcid.org/0000-0001-9033-1273>

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

Numer CAS 128-37-0

Streszczenie

2,6-Di-*tert*-butylo-4-metylofenol (BHT) to organiczny związek należący do grupy fenoli. Substancja jest bezwonny, białym lub żółtawobiałym, krystalicznym proszkiem. Jest przeciwutleniaczem stosowanym m.in. podczas produkcji żywności, pasz dla zwierząt, olejów zwierzęcych i roślinnych, farb, mydeł, produktów naftowych, kauczuków syntetycznych oraz tworzyw sztucznych. Narażenie pracowników na BHT może wystąpić podczas produkcji, przetwarzania i stosowania substancji chemicznej. W 2021 r. Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN zaproponował przyjęcie dla BHT wartości NDS na poziomie 10 mg/m³. Celem badań było opracowanie metody oznaczania BHT w powietrzu na stanowiskach pracy do oceny narażenia zawodowego w zakresie 1/10 ÷ 2 zaproponowanej wartości NDS. Metoda polega na: zatrzymaniu 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu obecnego w badanym powietrzu na filtrze z włókna szklanego i sorbencie XAD-7, wymyciu zatrzymanej substancji roztworem *N,N*-dimetyloformamidu w metanolu i analizie tak uzyskanego roztworu z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Najmniejsze stężenie BHT, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania, wynosi 0,96 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 60 litrów). Metoda oznaczania BHT 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: 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenol, BHT, butylowany hydroksytoluen, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

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.02 pt.: „Opracowanie nowych metod oznaczania 9 szkodliwych substancji chemicznych dla potrzeb oceny środowiska pracy”.

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Abstract

2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) is an organic compound belonging to the phenol group and is an odorless, white or yellowish-white crystalline powder. BHT is an antioxidant used in the production of food, animal feed, animal and vegetable oils, paints, petroleum product soaps, synthetic rubbers and plastics, among others. Worker exposure to BHT can occur during the production, processing and use of the chemical. In 2021 the Group of Experts for Chemical Agents of the Interdepartmental Commission for MAC and MAI proposed MAC value of 10 mg/m³ for BHT. The aim of this study was to develop a method for determining BHT in workplace air for occupational exposure assessment within 1/10 ÷ 2 of the proposed MAC value. The method is based on retaining the BHT present in the air on a glass fiber filter and XAD-7 sorbent, leaching the retained substance with a solution of *N,N*-dimethylformamide in methanol and analyzing the solution by the use of gas chromatography with flame-ionization detection. The smallest concentration of BHT that can be determined under the conditions of air sampling and performing the determination is 0.96 mg/m³ (for an air sample of 60 liters). The method for the determination of BHT is presented in the 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: 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol, BHT, butylated hydroxytoluene, determination method, workplace air, health sciences, environmental engineering.

WPROWADZENIE

2,6-Di-*tert*-butyl-4-metylofenol (BHT), (numer CAS: 128-37-0) jest organicznym związkiem należącym do grupy fenoli. Substancja jest bezwonny, białym lub żółtawobiałym krystalicznym proszkiem (GESTIS 2022). Jest przeciwutleniaczem (E321) szeroko stosowanym w wielu gałęziach przemysłu (OECD 2002). Wybrane właściwości fizykochemiczne BHT przedstawiono w tabeli 1.

BHT jest stosowany m.in. w benzynach do pojazdów naziemnych i lotniczych, olejach smarowych, woskach, kauczukach syntetycznych i naturalnych, farbach, tworzywach sztucznych i elastomerach. Związek chroni te materiały przed utlenianiem podczas dłuższego przechowywania. Wysoko oczyszczony BHT jest dodawany do żywności oraz leków w celu opóźnienia utleniania: tłuszczów zwierzęcych, olejów roślinnych i witamin rozpuszczalnych w olejach. Jest również stosowany w takich kosmetykach i materiałach opakowaniowych do żywności, jak: papier woskowany, tektura i polietylen. BHT jest wykorzystywany przy produkcji żywności, pasz dla zwierząt, produktów naftowych, kauczuków syntetycznych, tworzyw sztucznych, olejów zwierzęcych i roślinnych, farb oraz mydeł (OECD 2002; Soćko, Gromiec 2022).

Narażenie pracowników na BHT może wystąpić podczas produkcji, przetwarzania i stosowania substancji chemicznej, przy czym główne drogi narażenia pracowników na związek to inhalacyjna oraz dermalna (OECD 2002).

BHT nie ma zharmonizowanej klasyfikacji i oznakowania – nie jest wpisany do tabeli 3 załącznika VI do rozporządzenia WE nr 12/72 (CLP), (Rozporządzenie Parlamentu... 2008). Zgodnie z klasyfikacją przedstawioną przez producentów i importerów w dokumentacjach rejestracyjnych REACH i CLP substancja ta (wg kryteriów klasyfikacji podanych w CLP) działa szkodliwie po połknięciu (H302), drażniąco na oczy (H319), drażniąco na skórę (H315), szkodliwie w kontakcie ze skórą (H312) i szkodliwie w następstwie wdychania (H332). BHT może powodować podrażnienie dróg oddechowych (H335), uszkodzenie płuc, wątroby i tarczycy w następstwie długotrwałego lub powtarzanego narażenia (H373) oraz reakcję alergiczną skóry (H317). Związek powoduje również uszkodzenie takich narządów, jak układ nerwowy i gardło (H370). Podejrzewa się także, że BHT działa szkodliwie na płodność lub dziecko w łonie matki (H361) i że powoduje raka (H351). BHT jest w trakcie oceny jako substancja zaburzająca gospodarkę hormonalną (ED), (ECHA 2022).

BHT należy do grupy syntetycznych antyoksydantów fenolowych (*synthetic phenolic antioxidants*, SPA) łącznie m.in. z butylohydroksyanizolem (BHA) oraz *tert*-butylohydrochinonem (TBHQ). Związek jest często stosowany w połączeniu z BHA ze względu na jego niski koszt i niską stabilność termiczną (Wang i in. 2021). Powszechne stosowanie SPA doprowadziło do ich obecności w różnych matrycach środowiskowych

(np. w: produktach ropopochodnych, kurzu miejskim, wodzie, glebie i osadach) oraz próbkach biologicznych (np. mięczakach morskich, surowicy ludzkiej i moczu). BHT i produkty jego transformacji mają działanie zaburzające gospodarkę hormonalną, będąc typowym promotorem nowotworu i czynnikiem rakotwórczym (Umemura i in. 2006).

Zawartość BHT podlega ograniczeniom i kontroli w: materiałach i wyrobach z tworzyw sztucznych pochodzących z recyklingu (Rozporządzenie Komisji... 2008), materiałach i wyrobach wykonanych z folii z regenerowanej celulozy (Dyrektywa 2007), materiałach i wyrobach z tworzyw sztucznych (Rozporządzenie Komisji... 2011) przeznaczonych do kontaktu z żywnością i środkami spożywczymi (ECHA 2021).

Opracowano metody oznaczania substancji przeciwutleniających, w tym butylowanego hydroksyanizolu (BHA) i butylowanego hydroksytoluenu (BHT), z wykorzystaniem rozmaitych

technik analitycznych w różnych matrycach, w tym w próbkach żywności (Freitas, Fatibello-Filho 2010; Lin i in. 2013; Suh i in. 2005; Wang i in. 2021). Informacje dotyczące narażenia w miejscu pracy pochodzą z 1985 r. z zakładu produkującego BHT (Bayer AG, Niemcy), (OECD 2002). Badaniami objęto wszystkie stanowiska w zakładzie produkcyjnym, na których mogło dojść do narażenia na BHT. Wszystkie zmierzone wyniki były poniżej 2,5 mg/m³ (z wyjątkiem stacji paliw, na której oznaczono wartość maksymalną stężenia 2,7 mg/m³), (OECD 2002).

W 2021 r. Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN zaproponował przyjęcie dla BHT wartości NDS na poziomie 10 mg/m³. Nie znaleziono podstaw do ustalenia wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) i dopuszczalnego stężenia w materiale biologicznym (DSB), (Skowroń i in. 2022).

Tabela 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (BHT), (ECHA 2022; GESTIS 2022; OECD 2002; PubChem 2022)

Table 1. Selected physicochemical properties of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) (ECHA 2022; GESTIS 2022; OECD 2002; PubChem 2022)

Nazwa parametru	Właściwości 2,6-di- <i>tert</i> -butylo-4-metylofenolu (BHT)
Numer w rejestrze CAS	128-37-0
Wzór sumaryczny	C ₁₅ H ₂₄ O
Masa molowa	220,35 g/mol
Stan skupienia	ciało stałe, praktycznie bez zapachu
Gęstość (w temp. 20°C)	1,03 g/cm ³ (GESTIS 2022) 1,05 g/cm ³ (PubChem 2022)
Temperatura topnienia	69 ÷ 7°C (GESTIS 2022) 71°C (PubChem 2022) 69,8 ÷ 83°C (ECHA 2022)
Temperatura wrzenia	265°C (ECHA 2022; GESTIS 2022)
Prężność par (w temp. 20°C)	1,1 Pa (ECHA 2022) 1,3 Pa (PubChem 2022)
Rozpuszczalność	praktycznie nierozpuszczalny w wodzie: 0,4 mg/l w temp. 20°C (PubChem 2022), 1,1 mg/l w temp. 20°C (OECD 2002), 0,4 ÷ 5,7 mg/l (20 ÷ 30°C i pH = 6,5), (ECHA 2022); rozpuszczalny w etanolu, eterze etylenowym, acetonie, toluenie, benzenie, chloroformie i olejach roślinnych
Współczynnik podziału n-oktanol/woda (log Kow)	5,10
Temperatura zapłonu	345°C
Synonimy	butylowany hydroksytoluen; BHT; E321; 3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroksytoluen; 2,6-di- <i>tert</i> -butyl- <i>p</i> -cresol; 2,6-bis(1,1-dimethyl-ethyl)-4-methylphenol; DBPC; agidol 1; antracine 8; 2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-methyl phenol; embanox BHT; dalpac; impruvol; vianol

Od 1976 r. istnieje metoda oznaczania BHT (NIOSH 226) z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID), w której do pobierania próbek powietrza wykorzystuje się rurki sorpcyjne z żelazem krzemionkowym, a analit desorbuje się z sorbentu za pomocą roztworu 5/95 (v/v) metanol/disiarczku węgla (NIOSH 1976). Przeprowadzone wstępne badania wskazały na niski odzysk substancji zaadsorbowanej na żelazie krzemionkowym, co skłoniło do poszukiwania innego sorbentu. Ponieważ BHT należy do grupy pochodnych fenolu (to organiczna substancja chemiczna składająca się z 4-metylofenolu modyfikowanego grupami *tert*-butylowymi w pozycjach 2 i 6), OSHA podczas opracowywania nowej metody bazowała na metodzie OSHA 32 dotyczącej oznaczania fenolu i *o*-, *m*-, *p*-krezolu z zastosowaniem rurki z sorbentem XAD-7 (desorpcja metanolem), (OSHA 1981).

BHT jest ciałem stałym w temperaturze pokojowej, stąd zmodyfikowano metodę OSHA 32, używając

próbniaka OVS-7 (metoda OSHA PV2108), (OSHA 1992). Próbnik OVS-7 wykorzystywany w metodzie OSHA PV2108 jest szklaną rurką zawierającą filtr z włókna szklanego (o średnicy 13 mm) umieszczony przed warstwą 270 mg żywicy XAD-7, oddzieloną przegrodą z pianki od warstwy krótszej żywicy XAD-7 (140 mg). Uzyskane parametry odzysku/desorpcji z zastosowaniem roztworu *N,N*-dimetyloformamidu w metanolu oraz pochłaniania i przechowywania przy użyciu próbników OVS-7 były dobre (OSHA 1992).

Celem badań było opracowanie metody oznaczania BHT do oceny narażenia zawodowego w zakresie $1/10 \div 2$ zaproponowanej wartości NDS, co odpowiada stężeniom $1 \div 20 \text{ mg/m}^3$, oraz wyznaczenie parametrów walidacyjnych.

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 i sprzęt

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy firmy Agilent Technologies 7820A z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) oraz programem sterującym OpenLAB CDS A.02.03.002 (Agilent Technologies, Chiny). W badaniu stosowano kolumnę kapilarną HP-5 z usieciowanym poli(5%-difenylu 95%-dimetylo-siloksanem), o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm, o grubości filmu 0,25 μm (J&W Scientific, USA).

Do pobierania próbek powietrza stosowano pompy ssące Gilian LFS-113 (Sensidyne, USA) i GilAir Plus (Sensidyne, USA), umożliwiające pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości. Do przeprowadzenia ekstrakcji analitów z sorbentów korzystano z wytrząsarki mechanicznej WL-2000 (JW Electronic, Polska). Wzorce odważano na wadze analitycznej BP 221S (Sartorius, USA). Próbki i roztwory wzorcowe przechowywano w chłodziarce ARDO CO23B-2H (Merloni, Polska).

Odczynniki i materiały

W badaniach stosowano następujące odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a.: 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenol (Merck, Niemcy), *o*-krezol (Merck, Niemcy), *m*-krezol (Merck, Niemcy), *p*-krezol (Merck, Niemcy), fenol (Aldrich, Niemcy), butylowany hydroksyanizol (mieszanka 2(3)-*tert*-butylo-4-hydroksyanizol, numer CAS: 25013-16-5), (Sigma-Aldrich, Indie), acetonitryl (JT Baker, USA), *N,N*-dimetyloformamid (DMF), (POCH, Polska), metanol (MeOH), (Sigma-Aldrich, Francja).

Stosowano również rurki pochłaniające ORBO-615 wypełnione dwiema warstwami sorbentu XAD-7 (60/30 mg, numer kat. 20053), (Supelco USA), filtry z włókna szklanego (GF) o średnicy 25 mm (numer kat. 1820-025), (Whatman, Chiny), próbniaki OVS z filtrem z włókna szklanego GF o średnicy 13 mm i dwiema warstwami sorbentu XAD-7 (200/100 mg, numer kat. 226-57), (SKC, USA), szkło laboratoryjne, strzykawki szklane, oprawki do filtrów.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Ustalenie parametrów oznaczania

Przy opracowywaniu metody oznaczania 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (BHT) w powietrzu na stanowiskach pracy parametry oznaczania chromatograficznego dobierano tak, aby uzyskać rozdział tego związku od substancji współwystępujących. Wykorzystano technikę chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID).

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono następujące warunki oznaczania chromatograficznego BHT:

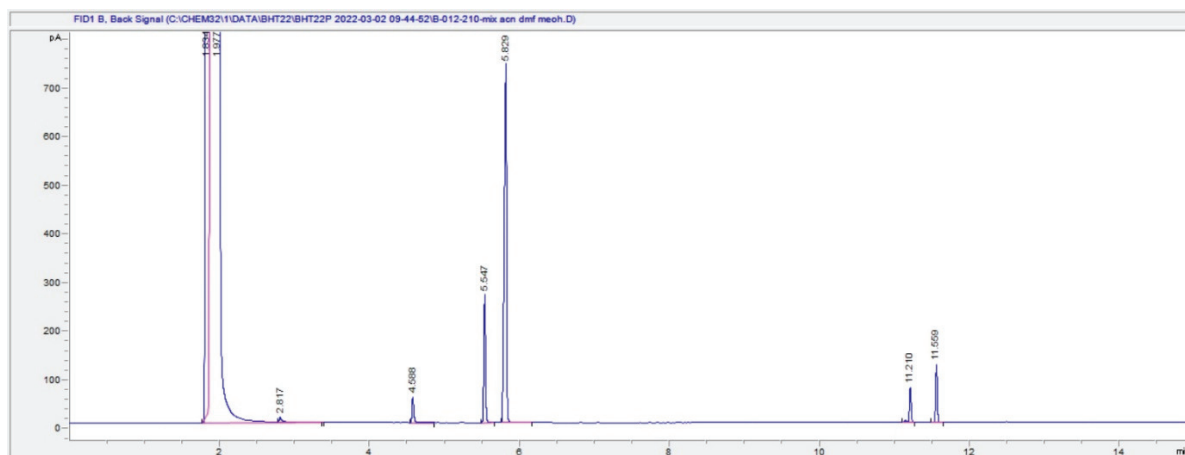
- kolumna kapilarna HP-5 (30 m × 0,32 mm; 0,25 μm)
- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 70°C (1 min)
 - przyrost temperatury 10°C/min
 - temperatura końcowa 200°C (1 min)
- temperatura dozownika 250°C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,5 ml/min
- dzielnik próbki 50: 1
- dozowanie próbki 2 μl
- temperatura detektora FID 280°C

- strumień objętości powietrza 400 ml/min
- strumień objętości azotu 25 ml/min
- strumień objętości wodoru 30 ml/min.

Sprawdzono, że BHT może być oznaczany w warunkach ustalonych powyżej w obecności: acetonitrylu, metanolu, *N,N*-dimetyloformamidu, fenolu, *o*-, *m*- i *p*-krezolu oraz 2(3)-*tert*-butylo-4-hydroksyanizolu (ryc. 1).

Badanie warunków pobierania próbek powietrza

Aby zapewnić ilościowe wyodrębnienia 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (BHT) z powietrza wykorzystano zasadę pobierania próbek powietrza opisaną w metodzie OSHA PV2108 (OSHA 1992), w której zaleca się stosowanie próbnika OVS-7, pobranie 100 l powietrza (strumień objętości powietrza do 1 l/min) i roztworu *N,N*-dimetyloformamidu/metanolu (DMF/MeOH). Podczas optymalizacji etapu pobierania próbek powietrza sprawdzono możliwość wykorzystania zamiast próbnika OVS-7 (zawierającego filtr z włókna szklanego GF o średnicy 13 mm i dwie warstwy sorbentu XAD-7 (200/100 mg)



Rycina 1. Chromatogram roztworu 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (BHT) i substancji współwystępujących. Kolumna HP-5, temperatura kolumny programowana, detektor FID. Piki o czasach retencji: 1,83 min – metanol, 1,98 min – acetonitril, 2,82 min – *N,N*-dimetyloformamid, 4,59 min – fenol, 5,55 min – *o*-krezol, 5,83 min – *m*- i *p*-krezol, 11,21 min – 2(3)-*tert*-butylo-4-hydroksyanizol i 11,56 min – 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenol

Figure 1. Chromatogram of a solution of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) and co-formulants. HP-5 column, programmable column temperature, FID detector. Peaks with retention times: 1.83 min – methanol, 1.98 min – acetonitrile, 2.82 min – dimethylformamide, 4.59 min – phenol, 5.55 min – *o*-cresol, 5.83 min – *m*- and *p*-cresol, 11.21 min – 2(3)-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole and 11.56 min – 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol

dostępnego w handlu, ale kosztownego) układu składającego się z połączonego szeregowo filtra GF (o średnicy 25 mm umieszczonego w oprawce) i rurki pochłaniającej zawierającej dwie warstwy sorbentu XAD-7 (60/30 mg) zabezpieczone od strony dłuższej warstwy włóknem szklanym.

Na filtry GF (o średnicy 13 i 25 mm) naniesiono odpowiednie ilości roztworu BHT w DMF/MeOH o stężeniu 40 mg/ml. Filtry pozostawiono do wyschnięcia na 4 h w temperaturze pokojowej. Filtry (o średnicy 13 mm) z naniesionym BHT umieszczano w próbniku OVS-7 w taki sposób, aby nie stykały się z pierwszą warstwą sorbentu XAD-7. Filtry (o średnicy 25 mm) z naniesionym BHT (umieszczone w odpowiedniej oprawce) łączono z rurką pochłaniającą z XAD-7 (60/30 mg). Za pomocą pompki przepuszczano przez próbnyki zadaną objętość powietrza (12 lub 60 l) z różnymi strumieniami objętości powietrza (0,1 ÷ 1 l/min). Następnie każde medium zbierające (filtr, warstwy sorbentu, włókno szklane) poddano oddzielnie ekstrakcji 2 ml roztworu DMF/MeOH. Szczelnie zamknięte naczynka wytrząsano przez 30 min. Wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Uzyskano porównywalne wyniki, stosując próbnik OVS-7 i układ filtra GF z rurką pochłaniającą z XAD-7. Na podstawie wyników badań stwierdzono,

że przepuszczenie tej samej objętości powietrza (60 l) z mniejszym strumieniem powietrza w dłuższym czasie powoduje spadek zawartości BHT na filtrze i wzrost zawartości zatrzymanego BHT na pierwszej warstwie XAD-7. Ilość BHT analizowana w I warstwie sorbentu XAD-7 wskazuje, że jest to substancja zbyt lotna, aby mogła być zatrzymywana tylko na filtrach z włókna szklanego.

Przyjęto następujący sposób pobierania próbek powietrza: przez układ składający się z filtra z włókna szklanego i rurki pochłaniającej (zawierającej dwie warstwy sorbentu XAD-7) przepuścić 60 l powietrza ze strumieniem objętości powietrza do 1 l/min przez czas nie dłuższy niż 120 min.

Kalibracja

W celu wyznaczenia zakresu krzywej wzorcowej przygotowano trzy serie roztworów 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (BHT). Stężenia związku w roztworach wzorcowych ustalono na podstawie następujących założeń:

- zakres pomiarowy $1 \div 20 \text{ mg/m}^3$
- objętość powietrza pobranego do analizy 60 l
- objętość rozpuszczalnika stosowanego do ekstrakcji 2 ml.

Tabela 2. Wyniki badań pochłaniania 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (BHT) z wykorzystaniem próbnyka OVS-7 oraz układu złożonego z filtra i rurki pochłaniającej

Table 2. Results of sorption tests of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) with the use of the OVS-7 sampler and a system consisting of a filter and an absorption tube

Objętość powietrza	Masa BHT naniesiona na filtr, μg	Próbnik						
		OVS-7			filtr GF + rurka z XAD-7			
		filtr GF	I warstwa XAD-7	II warstwa XAD-7	filtr GF	włókno szklane	I warstwa XAD-7	II warstwa XAD-7
60 l (1 l/min przez 60 min)	1000	187,58	74,6	nw	192,2	17	78,8	nw
12 l (0,12 l/min przez 100 min)	100	3,14	21,8	nw	2,2	nw	22	nw
12 l (0,1 l/min przez 120 min)	400	70	14,4	nw	74	0,6	10,6	nw
60 l (0,5 l/min przez 120 min)	1000	nb	nb	nb	189,8	3,5	85,4	nw
60 l (0,15 l/min przez 400 min)	1200	nb	nb	nb	129,6	18,8	98,2	nw

Objaśnienia:

nb – nie badano.

nw – nie wykryto.

Roztwory BHT w roztworze DMF/MeOH o wzrastających stężeniach $28,75 \div 603,75 \mu\text{g/ml}$ poddano analizie chromatograficznej. Do chromatografu wprowadzono po 2 μl roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Dla każdego stężenia wykonano po dwa oznaczenia. Następnie odczytano powierzchnie pików i sporządzono wykres zależności powierzchni pików badanej substancji od jej stężeń w roztworach wzorcowych. Na rycinie 2 przedstawiono przykładowy wykres zależności powierzchni pików od stężenia BHT w roztworze DMF/MeOH w założonym zakresie metody.

Uzyskane krzywe kalibracyjne były liniowe w badanym zakresie stężeń BHT ($28,75 \div 603,75 \mu\text{g/ml}$), (ryc. 2). Współczynniki korelacji wyniosły: 0,9998; 0,9999 i 0,9999.

Precyzja

W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych wykonano trzy serie po osiem roztworów roboczych przez odmierzenie do kolb miarowych o pojemności 10 ml po: 50 (I seria), 500 (II seria) i 750 μl (III seria) roztworu 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (BHT) w roztworze DMF/MeOH 5,75 mg/ml. Po dopełnieniu kolb do kreski mieszaniną DMF/MeOH 1 ml przygotowanych roztworów poszczególnych serii zawierał kolejno: 29, 288 i 431 μg BHT. Wykonano po dwa pomiary chromatograficzne dla każdego roztworu w tych samych warunkach,

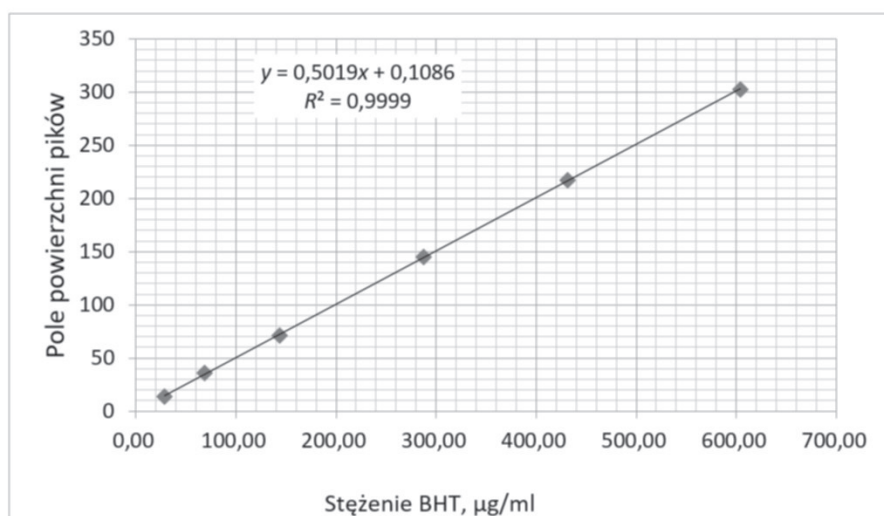
jak przy wykonywaniu oznaczeń kalibracyjnych. Na podstawie odczytanych powierzchni pików uzyskanych na chromatogramach obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Wartości precyzji oznaczeń kalibracyjnych przedstawiono w tabeli 3.

Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynoszą odpowiednio: 2,99; 1,76 i 1,37%.

Badanie stopnia ekstrakcji (desorpcji i odzysku) dla trzech stężeń zakresu pomiarowego

Wykonano oznaczenie współczynnika ekstrakcji 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (BHT) z mediów pochłaniających, tzn. filtra z włókna szklanego GF, warstwy włókna szklanego poprzedzającej pierwszą warstwę sorbentu w rurce pochłaniającej i sorbentu XAD-7 (w ilości odpowiadającej pierwszej warstwie w rurce pochłaniającej, tj. 60 mg) dla trzech stężeń zakresu pomiarowego. Na media pochłaniające (umieszczone razem w kolbie stożkowej) naniesiono po: 4, 10 i 30 μl roztworu BHT w roztworze DMF/MeOH o stężeniu 28,8 mg/ml (po sześć próbek dla każdego poziomu stężeń). Kolby pozostawiono w warunkach laboratoryjnych na 6 h. Następnie dodano 2 ml DMF/MeOH i wytrząsano przez 30 min. Roztwory z kolb analizowano chromatograficznie.

Wykonano także oznaczanie BHT w trzech roztworach porównawczych dla każdego poziomu stężeń przez wprowadzenie odpowiednio: 4, 10



Rycina 2. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (BHT)

Figure 2. Diagram of the relationship between the peak area and the concentration of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT)

Tabela 3. Precyzja oznaczeń kalibracyjnych 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (BHT)
Table 3. Precision of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) calibration determinations

Roztwór o stężeniu 29 µg/ml		Roztwór o stężeniu 288 µg/ml		Roztwór o stężeniu 431 µg/ml	
powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	średnia z powierzchni	powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	średnia z powierzchni	powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	średnia z powierzchni
I seria		II seria		III seria	
14,0	13,85	139,6	139,65	211,6	213,00
13,7		139,7		214,4	
13,8	13,85	144,9	144,65	216,7	216,80
13,9		144,4		216,9	
14,1	14,05	142,6	143,05	215,3	215,75
14,0		143,5		216,2	
14,5	14,55	139,9	139,50	222,2	220,75
14,6		139,1		219,3	
14,3	14,50	141,0	140,40	220,7	220,20
14,7		139,8		219,7	
14,7	14,80	142,0	142,90	220,8	221,05
14,9		143,8		221,3	
15,0	15,00	144,4	144,75	219,6	220,60
15,0		145,1		221,6	
14,5	14,40	146,6	146,20	220,3	219,80
14,3		145,8		219,3	
Średnia powierzchnia pików	14,38	Średnia powierzchnia pików	142,64	Średnia powierzchnia pików	218,49
Odchylenie standardowe, S	0,43	Odchylenie standardowe, S	2,51	Odchylenie standardowe, S	2,99
Współczynnik zmienności, n_1 , %	2,99	Współczynnik zmienności, n_2 , %	1,76	Współczynnik zmienności, n_3 , %	1,37
Średnia precyzja średni współczynnik zmienności dla zakresu $n_{zakresu}$, %				2,15	
Całkowita precyzja badania – średni współczynnik zmienności, n_c , %				5,44	

i 30 µl roztworu BHT o stężeniu 28,8 mg/ml do 2 ml DMF/MeOH.

Po odczytaniu powierzchni pików na chromatogramach badanych roztworów obliczono współczynniki desorpcji/odzysku. Średni współczynnik odzysku dla BHT wynosi 0,97.

Badanie trwałości próbek i roztworów

W celu zbadania trwałości roztworów 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (BHT) w roztworze DMF/MeOH pozostawiono w chłodziarce oraz w temperaturze pokojowej dwa roztwory BHT w DMF/MeOH o stężeniu 287,5 µg/ml przygotowane do oznaczeń kalibracyjnych. Badano ich trwałość w kolejnych dniach przechowywania. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że roztwory

wzorcowe robocze przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 7 dni.

Badanie próbników OVS-7 opisane w metodzie OSHA PV2108 (OSHA 1992) wykazało, że filtry z włókna szklanego z próbek OVS-7 z naniesionym 1,0 mg BHT i umieszczone w fiolce zawierającej pierwsze warstwy XAD-7 z próbnika OVS-7 (przechowywane przez 14 dni w temperaturze pokojowej) były trwałe (odzysk wyniósł średnio 98,5%). Analiza zawartości fiolek (oddzielnie filtrów i oddzielnie sorbentu) wykazała, że BHT odparował z filtrów z włókna szklanego i został wchłonięty przez żywicę XAD-7. Im dłużej próbki były przechowywane, tym więcej BHT zostało wchłonięte przez żywicę XAD-7 (OSHA 1992).

Napodstawie wyników badań sprawdzono trwałość pobranych próbek (z zastosowaniem filtra GF

o średnicy 25 mm i rurki pochłaniającej z XAD-7) w następujący sposób: na umieszczony w kolbie stożkowej o objętości 10 ml filtr z włókna szklanego GF, warstwę włókna szklanego poprzedzającą pierwszą warstwę sorbentu w rurce pochłaniającej i sorbent XAD-7 (w ilości odpowiadającej pierwszej warstwie w rurce pochłaniającej, tj. 60 mg) naniesiono 10 µl roztworu BHT o stężeniu 30 mg/ml. Próbkę analizowano w dniu przygotowania oraz po: 1, 5 i 7 dniach przechowywania w temperaturze pokojowej (po dwa zestawy w każdym dniu). Wyniki badań przedstawiono w tabeli 4. Uzyskane wyniki badań wskazują na to, że próbki są trwałe przez 7 dni.

Przyjęto następujący sposób postępowania z próbkami po ich pobraniu. Bezpośrednio po pobraniu próbek powietrza należy do kolby stożkowej przenieść filtr GF razem z dłuższą

warstwą sorbentu z rurki pochłaniającej i włóknem szklanym poprzedzającym tę warstwę. Drugą warstwę (krótszą) sorbentu przesypać oddzielnie z rurki pochłaniającej do kolby stożkowej. Tak przygotowane próbki przechowywane w temperaturze pokojowej zachowują trwałość co najmniej 7 dni.

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Granicę wykrywalności oraz granicę oznaczalności wyznaczono na podstawie wyników analizy trzech ślepych prób. Dane walidacyjne dla metody oznaczania 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (BHT) przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 4. Wyniki badania trwałości próbek (filtr GF, wata z włókna szklanego i 60 mg sorbentu XAD-7 umieszczone razem w szklanej kolbie stożkowej) przechowywanych w laboratorium

Table 4. Results of the shelf life test of samples (GF filter, glass fibre wadding and 60 mg of XAD-7 sorbent placed together in a glass conical flask) stored in the laboratory

Masa BHT, µg	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Zmiana powierzchni po przechowywaniu mediów pochłaniających w kolbach w laboratorium, m, %
300	0	74,40 73,00 73,90	73,77	0,58	0
300	1	68,70 69,90	69,30	0,60	-6,06
300	5	74,60 69,00	71,80	2,80	-2,67
300	7	74,80 74,90	74,85	0,05	1,47

Tabela 5. Dane walidacyjne metody oznaczania 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (BHT)

Table 5. Validation parameters of the method of determination of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT)

Walidowane parametry	Wartość
Zakres pomiarowy	0,96 ÷ 20 mg/m ³
Ilość pobranego powietrza	60 l
Zakres krzywej wzorcowej	28,75 ÷ 603,75 µg/ml
Granica wykrywalności	0,6 µg/ml 0,02 mg/m ³
Granica oznaczalności	1,8 µg/ml 0,06 mg/m ³
Względna niepewność całkowita	11,2%
Niepewność rozszerzona	22,4%

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania pozwoliły na ustalenie warunków oznaczania 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (BHT) w zakresie stężeń 0,958 ÷ 20,125 mg/m³ w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Zastosowana kolumna kapilarna HP-5 o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm, o grubości filmu 0,25 µm w temperaturze programowanej umożliwia oznaczanie BHT w obecności: 2(3)-*tert*-butylo-4-hydroksyanizolu, metanolu, acetonitrylu, *N,N*-dimetyloformamidu, fenolu oraz *o*-, *m*- i *p*-krezolu.

Roztwór *N,N*-dimetyloformamidu w metanolu jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do ekstrakcji BHT z filtra z włókna szklanego i sorbentu XAD-7. Średni współczynnik ekstrakcji wynosi 0,97.

Opracowana metoda umożliwia oznaczanie BHT na poziomie 1/10 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia i może być wykorzystana do oceny narażenia zawodowego.

Opracowaną metodę oznaczania BHT w powietrzu na stanowiskach pracy zamieszczono w formie procedury analitycznej (załącznik).

PIŚMIENNICTWO

Dyrektywa Komisji 2007/42/WE z dnia 29 czerwca 2007 r. w sprawie materiałów i wyrobów wykonanych z folii z regenerowanej celulozy przeznaczonych do kontaktu ze środkami spożywczymi (Tekst mający znaczenie dla EOG). Dz. Urz. L 172 z dnia 30.06.2007.

ECHA, European Chemicals Agency (2021). 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-cresol, <https://echa.europa.eu/pl/legislation-obligation/-/obligations/100.004.439> [dostęp: 9.03.2022].

ECHA, European Chemicals Agency (2022). 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-cresol, <https://echa.europa.eu/pl/brief-profile/-/briefprofile/100.004.439> [dostęp: 9.03.2022].

Freitas K.H., Fatibello-Filho O. (2010). Simultaneous determination of butylated hydroxyanisole (BHA) and butylated hydroxytoluene (BHT) in food samples using a carbon composite electrode modified with Cu(3)(PO(4))(2) immobilized in polyester resin. *Talanta* 81(3), 1102–1108.

GESTIS (2022). GESTIS Substance database. Germany, Sankt Augustin, BG Institute for Occupational Safety and Health, <http://www.dguv.de/ifa/GESTIS/GESTIS-Stoffdatenbank/index-2.jsp>; <https://gestis.dguv.de/data?name=014260&lang=en> [dostęp: 11.02.2022].

Lin X., Ni Y., Kokot S. (2013). Glassy carbon electrodes modified with gold nanoparticles for the simultaneous determination of three food antioxidants. *Anal. Chim. Acta* 765, 5–62.

NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (1976). Method No. 226. Di-*tert*-butyl-*p*-cresol. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM).

OECD, Organisation for Economic Co-operation and Development (2002). Screening information data set (SIDS).

Initial assessment report for SIAM 14: 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresol (BHT). OECD, Paris.

OSHA, Occupational Safety and Health Administration (1981). Method No. 32. Phenol and cresol (sampling and analytical method, modified February 2001). Organic Methods Evaluation Branch, OSHA Analytical Laboratory, Salt Lake City, Utah.

OSHA, Occupational Safety and Health Administration (1992). Method No. PV2108. Di-*tert*-butyl-*p*-cresol (Partially Validated Method #2108). Organic Service Branch I, OSHA Salt Lake Technical Center, Salt Lake City, Utah.

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

PubChem (2022). National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Butylated hydroxytoluene, CID 31404, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31404> [dostęp: 9.03.2022].

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 Środow. Pr.* 1(111), 5–22.

Soćko R., Gromiec J. (2022). 2,6-Di-*tert*-butylo-4-metylofenol. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podst. Met. Oceny Środow. Pr.* 2(112), 27–67.

Suh H. J., Chung M. S., Cho Y. H. i in. (2005). Estimated daily intakes of butylated hydroxyanisole (BHA), butylated hydroxytoluene (BHT) and *tert*-butyl hydroquinone (TBHQ) antioxidants in Korea. *Food Addit. Contam.* 22(12), 1176–1188.

Umemura T., Kodama Y., Nishikawa A. i in. (2006). Nine-week detection of six genotoxic lung carcinogens using the rasH2/BHT mouse model. *Canc. Lett.* 231(2), 314–318.

Rozporządzenie Komisji (WE) nr 282/2008 z dnia 27 marca 2008 r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych pochodzących z recyklingu przeznaczonych do kontaktu z żywnością oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 2023/2006. *Dz. Urz. L* 86 z dnia 28.03.2008.

Rozporządzenie Komisji (WE) nr 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011 r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością (Tekst mający znaczenie dla EOG). *Dz. Urz. L* 12 z dnia 15.01.2011.

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 dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. *Dz. Urz. UE L* 353 z 31.12.2008 z późn. zm.

Wang W., Xiong P., Zhang H. i in. (2021). Analysis, occurrence, toxicity and environmental health risks of synthetic phenolic antioxidants: a review. *Environ. Res.* 201, 111531.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA 2,6-DI-*TERT*-BUTYLO-4-METYLOFENOLU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (BHT), (numer CAS: 128-37-0) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarno-higienicznych. Najmniejsze stężenie BHT, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,96 mg/m³ (dla próbek powietrza o objętości 60 l).

2. Powołania normatywne

Do stosowania niniejszego dokumentu są niezbędne podane niżej dokumenty, które w całości lub w części, zostały w nim normatywnie powołane. W przypadku powołań datowanych ma zastosowanie wyłącznie wydanie cytowane. W przypadku powołań niedatowanych stosuje się ostatnie wydanie dokumentu powołanego (łącznie ze zmianami).

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

3. Zasada metody

Metoda polega na zatrzymaniu obecnego w badanym powietrzu 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu na filtrze z włókna szklanego i sorbencie XAD-7, wymyciu zatrzymanej substancji roztworem *N,N*-dimetyloformamidu w metanolu i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Dokładność ważenia

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

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

Zużyte substancje i roztwory należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do 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. 2,6-Di-*tert*-butylo-4-metylofenol

5.2. Metanol

5.3. *N,N*-Dimetyloformamid

5.4. Roztwór do ekstrakcji/wymywania

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 25 µl *N,N*-dimetyloformamidu wg punktu 5.3, uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.2 i dokładnie wymieszać. Stężenie *N,N*-dimetyloformamidu w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,25 µl/ml.

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu

Do ważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć około 230 mg 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu, kolbę uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.4 i dokładnie wymieszać. Stężenie 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 23 mg/ml. Obliczyć dokładne stężenie roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość co najmniej 7 dni.

5.6. Roztwór wzorcowy pośredni 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 2,5 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5, uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.4 i dokładnie wymieszać. Stężenie 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 5,75 mg/ml. Obliczyć dokładne stężenie roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość co najmniej 7 dni.

5.7. Roztwory wzorcowe robocze 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 50, 120, 250, 500, 750 i 1050 μ l roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.6, uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.4 i wymieszać. Stężenie w tak przygotowanych roztworach wynosi odpowiednio: 28,75; 69,00; 143,75; 287,75; 431,25 i 603,75 μ g/ml.

Roztwory przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość co najmniej 7 dni.

5.8. Filtry

Filtry z włókna szklanego o średnicy 25 mm.

5.9. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami sorbentu XAD-7 (60 i 30 mg), rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym.

5.10. Kolby stożkowe

Kolby stożkowe Erlenmeyera o pojemności 10 ml wyposażone w korki.

5.11. Oprawki do filtrów

Oprawki do filtrów o średnicy 25 mm.

5.12. Strzykawki

Strzykawki do cieczy o pojemności 5 μ l \pm 2,5 ml.

5.13. Gazy sprężone do chromatografu

Hel jako gaz nośny, wodór, azot i powietrze do detektora o czystości wg instrukcji do chromatografu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu w obecności innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna kapilarna z poli(5% difenylo-95% dimetylopolisiloksanem) jako fazą stacjonarną o grubości filmu 0,25 μ m, o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm (np. HP-5).

6.3. Pompa ssąca

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

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg normy PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez filtr wg punktu 5.8 umieszczony w oprawce wg punktu 5.11 połączony z rurką pochłaniającą wg punktu 5.9 przepuścić do 60 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 1 l/min. Zaleca się pobieranie próbki powietrza nie dłużej niż 120 min.

Bezpośrednio po pobraniu próbek powietrza należy przenieść filtr wg punktu 5.8 razem z dłuższą warstwą sorbentu z rurki pochłaniającej wg punktu 5.9 i włóknem szklanym poprzedzającym tę warstwę do kolby stożkowej wg punktu 5.10. Drugą warstwę (krótszą) sorbentu przesypać oddzielnie z rurki pochłaniającej wg punktu 5.9 do kolby stożkowej wg punktu 5.10. Tak przygotowane próbki przechowywane w temperaturze pokojowej zachowują trwałość co najmniej 7 dni.

Dopuszcza się stosowanie gotowych rurek pochłaniających zawierających filtr z włókna szklanego i dwie warstwy sorbentu XAD-7 (np. OVS-7) dostępnych w handlu.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielenie 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny wg punktu 6.2 zastosowano przykładowe warunki oznaczania:

- temperatura dozownika 250°C
- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 70°C (1 min)
 - przyrost temperatury 10°C/min
 - temperatura końcowa 200°C (1 min)
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,5 ml/min
- dzielnik próbki 50: 1
- dozowanie próbki 2 μ l
- temperatura detektora FID 280°C
- strumień objętości powietrza 400 ml/min
- strumień objętości azotu 25 ml/min
- strumień objętości wodoru 30 ml/min.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 2 µl roztworów wzorcowych roboczych 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu wg punktu 5.7. Z każdego roztworu wzorcowego należy 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 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu, w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Do kolb z próbkami przygotowanych wg rozdziału 7 dodać po 2 ml roztworu wg punktu 5.4, kolby zamknąć i wytrząsać przez 30 min. Po tym czasie roztwór znad filtra i sorbentów oznaczyć chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 8. Wykonać dwukrotny pomiar z każdego uzyskanego roztworu. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenie 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr.

11. Wyznaczanie współczynnika ekstrakcji

W pięciu kolbach stożkowych wg punktu 5.10 umieścić filtr wg punktu 5.8 razem z dłuższą warstwą sorbentu z rurki pochłaniającej wg punktu 5.9 i włóknem szklanym poprzedzającym tę warstwę. Następnie na zawartość kolb nanieść po 20 µl roztworu 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu wg punktu 5.5. W szóstej kolbie przygotować próbkę kontrolną zawierającą czysty filtr wg punktu 5.8, dłuższą warstwą sorbentu z rurki pochłaniającej wg punktu 5.9 i włókno szklane poprzedzające tę warstwę. Kolby zamknąć i pozostawić do

następnego dnia. Oznaczanie badanej substancji wykonać wg rozdziału 10. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 2 ml roztworu do ekstrakcji wg punktu 5.4 po 20 µl roztworu wg punktu 5.5.

Współczynnik ekstrakcji 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (d) obliczyć wg wzoru:

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

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu roztworów po ekstrakcji,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia pików 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników ekstrakcji 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (d) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik ekstrakcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii filtrów i rurek pochłaniających.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny wg wzoru:

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

w którym:

c_1 – stężenie 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu w roztworze uzyskanym znad filtra, dłuższej warstwy sorbentu i watki poprzedzającej dłuższą warstwę sorbentu, odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

c_2 – stężenie 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu w roztworze uzyskanym znad krótszej warstwy sorbentu, odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

- 2 – całkowita objętość badanego roztworu, w mililitrach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr i rurkę pochłaniającą, w litrach,
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika ekstrakcji wyznaczona zgodnie z rozdziałem 11.

Adres do korespondencji/Contact details:

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