

Bezwodnik ftalowy

Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Phthalic anhydride

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 85-44-9

Słowa kluczowe: bezwodnik ftalowy, metoda analityczna, HPLC-DAD, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: phthalic anhydride, determination method, HPLC-DAD, workplace air.

Streszczenie

Bezwodnik ftalowy jest krystalicznym ciałem stałym. Związek jest ważnym półproduktem w przemyśle chemicznym. Bezwodnik ftalowy jest substancją: szkodliwą, drażniącą i uczulającą. Celem pracy było opracowanie nowej metody oznaczania stężeń bezwodnika ftalowego w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie od 1/10 do 2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS), zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482.

Badania wykonano stosując chromatograf cieczo-

wy z detektorem diodowym (DAD). Oznaczenia prowadzono w układzie faz odwróconych – faza ruchoma: acetonitryl: roztwór kwasu fosforowego(V) z zastosowaniem kolumny Ultra C18 (250 x 4,6 mm o $dp = 5 \mu\text{m}$).

Metoda polega na: zatrzymaniu obecnego w powietrzu bezwodnika ftalowego na filtrze z włókna szklanego z naniesioną 3,4-dimetoksybenzylaminą i ftalanem dioktylu, ekstrakcji utworzonej pochodnej wodnym roztworem amoniaku i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Na podstawie wyników przeprowadzonych

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

badania ustalono warunki oznaczania bezwodnika ftalowego w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń $0,1 \div 2 \text{ mg/m}^3$. Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482.

Uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności, LOD 9,91 ng/ml
(0,000137 mg/m³ dla próbki powietrza 720 l)
- granica oznaczalności, LOQ 29,74 ng/ml
(0,000413 mg/m³ dla próbki powietrza 720 l)

- całkowita precyzja badania 5,31%
- względna niepewność całkowita 11,63%.

Metoda analityczna umożliwia selektywne oznaczanie bezwodnika ftalowego w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń od $0,1 \text{ mg/m}^3$ (1/10 wartości NDS) w obecności substancji współwystępujących w badanym powietrzu. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur oznaczania czynników chemicznych. Opracowaną metodę oznaczania bezwodnika ftalowego zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Summary

Phthalic anhydride is a crystalline solid. Phthalic anhydride is an important intermediate in the chemical industry. It is harmful, irritating and sensitizing.

The aim of this study was to develop a new method for determining concentrations of phthalic anhydride in workplace air in the range from 1/10 to 2 MAC values, in accordance with the requirements of Standard No. EN 482.

The study was performed using an liquid chromatograph (Agilent Technologies series 1200) with a diode array detector (DAD). The determination was performed in the reverse-phase system (mobile phase: acetonitrile: solution of phosphoric acid) using an Ultra C18 column ($250 \times 4.6 \text{ mm}$ with $dp = 5 \mu\text{m}$) and with precolumn ($10 \times 4 \text{ mm}$).

The method is based on passing air through a 3,4-dimethoxybenzylamine-coated glass fiber filter. Samples were extracted with acetonitrile/ammonia and analyzed with HPLC-DAD.

The procedure was validated according to Standard No. EN 482. The measuring range was $0,1 \div 2 \text{ mg/m}^3$, the limit of detection (LOD) was 9.91 ng/ml (0.000137 mg/m^3 a 720-L air sample), the limit of quantification (LOQ) was 29.74 ng/ml (0.000413 mg/m^3 a 720-L air sample), the overall accuracy of the method was 5.31% and the relative total uncertainty of the method was 11.63%.

The analytical method described in this paper enables selective determination of phthalic anhydride in workplace air in the presence of other compounds at concentrations from 0.1 mg/m^3 (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 developed method of determining phthalic anhydride has been recorded as an analytical procedure (see Appendix).

WPROWADZENIE

Bezwodnik ftalowy jest krystalicznym ciałem stałym. Występuje w postaci bezbarwnych i białych płatków lub igieł. Bezwodnik ftalowy słabo rozpuszcza się w wodzie, natomiast dobrze w: eterze dietylowym, estrach i ketonach. Pod wpływem wilgoci ulega hydrolizie do kwasu ftalowego (GESTIS 2015; CHEMPYL 2015).

Bezwodnik ftalowy jest substancją wielkotonazową, otrzymywaną w wyniku katalitycznego

utleniania *o*-kysleniu lub naftalenu (Bizzari 2001; Lipińska-Łuczyn 2005; Majka, Majka 2014). Bezwodnik ftalowy ma liczne zastosowania przemysłowe i laboratoryjne. Związek jest stosowany jako utwardzacz żywic epoksydowych (Bereska in. 2014). Bezwodnik ftalowy jest stosowany do: produkcji żywic alkidowych (farb i lakierów ftalowych), zmiękczaczy, środków farmaceutycznych, substancji zapachowych,

pestycydów, barwników i wyrobów gumowych (*Lipińska-Luczyn 2005; Lorz i in. 2002*).

Bezwodnik ftalowy jest substancją: szkodliwą, drażniącą i uczulającą. W wyniku działania toksycznego powoduje podrażnienie skóry i błon śluzowych – zwłaszcza dróg oddechowych i spojówek. Powtarzające się narażenie na parę i pył może wywołać astmę oskrzelową. Po narażeniu na duże stężenia mogą wywołać: krwawienia z nosa, przekrwienie płuc i krwiopłucie, kaszel, ból gardła, chrypkę, ryzyko skurczu głośni, duszność, utratę masy ciała, niedokrwistość, gorączkę, dreszcze, bóle i zawroty głowy, osłabienie i złe samopoczucie (*CHEMPYŁ 2015; Palczyński, Wittczak 2009*).

Poniżej podano zharmonizowaną klasyfikację i oznakowanie bezwodnika ftalowego zgodnie z tabelą 3.1. załącznika VI do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r.:

- Acute Tox. 4 (oral) – toksyczność ostra (droga pokarmowa), kategoria zagrożenia 4.; H302: działa szkodliwie po połyknięciu
- STOT SE 3 – działanie toksyczne na narządy docelowe, narażenie jednorazowe, kategoria zagrożenia 3.; H335: może powodować podrażnienie dróg oddechowych
- Skin Irrit. 2 – działanie żrące/drażniące na skórę, kategoria zagrożenia 2.; H315: działa drażniąco na skórę
- Eye Dam. 1 – poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy, kategoria zagrożenia 1.; H318: powoduje poważne uszkodzenie oczu
- Resp. Sens. 1 – działanie uczulające na drogi oddechowe/skórę, kategoria zagrożenia 1.; H334: może powodować objawy alergii lub astmy lub trudności w oddychaniu w następstwie wdychania
- Skin Sens. 1 – działanie uczulające na skórę, kategoria zagrożenia 1.; H317: może powodować reakcję alergiczną skóry.

Obowiązująca w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) wynosi dla par i frakcji wdychalnej bezwodnika ftalowego – 1 mg/m³, a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 2 mg/m³ (*DzU 2014, poz. 817*).

W Polsce zawartość bezwodnika ftalowego w powietrzu na stanowiskach pracy oznaczana była metodą spektrofotometryczną z chlordodorkiem hydroksyloaminy i chlorkiem żelazowym (PN-Z-04194-02: 1988). Metoda polega na pochłanianiu par oraz aerozoli bezwodnika ftalowego w płucce z etanolem oraz na spektrofotometrycznym oznaczaniu bezwodnika ftalowego po reakcji z chlordodorkiem hydroksyloaminy i chlorkiem żelazowym, przy długości fali 505 nm. Granica oznaczalności tej metody wynosi 0,5 mg/m³ powietrza. Norma PN-Z-04194-02:1988 została wycofana ze zbioru polskich norm.

W amerykańskim NIOSH (NIOSH 1975) próbki powietrza zawierającego bezwodnik ftalowy pobierano na filtry celulozowe, ekstrahowano wodnym roztworem amoniaku, a następnie analizowano metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC).

W OSHA (*Chan 1991*) próbki powietrza zawierającego bezwodnik ftalowy pobierano na filtry z włókna szklanego z naniesioną 3,4-dimektoksybenzyloaminą i ftalanem dioktylu, ekstrahowano mieszaniną acetonitryl/dimetylosulfotlenek (90: 10, v/v) i analizowano jako pochodną z zastosowaniem HPLC z detekcją spektrofotometryczną. Granica oznaczalności (LOQ) wynosi 0,048 mg/m³.

W artykule przedstawiono metodę oznaczania bezwodnika ftalowego, która umożliwi oznaczenie zawartości par i frakcji wdychalnej tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń 0,1 ÷ 2 mg/m³, czyli od 1/10 do 2 wartości NDS.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf cieczowy firmy Agilent Technologies (Niemcy) seria 1200 z detektorem diodowym (DAD). Próbkę wprowadzano za pomocą automatycznego podajnika próbek G2258-90010 (Agilent Technologies). Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. Zastosowano również kolumnę chromatograficzną Ultra C18 o wymiarach: 250 x 4,6 mm o $dp = 5 \mu\text{m}$, z przedkolumną o wymiarach: 10 x 4,0 mm (Restek, USA). Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory typu AirChek 2000 (SKC, USA) o zakresie pracy 750 ÷ 3000 ml/min oraz próbnik z kasetką wewnętrzną o średnicy 25 mm (Ekohigiena, Polska). Do ekstrakcji analitu z filtra zastosowano wytrząsarkę mechaniczną WL-2000 (JWElectronic, Polska). Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA).

Filtry przechowywano w chłodziarkozamrażarce ARDO CO23B-2H (Merloni, Polska).

Odczynniki i materiały

W badaniach korzystano z następujących odczynników: bezwodnika ftalowego, bezwodnika trimelitowego, ftalanu dioktylu, 3,4-dimetoksybenzyloaminy (Sigma-Aldrich, Niemcy), acetonitrylu, metanolu, (*J.T. Baker*, Holandia), kwasu fosforowego(V), (Riedel-de Haën, Niemcy), amoniaku, roztworu 25-procentowego (POCH, Polska). Do badań stosowano wodę wysokiej czystości uzyskaną z aparatu Milli-Q (Millipore, USA). Ponadto stosowano: filtry z włókna szklanego GF/A o średnicy 25 mm (Whatman, Anglia) do pobierania próbek powietrza, filtry strzykawkowe nylonowe o średnicy 25 mm i wielkości porów 0,45 μm (Alltech, USA) do filtrowania roztworów przed analizą oraz szkło laboratoryjne i strzykawki do cieczy.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

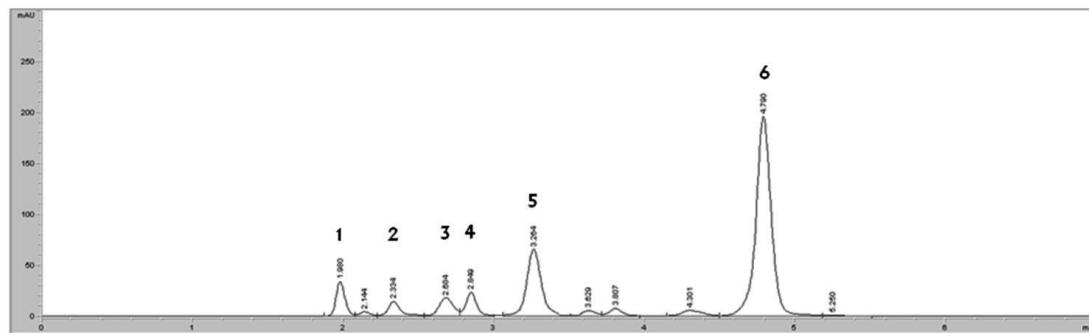
Wartość NDS bezwodnika ftalowego dotyczy par i frakcji wdychalnej, dlatego próbki powietrza pobierano na filtr (z włókna szklanego) umieszczony w próbniku do pobierania tej frakcji (*Szewczyńska, Pośniak* 2013). Filtr został zaimpregnowany substancją derywatyizującą (3,4-dimetoksybenzyloaminą) oraz ftalanem dioktylu, który ułatwia osadzanie się bezwodnika ftalowego na filtrze zgodnie z metodyką zastosowaną przez OSHA (*Chan* 1991). Utworzoną pochodną bezwodnika ftalowego ekstrahowano roztworem amoniaku stosowanym już w piśmiennictwie do odzysku innych bezwodników (*Jeżewska* 2012; *Woźnica, Kowalska* 2014).

Warunki oznaczania chromatograficznego

Do oznaczania bezwodnika ftalowego zastosowano kolumnę z fazą oktadecylową Ultra C18 o długości 25 cm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, o uziarnieniu 5 μm , a jako fazę ruchomą – acetonitryl i kwas fosforowy(V), (roztwór 0,1-procentowy) w stosunku objętościowym 50: 50. Natężenie przepływu fazy ruchomej wynosiło 1 ml/min. Do badań wprowadzano próbkę o objętości 10 μl , natomiast do detekcji wykorzystano detektor DAD mierzący absorbancję, przy długości fali analitycznej 280 nm.

W opisanych wcześniej warunkach bezwodnik ftalowy może być oznaczany w obecności: *o*-ksylenu, 3,4-dimetoksybenzylaminy, bezwodnika trimelitowego, bezwodnika octowego i ftalanu dioktylu. Chro-

matogram roztworu bezwodnika ftalowego w obecności substancji, które mogą także występować w badanym powietrzu na stanowiskach pracy, przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Chromatogram roztworu pochodnej bezwodnika ftalowego w obecności substancji współwystępujących. HPLC, kolumna Ultra C18, detektor DAD ($\lambda = 280$ nm): 1) 3,4-dimetoksybenzylamina, 2) i 3) pochodne bezwodnika trimelitowego, 4) pochodna bezwodnika octowego, 5) pochodna bezwodnika ftalowego, 6) ftalan dioktylu

Badania chemisorpcji bezwodnika ftalowego i warunków pobierania próbek powietrza

Do pobierania próbek powietrza zawierającego bezwodnik ftalowy wytypowano filtry z włókna szklanego z naniesioną 3,4-dimetoksybenzylaminą i ftalanem dioktylu o średnicy 25 mm. Filtry do badań przygotowywano samodzielnie. Roztwór pokrywający do nanoszenia na filtry sporządzono w następujący sposób: w kolbie stożkowej o pojemności 25 ml umieszczono: 0,72 ml (około 0,8 g) 3,4-dimetoksybenzylaminy, 0,8 ml (około 0,8 g) ftalanu dioktylu, 16 ml metanolu i następnie roztwór wymieszano. Na każdy filtr naniesiono 0,2 ml tak sporządzonego roztworu, suszono na powietrzu przez 5 min i w eksykatorze przez noc. Filtry przechowywano w ciemnym naczyniu, w zamrażalniku chłodziarki. Niestety, tak sporządzone filtry są trwale nie dłużej niż trzydzieści dni.

Po tym czasie 3,4-dimetoksybenzylamina ulega częściowemu rozkładowi.

W celu sprawdzenia poprawności warunków pobierania próbek powietrza złożono układ składający się z: próbника przeznaczonego do pobierania frakcji wdychalnej, filtra z włókna szklanego oraz pompy ssącej o regulowanym i kontrolowanym strumieniu objętości powietrza za pomocą rotametu. Na filtry (po 6 sztuk) nanoszono odpowiednio po: 5; 50 i 100 μ l roztworu bezwodnika ftalowego w acetonitrylu o stężeniu 14,4 mg/ml i przepuszczano 720 l powietrza o stałym strumieniu objętości 2 l/min. Następnie zbadano odzysk bezwodnika ftalowego z filtra. Jako rozpuszczalnika użyto roztworu amoniaku. Jednocześnie przygotowano roztwory kontrolne. Następnie chromatograficznie oznaczano stężenie analitu w tak uzyskanych roztworach. Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.

Przykładowe wyniki adsorpcji bezwodnika ftalowego na filtrze z włókna szklanego z naniesioną substancją derywatyzującą (filtr umieszczony w próbniku do pobierania frakcji wdychanej). Strumień objętości pochłanianego powietrza 2 l/h, czas pochłaniania 6 h. Kolumna Ultra C18, temperatura kolumny 23 °C, detektor DAD

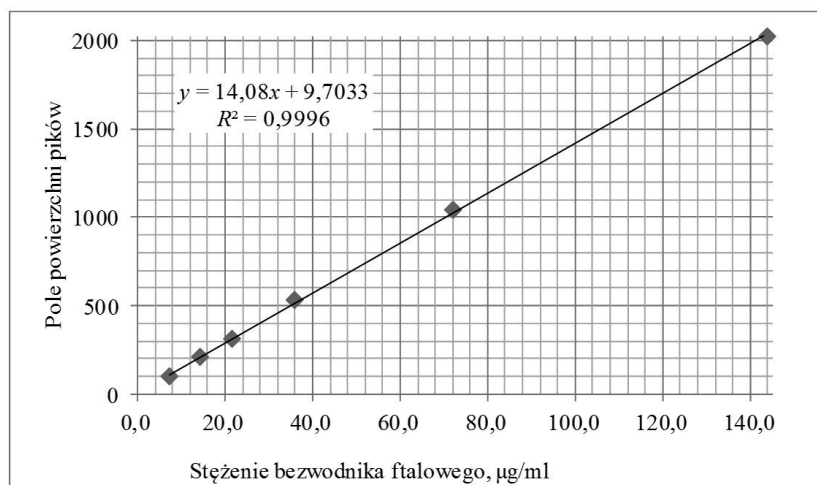
Przybliżone stężenie substancji w powietrzu, mg/m ³	Powierzchnia pików bezwodnika ftalowego w roztworach po ekstrakcji	Powierzchnia pików bezwodnika ftalowego w roztworach kontrolnych
0,1	100,7 94,7 95,4 100,7 100,4 99,3	96,3
1	978,5 1026,5 1026,4 1032,5 1037,9 1032,2	1026,9
2	2007,4 2050,9 2031,4 2041,5 2031,4 2043,4	2055,1

Uzyskane wyniki badań wskazują, że filtry z naniesioną 3,4-dimetoksybenzyloaminą i ftalanem dioktylu zapewniają ilościowe wyodrębnienie pochodnej bezwodnika ftalowego z powietrza, a roztwór amoniaku jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do ekstrakcji pochodnej bezwodnika ftalowego z filtrów.

Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonano dla trzech serii roztworów. Roztwory przygotowano przez naniesienie na impregnowane aminą filtry po: 5; 10; 15; 25; 50 i 100 µl roztworu bezwodnika ftalowego w acetonitrylu o stężeniu 14,4 mg/ml.

Filtry pozostawiono w eksykatorze do wyschnięcia. Następnie przeprowadzono odzysk pochodnej bezwodnika ftalowego roztworem amoniaku (10 ml) i tak uzyskane roztwory oznaczano chromatograficznie w warunkach przedstawionych wcześniej. Sporządzono wykres zależności średniej powierzchni pików pochodnej bezwodnika ftalowego od stężeń bezwodnika ftalowego w roztworach uzyskanych po ekstrakcji filtrów (rys. 2.). Współczynnik nachylenia „*b*” krzywej kalibracji o równaniu $y = bx + a$ charakteryzujący czułość metody wynosi 14,08. Liniowość krzywej wzorcowej jest charakteryzowana wartością współczynnika korelacji *r*, który wynosi 0,9998.



Rys. 2. Wykres zależności pola powierzchni pików pochodnej bezwodnika ftalowego od stężenia bezwodnika ftalowego w roztworach uzyskanych po odzysku z filtrów. Kolumna Ultra C18, detektor DAD

Precyzję oznaczeń kalibracyjnych wyznaczono na podstawie trzech serii po osiem roztworów uzyskanych z odzysku z filtrów o stężeniach kolejno: 7,2 (I seria); 21,6 (II seria) i 72 µg/ml (III seria). W wyniku analizy chromatograficznej każdej serii obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wyniosły odpowiednio: 1,14; 2,66 i 1,14%.

Badanie trwałości próbek

Trwałość pobranych próbek badano, w zależności od czasu ich przechowywania, w następujący sposób: na filtr naniesiono po 50 µl roztworu bezwodnika ftalowego w acetonitrylu o stężeniu 14,4 mg/ml. Próbkę (2 sztuki) analizowano natychmiast po przepuszczeniu 720 l powietrza oraz po dwóch i czterech dniach przechowywania w zamrażalniku chłodziarki. Przykładowe wyniki badań trwałości tak przechowywanych próbek przedstawiono w tabeli 2.

Uzyskane wyniki wskazują na to, że próbki są trwałe, co najmniej cztery dni.

Tabela 2.

Wyniki badania trwałości próbek powietrza zawierających 72 µg bezwodnika ftalowego. HPLC-DAD, kolumna Ultra C18

Numer filtra	Czas przechowywania (liczba dni)	Średnie pola powierzchni pików	Średnia
1	0	1026,5	1026,85
2		1027,2	
1	2	1053,7	1052,25
2		1050,8	
1	4	1053,7	1050,7
2		1047,7	

Walidacja

Granice wykrywalności (LOD) i granice oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analiz (dziesięć niezależnych pomiarów powierzchni pików o czasie retencji pochodnej bezwodnika ftalowego) uzyskanych z trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– granica wykrywalności, LOD	9,91 ng/ml
– granica oznaczalności, LOQ	29,74 ng/ml
– całkowita precyzja badania, V_c	5,31%
– względna niepewność całkowita	11,63%.

PODSUMOWANIE

Opracowano metodę oznaczania par i frakcji wdychalnej bezwodnika ftalowego w powietrzu na stanowiskach pracy, w zakresie stężeń $0,1 \div 2 \text{ mg/m}^3$, z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej jako techniki analitycznej. Na podstawie uzyskanych wyników badań ustalono sposób pobierania próbek powietrza. Filtr z włókna szklanego z naniesioną 3,4-dimetoksybenzylaminą, umieszczony w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej, zapewnia ilościowe wyodrębnienie par i frakcji wdychalnej bezwodnika ftalowego z badanego powietrza. Wodny roztwór amoniaku jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do ekstrakcji pochodnej bezwodnika z filtra.

Sprawdzono wpływ interferencji pochodzą-

cych od takich substancji, jak: *o*-ksylenu, 3,4-dimetoksybenzylaminy, bezwodnika trimelitowego, bezwodnika octowego oraz ftalanu dioktylu, które mogą występować jednocześnie z bezwodnikiem ftalowym w badanym powietrzu.

Opracowana metoda umożliwia oznaczanie badanej substancji na poziomie 1/10 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) i może być wykorzystana do oceny narażenia zawodowego.

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

PIŚMIENNICTWO

Bereska B., Iłowska J., Czaja K., Bereska A. (2014) Utwardzacze do żywic epoksydowych. *Przemysł Chemiczny* 93/4, 443–448.

Bizzari S.N. (2001) CEH marketing research report phthalic anhydride. [W:] SRI International, Chemical Economics Handbook. Syracuse, NY.

Chan Y. (1991) Phthalic anhydride. OSHA Method No. 90. U.S. Occupational Safety and Health Administration. Analytical Laboratory, Salt Lake City, Utah.

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

GESTIS (2015) Substance database. BG Institute for Occupational Safety and Health. Sankt Augustin, Germany.

Jeżewska A. (2012) Bezwodnik trimelitowy – metoda oznaczania. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy* 1(71), 59–64.

- Lipińska-Luczyn E.* (2005) Wielkotonazowe chemikalia organiczne. Najlepsze dostępne techniki (BAT). Wytyczne dla branży chemicznej w Polsce. Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej na zamówienie Ministra Środowiska, 68.
- Lorz P.M., Towae F.K., Enke W., Jäckh R., Bhargava N., Hillesheim W.* (2002) Phthalic acid and derivatives. [W:] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH. Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Majka T.M., Majka M.* (2014) Utlenianie w zastosowaniu do syntez. Tarnów, Tomasz Mariusz Majka.
- NIOSH (1975) Phthalic anhydride. Method no. S179. National Institute for Occupational Safety and Health. Manual of analytical methods. 2nd ed. Vol. 5, Washington, DC, USA.
- Pałczyński C., Wittczak T.* (2009) Astma wywołana przez związki chemiczne o małej masie cząsteczkowej – część I. *Alergia* 4, 17–21.
- PN-EN 482:2012 Narażenie na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.
- PN-Z-04194-02:1988 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości bezwodnika ftalowego. Oznaczenie bezwodnika ftalowego na stanowiskach pracy metodą spektrofotometryczną z chlorowodorkiem hydroksyloaminy i chlorkiem żelazowym.
- 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).
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 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.
- Szewczyńska M., Pośniak M.* (2013) Pobieranie frakcji drobnych aerozoli do analizy chemicznych zanieczyszczeń powietrza w środowisku pracy. *Analityka, Nauka i Praktyka* 4, 42–48.
- Woźnica A., Kowalska J.* (2014) Bezwodnik octowy. Oznaczenie w powietrzu na stanowiskach pracy. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy* 4(82), 129–142.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA BEZWODNIKA FTALOWEGO W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości bezwodnika ftalowego (nr CAS: 85-44-9) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem spektrofotometrycznym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie bezwodnika ftalowego, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,1 mg/m³.

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na: zatrzymaniu obecnego w powietrzu bezwodnika ftalowego na filtrze z włókna szklanego z naniesioną 3,4-dimetoksybenzyloaminą i ftalanem dioktylu, ekstrakcji utworzonej pochodnej wodnym roztworem amoniaku i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu

4. Odczynniki, roztwory i materiały

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a. oraz wodę destylowaną

o czystości do wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC), zwaną w dalszej części procedury – wodą.

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

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

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

- 4.1. Acetonitryl
- 4.2. Amoniak – roztwór o stężeniu 0,02 mol/l
- 4.3. Bezwodnik ftalowy
- 4.4. 3,4-Dimetoksybenzyloamina
- 4.5. Ftalan dioktylu
- 4.6. Kwas fosforowy(V) – roztwór 0,1-procentowy (v/v)
- 4.7. Metanol
- 4.8. Roztwór wzorcowy podstawowy bezwodnika ftalowego

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 144 mg bezwodnika ftalowego wg punktu 4.3., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 4.1. i dokładnie wymieszać. Stężenie bezwodnika ftalowego w tak przygotowanym roztworze wynosi 14,4 mg/ml.

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

- 4.9. Roztwór pokrywający

W kolbie wg punktu 5.5. odmierzyć 0,72 ml (około 0,8 g) 3,4-dimetoksybenzyloaminy i 0,8 ml (około 0,8 g) ftalanu dioktylu, dodać 16 ml metanolu i dokładnie wymieszać.

Roztwór przechowywany w zamrażalniku chłodziarki zachowuje trwałość przez trzydzieści dni.

4.10. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 25 mm. Na filtry nanosić po 0,2 ml roztworu pokrywającego wg punktu 4.9., pozostawić na powietrzu przez 5 min i w ekcykatorze przez noc. Filtry umieścić w ciemnym naczyniu i szczelnie zamknąć.

Przechowywać w zamrażalniku chłodziarki nie dłużej niż trzydzieści dni.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz wymieniony niżej:

5.1. Chromatograf cieczowy

Chromatograf cieczowy wyposażony w detektor spektrofotometryczny i elektroniczny integrator.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie pochodnej bezwodnika ftalowego, np. kolumna o długości 250 mm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, wypełniona żelem krzemionkowym modyfikowanym grupą oktadecylową, o uziarnieniu 5 μm z przedkolumną.

5.3. Filtry strzykawkowe

Filtry nylonowe o średnicy 25 mm i wielkości porów 0,45 μm .

5.4. Oprawka do filtra

Oprawki do pobierania frakcji wdychalnej aerozolu.

5.5. Kolby

Kolby stożkowe Erlenmayera o pojemności 25 ml wyposażone w korki.

5.6. Strzykawki

Strzykawki do cieczy o pojemności od 5 μl do 10 ml.

5.6. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg

punktu 6.

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 4.10., umieszczony w oprawce wg punktu 5.4., przepuścić do 720 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/min.

Pobrane próbki przechowywane w zamrażalniku chłodziarki zachowują trwałość przez co najmniej cztery dni.

7. Warunki pracy chromatografu

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

- faza ruchoma (acetonitryl: kwas fosforowy(V)) 50: 50
- natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej 1 ml/min
- temperatura kolumny 23 °C
- długość fali analitycznej detektora spektrofotometrycznego 280 nm
- objętość próbki 10 μl .

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Na sześć filtrów wg punktu 4.10. umieszczonych w kolbach stożkowych wg punktu 5.5. nanieść za pomocą strzykawek wg punktu 5.6.

roztwór wzorcowy podstawowy bezwodnika ftalowego wg punktu 4.8. kolejno: 5; 10; 15; 25; 50 i 100 µl. Filtry pozostawić do wyschnięcia. Następnie dodać po 10 ml amoniaku wg punktu 4.2., kolbę zamknąć i pozostawić na 60 min, wstrząsając co pewien czas jej zawartością. Następnie roztwór znad filtra przesączyć za pomocą filtrów strzykawkowych wg punktu 5.3. Zawartość bezwodnika ftalowego w 1 ml tak uzyskanych roztworów wynosi odpowiednio: 7,2; 14,4; 21,6; 36; 72 i 144 µg. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Z każdego roztworu wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików bezwodnika ftalowego 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 bezwodnika octowego, w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przenieść filtry do kolb wg punktu 5.5. W przypadku pobierania próbek powietrza do oceny zgodności warunków pracy z wartością NDS dodać 10 ml amoniaku wg punktu 4.2., natomiast w przypadku pobierania próbek powietrza do oceny zgodności warunków pracy z wartością NDSCh dodać 3 ml amoniaku wg punktu 4.2., kolby zamknąć i wstrząsać przez 60 min. Po tym czasie przesączyć roztwór znad filtra za pomocą filtrów strzykawkowych wg punktu 5.3. i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików pochodnej bezwodnika ftalowego wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między

wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenie bezwodnika ftalowego w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie bezwodnika ftalowego (X) w badanym powietrzu do oceny zgodności warunków pracy z wartością NDS obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{10 \cdot c}{V},$$

w którym:

- c – stężenie bezwodnika ftalowego w roztworze znad filtra odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,
- 10 – objętość roztworu stosowanego do odzysku bezwodnika ftalowego z filtra.

Stężenie bezwodnika ftalowego (X) w badanym powietrzu do oceny zgodności warunków pracy z wartością NDSCh obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

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

w którym:

- c – stężenie bezwodnika ftalowego w roztworze znad filtra odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,
- 3 – objętość roztworu stosowanego do odzysku bezwodnika ftalowego z filtra.

