

# Ftalan dimetylu

## Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy<sup>1</sup>

### Dimethyl phthalate

### Determination in workplace air

inż. AGNIESZKA WOŹNICA

<https://orcid.org/0000-0001-5335-5970>

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw

Numer CAS: 131-11-3

#### Streszczenie

Ftalan dimetylu (DMP) jest bezbarwną cieczą o słabym zapachu aromatycznym. Substancja ta jest stosowana w przemyśle jako plastyfikator tworzyw sztucznych oraz składnik środków zapachowych do produkcji kosmetyków i detergentów. Celem pracy było opracowanie metody oznaczania frakcji wdychalnej ftalanu dimetylu, która umożliwi oznaczenie jego stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy, w zakresie od 1/10 do 2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS), czyli  $0,5 \div 10 \text{ mg/m}^3$ .

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy (GC) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID), wyposażony w kolumnę kapilarną HP-INNOWAX (60 m × 0,25 mm; 0,15 μm).

Metoda polega na: zatrzymaniu ftalanu dimetylu na filtrze z włókna szklanego, ekstrakcji etanolem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Zastosowanie do analizy kolumny HP-INNOWAX pozwala na selektywne oznaczenie ftalanu dimetylu w obecności innych rozpuszczalników. Średnia wydajność odzysku ftalanu dimetylu z filtra wyniosła 98%. Uzyskane krzywe kalibracyjne charakteryzują się dużą wartością współczynnika korelacji ( $r = 0,9999$ ), który świadczy o liniowości wskazań detektora FID w zakresie stężeń  $20 \div 400 \text{ μg/ml}$ , co odpowiada zakresowi  $0,5 \div 10 \text{ mg/m}^3$  dla próbki powietrza o objętości 120 l. Granica wykrywalności wynosi  $0,02 \text{ μg/ml}$ , a granica oznaczalności  $0,06 \text{ μg/ml}$ .

Opracowana metoda analityczna umożliwia selektywne oznaczanie stężeń frakcji wdychalnej ftalanu dimetylu w powietrzu na stanowiskach pracy w obecności innych rozpuszczalników o stężeniach od  $0,5 \text{ mg/m}^3$  (1/10 wartości NDS). Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania określone w normie PN-EN 482 dla procedur oznaczania czynników chemicznych.

Opracowaną metodę oznaczania ftalanu dimetylu w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano 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:** ftalan dimetylu, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, GC-FID, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

#### Abstract

Dimethyl phthalate (DMP) is a colourless liquid with a slight aromatic odour. It is used in industry as a plasticizer of plastics and as an ingredient of fragrances in the production of cosmetics and detergents. Occupational exposure to DMP can occur through inhalation or ingestion. The aim of this study was to validate the method for determining DMP concentration in workplace air in the range from 1/10 to 2 MAC values, in accordance with the requirements of standard PN-EN 482. The study was performed using a gas chromatograph (GC) with a flame ionization detector (FID) equipped with a capillary column HP-INNOWAX (60 m × 0.25 mm, 0.15 μm). This

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

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

method is based on the sorption of dimethyl phthalate vapours on a glass microfiber filter, desorption with ethanol, and analyzed by GC-FID. The average desorption efficiency of DMP from the filter was 98%. The application of an HP-INNOWAX column makes a selective determination of DMP in the presence of other solvents possible. The measurement range was 0.5 – 10 mg/m<sup>3</sup> for a 120-L air sample. Limit of detection: 0.02 µg/ml and limit of quantification: 0.06 µg/ml. The analytical method described in this paper enables selective determination of DMP in workplace air in the presence of other solvents at concentrations from 0.5 mg/m<sup>3</sup> (1/10 MAC value). The method is characterized by good precision and accuracy and meets the criteria for the performance of procedures for the measurement of chemical agents, listed in EN 482. The method may be used for the assessment of occupational exposure to DMP and the associated risk to workers' health. The developed method of determining DMP has been recorded as an analytical procedure (see appendix). This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

**Keywords:** dimethyl phthalate, analytical method, workplace air, GC-FID, health sciences, environmental engineering.

## WPROWADZENIE

Ftalan dimetylu (DMP) jest przezroczystą, oleistą cieczą o słabym zapachu aromatycznym. Substancja jest estrem kwasu ftalowego i metanolu. Ze względu na właściwości zmiękczające ftalan dimetylu jest stosowany jako plastyfikator tworzyw sztucznych. Jest dodawany do środków zapachowych w produkcji kosmetyków oraz detergentów. Stosowany jest także przy produkcji opakowań do żywności i leków oraz środków owadobójczych i odstraszających owady (CHEMPYŁ 2018; Szymańska, Bruchajzer 2013). W Polsce w roku 2011 zarejestrowano 19 osób pracujących w narażeniu na ftalan dimetylu (o stężeniach 0,1 ÷ 1 NDS) podczas produkcji wyrobów z gumy i tworzyw sztucznych. Nie odnotowano zatrudnionych na stanowiskach pracy, na których ftalan dimetylu przekraczałby stężenie 5 mg/m<sup>3</sup> (wartości NDS), (Szymańska, Bruchajzer 2013).

Ftalan dimetylu to substancja słabo drażniąca, działająca depresyjnie na układ nerwowy, która w przypadku zatrucia ostrego może wywoływać łzawienie i ból oczu. Powtarzany kontakt ze skórą, zwłaszcza uszkodzoną, może wywołać zmiany zapalne (CHEMPYŁ 2018). Nie ustalono zharmonizowanej klasyfikacji oraz oznakowania ftalanu dimetylu zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008.

Obowiązująca wartość normatywu higienicznego – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla frakcji wdychalnej ftalanu dimetylu w powietrzu na stanowiskach pracy wynosi 5 mg/m<sup>3</sup>, a wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego – nie ustalono (Rozporządzenie... 2018).

W związku z tym, że wartość NDS dla ftalanu dimetylu dotyczy frakcji wdychalnej, zaistniała konieczność zmiany sposobu pobierania

próbek powietrza. W Polsce ftalan dimetylu oznaczano zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04208-2:1989. Zgodnie z tą normą, próbki powietrza pobierano na rurki szklane wypełnione żelą krzemionkowym, następnie po ekstrakcji etanolem roztwór ftalanu dimetylu oznaczano chromatograficznie z zastosowaniem GC-FID. Oznaczalność metody wynosi 1,25 mg w 1 m<sup>3</sup> powietrza. W 2015 roku norma ta została wycofana przez Polski Komitet Normalizacyjny.

W metodzie tej, zgodnie z obowiązującymi przepisami (Rozporządzenie... 2018), został uwzględniony sposób pobierania próbek powietrza przy użyciu próbnika zalecanego w przypadku frakcji wdychalnej. Frakcja wdychalna jest to frakcja aerozolu wnikająca przez nos i usta, która po zdeponowaniu w drogach oddechowych stwarza zagrożenie dla zdrowia. Układy do wyodrębnienia frakcji aerozolu z powietrza są zbudowane z odpowiednio dobranego próbnika oraz wysokowydajnej pompy ssącej. Do wyodrębnienia frakcji wdychalnej jest dedykowany próbnik typu IOM (ang. *Institute of Occupational Medicine*), który imituje sposób, w jaki cząstki powietrza są wdychane przez nos i usta (Szewczyńska, Pośniak 2013).

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard, model HP 6890 z systemem komputerowym Hewlett-Packard, detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz kolumną kapilarną. Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. Do pobierania próbek powietrza zawierających ftalan dimetylu wykorzystano Aspirator GilianAir 5 (Sensidyne, USA). Do przeprowadzenia odzysku analitów z filtrów korzystano z wytrząsarki mechanicznej WL-2000 (JWElectronic, Polska). Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA). Próbki przechowywano w zamrażalniku chłodziarki (Elektrolux, Szwecja). Do pobierania ftalanu dimetylu z powietrza

wykorzystano próbnik do pobierania frakcji wdychalnej z kasetką wewnętrzną o średnicy 25 mm (Ekohigiena, Polska).

### Odczynniki i materiały

W badaniach zastosowano następujące odczynniki: ftalan dimetylu i etanol (Sigma-Aldrich, USA). Ponadto wykorzystano filtry z włókna szklanego GF/A o średnicy 25 mm (Whatman, Anglia) do pobierania próbek powietrza, a także szkło laboratoryjne, tj.: kolby miarowe, kolby stożkowe Erlenmayera o pojemności 25 ml (wyposażone w korki), pipety oraz strzykawki do cieczy.

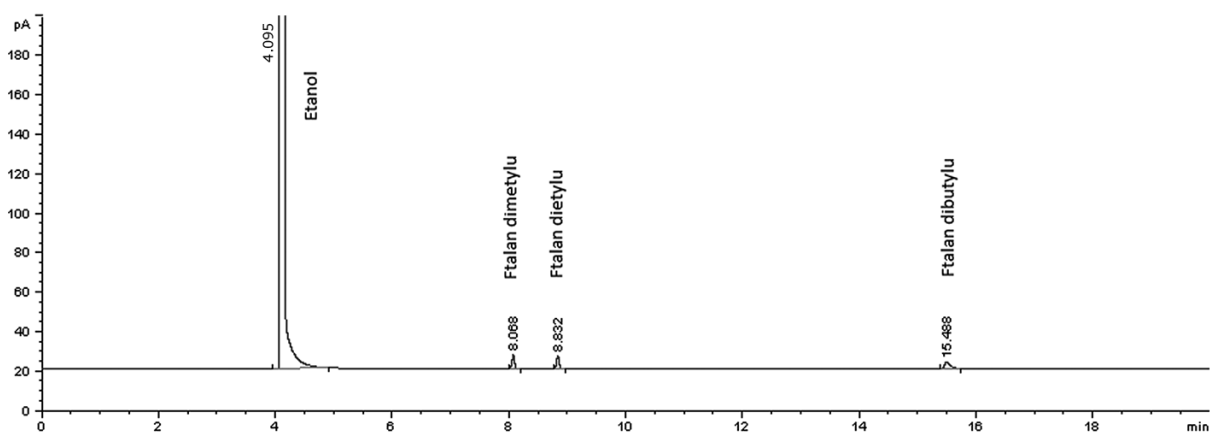
## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### Warunki oznaczania chromatograficznego

Na podstawie danych z piśmiennictwa oraz wyników badań wstępnych ustalono, że próbki powietrza zawierające ftalan dimetylu będą pobierane na filtry z włókna szklanego. Badania wykonano, stosując kolumnę HP-INNOWAX. Warunki chromatograficznego oznaczania były następujące: temperatura dozowania 280 °C, temperatura kolumny 220 °C, temperatura detektora 300 °C, strumień objętości

gazu nośnego (hel) 1,0 ml/min, strumień objętości wodoru 45 ml/min, strumień objętości powietrza 400 ml/min, stosunek dzielenia próbki 50: 1, objętość dozowanej próbki 1 µl.

W opisanych wcześniej warunkach ftalan dimetylu może być oznaczany w obecności następujących substancji chemicznych: etanolu, ftalanu dibutyłu i ftalanu dietylu. Chromatogram roztworu ftalanu dimetylu i substancji współwystępujących przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Chromatogram roztworu ftalanu dimetylu i substancji współwystępujących. Kolumna INNOWAX, detektor FID

## Badania warunków pobierania próbek powietrza

Podczas tych badań sprawdzono możliwość zastosowania filtra z włókna szklanego do pochłaniania ftalanu dimetylu, umieszczonego w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej. Sprawdzone także możliwość zastosowania etanolu jako rozpuszczalnika do ekstrakcji ftalanu dimetylu z filtrów.

Badania wstępne przeprowadzono w następujący sposób: na filtry, umieszczone w kolbach stożkowych,

naniesiono po 1  $\mu$ l ftalanu dimetylu i pozostawiono do wyschnięcia. Następnie dodano 3 ml etanolu i zawartość wytrząsano przez 30 min. Po tym czasie wykonano oznaczanie ftalanu dimetylu w roztworach z filtrów oraz w roztworach porównawczych, otrzymanych przez wprowadzenie 1  $\mu$ l ftalanu dimetylu do 3 ml rozpuszczalnika. Średnia wartość współczynnika odzysku z filtrów ( $n = 6$ ) dla ftalanu dimetylu wynosiła 0,95. Wyniki wstępnych badań przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.**

**Wstępne badanie stopnia odzysku ftalanu dimetylu z filtrów za pomocą etanolu. Kolumna HP-INNOWAX, detektor FID**

Powierzchnia pików z roztworów po ekstrakcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów po ekstrakcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku
1 $\mu$ l ftalanu dimetylu naniesiony na filtr z włókna szklanego, bez przepuszczania powietrza				
1	82,1 83	82,6	0,92	0,95
3	84 83	83,5	0,94	
3	80,6 81,6	81,1	0,91	
4	90 90,7	90,4	1,01	
5	83,4 83,8	83,6	0,94	
6	85,2 85,6	85,4	0,96	
Średnia powierzchnia pików		84,4		
Odchylenie standardowe, $S$		3,1		
Współczynnik zmienności, $v$ , %		3,68		

Następnie przeprowadzono badania, które miały na celu sprawdzenie, czy w warunkach rzeczywistych filtr z włókna szklanego, umieszczony w próbniku dedykowanym do pobierania frakcji wdychalnej, zatrzyma aerozole ftalanu dimetylu znajdujące się w powietrzu. Ftalan dimetylu podgrzewano w parownicy, aż do powstania białych dymów. Obok parownicy ustawiono aspiratory z próbnikami do pobierania frakcji wdychalnej oraz oprawkę z filtrem kontrolnym, połączone szeregowo. Przez filtry przepuszczono 720 l powietrza ze strumieniem objętości 2 l/min. Filtry poddano ekstrakcji 3 ml etanolu i oznaczeniu chromatograficznemu. Zaobserwowano obecność ftalanu dimetylu tylko na filtrze kontrolnym, co oznacza, że przepuszczanie przez filtr 720 l powietrza ze strumieniem objętości 2 l/min

powoduje przechodzenie ftalanu dimetylu przez filtr. Powtórzono badania, pobierając 240 l powietrza z takim samym strumieniem objętości. Wyniki były lepsze, ale na filtrze kontrolnym zatrzymała się duża ilość ftalanu dimetylu. Przeprowadzono kolejne badania, nanosząc na filtry po 1 lub 3  $\mu$ l czystej substancji, które po wysuszeniu umieszczono w próbnikach do frakcji wdychalnej i przepuszczano odpowiednio 240 i 120 l powietrza. Następnie filtry poddano ekstrakcji etanolem i analizie chromatograficznej. Średnia wartość współczynnika odzysku ftalanu dimetylu z filtrów ( $n = 6$ ) wynosiła odpowiednio dla objętości przepuszczonego powietrza: 120 l – 0,95, a dla 240 l – 0,57. Szczegółowe wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.**  
**Wstępne badanie stopnia odzysku ftalanu dimetylu z filtrów za pomocą etanolu. Kolumna HP-INNOWAX, detektor FID**

Powierzchnia pików z rozтворów po ekstrakcji	Średnia powierzchnia pików z rozтворów po ekstrakcji	Średnia powierzchnia pików z rozтворów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku	Powierzchnia pików z rozтворów po ekstrakcji	Średnia powierzchnia pików z rozтворów po ekstrakcji	Średnia powierzchnia pików z rozтворów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku
3 μl ftalanu dimetylu naniesione na filtr z włókna szklanego, przepuszczenie 240 l powietrza ze strumieniem objętości 2 l/min									
1	194,5 193,1	193,8	0,59	0,57	1	83,1 84	83,6	0,92	0,95
3	171,6 172,9	172,3	0,53		3	84 83	83,5	0,94	
3	196,4 195,0	195,7	0,6		3	80 81,5	80,8	0,91	
4	191,3 192,0	191,7	0,59		4	90 90,7	90,4	1,01	
5	180,1 182,0	181,1	0,56		5	83,4 83,8	83,6	0,94	
6	171,0 172,0	171,5	0,53		6	85,2 85,6	85,4	0,96	
Średnia powierzchnia pików									
181,3									
Odchylenie standardowe, S									
10,4									
Współczynnik zmienności, v, %									
5,65									
Średnia powierzchnia pików									
84,5									
Odchylenie standardowe, S									
3,1									
Współczynnik zmienności, v, %									
3,67									

Na podstawie uzyskanych wyników badań wykazano, że filtr z włókna szklanego jest odpowiednim adsorbentem do pobierania ftalanu dimetylu z powietrza, a etanol jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do ekstrakcji ftalanu dimetylu z filtra z włókna szklanego, przy założeniu, że pobieramy 120 l powietrza ze strumieniem objętości 2 l/min.

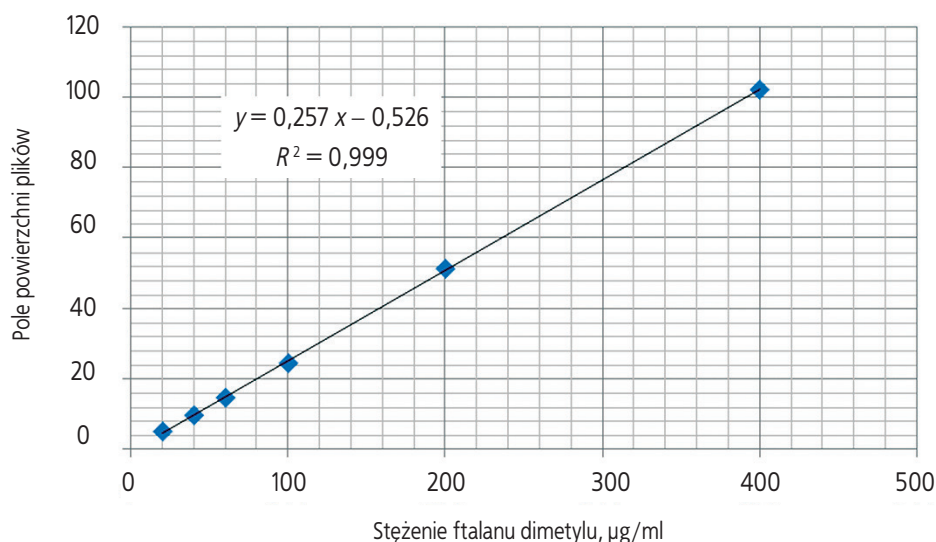
### Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonywano dla roztworów wzorcowych ftalanu dimetylu w etanolu. Stężenie tych roztworów ustalono na podstawie następujących założeń:

- zakres pomiarowy 0,5 ÷ 10 mg/m<sup>3</sup>
- objętość powietrza pobranego do analizy 120 l

- objętość rozpuszczalnika stosowanego do ekstrakcji 3 ml.

Zakres stężeń w roztworach wzorcowych wynosił 20 ÷ 400 µg/ml. Oznaczano trzy serie roztworów kalibracyjnych w opisanych wcześniej warunkach. Do chromatografu wprowadzono po 1 µl roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Następnie sporządzono wykres zależności powierzchni pików od jego stężeń w roztworach wzorcowych (rys. 2.). Parametry krzywych kalibracji uzyskane dla trzech serii pomiarowych przedstawiono w tabeli 3.



**Rys. 2.** Wykres zależności pola powierzchni pików od stężenia ftalanu dimetylu w roztworach wzorcowych. Kolumna HP-INNOWAX, detektor FID

**Tabela 3.**

**Parametry krzywych kalibracji dla trzech serii pomiarowych**

Parametr	I seria	II seria	III seria
Krzywa kalibracji $y = bx + a$	$y = 256,79x - 0,55$	$y = 258,07x - 0,81$	$y = 258,55x - 0,31$
Współczynnik korelacji, $r$	0,9999	0,9999	0,9999
Średnia wartość współczynnika kalibracji	250,89		
Odchylenie standardowe współczynnika kalibracji, $S_b$	6,57		
Współczynnik zmienności współczynnika kalibracji, $n_{kal}$ , %	2,62		



W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano roztwór podstawowy ftalanu dimetylu w taki sam sposób, jak do kalibracji. Wykonano z niego trzy serie po osiem roztworów roboczych o stężeniach: 20; 100; 200 µg/ml. Wykonano pomiary chromatograficzne po dwa z każdego roztworu w identycznych warunkach, jak przy wykonaniu

oznaczeń kalibracyjnych. Na podstawie odczytanych powierzchni pików uzyskanych na chromatogramach obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Szczegółowe wyniki przedstawiono w tabeli 4. Całkowita precyzja badania wynosi 5,36%.

**Tabela 4.**  
Precyzja oznaczeń kalibracyjnych ftalanu dimetylu

Roztwór o stężeniu 20 µg/ml		Roztwór o stężeniu 100 µg/ml		Roztwór o stężeniu 200 µg/ml	
I seria		II seria		III seria	
Średnia powierzchnia pików	4,87	Średnia powierzchnia pików	25,06	Średnia powierzchnia pików	51,93
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	0,14	Odchylenie standardowe, <i>S</i>	0,28	Odchylenie standardowe, <i>S</i>	0,67
Współczynnik zmienności, <i>n<sub>1</sub></i> , %	2,87	Współczynnik zmienności, <i>n<sub>2</sub></i> , %	1,12	Współczynnik zmienności, <i>n<sub>3</sub></i> , %	1,29
Średnia precyzja – średni współczynnik zmienności dla zakresu <i>n<sub>zakresu'</sub></i>		1,93			
Całkowita precyzja badania – średni współczynnik zmienności <i>n<sub>c</sub></i> , %		5,36			

### Badanie trwałości próbek

Trwałość pobranych próbek powietrza badano w zależności od czasu ich przechowywania w następujący sposób: na osiemnaście filtrów z włókna szklanego nanoszono po 1 µl czystej substancji ftalanu dimetylu. Przez wysuszone filtry przepuszczono 120 l powietrza ze strumieniem objętości 2 l/min. Badano po

dwie próbki, bezpośrednio po przepuszczeniu 120 l powietrza oraz po: jednym, czterech i sześciu dniach przechowywania w zamrażalniku chłodziarki. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 5. Na podstawie uzyskanych wyników badań wykazano, że próbki przechowywane w zamrażalniku chłodziarki zachowują trwałość nie dłużej, niż 4 dni.

**Tabela 5.**  
Trwałość próbek przechowywanych w zamrażalniku chłodziarki

Sposób przechowywania	Ilość substancji naniesiona na filtr, 1 µl	Czas przechowywania (liczba dni), średnie pola powierzchni pików			
		0	1	4	6
Zamrażalnik chłodziarki	1,19 mg	84	81,9	83,9	75,2
		84,2	82,9	83,2	75,4

### Walidacja metody

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

Granice wykrywalności (LOD) oraz granice oznaczalności (LOQ) obliczono na podstawie wyników analizy trzech ślepych prób. Uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 20 ÷ 400 µg/ml (0,5 ÷ 10 mg/m<sup>3</sup> dla próbki powietrza 120 l)

- granica wykrywalności, LOD 0,02 µg/ml
- granica oznaczalności, LOQ 0,06 µg/ml
- całkowita precyzja badania, *v<sub>c</sub>* 5,36%
- względna niepewność całkowita 12%.

## PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań ustalono warunki oznaczania frakcji wdychalnej ftalanu dimetylu w powietrzu na stanowiskach pracy, w zakresie stężeń  $0,5 \div 10 \text{ mg/m}^3$ . Opracowana metoda polega na: zatrzymaniu zawartego w powietrzu aerozolu ftalanu dimetylu na filtr z włókna szklanego (umieszczony w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej), ekstrakcji etanolem i analizie otrzymanego roztworu z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Zastosowana kolumna HP-INNOWAX o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i o grubości filmu  $0,15 \mu\text{m}$  w temperaturze  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  umożliwia selektywne oznaczanie ftalanu dimetylu w obecności etanolu i innych substancji, które mogą występować w badanym powietrzu (ftalan dietylu i ftalan dibutyłu).

Zastosowany w badaniach filtr z włókna szklanego zapewnia ilościowe wyodrębnienie ftalanu dimetylu z badanego powietrza. Etanol jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do wymywania ftalanu dimetylu z filtra.

Opracowana metoda oznaczania stężeń ftalanu dimetylu może być wykorzystywana przez środowiskowe laboratoria higieny pracy do pomiarów stężeń tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy, w celu oceny narażenia pracowników i oceny ryzyka zawodowego stwarzanego przez tę substancję.

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

## PIŚMIENNICTWO

CHEMPYL (2018). Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych [Knowledge database on chemical and aerosol hazards]. Warszawa, CIOP-PIB.

PN-EN 482+A1:2016 Narażenie na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych [Workplace exposure – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents].

PN-Z-04208-2:1989 Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości estrów kwasu ftalowego. Oznaczanie ftalanu dwumetylu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej [Polish standard].

Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12.06.2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2018, poz. 1286 [Polish legal act].

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 (zwane rozporządzeniem GHS). Dz. Urz. UE z dnia 31.12.2008 r. (L 353) [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)].

Szewczyńska M., Pośniak M. (2013). Pobieranie frakcji drobnych aerozoli do analizy chemicznych zanieczyszczeń powietrza w środowisku pracy. *Analityka, Nauka i Praktyka* 4, 42–49 [publication in Polish].

Szymańska J., Bruchajzer E. (2013). Ftalan dimetylu – frakcja wdychalna. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego [Dimethyl phthalate – inhalable fraction. Documentation of proposed values of occupational exposure limits]. *PiMOŚP* 4(78), 47–67.



## PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA FTALANU DIMETYLU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

### 1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości ftalanu dimetylu (CAS:131-11-3) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie ftalanu dimetylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi  $0,5 \text{ mg/m}^3$  (dla próbki powietrza 120 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 zawartego w powietrzu aerozolu ftalanu dimetylu na filtr z włókna szklanego (umieszczony w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej), ekstrakcji etanolem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

### 4. Odczynniki, roztwory i materiały

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a. Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do  $0,0002 \text{ g}$ .

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. Ftalan dimetylu

4.2. Etanol

4.3. Roztwór wzorcowy podstawowy ftalanu dimetylu

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml należy odważyć około 200 mg ftalanu dimetylu

wg punktu 4.1., kolbę ponownie zważyć, uzupełnić do kreski etanolem wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Zawartość ftalanu dimetylu w 1 ml tak przygotowanego roztworu wynosi około 20 mg. Obliczyć dokładną zawartość ftalanu dimetylu w 1 ml roztworów.

4.4. Roztwory wzorcowe  
robocze ftalanu dimetylu

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,1 i 0,2 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 4.3., uzupełnić do kreski etanolem wg punktu 4.2. i wymieszać. Zawartość ftalanu dimetylu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 20; 40; 60; 100; 200 i 400  $\mu\text{g}$ .

Roztwory wg punktów 4.3. i 4.4. należy przygotować bezpośrednio przed analizą.

4.5. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 25 mm.

### 5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz wymieniony niżej:

5.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie ftalanu dimetylu, np.: kolumna kapilarna HP-INNOWAX o długości 60 m, średnicy wewnętrznej  $0,25 \text{ mm}$  i grubości filmu  $0,15 \mu\text{m}$ .

5.3. Próbnik

Próbnik do pobierania frakcji wdychalnej aerozolu.

5.4. Kolby

Kolby stożkowe Erlenmayera o pojemności 25 ml, wyposażone w korki.

5.5. Strzykawki do cieczy

Strzykawki do cieczy o pojemności od  $5 \div 5\,000 \mu\text{l}$ .

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 4.5., umieszczony w próbniku wg punktu 5.3., przepuścić 120 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/min.

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

## 7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział ftalanu dimetylu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 5.2., oznaczenie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura dozownika 280 °C
- temperatura kolumny 220 °C
- temperatura detektora 300 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1 ml/min
- strumień objętości wodoru 45 ml/min
- strumień objętości powietrza 400 ml/min
- stosunek dzielenia próbki 50: 1
- objętość dozowanej próbki 1 µl.

## 8. Sporządzenie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić za pomocą strzykawki wg punktu 5.5. po 1 µl roztworów wzorcowych rozbocznych ftalanu dimetylu wg punktu 4.4. Z każdego roztworu 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 dimetylu, w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

## 9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza filtry wg punktu 4.5. przenieść do kolb wg punktu 5.4. Następnie dodać po 3 ml etanolu wg punktu 4.2., kolby zamknąć i wytrząsać zawartością kolb przez 30 min. Po tym

czasie roztwór znad filtra oznaczyć chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików ftalanu dimetylu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenie ftalanu dimetylu w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr.

## 10. Wyznaczanie współczynnika odzysku

Na pięć filtrów wg punktu 4.5. nanieść kolejno po 50 µl roztworu ftalanu dimetylu w etanolu wg punktu 4.3. W szóstej kolbie przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko filtr. Filtry wysuszyć i ekstrahować 3 ml etanolu wg punktu 4.2. przez 30 min. Uzyskane roztwory należy badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Jednocześnie wykonać oznaczanie ftalanu dimetylu, co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 3 ml etanolu wg punktu 4.2. po 50 µl roztworu ftalanu dimetylu wg punktu 4.3.

Współczynniki odzysku dla ftalanu dimetylu ( $d$ ) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

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

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników odzysku ftalanu dimetylu ( $\bar{d}$ ) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości ( $d$ ).

Współczynnik odzysku należy wyznaczać dla każdej nowej partii filtrów.

## 11. Obliczanie wyniku oznaczania

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

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

w którym:

- $c$  – stężenie ftalanu dimetylu w roztworze z nad filtra, odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- $V$  – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,
- $3$  – objętość rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji ftalanu dimetylu z filtra, w mililitrach.
- $\bar{d}$  – średnia wartość współczynnika odzysku.

**Adres do korespondencji/Contact details:**

inż. AGNIESZKA WOŹNICA

e-mail: agwoz@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

00-701 Warszawa, ul. Czerniakowska 16

POLAND

