

# Chinolina

## Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej<sup>1</sup>

### Quinoline

### Determination in workplace air with gas chromatography

dr JOANNA KOWALSKA

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

e-mail: jokow@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Poland

Numer CAS 91-22-5

#### Streszczenie

Chinolina jest cieczą o charakterystycznym, nieprzyjemnym zapachu. Substancja została zaklasyfikowana do grupy substancji rakotwórczych.

Celem prac badawczych było opracowanie i walidacja metody oznaczania chinoliny w powietrzu na stanowiskach pracy.

Opracowana metoda oznaczania chinoliny polega na: przepuszczeniu powietrza zawierającego chinolinę przez rurkę pochłaniającą wypełnioną sorbentem XAD-4 (80 mg/40 mg), ekstrakcji octanem etylu i analizie otrzymanego roztworu z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS).

Do badań stosowano kolumnę HP-5silMS o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 µm.

Opracowana metoda jest liniowa w zakresie stężeń  $2,1 \div 43,7$  µg/ml, co odpowiada zakresowi  $0,06 \div 1,2$  mg/m<sup>3</sup> dla próbki powietrza o objętości 36 l.

Opracowana metoda analityczna umożliwia oznaczanie chinoliny 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 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych. Metoda może być wykorzystana do oceny narażenia zawodowego na chinolinę w powietrzu na stanowiskach pracy.

Opracowana metoda oznaczania chinoliny została zapisana 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:** chinolina, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, metoda chromatografii gazowej, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

<sup>1</sup> Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach 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. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

## Abstract

Quinoline is a substance classified into the group of carcinogens. The aim of this study was to develop and validate a method for determining concentrations of quinoline in workplace air. The determination method was based on the adsorption of quinoline on sorbent tubes filled with XAD-4 (80mg/40mg), extraction with ethyl acetate and the analysis of the resulting solution with gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS). A capillary column with HP-5silMS (30 m × 0.25 mm, i.d. × 0.25 μm film thickness) was used. The method is linear within the working range 2.1 - 43.7 μg/ml, which is equivalent to air concentrations from 0.06 to 1.2 mg/m<sup>3</sup> for a 36-L air sample. The analytical method described in this paper makes it possible to selectively determine quinoline in workplace air in the 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 quinoline and associated risk to workers' health. The developed method of determining quinoline has been recorded as an analytical procedure (see appendix). This article discusses problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

**Keywords:** quinoline, analytical method, workplace air, gas chromatographic analysis, health sciences, environmental engineering.

## WPROWADZENIE

Chinolina (Q), (CAS nr 91-22-5) należy do grupy *N*-heteroaromatycznych związków organicznych i jest cieczą o charakterystycznym, nieprzyjemnym zapachu (Gestis 2019; HSDB 2019). Struktura chinoliny (pierścień benzenowy skondensowany z pierścieniem pirydynowym) występuje w różnych produktach naturalnych m.in. w chininie. Wybrane właściwości fizykochemiczne chinoliny przedstawiono w tabeli 1.

Chinolina jest związkiem chemicznym powszechnie stosowanym w różnych gałęziach przemysłu, m.in. w przemyśle: naftowym, chemicznym i medycznym, a także do produkcji pestycydów i barwników (np. ftalocyjaminowych), (Deng i in. 2011; Frydrych i in. 2017; HSDB 2019; IARC 2018; Raman, Cowen 2016; Soćko, Szymczak 2011). Chinolina jest substancją występującą w dymie tytoniowym i wśród zanieczyszczeń powietrza pochodzących z: rafinacji ropy naftowej, górnictwa węglowego, hartowania i koksowania (EPA/600/X-85/355 1985; HSDB 2019; Saha i in. 2010). Ze względu na obecność azotu w tym heterocyklicznym związku, chinolina ma małą wartość stałej Henry'ego i jest rozpuszczalna w wodzie, stąd jest substancją trudną do biodegradacji i ma tendencję do akumulacji w środowisku naturalnym (HSDB 2019; Zhu i in. 2012). Ponieważ chinolina występuje w przetwórstwie ropy naftowej i olejów łupkowych, można ją również znaleźć w miejscach

skażonych smołą węglową i kreozotem (w wodach gruntowych, ściekach i glebie), (Bai i in. 2010; Blum i in. 2011; Li i in. 2010).

Chinolina jest produkowana syntetycznie na kilka sposobów. Najbardziej znanym procesem jest reakcja Skraupa (reakcja aniliny, nitrobenzenu i glikolu z kwasem siarkowym i utleniaczem). Może być również produkowana ze smoły węglowej (EPA/600/X-85/355 1985; HSDB 2019; Raman, Cowen 2016).

Narażenie zawodowe na chinolinę dotyczy osób uczestniczących w procesie produkcji tej substancji lub stosujących produkty powstałe z jej użyciem. W Polsce do Centralnego Rejestru Danych o Narażeniu na Substancje, Preparaty, Czynniki i Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagennym zgłoszono narażenie na chinolinę: w 2012 r. – 266 pracowników, w 2013 r. – 171 pracowników, w 2014 r. – 32 pracowników oraz w 2015 r. – 104 pracowników (Frydrych i in. 2017).

W warunkach pracy zawodowej głównymi drogami narażenia na chinolinę są: układ oddechowy, przewód pokarmowy i skóra (GESTIS 2019). Do najczęstszych objawów ostrego zatrucia zawodowego chinoliną należą: podrażnienie oczu i skóry, uszkodzenia rogówki, siatkówki lub nerwu wzrokowego oraz bóle i zawroty głowy (Frydrych i in. 2017; Soćko, Szymczak 2011).

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi chinolina została zaklasyfikowana w WE (nr 1272/2008) jako substancja:

- Carc. 1B – rakotwórcza (kategoria zagrożenia 1B) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia: H350 – może powodować raka,
- Muta 2 – mutagenna (kategoria zagrożenia 2) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia: H341 – podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne,
- Acute Tox. 4 – wykazująca toksyczność ostrą (kategoria zagrożenia 4) z przypisanymi zwrotami wskazującymi rodzaj

zagrożenia dla zdrowia: H312 – działa szkodliwie w kontakcie ze skórą, H302 – działa szkodliwie po połknięciu,

- Eye Irrit. 2 - działająca drażniąco na oczy (kategoria zagrożenia 2) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia: H319 – działa drażniąco na oczy,
- Skin Irrit. 2 – działająca drażniąco na skórę (kategoria zagrożenia 2) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia: H315 – działa drażniąco na skórę.

Tabela 1.

Wybrane właściwości fizykochemiczne chinoliny (Gestis 2019; HSDB 2019)

Nazwa parametru	Właściwości chinoliny
Numer CAS	91-22-5
Wzór sumaryczny	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N
Masa molowa	129,16 g/mol
Gęstość (w temp. 20 °C)	1,09 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura topnienia	-15 °C
Temperatura wrzenia	238 °C
Prężność par:	
- w temp. 20 °C	0,08 hPa
- w temp. 25 °C	0,06 mm Hg
Rozpuszczalność	w wodzie: 6 mg/l (w temp. 20 °C); rozpuszcza się w: alkoholu, eterze etylenowym, acetonie, disiarczku węgla
Temperatura zapłonu	480 °C
Współczynnik przeliczeniowy	1 ppm = 5,28 mg/m <sup>3</sup>
Próg wyczuwalności zapachu	71 ppm
Synonimy	quinolone; 1-azanaphthalene; 1-benzazine; 2,3-benzo-pyridine

W 2016 roku Zespół Ekspertów ds. Czynn timerów Chemicznych i Pyłowych, działający przy Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN Czynn timerów Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy, zaproponował wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla chinoliny na poziomie 0,6 mg/m<sup>3</sup>. Związek oznakowano dodatkowo informacją „skóra” (wchłanianie substancji przez skórę może być tak samo istotne, jak przy narażeniu drogą oddechową). Nie było podstaw do ustalenia wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSch)

i dopuszczalnego stężenia w materiale biologicznym (DSB).

Zawartość chinoliny jako zanieczyszczenia organicznego jest kontrolowana w środowisku. Opracowano metody do oznaczania chinoliny wśród innych związków, m.in. w wodzie (ASTM D4763 2012) i odciekach ze składowisk odpadów (Yasuhara i in. 1997). Metoda chromatografii gazowej sprzężona ze spektrometrią mas (GC-MS) jest metodą najczęściej stosowaną podczas analizowania wieloskładnikowych próbek (Yasuhara i in. 1997).

Chinolina jest także substancją stosowaną jako wzorzec wewnętrzny w metodach analitycznych, np. przy oznaczaniu zawartości nikotyny w dymie papierosowym (Cochran i in. 2003; NIOSH... 1998; Saha i in. 2010) i płynach do e-papierosów (Pagano i in. 2015).

Na podstawie dostępnych danych literaturowych przeprowadzono badania doświadczalne w celu dobrania warunków pobierania próbek powietrza i parametrów oznaczania chromatograficznego, które pozwolą na oznaczenie chinoliny

na poziomie 1/10 zaproponowanej wartości NDS, tj. 0,06 mg/m<sup>3</sup> w obecności substancji współwystępujących. W celu potwierdzenia przydatności metody do zamierzonego zastosowania przeprowadzono jej pełną walidację.

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, odczynniki i materiały

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy firmy Agilent Technologies 7890A sprzężony ze spektrometrem mas (MS) model 5975C oraz programem sterującym z biblioteką widm masowych Wiley 8th edition.

Rozdział chromatograficzny mieszaniny substancji przeprowadzono na kolumnie kapilarnej HP-5silMS z usieciowanym poli(5%-difenylo-95%-dimetylosiloksanem) o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,25 mm, o grubości filmu 0,25 μm (J&W Scientific, USA).

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

W badaniach stosowano następujące odczynniki: chinolina (Sigma-Aldrich, Japonia),

nikotyna (Sigma-Aldrich, Belgia), izochinolina (Aldrich, Wielka Brytania), dichlorometan (Sigma-Aldrich, USA), indol (Aldrich, Indie), octan etylu (Fluka, Niemcy), anilina i metanol (Merck, Niemcy), 8-hydroksychinolina i karbazol (Merck, Chiny) oraz nitrobenzen (Riedel de Haen, Niemcy).

Podczas ustalania metody pobierania próbek powietrza stosowano: rurki pochłaniające wypełnione żelazem krzemionkowym (100/50 mg) firmy Analytik, ORBO-43 zawierające dwie warstwy sorbentu XAD-2 (100/50 mg) firmy Supelco oraz rurki wypełnione dwiema warstwami sorbentu XAD-4 (80/40 mg) firmy SKC.

Do badań stosowano odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a., a także szkło laboratoryjne, tj.: kolby miarowe, strzykawki szklane, kolby stożkowe, naczynka do desorpcji o pojemności 3 ml z nakrętkami.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

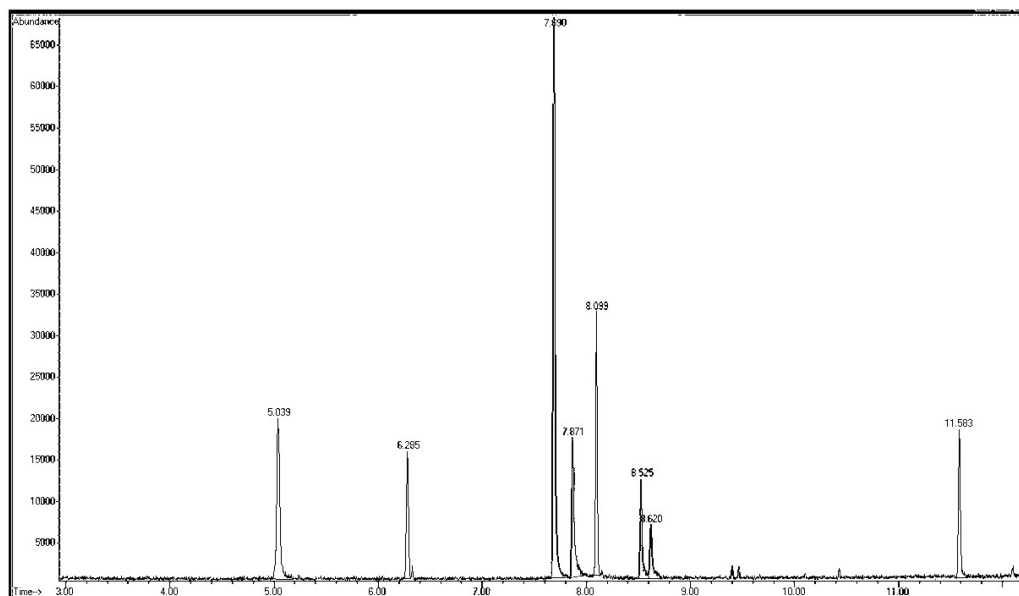
### Warunki oznaczania chromatograficznego

Przy opracowaniu metody oznaczania chinoliny w powietrzu na stanowiskach pracy dobierano parametry oznaczania chromatograficznego tak, aby uzyskać rozdział tego związku od substancji współwystępujących. Do oznaczania chinoliny wykorzystano technikę chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS), (Kucharska, Wesółowski 2003; NIOSH... 1998).

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono następujące warunki oznaczania chromatograficznego dla chinoliny:

- kolumna kapilarna HP-5sil MS  
(30 m × 0,25 mm,  
0,25 μm)
- temperatura kolumny programowana:
  - temperatura początkowa 70 °C (3 min)
  - przyrost temperatury 20 °C/min

- temperatura końcowa 250 °C (2 min),
  - temperatura dozownika 240 °C
  - strumień objętości gazu nośnego (hel) 1 ml/min
  - stosunek dzielenia próbki 20: 1
  - objętość próbki 1 µl
  - temperatura źródła jonów 250 °C
  - energia jonizacji elektronów 70 eV
  - tryb przemiatań z rejestracją pełnego widma masowego 35 ÷ 260 m/z.
- Sprawdzono, że w ustalonych warunkach chinolina może być oznaczana w obecności: aniliny, nitrobenzenu, izochinolini, indolu, nikotyny, 8-hydroksychinolini i karbazolu (rys. 1., tab. 2.).



**Rys. 1.** Chromatogram roztworu chinolini i substancji współwystępujących. Kolumna HP-5silMS, temperatura kolumny programowana, detektor MSD. Piki o czasach retencji: 5,039 min – anilina; 6,285 min – nitrobenzen; 7,690 min – chinolina; 7,871 min – izochinolina; 8,099 min – indol; 8,525 min – nikotyna; 8,620 min – 8-hydroksychinolina; 11,583 min – karbazol

**Tabela 2.**

Czas retencji chinolini i substancji współwystępujących. Kolumna HP-5silMS, temperatura kolumny programowana, detektor MSD

Nazwa substancji	Czas retencji, min
Anilina	5,039
Nitrobenzen	6,285
Chinolina	7,690
Izochinolina	7,871
Indol	8,099
Nikotyna	8,525
8-Hydroksychinolina	8,620
Karbazol	11,58

### Pobieranie próbek powietrza

Do pobierania próbek powietrza zawierającego chinolinę zastosowano rurki pochłaniające zawierające żel krzemionkowy i sorbenty polimerowe: XAD-4 i XAD-2. Podczas optymalizacji etapu pobierania próbek powietrza sprawdzono zdolność: metanolu, octanu etylu oraz miesza-

niny dichlorometanu i metanolu (95/5, v/v) do wmywania chinolini z wybranych materiałów sorpcyjnych oraz zdolność tych sorbentów do zatrzymania chinolini podczas przepuszczania powietrza. Przebadano możliwość zatrzymania par chinolini przez sorbenty stałe umieszczone w rurkach sorpcyjnych.

W celu oznaczenia poziomu desorpcji chinoliny przygotowano zestawy naczynek do desorpcji zawierające: 100 mg żelu krzemionkowego, 100 mg sorbentu XAD-2 i 80 mg sorbentu XAD-4 osobno. Na sorbenty naniesiono po 10 µl roztworu chinoliny w metanolu o stężeniu 1,9 mg/ml. Zamknięte naczynka do desorpcji pozostawiono na 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Naniesioną na sorbenty chinolinę wymywano: 1 ml metanolu, 1 ml octanu etylu i 1 ml mieszaniny dichlorometanu i metanolu (95/5, v/v). Sporządzono po trzy próbki dla każdego sorbentu i każdego rozpuszczalnika. Po 30 minutach wytrząsania przygotowanych próbek wykonano oznaczenie chinoliny w roz-

tworach znad sorbentów w ustalonych warunkach chromatograficznych. Wykonano także oznaczenie chinoliny w roztworach porównawczych otrzymanych przez wprowadzenie 10 µl roztworu o stężeniu 0,95 mg/ml substancji do 1 ml każdego eluenta. Sporządzono po trzy roztwory porównawcze dla każdego rozpuszczalnika. Po odczytaniu powierzchni pików na chromatogramach badanych roztworów obliczono współczynniki desorpcji. Wyniki badań współczynnika desorpcji podano w tabeli 3. Najwyższe współczynniki desorpcji chinoliny otrzymano dla żelu sorbentów XAD-2 i XAD-4 przy desorpcji analitu octanem etylu.

**Tabela 3.**  
**Desorpcja statyczna chinoliny z sorbentów**

Sorbent	Desorbent	Powierzchnia pików z roztworów porównawczych chinoliny	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średni współczynnik desorpcji
Żel krzemionkowy	DCM/MeOH (95/5, v/v)	2 473 025,0	2 545 703,0	2 302 018,0	2 341 805,0	0,92
		2 529 423,0		2 358 817,0		
		2 634 661,0		2 364 580,0		
	MeOH	2 009 715,0	1 961 574,0	1 738 446,0	1 756 090,0	
		1 935 450,0		1 766 681,0		
		1 939 557,0		1 763 143,0		
octan etylu	2 428 383,0	2 449 401,3	1 813 531,0	1 849 527,3		
	2 463 790,0		1 866 254,0			
	2 456 031,0		1 868 797,0			
XAD-2	DCM/MeOH (95/5, v/v)	2 473 025,0	2 545 703,0	2 675 994,0	2 721 518,0	1,07
		2 529 423,0		2 834 889,0		
		2 634 661,0		2 653 671,0		
	MeOH	2 009 715,0	1 961 574,0	1 074 875,0	1 092 225,0	
		1 935 450,0		1 100 725,0		
		1 939 557,0		1 101 075,0		
octan etylu	2 428 383,0	2 449 401,3	2 320 468,0	2 325 623,7		
	2 463 790,0		2 322 727,0			
	2 456 031,0		2 333 676,0			
XAD-4	DCM/MeOH (95/5, v/v)	2 473 025,0	2 545 703,0	3 109 689,0	3 059 652,3	1,20
		2 529 423,0		3 206 930,0		
		2 634 661,0		2 862 338,0		
	MeOH	2 009 715,0	1 961 574,0	1 088 070,0	1 083 786,3	
		1 935 450,0		1 078 426,0		
		1 939 557,0		1 084 863,0		
octan etylu	2 428 383,0	2 449 401,3	2 311 713,0	2 361 765,3		
	2 463 790,0		2 392 322,0			
	2 456 031,0		2 381 261,0			



Sprawdzono możliwość zastosowania rurek pochłaniających zawierających sorbent XAD-4 i XAD-2 do pobierania próbek powietrza zawierającego chinolinę.

W tym celu nakropiono na włókno szklane, umieszczone przed pierwszą warstwą sorbentu, po 15 µl roztworu chinoliny o stężeniu 4,18 mg/ml, a następnie przepuszczono przez próbki 36 litrów powietrza. Strumień objętości powietrza wynosił 18 l/h. Z rurek pochłaniających przesypiano

do naczynek do desorpcji dłuższe warstwy sorbentów i oddzielnie krótsze warstwy kontrolne. Następnie dodano 1 ml octanu etylu, naczynka szczelnie zamknięto i wstrząsano co pewien czas ich zawartością w ciągu 30 min. Wyniki adsorpcji chinoliny na różnych sorbentach przedstawiono w tabeli 4. Uzyskano całkowitą adsorpcję chinoliny w pierwszej warstwie sorbentu XAD-4.

**Tabela 4.**  
Przykładowe wyniki adsorpcji chinoliny na różnych sorbentach

Rodzaj próbki	Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/h	Czas pochłaniania, min	Przybliżone stężenie substancji w powietrzu, mg/m <sup>3</sup>	Powierzchnia pików octanu n-butyłu w roztworach po desorpcji		Zawartość substancji w II warstwie (w % ilości oznaczonej w I warstwie węgla)
				I warstwa	II warstwa	
Rurka z XAD-2 (100/50 mg)	18	120	1,7	6 159 402	87 305	1,4
	18	120	1,7	6 398 246	78 423	1,2
Rurka z XAD-4 (80/40 mg)	18	120	1,7	6 781 947	0	0
	18	120	1,7	6 955 808	0	0

### Wyznaczenie parametrów kalibracyjnych metody

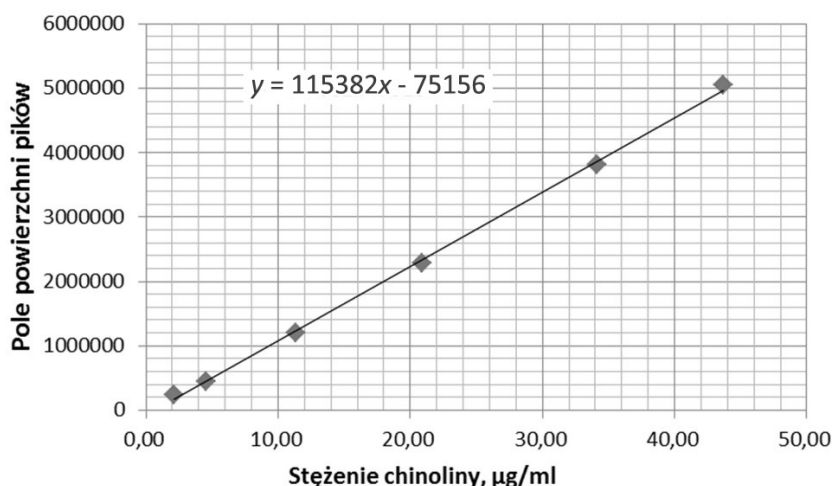
W celu wyznaczenia zakresu krzywej wzorcowej przygotowano trzy serie roztworów kalibracyjnych chinoliny. Stężenia chinoliny w roztworach wzorcowych ustalono na podstawie następujących założeń:

- zakres pomiarowy 0,06 ÷ 1,2 mg/m<sup>3</sup>
- objętość powietrza pobranego do analizy 36 l
- objętość rozpuszczalnika stosowanego do desorpcji 1 ml.

Roztwory chinoliny w octanie etylu o stężeniach 2 ÷ 43 µg/ml poddano analizie chromatograficznej. Do chromatografu wprowadzono po 1 µl roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Dla każdego stężenia wykonano

po dwa oznaczenia. Następnie odczytano powierzchnie pików i sporządzono wykres zależności powierzchni pików chinoliny od jej stężeń w roztworach wzorcowych. W tabeli 5. zostały przedstawione wyniki oznaczeń kalibracyjnych dla stężeń heksachlorobenzenu w zakresie 2,093 ÷ 43,68 µg/ml. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia chinoliny w octanie etylu w założonym zakresie metody przedstawiono graficznie na rysunku 2.

Uzyskane krzywe kalibracyjne miały charakter liniowy w badanym zakresie stężeń (rys. 2.), współczynniki korelacji wyniosły: 0,9996; 0,9992 i 0,9994.



Rys. 2. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia chinoliny w octanie etylu

Tabela 5.  
Wyniki oznaczeń kalibracyjnych chinoliny

Stężenie, x, µg/ml	Średnia powierzchnia pików, $y_{sr}$ wg wskazań analitycznej stacji komputerowej			Średnia powierzchnia z serii I-III ( $y_{sr(I-III)}$ )	Odchylenie standar- dowe, s	Współczynnik zmienności, V, % $V = (S/y_{sr(I-III)})$ 100%	Współczynnik kalibracji, b $f(c) = y/x$
	I seria	II seria	III seria				
2,093	238 214,00	247 340,00	242 434,00	242 662,67	4 567,30	1,88	115 940,12
4,550	443 345,00	447 485,00	459 369,00	450 066,33	8 318,03	1,85	98 915,68
11,375	1 187 711,00	1 157 383,00	1 239 166,00	1 194 753,33	41 343,81	3,46	105 033,26
20,930	2 302 104,00	2 331 700,00	2 217 870,00	2 283 891,33	59 060,08	2,59	109 120,46
34,125	3 844 017,00	3 787 474,00	3 786 812,00	3 806 101	32 837,89	0,86	111 534,10
43,680	5 056 909,00	5 082 245,00	4 989 214,00	5 042 789,33	48 095,90	0,95	115 448,47
Krzywa kalibracji $y = bx + a$	$y = 116 214,16 x - 82 675,21$	$y = 116 108,57 x - 83 732,74$	$y = 113 823,34 x - 59 058,6$	$y = 115 382,02 x - 75 155,52$			
Współczynnik korelacji, R	0,9996	0,9992	0,9994	0,9995			
Średnia wartość współczynnika kalibracji				109 332,02			
Odchylenie standardowe współczynnika kalibracji, $S_b$				6 526,12			
Współczynnik zmienności współczynnika kalibracji, $n_{kal}$ , %				5,97			

## Precyzja

W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano roztwór podstawowy (o stężeniu 0,91 mg/ml) chinoliny w octanie etylu. Wykonano z niego trzy serie po osiem roztworów roboczych przez odmierzenie do kolb miarowych o pojemności 10 ml po: 23 µl (I seria), 230 µl (II seria), 480 µl (III seria) roztworu podstawowego i dopełnienie rozpuszczalnikiem do kreski. 1 ml roztworu zawierał kolejno: 2,093; 20,93 i 43,68 µg chinoliny. Wykonano pomiary

chromatograficzne po dwa z każdego roztworu w identycznych warunkach, jak przy wykonaniu oznaczeń kalibracyjnych. Na podstawie odczytanych powierzchni pików, uzyskanych na chromatogramach, obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Wartości charakteryzujące precyzję oznaczeń kalibracyjnych przedstawiono w tabeli 6. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynoszą odpowiednio: 5,06; 5,98 i 3,05%.



**Tabela 6.**  
**Precyzja oznaczeń kalibracyjnych chinoliny**

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
roztwór o stężeniu 2,093 µg/ml, I seria		roztwór o stężeniu 20,93 µg/ml, II seria		roztwór o stężeniu 43,68 µg/ml, III seria	
230 089,0 225 340,0	227 714,50	2 271 395,0 2 331 700,0	2 301 547,50	5 292 957,0 5 126 975,0	5 209 966,00
218 434,0 215 618,0	217 026,00	2 217 870,0 2 264 320,0	2 241 095,00	5 274 737,0 5 172 306,0	5 223 521,50
207 169,0 206 630,0	206 899,50	2 110 010,0 2 128 855,0	2 119 432,50	4 782 245,0 4 896 712,0	4 839 478,50
214 324,0 205 565,0	209 944,50	1 992 028,0 2 132 104,0	2 062 066,00	5 256 909,0 5 192 402,0	5 224 655,50
207 172,0 207 301,0	207 236,50	2 220 310,0 2 306 492,0	2 263 401,00	5 276 179,0 5 013 712,0	5 144 945,50
226 630,0 213 324,0	219 977,00	2 016 507,0 2 081 121,0	2 048 814,00	5 271 577,0 5 148 659,0	5 210 118,00
238 089,0 235 618,0	236 853,50	2 011 121,0 2 210 030,0	2 110 575,50	4 912 957,0 5 066 975,0	4 989 966,00
220 340,0 205 618,0	212 979,00	2 462 345,0 2 100 423,0	2 281 384,00	5 174 737,0 5 012 306,0	5 093 521,50
Średnia powierzchnia pików	217 328,81	Średnia powierzchnia pików	2 178 539,44	Średnia powierzchnia pików	5 117 021,56
Odchylenie standardowe, $S$	10 997,61	Odchylenie standardowe, $S$	130 287,62	Odchylenie standardowe, $S$	155 816,33
Współczynnik zmienności, $n_1$ , %	5,06	Współczynnik zmienności, $n_2$ , %	5,98	Współczynnik zmienności, $n_3$ , %	3,05
Średnia precyzja – średni współczynnik zmienności dla zakresu, $V$ , %			4,85		
Całkowita precyzja badania – średni współczynnik zmienności, $V_c$ , %			6,97		

### Badanie stopnia desorpcji dla trzech stężeń zakresu pomiarowego

Wykonano oznaczenie współczynnika desorpcji chinoliny z sorbentu XAD-4 dla trzech stężeń zakresu pomiarowego. Na dłuższe warstwy sorbentu w rurkach pochłaniających (po sześć próbek dla każdego poziomu stężeń) naniesiono po: 1; 5 i 10 µl roztworu chinoliny w octanie etylu o stężeniu 4,18 mg/ml. Rurki pochłaniające pozostawiono w warunkach laboratoryjnych na godzinę. Następnie przez rurki przepuszczono 36 litrów powietrza ze strumieniem objętości 18 l/h. Wymyło chinolinę z sorbentu przez wytrząsanie 1 ml octanu etylu (przez 30 min). Roztwory znad sorbentu analizowano chromatograficznie.

Wykonano także oznaczanie chinoliny w trzech roztworach porównawczych dla każdego poziomu stężeń przez wprowadzenie odpowiednio: 1; 5 i 10 µl roztworu chinoliny o stężeniu 4,18 mg/ml do 1 ml octanu etylu.

Po odczytaniu powierzchni pików na chromatogramach badanych roztworów obliczono współczynniki desorpcji. Wyniki badań wydajności desorpcji podane w tabeli 7. Wskazują, że octan etylu jest dobrym rozpuszczalnikiem do wymycia chinoliny z sorbentu XAD-4. Średni współczynnik desorpcji dla chinoliny wynosi 0,97.

**Tabela 7.**  
**Wydajność desorpcji chinoliny octanem etylu z sorbentu XAD-4**

Powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	4,18 µg - chinoliny				20,4 µg - chinoliny				41,8 µg - chinoliny							
	Średnia powierzchnia pików z roztworów	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Współczynnik desorpcji	Średni współczynnik desorpcji	Powierzchnia pików z roztworów	Średnia powierzchnia pików z roztworów	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Współczynnik desorpcji	Średni współczynnik desorpcji	Powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Współczynnik desorpcji	Średni współczynnik desorpcji		
1	402 752,0	387 693,5	0,95	0,97	2 033 410,0	2 122 411,0	2 222 397,0	0,96	0,97	4 651 544,0	4 587 560,5	4 737 501,0	0,97	0,97		
2	372 635,0	397 747,0	0,97		2 211 412,0	2 175 920,0		0,98		4 974 820,0	4 599 238,5		4 523 577,0		4 692 500,0	0,99
3	387 810,0	403 533,5	0,98		2 251 041,0	2 094 379,0		0,94		4 615 525,0	4 692 500,0		4 223 657,0		4 583 443,5	0,97
4	407 684,0	395 193,5	0,96		2 100 799,0	2 164 704,5		0,97		4 769 475,0	4 583 443,5		4 922 864,0		4 528 965,0	0,96
5	378 578,0	402 604,0	0,98		2 020 267,0	2 204 943,0		0,99		4 669 418,0	4 582 366,0		4 244 023,0		4 582 366,0	0,97
6	428 489,0	405 269,5	0,99		2 168 491,0	2 138 883,0		0,96		4 388 512,0	4 582 366,0		4 434 104,0		4 730 628,0	0,97
Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	394 674,0	402 604,0	0,98	2 277 366,0	2 204 943,0	2 150 206,8	0,99	4 669 418,0	4 528 965,0	Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	4 595 678,9	4 595 678,9	0,96	0,97		
Średnia powierzchnia pików z roztworów	410 534,0	405 269,5	0,99	2 132 520,0	2 138 883,0	2 150 206,8	0,96	4 388 512,0	4 582 366,0	Średnia powierzchnia pików z roztworów	4 595 678,9	4 595 678,9	0,96	0,97		
Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	403 614,0	405 269,5	0,99	2 162 270,0	2 138 883,0	2 150 206,8	0,96	4 434 104,0	4 582 366,0	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	4 595 678,9	4 595 678,9	0,96	0,97		
Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	406 925,0	405 269,5	0,99	2 115 496,0	2 138 883,0	2 150 206,8	0,96	4 730 628,0	4 582 366,0	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	4 595 678,9	4 595 678,9	0,96	0,97		
Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	398 673,5	398 673,5	3,77	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	398 673,5	2 150 206,8	3,67	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	398 673,5	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	4 595 678,9	4 595 678,9	3,67	5,27		
Odchylenie standardowe, S	15 048,0	15 048,0	3,77	Odchylenie standardowe, S	15 048,0	78 930,3	3,67	Odchylenie standardowe, S	15 048,0	Odchylenie standardowe, S	242 046,6	242 046,6	3,67	5,27		
Współczynnik zmienności, v, %	3,77	3,77	3,77	Współczynnik zmienności, v, %	3,77	3,67	3,67	Współczynnik zmienności, v, %	3,67	Współczynnik zmienności, v, %	5,27	5,27	3,67	5,27		

**Badanie trwałości próbek i roztworów**

Trwałość pobranych próbek w zależności od czasu ich przechowywania badano w następujący sposób: na dłuższe warstwy sorbentu XAD-4 w rurkach pochłaniających naniesiono po 5 µl roztworu chinoliny w octanie etylu o stężeniu

4,18 mg/ml. Próbkę (3 sztuki) analizowano w dniu przygotowania oraz po: trzech, pięciu i siedmiu dniach przechowywania w chłodziarce. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 8. Uzyskane wyniki wskazują na to, że próbki są trwałe przez pięć dni.

**Tabela 8.****Wyniki badania trwałości próbek powietrza zawierających 20,9 µg chinoliny przechowywanych w chłodziarce**

Masa chinoliny, µg	Czas przechowywania, liczba dni	Pole powierzchni pików	Średnie pole powierzchni uzyskane z 3 rurek	Odchylenie standardowe	Zmiana powierzchni po przechowywaniu w zamrażarce, %
20,9	0	2 180 899	2 246 243,67	49 676,65	0
		2 301 259			
		2 256 573			
		2 230 773			
20,9	3	2 286 551	2 248 509,00	26 920,21	0,10
		2 228 203			
		2 259 570			
		2 500 909			
20,9	5	2 500 909	2 358 857,67	103 062,04	5,01
		2 316 094			
		2 717 544			
		2 720 066			
20,9	7	2 720 066	2 742 184,67	33 079,87	12,08
		2 788 944			

Roztwory chinoliny w octanie etylu o stężeniu 11,375 µg/ml przygotowane do oznaczeń kalibracyjnych pozostawiono w chłodziarce i badano ich trwałość w kolejnych dniach prze-

chowywania. Wyniki przedstawiono w tabeli 9. Uzyskane wyniki wskazują na to, że roztwory wzorcowe robocze przechowywane w chłodziarce są trwałe przez dziewięć dni.

**Tabela 9.****Wyniki badania trwałości roztworów chinoliny o stężeniu 11,375 µg/ml w octanie etylu przechowywanych w chłodziarce**

Stężenie chinoliny, µg/ml	Czas przechowywania, liczba dni	Pole powierzchni pików	Średnie pole powierzchni uzyskane z 3 rurek	Odchylenie standardowe	Zmiana powierzchni po przechowywaniu w chłodziarce, %
11,375	0	1 187 711	1 187 743,00	36 478,22	0
		1 232 436			
		1 143 083			
		1 243 099			
11,375	2	1 230 594	1 212 817,33	34 363,01	-2,11
		1 164 760			
		1 315 002			
		1 159 047			
11,375	5	1 159 047	1 263 209,00	73 654,03	-6,35
		1 315 578			
		1 187 338			
		1 438 792			
11,375	7	1 438 792	1 333 899,50	106 800,36	-12,31
		1 375 569			

## Walidacja metody

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

Granice wykrywalności oraz granice oznaczalności wyznaczono na podstawie wyników

analizy trzech ślepych prób (tab. 10.). Dane walidacyjne metody oznaczania chinoliny przedstawiono w tabeli 11.

**Tabela 10.**  
Wyznaczanie granicy wykrywalności i oznaczalności chinoliny

Ślepe próby		
1	2	3
Odpowiedź detektora wg wskazań analitycznej stacji komputerowej Powierzchnia pików chromatograficznych o czasie retencji chinoliny		
4 757,000	5 958,000	4 218,000
4 544,000	2 579,000	4 048,000
6 309,000	2 823,000	2 823,000
6 440,000	5 071,000	2 473,000
4 087,000	2 058,000	6 664,000
2 280,000	4 487,000	5 130,000
3 432,000	1 232,000	6 381,000
2 685,000	2 241,000	6 265,000
1 347,000	4 220,000	2 427,000
1 226,000	6 752,000	7 208,000
Odchylenie standardowe wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych, $S_0$		
1 857,969	1 828,983	1 821,882
Odchylenie standardowe wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych, $S_0$ 1 836,2776		
Równanie krzywej kalibracji: $y = bx + a$ $y = 115 382,02 x - 75 155,52$		
Współczynnik kierunkowy krzywej kalibracji, $b$ 115 382,02		
Granica wykrywalności, $LOD$ , ng/ml 52,519		
Granica oznaczalności, $LOQ$ , ng/ml 157,56		

**Tabela 11.**  
Parametry walidacyjne metody oznaczania chinoliny

Parametr	Wartość
Zakres pomiarowy metody	0,06 ÷ 1,2 mg/m <sup>3</sup>
Ilość pobranego powietrza	36 l
Zakres krzywej wzorcowej	2,1 ÷ 43,7 µg/ml
Granica wykrywalności	52 ng/ml 1,4 µg/m <sup>3</sup>
Granica oznaczalności	158 ng/ml 4,4 µg/m <sup>3</sup>
Całkowita precyzja badania	6,97%
Względna niepewność całkowita	14,9%
Niepewność rozszerzona	29,8%

## PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania doświadczalne pozwoliły na ustalenie warunków oznaczania chinoliny w powietrzu na stanowiskach pracy, w zakresie stężeń  $0,06 \div 1,2 \text{ mg/m}^3$ , z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrem mas. Zastosowana kolumna kapilarna HP-5silMS o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25  $\mu\text{m}$  w temperaturze programowanej umożliwia oznaczanie chinoliny w obecności: aniliny, nitrobenzenu, izochinoliny, indolu, nikotyny, 8-hydroksychinoliny i karbazolu. Octan etylu jest odpowiednim rozpuszczalnikiem

do desorpcji chinoliny z sorbentu XAD-4. Współczynnik desorpcji wynosi 0,97.

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

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

## PIŚMIENNICTWO

ASTM D4763-06 (2012). Standard Practise for Identyfication of Chemical in Water by Fluorescence Spectroscopy, Method D 4763-06, ASTM Committee D19-06.

Bai Y., Sun Q., Xing R., Wen D., Tang X. (2010). Removal of pyridine and quinoline by bio-zeolite composed of mixed degrading bacteria and modified zeolite. *J. Haz. Mat.* 181, 916–922.

Blum P., Sagner A., Thiem A., Martus P., Wendel T., Grathwohl P. (2011). Importance of heterocyclic aromatic compounds in monitored natural attenuation for coal tar contaminated aquifers: A review. *J. Contam. Hydrol.* 126, 181–194.

Cochran E.W., Joseph M.J., Stinson S.L., Summers S.S. (2003). Application of a diffusion-denuder method for the investigation of the effects of “Smoke pH” on vapor-phase nicotine yields from different types of cigarettes. *Beiträge zur Tabakforschung International/Contributions to Tobacco Research* 20(6), 365–372.

Deng X., Chai X., Wei C. Fu l. (2011). Rapid determination of quinoline and 2-hydroxyquinoline in quinoline biodegradation process by tri-wavelength UV/Vis Spectroscopy. *Analytical sciences* 27, 493–497.

EPA/600/X-85/355 (1985). Health and environmental profile for quinoline. Environmental criteria and assessment office, office of health and environmental assessment office of research and development U.S. Environmental protection agency Cincinnati, OH 45268.

Frydrych B., Bruchajzer E., Szymańska J. (2017). Chinilona. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego [Quinoline. Documentation of proposed values of occupational exposure limits (OELs)]. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy [Principles and Methods of Assessing the Working Environment]* 95(1), 53–71.

GESTIS (2019). Substance database, BG Institute for Occupational Safety and Health, Sankt Augustin, Germany [dostęp: 28.08.2019; <http://www.dguv.de/ifa/GESTIS/GESTIS-Stoffdatenbank/index-2.jsp>].

HSDB, Hazardous Substances Data Bank (2019). National Institutes of Health, Health & Human Services. U.S. National Library of Medicine 8600 Rockville Pike, Bethesda, USA. [dostęp: 28.08.2019; <http://toxnet.nlm.nih.gov>].

IARC (2018). Monographs vol 121 Group. Carcinogenicity of quinoline, styrene, and styrene-7,8-oxide. *The Lancet* 19(6), 728–729 [[https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(18\)30316-4](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(18)30316-4)].

Kucharska M., Wesołowski W. (2003). Nikotyna – metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy [Nicotine. Determining in workplace air with gas chromatography]. *PiMOŚP [Principles and Methods of Assessing the Working Environment]* 4(38), 149–155.

Li Y., Wang L., Liao L., Sun L., Zheng G., Luan J., Gu G. (2010). Nitrate-dependent biodegradation of quinoline, isoquinoline, and 2-methylquinoline by acclimated activated sludge. *J. Haz. Mat.* 173, 151–158.

NIOSH Method 2551 (1998). Nicotine: In NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th ed. [Eds.] P.M. Eller, M.E. Cassinelli, Cincinnati OH, DHHS Publication 98-119.

Pagano T., Bida M.R., Robinson R.J. (2015). Laboratory activity for the determination of nicotine in electronic cigarette liquids using gas chromatography-mass spectrometry. *J. Lab. Chem. Educ.* 3(3), 37–43.

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

Raman G.A., Cowen B.J. (2016). Recent advances in metal-free quinoline synthesis. *Molecules* 21, 986–1008.

Saha S., Mistri R., Ray B.C. (2010). Determination of pyridine, 2-picoline, 4-picoline and quinoline from mainstream cigarette smoke by solid-phase extraction liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1217, 307–311.

Soćko R., Szymczak W. (2011). Chinolina. Wytyczne szacowania ryzyka zdrowotnego 1(29), 25–43 [publication in Polish].

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 dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwanego rozporządzeniem GHS) [Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the

Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006 (Text with EEA relevance)]. *Dz. Urz. UE* z dnia 31.12.2008 r., L 353.

Yasuhara A., Shiraishi H., Nishikawa M., Yamamoto T., Uehiro T., Nakasugi O., Okumura T., Kenmotsu K., Fukui H., Nagase M., Ono Y., Kawagoshi Y., Baba K., Noma Y. (1997). Determination of organic components in leachates from hazardous waste disposal sites in Japan by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 774, 321–332.

Zhu S., Yang X., Yang W., Zhang L., Wang J., Huo M. (2012). Application of porous nickel-coated TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic degradation of aqueous quinoline in an internal airlift loop reactor. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 9, 548–563.



## PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA CHINOLINY W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

### 1. Zakres procedury

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania chinoliny (nr CAS: 91-22-5) w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie chinoliny, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,06 mg/m<sup>3</sup> (dla próbki powietrza o objętości 36 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: zatrzymaniu obecnej w badanym powietrzu chinoliny na sorbencie XAD-4, desorpcji octanem etylu 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

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. Chinolina

#### 5.2. Octan etylu

#### 5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy chinoliny

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć około 20 mg chinoliny, kolbę uzupełnić do kreski octanem etylu i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładną zawartość chinoliny w 1 ml roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość przez dziewięć dni.

#### 5.4. Roztwór wzorcowy pośredni chinoliny

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć taką ilość roztworu wzorcowego podstawowego chinoliny wg 5.3., aby zawartość chinoliny w 1 ml tak przygotowanego roztworu pośredniego wynosiła 0,864 mg. Uzupełnić kolbę do kreski octanem etylu i wymieszać.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość przez dziewięć dni.

#### 5.5. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,025; 0,05; 0,125; 0,250; 0,375 i 0,5 ml roztworu wzorcowego pośredniego chinoliny wg 5.4., uzupełnić do kreski octanem etylu i wymieszać. Zawartość chinoliny w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 2,16; 4,32; 10,8; 21,6; 32,4 i 43,2 µg.

Roztwory przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez dziewięć dni.

#### 5.6. Gazy sprężone do chromatografu

Hel jako gaz nośny o czystości według instrukcji do chromatografu.

## 6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

### 6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas.

### 6.2 Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie chinoliny w obecności innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna kapilarna z 5%-difenylo-95%-dimetylopolisiloksanem jako fazą stacjonarną o grubości filmu 0,25  $\mu\text{m}$ , o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,25 mm.

### 6.3. Pompa ssąca

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

### 6.4. Rurki pochłaniające

Dostępne w handlu rurki pochłaniające zawierające dwie warstwy sorbentu XAD-4 (80 i 40 mg), rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym.

### 6.5. Naczynka do desorpcji

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

### 6.6. Strzykawkę

Strzykawkę do cieczy o pojemności 5 ÷ 1 000  $\mu\text{l}$ .

### 6.7. Kolby

Kolby szklane o pojemności 10 ml i 20 ml.

## 7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg zasad podanych w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek powietrza, przez rurkę pochłaniającą wg punktu 6.4., przepuścić do 36 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 18 l/h.

Pobrane próbki przechowywane w zamrażalniku chłodziarki zachowują trwałość przez pięć dni.

## 8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielenie chinoliny od octanu etylu oraz innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku

stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 6.2. przykładowe warunki oznaczania są następujące:

- temperatura dozownika 240 °C
- temperatura kolumny programowana:
  - temperatura początkowa 70 °C (3 min)
  - przyrost temperatury 20 °C/min
  - temperatura końcowa 250 °C (2 min),
- temperatura źródła jonów 250 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1 ml/min
- energia jonizacji elektronów 70 eV
- tryb przemiataania z rejestracją pełnego widma masowego 35 ÷ 260 amu
- dzielnik próbki 20: 1
- dozowanie próbki 1  $\mu\text{l}$ .

## 9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć strzykawką wg punktu 6.6. po 1  $\mu\text{l}$  roztworów wzorcowych roboczych chinoliny wg punktu 5.5. Przed pobraniem próbki strzykawkę należy wielokrotnie przepłukać odmierzonym roztworem. Wykonać dwukrotny pomiar z każdego roztworu. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami oznaczeń a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość chinoliny w 1 ml roztworów, w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

## 10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesytać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej do naczynek do desorpcji wg punktu 6.5. Następnie dodać po 1 ml octanu etylu, naczynka szczelnie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać strzykawką wg punktu 6.6. po 1  $\mu\text{l}$  roztworu z nadłuższej warstwy sorbentu i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów

powierzchnie pików chinoliny wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość chinoliny w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie chinoliny w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu. Zawartość chinoliny oznaczona w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie węgla aktywnego.

### 11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek do desorpcji wg punktu 6.5. przesypać dłuższą warstwę sorbentu (80 mg) z rurki pochłaniającej wg punktu 6.4. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.6. po 5  $\mu$ l roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.4. W szóstym naczynku przygotować roztwór kontrolny zawierający tylko sorbent. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.6. po 1 ml octanu etylu. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Jednocześnie wykonać oznaczanie chinoliny, w co najmniej trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml octanu etylu po 5  $\mu$ l roztworu wg punktu 5.4.

Współczynnik desorpcji chinoliny ( $d$ ) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- $P_d$  – średnia powierzchnia pików chinoliny na chromatogramach roztworów po desorpcji,
- $P_o$  – średnia powierzchnia pików o czasie retencji chinoliny na chromatogramach roztworu kontrolnego,
- $P_p$  – średnia powierzchnia pików chinoliny na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji chinoliny ( $\bar{d}$ ) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości ( $d$ ).

Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii sorbentu.

### 12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie chinoliny ( $X$ ) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

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

w którym:

- $m_1$  – masa chinoliny w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu, odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
- $m_2$  – masa chinoliny w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu, odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
- $V$  – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach,
- $\bar{d}$  – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczona zgodnie z punktem 11.

#### Adres do korespondencji/Contact details:

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