



Metoda oznaczania ftalanu diizobutyłu w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Method for determining diisobutyl phthalate in the air at workplaces

PAWEŁ WASILEWSKI

<https://orcid.org/0000-0001-6735-4207>

e-mail: pawas@ciop.pl

MAŁGORZATA SZEWCZYŃSKA

<https://orcid.org/0000-0003-3319-3024>

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw, Poland

Numer CAS 84-69-5

Streszczenie

Ftalan diizobutyłu (DIBP) to oleista, bezbarwna ciecz o zapachu charakterystycznym dla estrów i gorzkawym smaku. Związek sklasyfikowano jako substancję działającą szkodliwie na rozrodczość kategorii 1B z przypisanym zwrotem H360Df: Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki. Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność. Zaproponowana wartość normatywu higienicznego – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla ftalanu diizobutyłu – wynosi 4 mg/m³ (0,35 ppm). Celem przeprowadzonych badań było opracowanie metody oznaczania ftalanu diizobutyłu do oceny narażenia zawodowego w zakresie 1/10 ÷ 2 zaproponowanej wartości NDS. Metoda polega na zatrzymaniu zawartego w powietrzu aerozolu ftalanu diizobutyłu na próbnik – rurkę szklaną z sorbentem XAD-2 oraz filtrem z włókna szklanego, ekstrakcji mieszaniną Ac/DCM i analizie otrzymanego roztworu z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrem mas. Metoda oznaczania ftalanu diizobutyłu 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 i inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: ftalan diizobutyłu, chromatografia gazowa ze spektrometrem mas, reprotoksyczność, narażenie zawodowe, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Abstract

Diisobutyl phthalate is an oily, colorless liquid with an odor characteristic of esters and a bitter taste. Diisobutyl phthalate is classified as a substance toxic to reproduction (Cat. 1B). The substance has been assigned the following hazard statements: H360Df (may cause harm to the unborn child; suspected of damaging fertility). A hygienic standard value was proposed for diisobutyl phthalate MAC - 4 mg/m³ (0.35 ppm). The purpose of the study was to develop a method for determining diisobutyl phthalate to assess occupational exposure within 1/10–2 of the proposed MAC value. The method involves retention on a sampler constructed of a glass tube containing XAD-2 sorbent and a glass fiber filter, extraction with an Ac/DCM mixture and analysis of the resulting solution using gas chromatography with a mass spectrometer. The method

¹ Opracowano i wydano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Projekt nr III.PN.02 pt. „Opracowanie 9 nowych metod oznaczania szkodliwych substancji chemicznych dla potrzeb oceny środowiska pracy”. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

for the determination of diisobutyl phthalate is presented in the form of an analytical procedure, which is included in the appendix. The scope of the article includes health and environmental health and safety issues that are the subject of research in health sciences and environmental engineering.

Keywords: diisobutyl phthalate, gas chromatography with a mass spectrometer, reprotoxicity, occupational exposure, health sciences, environmental engineering.

Adres do korespondencji/Contact details: Paweł Wasilewski, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, 00-701 Warszawa, ul. Czerniakowska 16, e-mail: pawas@ciop.pl

WPROWADZENIE

ftalan diizobutyli (DIBP) to oleista, bezbarwna ciecz o zapachu charakterystycznym dla estrów i gorzkawym smaku. Gęstość ftalanu diizobutyli jest niższa od gęstości wody, w której się nie rozpuszcza. Ftalan diizobutyli topi się w temperaturze -37°C . Temperatura wrzenia związku wynosi 296°C . Pomimo że ftalan diizobutyli nie rozpuszcza się w wodzie, to jest rozpuszczalny w takich rozpuszczalnikach organicznych, jak: aceton, benzen, etanol i eter etylowy (ChemPył 2023; GESTIS 2023; PubChem 2023).

Ftalan diizobutyli jest otrzymywany podczas alkoholizy bezwodnika ftalowego (z którego jest otrzymywany monoester). Reakcja ta przebiega w podwyższonej temperaturze i jest egzotermiczna. Kolejnym etapem reakcji jest przekształcenie monoestru w diester z wytworzeniem wody, która jest usuwana w procesie destylacji. Reakcja przebiega w temperaturze 200°C z wykorzystaniem kwasu siarkowego(VI) lub kwasu ortofosforowego.

Ftalan diizobutyli jest wykorzystywany jako dodatek zmiękczający do polichlorku winylu (PVC), farb, lakierów i klejów, a także przy produkcji: farb nitrocelulozowych, smarów, dywanów oraz odzieży. Ftalan diizobutyli charakteryzuje się podobnymi właściwościami fizykochemicznymi do ftalanu dibutyli, co pozwala na zastosowanie go jako substytutu. Produkcja związku odbywa się w Europejskim Obszarze Gospodarczym, gdzie jest wytwarzany lub importowany w ilościach przekraczających 1 t rocznie (ECHA 2023; PubChem 2023).

Zgodnie z załącznikiem XVII do rozporządzenia REACH ftalan diizobutyli nie może być wprowadzany do obrotu po 7 lipca 2020 r. Zakazano wykorzystywania związku przy produkcji zabawek, produktów pielęgnacyjnych dla dzieci oraz wyrobów, które wchodzi w kontakt z błonami śluzowymi człowieka lub długotrwały kontakt ze skórą.

Ograniczenie nie ma zastosowania dla wyrobów wprowadzonych przed 7 lipca 2020 r., opakowań bezpośrednich produktów leczniczych, urządzeń pomiarowych do użytku laboratoryjnego, wyrobów stosowanych przy naprawie lub konserwacji pojazdów silnikowych i statków powietrznych (Rozporządzenie... 2018).

Zgodnie z opublikowaną w 2023 r. dokumentacją proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego zaleca się oznakowanie substancji w wykazie literami „Ft” oznaczającymi substancję o działaniu szkodliwym na rozrodczość (Jurewicz i in. 2023).

W Polsce nie obowiązuje wartość normatywu higienicznego – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla ftalanu diizobutyli w powietrzu na stanowiskach pracy ani najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh). W 2022 r. Zespół Ekspertów ds. Czynn timerów Chemicznych Międzyresortowej Komisji do spraw Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynn timerów Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla ftalanu diizobutyli w powietrzu środowiska pracy na poziomie 4 mg/m^3 ($0,35\text{ pm}$), brak było podstaw do ustalenia wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh), (Skowroń i in. 2022). Ustalane wartości normatywu higienicznego (NDS) w innych krajach wynoszą: Irlandia, Nowa Zelandia i Wielka Brytania – 5 mg/m^3 , Dania – 3 mg/m^3 oraz Łotwa – 1 mg/m^3 .

Biorąc pod uwagę zaproponowane przez Komisję ds. NDS i NDN zmiany do rozporządzenia MRPiPS z 2018 roku (DzU 2018, poz. 1286), zaistniała konieczność opracowania nowej metody oznaczania ftalanu diizobutyli w powietrzu na stanowiskach pracy.

W państwach Unii Europejskiej ftalan diizobutyli sklasyfikowano jako substancję działającą

szkodliwie na rozrodczość kategorii 1B. Substancji tej przypisano zwrot określający rodzaj zagrożenia (WE 1272/2008) – H360Df: Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki. Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność.

W publikacji Nitschkego i in. (2017) do oznaczania ftalanu diizobutyłu w powietrzu zastosowano metodę chromatografii gazowej ze spektrometrem mas. W metodzie tej ftalan diizobutyłu jest pobierany na filtr z włókna szklanego oraz na piankę poliuretanową umieszczone w próbniku, który służy do pobierania frakcji wdychalnej przy przepływie powietrza wynoszącym 1 l/min. Do ekstrakcji ftalanu diizobutyłu z filtra i pianki poliuretanowej zastosowano 1,4-dioksan, a próbki ekstrahowano przez 15 min w temperaturze pokojowej. W czasie analizy na detektorze spektrometrii mas monitorowano jon 149 m/z. Czas retencji dla ftalanu diizobutyłu wynosi 15 min.

W dostępnej literaturze (Tanaka-Kagawa i in. 2019) przedstawiono także inną metodę oznaczania ftalanu diizobutyłu w powietrzu środowiska pracy. Polega ona na wykorzystaniu chromatografii gazowej z detekcją spektrometrii mas, jednak próbki były pobierane na filtry C18 i ekstrahowane z użyciem acetonu. Następnie próbki ekstrahowano w ultradźwiękach przez 10 min. Przy pobieraniu próbek powietrza zastosowano przepływ 2 l/min oraz 10 l/min. W czasie analizy ftalanu diizobutyłu monitorowano jony: 149, 205 i 223 m/z.

Powszechnie stosowaną metodą do oznaczania ftalanów jest metoda rekomendowana przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (US EPA 2014). Zaproponowane warunki GC/MS dla opisaney metody są następujące:

- monitorowane jony $35 \div 500$ m/z
- temperatura pieca programowana $40 \div 300^{\circ}\text{C}$
- temperatura komory nastrzykowej $225 \div 300^{\circ}\text{C}$
- temperatura linii transferowej $250 \div 300^{\circ}\text{C}$.

Celem prac badawczych było opracowanie metody oznaczania ftalanu diizobutyłu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie $1/10 \div 2$ proponowanej wartości NDS (4 mg/m^3), tj. $0,4 \div 8 \text{ mg/m}^3$, oraz wyznaczenie parametrów walidacyjnych.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny

środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu i inżynierii środowiska.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Aparatura i sprzęt

Do oznaczania ftalanu diizobutyłu (DIBP) zastosowano chromatograf gazowy 7890A z detektorem spektrometrii mas 5975C (Agilent Technologies, USA) wyposażony w kolumnę RTX-5 silMS o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,25 mm, o grubości filmu 0,25 μm (Restek, Francja).

Do sporządzania roztworów stosowano: wagę analityczną Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA), kolby miarowe, naczynka do desorpcji (wyposażone w korki) oraz strzykawki do cieczy. Do pochłaniania i badania stopnia odzysku zastosowano filtry z włókna szklanego (Whatman, Anglia), rurki z sorbentem Orbo 43 specially treated Amberlite® XAD®-2 (SKC, USA), aspiratory Gilian Air 5 (Sensidyne, USA). Do desorpcji i przechowywania próbek używano łaźni ultradźwiękowej SONIC-5 (POLSONIC, Polska) oraz chłodziarko-zamrażarki ARDO CO23B-2H (Merloni, Polska).

Odczynniki i roztwory

Podczas badania stosowano następujące odczynniki i roztwory o czystości co najmniej cz.d.a. (czysty do analizy) zestaw certyfikowanych wzorców ftalanów EPA 8270 Ether/Phtalate mix 1 ml, 2000 $\mu\text{g/ml}$ w DCM, ftalan diizobutyłu (Sigma-Aldrich, Niemcy), aceton (Sigma-Aldrich, Niemcy), dichlorometan (Sigma-Aldrich, Niemcy), 1,4-dioksan (Sigma-Aldrich, Niemcy), metanol (Sigma-Aldrich, Niemcy) i etanol (Sigma-Aldrich, Niemcy).

Parametry oznaczania

Do oznaczania ftalanu diizobutyłu (DIBP) wybrano warunki zaproponowane w metodzie EPA 8270. Warunki pracy chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas były następujące:

- kolumna kapilarna RTX-5 silMS,
 $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$
 $\times 0,25 \mu\text{m}$

- temperatura pieca programowana: 40°C (2 min), Δt 20°C/min do 300°C (15 min)
- temperatura komory nastrzykowej 300°C
- temperatura linii transferowej 280°C
- przepływ gazu nośnego 1 ml/min
- objętość nastrzyku 2 μ l
- dzielnik próbki 100: 1
- gaz nośny hel
- tryb SIM
- monitorowane jony (m/z) 149 i 223.

W opisanych wyżej warunkach ftalan diizobutyłu może być oznaczany w obecności takich związków współwystępujących, jak: bis(2-chloroetoksy)metan, bis(2-chloroizopropyl)eter, bis(2-chloroetylo)eter, dimetyloftalan, dietyloftalan, 4-chlorodifenyloeter, dibutyloftalan, benzylobutyloftalan, bis(2-etyloheksylo)ftalan, di-n-oktyloftalan.

Ustalenie warunków pobierania próbek powietrza

Ftalan diizobutyłu może występować w powietrzu we frakcji cząstek stałych i w fazie gazowej, zatem do pobierania próbek powietrza stosowano połączenie filtra z włókna szklanego o średnicy 5 mm (umieszczonego na wlocie rurki adsorpcyjnej wypełnionej żywicą Amberlit XAD-2) i aspirator o przepływie 2 l/min.

Ustalenie rozpuszczalnika do ekstrakcji

Do ustalenia warunków ekstrakcji ftalanu diizobutyłu z filtra z włókna szklanego oraz żywicy XAD-2 zastosowano: metanol (MeOH), etanol (EtOH), 1,4-dioksan, aceton (Ac) i dichlorometan (DCM) (1: 1, v/v).

W tym celu w trzech naczynkach do desorpcji umieszczono po 100 mg XAD-2 i filtry z włókna szklanego. Następnie na filtry i XAD-2 nakraplano po 10 μ l roztworu ftalanu diizobutyłu o stężeniu 14,32 mg/ml. Po wyschnięciu do naczyniek dodawano po 2 ml metanolu i ekstrahowano w ultradźwiękach przez 30 min. Przygotowano również po dwa roztwory porównawcze oraz próbki zerowe (bez DIBP). W identyczny sposób sprawdzono desorpcję analitu z filtrów i XAD-2,

wykorzystując pozostałe rozpuszczalniki. Najlepsze rezultaty uzyskano, stosując aceton i dichlorometan (1: 1, v/v). Współczynnik odzysku przy zastosowaniu tego rozpuszczalnika wynosi 93%.

Badanie warunków pobierania próbek powietrza

W celu ustalenia warunków pobierania próbek, które zapewnią ilościowe oznaczenie ftalanu diizobutyłu z powietrza, przeprowadzono następujące badania wstępne: na trzy serie każda po trzy filtry (umieszczone w rurkach i wypełnione żywicą XAD-2; 100 mg/50 mg) naniesiono kolejno po: 10 μ l, 20 μ l i 30 μ l roztworu ftalanu diizobutyłu o stężeniu 139,5 mg/ml. Przygotowano również po dwa roztwory porównawcze, które otrzymano poprzez wprowadzenie do kolb o pojemności 2 ml odpowiedniej dla danego poziomu ilości roztworu ftalanu diizobutyłu i dopełniono mieszaniną Ac/DCM (1: 1) do objętości 2 ml, oraz próbki zerowe. Przez rurki przepuszczono powietrze ze stałym strumieniem o objętości 2 l/min przez 6 h (720 l). Następnie filtry z pierwszą warstwą 100 mg żywicy oraz oddzielnie drugą warstwę kontrolną 50 mg przesypało z rurek do naczynek do desorpcji, dodano 2 ml mieszaniny Ac/DCM (1: 1) i zawartość naczynek ekstrahowano w ultradźwiękach przez 30 min. Po ekstrakcji wykonano oznaczanie ftalanu diizobutyłu w uzyskanych roztworach znad filtrów i żywicy, w roztworach znad drugiej warstwy XAD-2 oraz w roztworach porównawczych i zerowych. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1. Średni współczynnik odzysku po przepuszczeniu przez próbniki 720 l powietrza (dla trzech badanych poziomów stężeń) wyniósł średnio 91%.

Krzywa wzorcowa i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonywano dla roztworów wzorcowych ftalanu diizobutyłu w mieszaninie Ac/DCM. Stężenie tych roztworów ustalono na podstawie następujących założeń:

- zakres pomiarowy 0,4 ÷ 8 mg/m³
- objętość powietrza pobranego do analizy 720 l
- objętość rozpuszczalnika stosowanego do ekstrakcji 2 ml.

Zakres stężeń tak uzyskanych roztworów wzorcowych wynosił 0,144 ÷ 3,46 mg/ml. Przygotowano

po trzy serie roztworów do kalibracji, które poddano analizie chromatograficznej we wcześniej ustalonych warunkach. Wstrzykiwano po 1 µl roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Dla każdego stężenia wykonano po dwa oznaczenia. Następnie sporządzono wykres zależności powierzchni pików badanej substancji od jej stężeń w roztworach wzorcowych (ryc. 1).

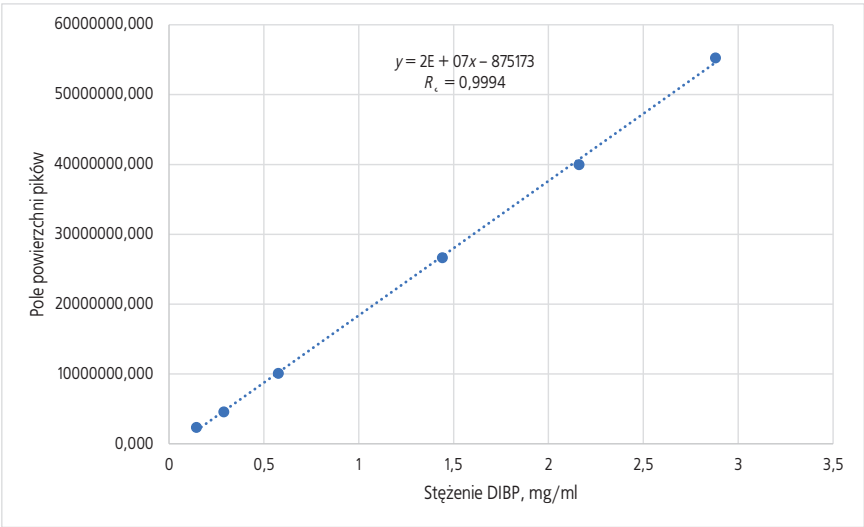
Współczynnik nachylenia *b* krzywej kalibracji o równaniu $y = bx + a$ (charakteryzujący czułość metody) wynosi 19 257 200. Liniowość krzywej wzorcowej charakteryzowana jest wartością współczynnika korelacji. Współczynnik korelacji *R* wynosi 0,9997.

Do oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano roztwór podstawowy o stężeniu 28,50 mg/ml. Wykonano z niego trzy serie po osiem roztworów roboczych tak, aby przygotowane roztwory miały stężenie równe: 0,72 mg/ml, 1,44 mg/ml, 2,88 mg/ml ftalanu diizobutyłu. Wykonano pomiary chromatograficzne zgodnie z ustalonymi warunkami, po dwa z każdego roztworu. Na podstawie otrzymanych powierzchni pików, obliczonych przez program do obsługi chromatografu, ustalono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Wartości charakteryzujące precyzję oznaczeń kalibracyjnych

Tabela 1. Wydajność pochłaniania ftalanu diizobutyłu (DIBP) na sorbent XAD-2 i filtr z włókna szklanego (odzysk z wykorzystaniem Ac/DCM). GC-MS, kolumna RTX-5SilMS

Table 1. Absorption efficiency of diisobutyl phthalate (DIBP) on XAD-2 and glass fiber filter (recovery using Ac/DCM). GC-MS, RTX-5SilMS column

Numer rurki	Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/min	Czas pochłaniania, h	Przybliżone stężenie substancji, mg/m ³	Średnia powierzchnia pików SIM w roztworach kontrolnych	Powierzchnia pików SIM w roztworach po desorpcji		Wydajność pochłaniania, %
					filtr z włókna szklanego i I warstwa	II warstwa	
1a	2	6	2	11 252 625	10 427 176	0	89
1b					9 766 267	0	
1c					9 953 532	0	
2a	2	6	4	20 906 497	19 104 000	0	93
2b					19 288 129	0	
2c					19 834 038	0	
3a	2	6	6	29 357 840	26 322 328	0	91
3b					27 676 221	0	
3c					25 844 653	0	



Rycina 1. Wykres zależności pola powierzchni pod pikiem od stężenia ftalanu diizobutyłu (DIBP)
Figure 1. Graph of the dependence of the area under the peak on the concentration of diisobutyl phthalate (DIBP)

Tabela 2. Precyzja oznaczeń kalibracyjnych ftalanu diizobutyłu (DIBP). GC-MS, kolumna RTX-5silMS
Table 2. Precision calibration determinations of diisobutyl phthalate (DIBP). GC-MS, RTX-5silMS column

Powierzchnia piku chromatograficznego	Średnia z powierzchni	Powierzchnia piku chromatograficznego	Średnia z powierzchni	Powierzchnia piku chromatograficznego	Średnia z powierzchni
roztwór o stężeniu 0,5 NDS		roztwór o stężeniu 1 NDS		roztwór o stężeniu 2 NDS	
I seria		II seria		III seria	
9 354 262 9 348 596	9 351 429	25 747 271,0 25 598 745,0	25 673 008	52 332 431,0 51 649 956,0	51 991 194
9 403 181 9 395 862	9 399 522	25 678 299,0 25 895 612,0	25 786 956	50 646 334,0 51 236 587,0	50 941 461
9 294 467 9 310 256,	9 302 362	25 123 008,0 25 014 569,0	25 068 789	50 711 699,0 50 365 412,0	50 538 556
9 377 414 9 354 985	9 366 200	25 452 684,0 24 636 985,0	25 044 835	51 290 401,0 50 945 872,0	51 118 137
9 132 054 9 106 598	9 119 326	25 383 316,0 24 698 545,0	25 040 931	47 443 814,0 48 695 481,0	48 069 648
9 449 859 9 469 875	9 459 867	25 096 118,0 24 915 236,0	25 005 677	47 413 831,0 46 512 451,0	46 963 141
9 018 763 9 033 654	9 026 209	26 300 049,0 26 032 654,0	26 166 352	47 463 158,0 45 698 421,0	46 580 790
9 196 504 91 74 452	9 185 478	25 106 043,0 25 269 482,0	25 187 763	48 052 043,0 49 856 218,0	48 954 131
Średnia powierzchnia piku	9 276 298,9	Średnia powierzchnia piku	25 371 788,5	Średnia powierzchnia piku	49 394 632
Odchylenie standardowe, S	150 580	Odchylenie standardowe, S	442 478	Odchylenie standardowe, S	2 042 174
Współczynnik zmienności, v_1 , %	1,62	Współczynnik zmienności v_2 [%]	1,74	Współczynnik zmienności v_3 [%]	4,13
Średnia precyzja – średni współczynnik zmienności dla zakresu, $v_{zakresu}$ %			2,8		

przedstawiono w tabeli 2. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynoszą odpowiednio: 1,62%, 1,74% i 4,13%.

Badanie stopnia odzysku

W celu zbadania odzysku ftalanu diizobutyłu w osiemnastu naczynkach do desorpcji umieszczono filtry z włókna szklanego oraz 100 mg żywicy XAD-2. Następnie do trzech serii (po sześć naczynek każda) nanoszono na filtr odpowiednio po: 10 µl, 20 µl i 30 µl roztworu do desorpcji o stężeniu 163,0 mg/ml. Po odparowaniu rozpuszczalnika dodawano po 2 ml mieszaniny acetonu z dichlorometanem (1: 1, v/v) i ekstrahowano w ultradźwiękach przez 30 min. Następnie roztwór znad sorbentów analizowano chromatograficznie w ustalonych

warunkach. Wykonano również oznaczenie ftalanu diizobutyłu w próbkach zerowych oraz w roztworach porównawczych. Średni współczynnik desorpcji wynosi 0,94. Uzyskane dane przedstawiono w tabeli 3.

Badanie trwałości próbek

Trwałość roztworów zawierających ftalan diizobutyłu badano poprzez przygotowanie trzech roztworów, które były przechowywane na blacie laboratoryjnym (około 22°C) oraz w chłodziarce (około 4°C). Roztwory te poddawano analizie chromatograficznej po: 1, 3 i 7 dniach. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Zbadano również trwałość próbek, które przygotowano poprzez naniesienie na żywicę XAD-2

Tabela 3. Wydajność odzysku ftalanu diizobutyłu (DIBP) z sorbentu XAD-2 i filtra z włókna szklanego (Ac/DCM, jako rozpuszczalnik). GC-MS, kolumna RTX-5SILMS
Table 3. Recovery efficiency of diisobutyl phthalate (DIBP) from XAD-2 sorbent and glass fiber filter (Ac/DCM, as solvent). GC-MS, RTX-5SILMS column

Numer próbki	Średnia powierzchnia pików z rozтворów po odzysku	Średnia powierzchnia pików z rozтворów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku	Średnia powierzchnia pików z rozтворów po odzysku	Średnia powierzchnia pików z rozтворów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku	Średnia powierzchnia pików z rozтворów po odzysku	Średnia powierzchnia pików z rozтворów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku
	stężenie 0,5 NDS				stężenie 1 NDS				stężenie 1,5 NDS			
1	12 997 909	12 671 201	1,03	0,95	28 338 065	29 344 477,0	0,97	0,91	35 871 432	36124544	0,99	0,96
2	12 084 444		0,95		27 268 572		0,93		35 062 918		0,97	
3	11 995 820		0,95		26 309 533		0,90		33 801 271		0,94	
4	11 324 645		0,89		25 875 337		0,88		34 414 369		0,95	
5	11 895 863		0,94		26 504 865		0,90		35 495 093		0,98	
6	12 072 732		0,95		26 346 405		0,90		32 449 311		0,90	
Średnia powierzchnia pików				12 061 902,2	Średnia powierzchnia pików				Średnia powierzchnia pików			
Odchylenie standardowe, S				538 928,233	Odchylenie standardowe, S				Odchylenie standardowe, S			
Współczynnik zmienności, v, %				4,47	Współczynnik zmienności, v, %				Współczynnik zmienności, v, %			

i filtr z włókna szklanego po 10 µl roztworu ftalanu diizobutyłu o stężeniu 140 mg/ml, przygotowano dwanaście takich próbek (po trzy na każdy dzień). Próbki te analizowano po: 1, 3 i 7 dniach od ich wykonania.

W celu sprawdzenia trwałości próbek do naczynka dodawano po 2 ml roztworu acetonu z dichlormetanem (1: 1, v/v), ekstrahowano z wykorzystaniem

ultradźwięków, a następnie roztwór znad sorbentu poddawano analizie chromatograficznej. Wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Roztwory niezależnie od tego, czy są przechowywane na blacie laboratoryjnym w temperaturze pokojowej, czy w chłodziarce, są trwałe przez dobę. Próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe do 7 dni.

Tabela 4. Trwałość roztworów ftalanu diizobutyłu (DIBP) przechowywanych w temperaturze pokojowej oraz chłodziarce. GC-MS, kolumna RTX-5SilMS

Table 4. Stability of diisobutyl phthalate (DIBP) solutions stored at room temperature and in a refrigerator. GC-MS, RTX-5SilMS column

Miejsce przechowywania	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pole powierzchni pików	Średnia	Zmiana powierzchni po przechowywaniu, %
Blat laboratoryjny	0	26 786 767	26 750 872	0,00
		26 600 693		
		26 865 157		
	1	27 648 471	27 400 291	102,43
		26 839 156		
		27 713 248		
	3	35 964 467	35 615 796	133,14
		35 215 564		
		35 667 356		
Chłodziarka	0	29 559 387	28 167 776	0,00
		27 422 459		
		27 521 483		
	1	28 425 219	27 759 298	103,77
		27 871 413		
		26 981 263		
	3	36 055 350	36 031 351	134,69
		34 917 609		
		37 121 093		

Tabela 5. Trwałość próbek ftalanu diizobutyłu (DIBP) przechowywanych w chłodziarce. GC-MS, kolumna RTX-5SilMS

Table 5. Stability of diisobutyl phthalate (DIBP) samples stored in a refrigerator. GC-MS, RTX-5SilMS column

Numer próbki	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pole powierzchni pików	Średnia	Zmiana powierzchni po przechowywaniu, %
1	0	12 003 516	11 693 621	100,00
2		11 559 851		
3		11 517 495		
1	1	11 813 776	12 053 224	103,08
2		11 841 300		
3		12 504 595		
1	3	11 804 050	11 315 728	96,77
2		11 223 526		
3		10 919 609		
1	7	11 448 135	11 458 442	97,99
2		10 985 153		
3		11 942 037		

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami normy europejskiej PN-EN 482. Granicę wykrywalności (LOD) oraz granicę oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analizy trzech ślepych prób. Wyniki przedstawiono w tabeli 6.

Uzyskane dane walidacyjne zamieszczono w tabeli 7.

PODSUMOWANIE

Przedstawiono metodę oznaczania ftalanu diizobutyłu (DIBP) w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń $1/10 \div 2$ wartości NDS, tj. $0,4 \div 8 \text{ mg/m}^3$. Metoda polega na zatrzymaniu zawartego w powietrzu aerozolu ftalanu diizobutyłu na próbnik (tj. rurkę szklaną z sorbentem XAD-2 i filtrem z włókna szklanego), ekstrakcji mieszaniną Ac/DCM i analizie otrzymanego roztworu z zastosowaniem

Tabela 6. Granica wykrywalności i oznaczalności ftalanu diizobutyłu (DIBP). GC-MS, kolumna RTX-5SilMS
Table 6. Limit of detection and quantification of diisobutyl phthalate (DIBP). GC-MS, RTX-5SilMS column

Ślepe próby		
1	2	3
Odpowiedź detektora wg wskazań analitycznej stacji komputerowej. Powierzchnia piksu chromatograficznego o czasie retencji ftalanu diizobutyłu (DIBP)		
38,2	48,9	18,1
23,1	32,9	45,6
33,6	21,2	41,7
34,4	33,3	21,4
62,9	23,9	35,7
45,3	28,3	35,4
50,1	40,9	41,8
47,6	53,7	43,1
33,0	38,6	39,3
48,4	46,6	23,0
Odchylenie standardowe wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych, S_0		
11,3754	10,831	9,994
Odchylenie standardowe wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych, S_0		10,806
Równanie krzywej kalibracji: $y = bx + a$		$y = 19257199,55x - 875173,2$
Współczynnik kierunkowy krzywej kalibracji, b		19 257 199,55
Granica wykrywalności LOD, mg/ml		0,002
Granica oznaczalności LOQ, mg/ml		0,006

Tabela 7. Parametry walidacyjne metody oznaczania ftalanu diizobutyłu (DIBP)
Table 7. Validation parameters of the method for determining diisobutyl phthalate (DIBP)

Parametr	Wartość
Zakres pomiarowy metody	$0,4 \div 8 \text{ mg/m}^3$
Ilość pobranego powietrza	720 l
Zakres krzywej wzorcowej	$0,144 \div 3,46 \text{ mg/ml}$
Granica wykrywalności	0,002 mg/ml
Granica oznaczalności	0,006 mg/ml
Całkowita precyzja badania	5,71%
Względna niepewność całkowita	12,19%
Niepewność rozszerzona	24,39%

chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. W ustalonych warunkach ftalan diizobutyłu może być oznaczany w obecności: bis(2-chloroetoksy)metanu, bis(2-chloroizopropyl)eteru, bis(2-chloroetylo)eteru dimetyloftalanu, dietyloftalanu, 4-chlorodifenyloeteru, dibutyloftalanu, benzylobutyloftalanu, bis(2-etyloheksylo)ftalanu i di-n-oktyloftalanu.

Opracowana metoda oznaczania stężeń ftalanu diizobutyłu może być wykorzystana przez środowiskowe laboratoria higieny pracy do wykonywania pomiarów i oznaczania stężeń tej substancji

w powietrzu w celu oceny narażenia zawodowego. Metoda spełnia wymagania zawarte w normie PN-EN 482 i ma dobrą precyzję oznaczeń.

Opracowaną metodę oznaczania ftalanu diizobutyłu przedstawiono w załączniku w formie procedury analitycznej.

PIŚMIENNICTWO

ChemPył (2023). Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych, <https://www.ciop.pl/chempyl> [dostęp: 23.03.2023], CIOP-PIB, Warszawa.

ECHA, European Chemicals Agency (2023). Diisobutyl phthalate, <https://echa.europa.eu/pl/substance-information/-/substanceinfo/100.001.412> [dostęp: 23.03.2023].

GESTIS (2023). Diisobutyl phthalate. Komputerowa baza danych, <https://limitvalue.ifa.dguv.de> [dostęp: 23.03.2023].

Jurewicz J., Czubańska E., Kupczewska-Dobeka M. (2023). Ftalan diizobutyłu. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego. Podst. Met. Oceny Środow. Pr. 1(115), 115–149.

Nitschke L., Breuer D., Frenzen A. i in. (2017). Phthalates – method for the determination of nine phthalates in workplace air using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) [Air Monitoring Methods, 2017]. The MAK-Collection for Occupational Health and Safety, 1382–1400.

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

PubChem (2023). Diisobutyl phthalate, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6782> [dostęp: 23.03.2023].

Rozporządzenie Komisji (UE) 2018/2005 z dnia 17 grudnia 2018 r. zmieniające załącznik XVII do rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) w odniesieniu do ftalanu bis(2-etyloheksylo), (DEHP), ftalanu dibutylo (DBP), ftalanu benzylo butylo (BBP) oraz ftalanu diizobutylo (DIBP). Dz. Urz. UE L 322/14 z 18.12.2018.

Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2018, poz. 1286 ze zm.

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 dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (Tekst mający znaczenie dla EOG, wersja skonsolidowana – stan na dzień 21.03.2023 r.). Dz. Urz. WE L 353 z 31.12.2008.

Skowroń J., Zapór L., Miranowicz-Dzierżawska K. (2023). Działalność Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy w latach 2020-2022. Podst. Met. Oceny Środow. Pr. 1(115), 177–188.

Tanaka-Kagawa T., Saito I., Onuki A. i in. (2019). Method validation for the determination of phthalates in indoor air by GC-MS with Solid-Phase Adsorption/Solvent Extraction using Octadecyl Silica Filter and Styrene-Divinylbenzene Copolymer Cartridge. In BPB Reports (Vol. 2, Issue 5, pp. 86–90). Pharmaceutical Society of Japan.

US EPA (2014). Method 8270E (SW-846): Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS). Washington, DC.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA FTALANU DIIZOBUTYLU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze przedstawiono metodę oznaczania ftalanu diizobutyłu (numer CAS: 84-69-5) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarno-higienicznych.

Najmniejsze stężenie ftalanu diizobutyłu, jakie można oznaczać w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,4 \text{ mg/m}^3$ (dla próbki powietrza o objętości 720 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 zawartych w powietrzu par i aerozolu ftalanu diizobutyłu w próbniku w postaci rurki szklanej wypełnionej sorbentem XAD-2 (100 mg/50 mg) oraz filtrem z włókna szklanego, desorpcji acetonem i dichlorometanem oraz 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 0,0001 g.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

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

Pozostałe po analizie roztwory odczynników i wzorców należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji uprawnionym instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

Podczas analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a (czysty do analizy).

5.1. Ftalan diizobutyłu

5.2. Aceton/dichlorometan (Ac/DCM) (1: 1)

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy o stężeniu 28,5 mg/ml

Do ważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć około 285 mg ftalanu diizobutyłu, kolbę uzupełnić do kreski mieszaniną Ac/DCM wg punktu 5.2 i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładną zawartość ftalanu diizobutyłu w 1 ml roztworu.

5.4. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,05 ml; 0,10 ml; 0,20 ml; 0,50 ml; 0,75 ml i 1,20 ml roztworu wzorcowego ftalanu diizobutyłu wg punktu 5.3, uzupełnić do kreski mieszaniną Ac/DCM wg punktu 5.2 i wymieszać. Zawartość ftalanu diizobutyłu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi około: 0,144 mg; 0,288 mg; 0,576 mg; 1,44 mg; 2,16 mg i 2,88 mg.

5.5. Roztwory do wyznaczania współczynnika desorpcji o stężeniu 140 mg/ml

Do ważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć 1400 mg ftalanu diizobutyłu, kolbę uzupełnić do kreski mieszaniną Ac/DCM wg punktu 5.2 i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładną zawartość ftalanu diizobutyłu w 1 ml roztworu.

Roztwory przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez dobę.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie ftalanu diizobutyłu, np.: kolumna RTX-5silMS o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 μm .

6.3. Pompa ssąca

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

6.4. Naczynka do desorpcji

Naczynka szklane o pojemności około 3 ml z nakrętkami wyposażonymi w zawory i uszczelki silikonowe, co umożliwia pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

6.5. Próbnik

Rurka szklana wypełniona XAD-2 (100 mg/50 mg) z dodatkowo umieszczonym w rurce filtrem z włókna szklanego od strony wlotu powietrza.

6.6. Strzykawki do cieczy

Strzykawki do cieczy o pojemności 5 ÷ 2500 μ l.

6.7. Kolby szklane

Kolby szklane o pojemności 10 ml.

6.8. Łaźnia wodna z ultradźwiękami

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg normy PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbki powietrza przez próbnik wg punktu 6.5 przepuścić do 720 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 2 l/min.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość do 7 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielenie ftalanu diizobutyli od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu.

W przypadku wykorzystania kolumny o parametrach wg punktu 6.2 przykładowe warunki wykonania oznaczania są następujące:

- temperatura pieca programowana 40°C (2 min),
 Δt 20°C/min
do 300°C
(15 min)
- temperatura komory
nastrzykowej 300°C
- temperatura linii transferowej 280°C
- przepływ gazu nośnego 1 ml/min
- objętość nastrojki 2 μ l
- dzielnik próbek 100: 1
- gaz nośny hel
- tryb SIM
- monitorowane jony (m/z) 149 i 223.

9. Sporządzenie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 2 μ l roztworów wzorcowych roboczych ftalanu diizobutyli wg punktu 5.4. Z każdego roztworu 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 ftalanu diizobutyli w miligramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

10. Wykonanie oznaczenia

Po pobraniu próbki powietrza przesypać pierwszą warstwę sorbentu XAD-2 wraz z filtrem z rurki pochłaniającej wg punktu 6.5 do naczynek do desorpcji wg punktu 6.4. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.6 po 2 ml mieszaniny Ac/DCM wg punktu 5.2, naczynka szczelnie zamknąć i ekstrakować z wykorzystaniem ultradźwięków wg punktu 6.8 przez 30 min. Następnie pobrać roztwór znad sorbentu i badać chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików ftalanu diizobutyli wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Zawartość ftalanu diizobutyli w badanym roztworze odczytać z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr.

W taki sam sposób wykonać czynności dla drugiej warstwy sorbentu XAD-2. Zawartość ftalanu diizobutyli oznaczona w krótszej warstwie nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczonej w dłuższej warstwie sorbentu. W przeciwnym wypadku wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do sześciu naczynek do desorpcji wg punktu 6.4 z umieszczonym sorbentem (100 mg) wraz z filtrem z włókna szklanego wg punktu 6.5 nanieść kolejno po 20 μ l roztworu do wyznaczania współczynnika desorpcji wg punktu 5.5. W siódmym naczynku przygotować roztwór kontrolny zawierający tylko sorbent z filtrem. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać

strzykawką wg punktu 6.6 po 2 ml mieszaniny Ac/DCM wg punktu 5.2. Wytrząsać w łaźni wodnej ultradźwiękowej wg punktu 6.8 przez 30 min.

Jednocześnie wykonać oznaczanie ftalanu diizobutyłu co najmniej w trzech roztworach porównawczych przygotowanych przez dodanie do 2 ml mieszaniny Ac/DCM wg punktu 5.2 oraz po 20 µl roztworu do wyznaczenia współczynnika desorpcji wg punktu 5.4.

Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 8.

Współczynnik desorpcji ftalanu diizobutyłu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

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

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

Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii sorbentu wg punktu 6.5.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

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

$$X = \frac{2 \cdot (C_1 + C_2)}{V \cdot \bar{d}}$$

w którym:

- C_1 – stężenie ftalanu diizobutyłu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu i filtra, odczytana z krzywej wzorcowania, w miligramach na mililitr,
- C_2 – stężenie ftalanu diizobutyłu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu, odczytana z wykresu krzywej wzorcowania, w miligramach na mililitr,
- 2 – całkowita objętość badanego roztworu, w mililitrach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez sorbent i filtr, w metrach sześciennych,
- $\bar{d}$ – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczona zgodnie z rozdziałem 11.

