



Ftalan bis(2-etyloheksylu) Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Bis(2-ethylhexyl) phthalate
Determination in workplace air

MAŁGORZATA SZEWCZYŃSKA

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

ELŻBIETA DOBRZYŃSKA

<https://orcid.org/0000-0003-1595-9663>

e-mail: eleki@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

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

Numer CAS 65-85-0

Streszczenie

Ftalan bis(2-etyloheksylu), znany jako DEHP, to substancja działająca szkodliwie na rozrodczość kategorii 1B, umieszczona na liście substancji zidentyfikowanych jako zaburzające gospodarkę hormonalną. Celem przeprowadzonych prac badawczych było opracowanie znowelizowanej metody oznaczania ftalanu bis(2-etyloheksylu), która umożliwi oznaczenie jego stężeń na poziomie 0,08 mg/m³. Metoda polega na zatrzymaniu zawartego w powietrzu ftalanu bis(2-etyloheksylu) na próbnik składający się z rurki szklanej z sorbentem XAD-2 i filtra z włókna szklanego, ekstrakcji mieszaniną aceton/dichlorometan i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Badania wykonano z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (kolumna RTX-5Sil MS). Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Znowelizowana metoda umożliwia oznaczenie związku w powietrzu środowiska pracy w zakresie stężeń 0,08 ÷ 1,6 mg/m³. Metoda oznaczania DEHP została przedstawiona w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: ftalan bis(2-etyloheksylu), DEHP, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, metoda chromatografii gazowej ze spektrometrią mas, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

¹ Opracowano i wydano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2020-2022 w zakresie zadań służb państwowych ze środków ministra właściwego ds. pracy. Zadanie nr 1.SP.03 pt.: „Opracowanie znowelizowanych metod oznaczania 9 szkodliwych substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy do oceny narażenia zawodowego”. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Abstract

Bis(2-ethylhexyl) phthalate, also known as DEHP, is a reproductive toxicant of hazard category 1B included in the list of substances identified as endocrine disruptors. The aim of the research work was to develop an updated method for the determination of DEHP that will enable its concentrations to be determined at 0.08 mg/m^3 . The method involves trapping the aerosol of bis(2-ethylhexyl) phthalate contained in the air onto a sampler – a glass tube with XAD-2 sorbent and a glass fiber filter, extraction with an acetone/dichloromethane mixture and chromatographic analysis of the resulting solution. The study was performed with the use of gas chromatography with a mass spectrometer (RTX-5Sil MS column). Validation of the method was carried out in accordance with the requirements of the European standard PN-EN 482. The updated method allows the determination of the compound in the air of the working environment in the concentration range from 0.08 mg/m^3 to 1.6 mg/m^3 . The method for the determination of DEHP is presented in the form of an analytical procedure, which is included in Appendix. This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering

Keywords: bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP, analytical method, air at workplaces, gas chromatographic method with mass spectrometry, health sciences, environmental engineering.

WPROWADZENIE

Narażenie na ftalan bis(2-etyloheksylu) (DEHP) w środowisku pracy występuje w czasie jego produkcji i stosowania, jest też związane z produktami zawierającymi ten związek oraz ze spożywaniem zanieczyszczonej żywności lub wody. Z uwagi na powszechne wykorzystanie ftalanu bis(2-etyloheksylu) jako plastyfikatora PVC narażona jest populacja generalna (Yatai i in. 2022). DEHP jak dotąd znajdował zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, przede wszystkim jako plastyfikator zmiękczający tworzywa sztuczne i polimery. Był wykorzystywany przy produkcji obuwia, zabawek oraz sprzętu medycznego (Stragierowicz i in. 2021). Z uwagi na niekorzystny wpływ na środowisko naturalne i zdrowie człowieka produkcja ftalanu bis(2-etyloheksylu) została ograniczona rozporządzeniem REACH (1907/2006 WE), a od 7 lipca 2020 r. nie może być on wprowadzany do obrotu w stężeniu równym lub większym niż 0,1% w stosunku do masy materiału z dodatkiem plastyfikatorów w danym produkcie.

Ftalan bis(2-etyloheksylu) został sklasyfikowany (WE nr 1272/2008) jako Repr. 1B – działanie szkodliwe na rozrodczość kategorii 1B i ma przypisany następujący zwrot określający rodzaj zagrożenia: „H360FD: Może działać szkodliwie na płodność. Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki”. DEHP jest również umieszczony na liście substancji zidentyfikowanych jako zaburzające gospodarkę hormonalną (Endocrine Disruptor Lists 2021) i ma klasyfikację jako substancja EDCs

kategorii 1, czyli o wysokim poziomie narażenia. Narażenie na DEHP przejawia się niekorzystnym wpływem na rozrodczość u mężczyzn: zmniejszeniem ilości i ruchliwości plemników (Stragierowicz i in. 2021). Pojawiają się również doniesienia na temat jego toksyczności dla układu sercowo-naczyniowego (Zeng-Jin i in. 2022)

W tabeli 1 przedstawiono wybrane właściwości fizykochemiczne ftalanu bis(2-etyloheksylu).

Mimo niskiej prężności par ftalanu bis(2-etyloheksylu) zawodowe narażenie na ten związek najczęściej występowało drogą inhalacyjną poprzez wdychanie aerozolu lub par podczas jego produkcji i przetwarzania, głównie jako plastyfikatora w polimerach z PVC oraz w produktach niepolimerowych zawierających DEHP (IARC 2012; EU RAR 2008). Możliwe jest również narażenie na ftalan bis(2-etyloheksylu) drogą dermalną poprzez kontakt z ciekłym ftalanem, jego parą lub aerozolem (EU RAR 2008). DEHP może wchłaniać się do organizmu drogą oddechową, przez skórę i w wyniku spożycia.

W Polsce ftalan bis(2-etyloheksylu) oznaczano dotychczas wg normy PN-Z-04208-5:1989. Metoda ta polegała na adsorpcji aerozolu ftalanu bis(2-etyloheksylu) na sączku membranowym, wyekstrahowaniu go alkoholem etylowym i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Oznaczalność metody wynosiła $0,25 \text{ mg}$ w 1 m^3 powietrza.

Tabela 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne ftalanu bis(2-etyloheksylu) (ChemPył 2022; PubChem 2022)
Table 1. Selected physicochemical properties of bis(2-ethylhexyl) phthalate (ChemPył 2022; PubChem 2022)

Nazwa parametru	Właściwości ftalanu bis(2-etyloheksylu)
Masa molowa	390,56 g/mol
Gęstość	0,99 g/cm ³
Wygląd	bezbarwna, oleista ciecz
Zapach	prawie bezzapachowy
Temperatura topnienia	-50°C
Temperatura zapłonu	215°C
Temperatura wrzenia	385°C
Rozpuszczalność w wodzie	0,005% wag (25°C)
Prężność par	kPa w 20°C: 0,001
Współczynnik podziału oktanol/woda	log Pow: 5,03
Rozpuszczalność	heksan, rozpuszczalniki organiczne i oleje

Ustalona wartość normatywu higienicznego – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla ftalanu bis(2-etyloheksylu) w powietrzu na stanowiskach pracy wynosi 1 mg/m³ (DzU 2018, poz. 1286 ze zm.), a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) 5 mg/m³. Podczas posiedzenia Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynn timerów Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy 24 czerwca 2021 r. zaproponowano jednak przyjąć stężenie 0,8 mg/m³ za wartość NDS dla par i aerozoli ftalanu bis(2-etyloheksylu). Nie ustalono wartości chwilowej, NDSCh (Skowroń i in. 2022).

W związku z zaproponowanymi przez Komisję ds. NDS i NDN zmianami do rozporządzenia MRPiPS z 2018 r. (DzU 2018, poz. 1286) zaistniała konieczność zmiany sposobu pobierania próbek powietrza i tym samym opracowania znowelizowanej metody oznaczania ftalanu bis(2-etyloheksylu).

Celem prac badawczych było opracowanie metody oznaczania stężeń aerozolu ftalanu bis(2-etyloheksylu) w powietrzu na stanowiskach pracy, w zakresie 1/10 ÷ 2 proponowanej wartości NDS (0,8 mg/m³), tj. 0,08 ÷ 1,6 mg/m³.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy 7890A z detektorem spektrometrii mas 5975C firmy Agilent Technologies. Stosowano kolumnę RTX-5Sil MS o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 μm, firmy Restek. Do pobierania próbek powietrza zawierających ftalan bis(2-etyloheksylu) wykorzystano aspiratory Gilian Air 5 (Sensidyne, USA). Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA). Próbki przechowywano w chłodziarko-zamrażarce ARDO CO23B-2H (Merloni, Polska). Stosowano płuczkę ultradźwiękową SONIC- 5 (POLSONIC, Polska).

Odczynniki i materiały

Stosowano zestaw certyfikowanych wzorców ftalanów EPA 8270 Ether/Phtalate mix 1 ml, 2000 μg/ml w dichlorometanie, ftalan bis(2-etyloheksylu) (Sigma-Aldrich, Niemcy) oraz następujące odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a.: aceton (Sigma-Aldrich, Niemcy), dichlorometan (Sigma-Aldrich, Niemcy). Do pobierania próbek wykorzystano rurki z sorbentem Orbo 43 (SKC) i filtry z włókna szklanego (Whatman, Anglia). Stosowano także szkło laboratoryjne, tj. kolby miarowe, naczynka do desorpcji wyposażone w korki, strzykawki do cieczy i inne.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Ustalenie warunków oznaczania chromatograficznego ftalanu bis(2-etyloheksylu)

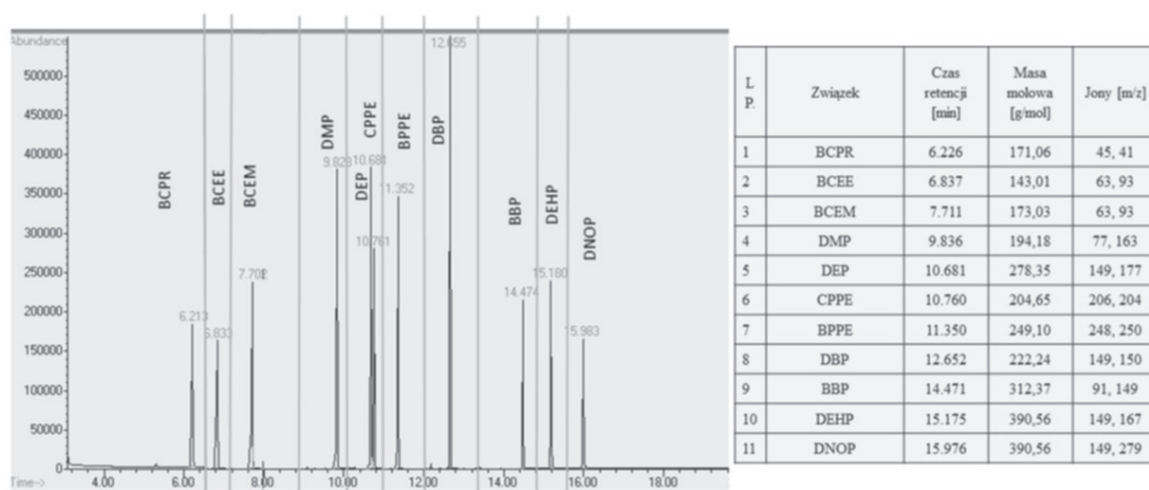
Na podstawie przeglądu literatury i badań wstępnych ustalono warunki oznaczania ftalanu bis(2-etyloheksylu) (DEHP). Zastosowano warunki zaproponowane w metodzie EPA 8270 (US EPA 2014). Warunki pracy chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem spektrometrii mas (GC-MS) przedstawiono w tabeli 2.

Sprawdzono możliwość zastosowania tak opracowanej metody do oznaczania analitu w obecności innych składników próbki, tj. bis(2-chloroizopropyl)eteru (BCPR); bis(2-chloroetylo)eteru (BCEE); bis(2-chloroetoksy)metanu (BCEM); dimetyloftalanu (DMP); dietyloftalanu (DEP); 4-chlorodifenyloeteru (CPPE); 4-bromodifenyloeteru (BPPE); dibutyloftalanu (DBP); benzylobutyloftalanu (BBP) oraz di-n-oktyloftalanu (DNOP), bez występowania interferencji (ryc. 1).

Tabela 2. Warunki pracy GC-MS

Table 2. GC-MS working conditions

Kolumna kapilarna RTX-5Sil MS, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm	
Temp. pieca programowana	40°C (2 min), Δt 20°C/min do 300°C (15 min)
Temp. komory nastrzykowej	300°C
Temp. linii transferowej	280°C
Przepływ gazu nośnego	1 ml/min
Objętość nastrzyku	2 μl
Dzielnik próbki	10:1
Gaz nośny	hel
Tryb	SIM
Monitorowane jony, m/z	149 i 167



Rycina 1. Chromatogram roztworu wzorcowego DEHP i substancji współwystępujących. GC-MS, kolumna RTX-5Sil MS

Figure 1. Chromatogram of a standard solution of DEHP and co-occurring substances. GC-MS, RTX-5Sil MS column

Ustalenie warunków pobierania próbek powietrza

Wybór próbnika

Ftalan bis(2-etyloheksylu) w środowisku może występować we frakcji cząstek stałych i w fazie gazowej, w związku z tym do pobierania próbek powietrza zastosowano próbnik łączony, tzn. filtr z włókna szklanego o średnicy 5 mm umieszczony na wlocie rurki adsorpcyjnej wypełnionej żywicą Amberlit XAD-2 i aspirator o przepływie 2 l/min.

Wybór rozpuszczalnika do ekstrakcji ftalanu bis(2-etyloheksylu) z filtrów i XAD-2 oraz badanie stopnia odzysku

Do ekstrakcji ftalanu bis(2-etyloheksylu) z filtra z włókna szklanego i żywicy XAD-2 zastosowano cztery różne rozpuszczalniki, tj. etanol (ETOH), dichlorometan (DCM), aceton (AC) i mieszaninę dichlorometanu i acetonu (1: 1, v/v). Wybór najlepszego rozpuszczalnika polegał na przeprowadzeniu następujących badań. Po trzy filtry z włókna szklanego i po 100 mg (dłuższa warstwa) XAD-2 z rurek adsorpcyjnych przesypywano do naczynek do desorpcji. Następnie na filtry

i XAD-2 nakraplano po 10 µl roztworu DEHP o stężeniu 57 mg/ml. Tak przygotowane próbki pozostawiano do wyschnięcia, a następnie zalewano 2 ml odpowiednio każdego testowanego rozpuszczalnika i wytrząsano przez 30 min na łaźni ultradźwiękowej. Przygotowywano jednocześnie dwa roztwory kontrolne i próbki zerowe. Wyznaczano współczynnik odzysku dla każdego analizowanego przypadku. Podczas stosowania mieszaniny acetonu i dichlorometanu współczynnik odzysku dla ftalanu bis(2-etyloheksylu) był najwyższy i wynosił 98%. Mieszaninę rozpuszczalników AC/DCM wybrano do dalszych badań.

Do osiemnastu naczynek do desorpcji (po sześć sztuk) zawierających filtr z włókna szklanego oraz XAD-2 dodawano po 2 ml roztworów ftalanu bis(2-etyloheksylu) o stężeniach odpowiednio: 28,5; 79,8 i 285,0 µg/ml. Naczynka po upływie 24 h umieszczano na łaźni ultradźwiękowej i uzyskany ekstrakt poddawano analizie chromatograficznej w ustalonych warunkach. Średni współczynnik odzysku wynosił 0,97. Przykładowe dane dla roztworów DEHP o stężeniach 79,8 µg/ml przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wydajność odzysku ftalanu bis(2-etyloheksylu) z sorbentu XAD-2 i filtra z włókna szklanego – AC/DCM jako rozpuszczalnik. GC-MS, kolumna RTX-5Sil MS

Table 3. Recovery efficiency of bis(2-ethylhexyl) phthalate with XAD-2 sorbent and glass fiber filter - AC/DCM as a solvent. GC-MS, RTX-5Sil MS column

79,8 µg – ftalan bis(2-etyloheksylu)				
Powierzchnia pików z roztworów po ekstrakcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów po ekstrakcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Współczynnik ekstrakcji	Średni współczynnik odzysku
19 062 596	19 084 040,0	19 324 886,0	0,99	1,00
19 105 484				
19 356 189	19 295 938,0		1,00	
19 235 687				
18 212 441	18 395 326,0		0,95	
18 578 211				
20 298 170	20 278 006,0		1,05	
20 257 842				
19 075 168	19 299 377,5		1,00	
19 523 587				
19 044 151	19 151 431,0	0,99		
19 258 711				
Średnia powierzchnia pików				19 250 686,4
Odchylenie standardowe S				592 190,2
Współczynnik zmienności n, %				3,08

Przeprowadzone badania potwierdziły, że mieszanina AC/DCM jest odpowiednia do ekstrakcji ftalanu bis(2-etyloheksylu) z filtrów z włókna szklanego oraz sorbentu XAD-2.

Badanie warunków pobierania próbek powietrza

Badania w celu ustalenia warunków pobierania próbek, które zapewnią ilościowe wyodrębnienie ftalanu bis(2-etyloheksylu) z powietrza, przeprowadzono w następujący sposób: na filtry oraz sorbent XAD-2 umieszczone w rurkach szklanych naniesiono po 10 μ l roztworu ftalanu bis(2-etyloheksylu) o stężeniu 57 mg/ml i przepuszczono powietrze ze stałym strumieniem objętości 2 l/h przez 1 i 2 h. Następnie przesypano zawartość rurek sorpcyjnych (dłuższą warstwę sorbentu z filtrem i osobno krótszą warstwę sorbentu), dodawano do naczynek po 2 ml mieszaniny rozpuszczalników AC/DCM (1: 1) i zawartość poddawano działaniu ultradźwięków przez 30 min. Po tym czasie wykonano oznaczenie DEHP w roztworach znad filtrów i sorbentów oraz w roztworach porównawczych. Roztwór porównawczy przygotowano przez dodanie 10 μ l roztworu ftalanu bis(2-etyloheksylu) o stężeniu 57 mg/ml do 2 ml rozpuszczalnika. Przeprowadzone badania potwierdziły, że próbnik w postaci rurki szklanej wypełnionej sorbentem XAD-2 (100/50 mg) oraz

dodatkowo umieszczonym w rurce filtrem z włókna szklanego jest odpowiedni do pobierania ftalanu bis(2-etyloheksylu) z powietrza. Średnia wartość współczynnika odzysku po pochłanianiu dla ftalanu bis(2-etyloheksylu) wynosiła 97,1.

Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonywano dla roztworów wzorcowych ftalanu bis(2-etyloheksylu) w AC/DCM. Stężenie tych roztworów ustalono przy założeniach: zakres pomiarowy $1/10 \div 2$ NDS, tj. $0,08 \div 1,6$ mg/m³, dla 720 l (objętość powietrza pobranego do analizy) i 2 ml (objętość rozpuszczalnika stosowanego do ekstrakcji). Zakres stężeń tak uzyskanych roztworów wzorcowych wynosił: $28,5 \div 570,0$ μ g/ml.

Przygotowano po trzy serie roztworów kalibracyjnych, które poddano analizie chromatograficznej. Wstrzykiwano po 2 μ l 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. W tabeli 4 przedstawiono wyniki oznaczeń kalibracyjnych.

Tabela 4. Wyniki oznaczeń kalibracyjnych ftalanu bis(2-etyloheksylu). GC-MS, kolumna RTX-5Sil MS

Table 4. Results of calibration determinations of bis(2-ethylhexyl) phthalate. GC-MS, RTX-5Sil MS column

Stężenie (x)	Średnia powierzchnia z serii I-III ($y_{sr.I-III}$)	Odchylenie standardowe, S	Współczynnik zmienności, V, % $V = (S/y_{sr.I-III})100\%$	Współczynnik
28,5	7 592 428	1 423 822,94	18,75	266 400,98
34,2	9 275 305,33	2 537 487,83	27,36	271 207,76
79,8	20 067 788,67	450 787,63	2,25	251 476,05
142,5	32 427 683,33	3 302 930,48	10,19	227 562,69
285	56 952 674,33	2 710 636,76	4,76	199 833,95
570	102 214 035	4 711 831,95	4,61	179 322,87
Krzywa kalibracji $y = bx + a$	$y = 173\,382,43x + 5\,145\,658,08$			
Współczynnik korelacji, r	0,998			
Średnia wartość współczynnika kalibracji	232 634,05			
Odchylenie standardowe współczynnika kalibracji, S_b	37 220,44			
Współczynnik zmienności współczynnika kalibracji, n_{kal} , %	16			

Tabela 5. Precyzja oznaczeń kalibracyjnych ftalanu bis(2-etyloheksylu)
Table 5. Precision of the calibration determinations of bis(2-ethylhexyl) phthalate

I seria		II seria		III seria	
Roztwór o stężeniu 21,5 µg/ml		Roztwór o stężeniu 215 µg/ml		Roztwór o stężeniu 430 µg/ml	
Średnia powierzchnia pików	5 427 513,86	Średnia powierzchnia pików	53 639 357,43	Średnia powierzchnia pików	75 678 967,29
Odchylenie standardowe S	222 785,95	Odchylenie standardowe S	1 022 071,37	Odchylenie standardowe S	2 037 739,32
Współczynnik zmienności v_1 , %	4,1	Współczynnik zmienności v_2 , %	1,91	Współczynnik zmienności v_3 , %	2,69
Średnia precyzja – średni współczynnik zmienności dla zakresu $v_{zakresu}$, %				3,04	
Całkowita precyzja badania – średni współczynnik zmienności v_{cz} , %				5,85	

Współczynnik nachylenia b krzywej kalibracji o równaniu $y = bx + a$, charakteryzujący czułość metody, wynosi 173 382,4. Liniowość krzywej wzorcowej charakteryzowana jest wartością współczynnika korelacji. Współczynnik korelacji R wynosi 0,998.

W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano roztwór podstawowy o stężeniu 5,7 mg/ml. Wykonano z niego trzy serie po osiem roztworów roboczych tak, aby przygotowane roztwory zawierały odpowiednio: 28,5; 285 i 570 µg związku. 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 zestawiono w tabeli 5.

Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynoszą odpowiednio: 4,1; 1,91 i 2,69%.

Badanie trwałości roztworów i próbek

Przeprowadzono badania trwałości próbek i przygotowanych roztworów ftalanu bis(2-etyloheksylu).

Roztwór DEHP o stężeniu 285 µg/ml pozostawiono w chłodziarce odpowiednio przez 1, 2, 4, 5 i 7 dni celem badania trwałości roztworów. Po tym czasie roztwory poddawano analizie chromatograficznej. Jak wynika z przeprowadzonych badań, roztwory DEHP przechowywane w temp. ok. 4°C są trwałe co najmniej 7 dni.

Trwałość pobranych próbek powietrza badano w dniu naniesienia ftalanu bis(2-etyloheksylu) na sorbent XAD-2 i filtr z włókna szklanego oraz po 1 i 2 dniach przechowywania próbek w chłodziarce. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość 2 dni.

Dane walidacyjne metody

Walidację metody przeprowadzono wg wytycznych zawartych w normie PN-EN 482.

Granice wykrywalności (LOD) oraz granice oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analizy trzech ślepych prób. Dane walidacyjne uzyskane w wyniku przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Parametry walidacyjne metody oznaczania ftalanu bis(2-etyloheksylu)
Table 6. Validation data of a method for determination of bis(2-ethylhexyl) phthalate

Badany parametr	Wyznaczona wartość
Zakres pomiarowy	28,5 ÷ 570 µg/ml (0,08 ÷ 1,6 mg/m ³ dla próbki powietrza 720 l)
Granica wykrywalności, LOD	0,7 ng/ml
Granica oznaczalności, LOQ	2,1 ng/ml
Współczynnik korelacji	R = 0,998
Całkowita precyzja badania	V _c = 5,85%
Względna niepewność całkowita	15%
Niepewność rozszerzona	29%

PODSUMOWANIE

W artykule przedstawiono opracowaną metodę oznaczania stężeń aerozolu ftalanu bis(2-etyloheksylu) w powietrzu na stanowiskach pracy, w zakresie 1/10 ÷ 2 proponowanej wartości NDS, tj. 0,08 ÷ 1,6 mg/m³. W tym zakresie stężeń metoda poddana została walidacji zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN 482. Metoda polega na zatrzymaniu zawartego w powietrzu ftalanu bis(2-etyloheksylu) na próbnik – rurkę szklaną z sorbentem XAD-2 i filtr z włókna szklanego,

ekstrakcji mieszaniną acetonu i dichlorometanu i analizie otrzymanego roztworu z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (kolumna RTX-5Sil MS).

Opracowana metoda może być wykorzystana przez środowiskowe laboratoria higieny pracy do wykonywania pomiarów i oznaczania stężeń tej substancji w powietrzu w celu oceny narażenia zawodowego.

PIŚMIENNICTWO

ChemPył (2022). Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. CIOP-PIB, Warszawa.

Endocrine Disruptor Lists (2021). <https://edlists.org/the-edlists/list-i-substances-identified-as-endocrine-disruptors-by-the-eu> [dostęp: 4.07.2022].

EU RAR, European Union Risk Assessment Report (2008). Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP). [Red.] S. Pakalin, K. Aschberger, O. Cosgrove i in. EUR 23384 EN. 2nd Priority List, vol. 80. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

IARC, International Agency for Research on Cancer (2012). Some chemicals present in industrial and consumer products, food and drinking-water. IARC Monographs, vol. 101.

PN-EN 482 Narażenie na stanowiskach pracy – Ogólne wymagania dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

PN-EN 482:2021-08 – wersja angielska. Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania stężenia czynników chemicznych – Podstawowe wymagania dotyczące parametrów procedur.

PN-Z-04208-5:1989 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości estrów kwasu ftalowego – Oznaczanie ftalanu dwu-2-etyloheksylu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.

PubChem (2022). Bis(2-ethylhexyl) phthalate. Compound summary, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8343> [dostęp: 4.12.2023].

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 1.03.2022).

Skowroń J., Zapór L., Miranowicz-Dzierżawska K. (2022). Działalność Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych

Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy w 2021 r. oraz plan pracy w 2022 r. Podst. Metod. Oceny Środow. Pr. 1(111), 5–22.

Stragierowicz J., Klimczak M., Bruchajzer E. i in. (2021). Ftalan bis(2-etyloheksylu). Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podst. Metod. Oceny Środow. Pr. 4(110), 33–130.

US EPA, United States Environmental Protection Agency (2014). Method 8270E (SW-846): Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Washington, DC.

Yatai L., Di X., Longkun H. i in. (2022). Dynamics of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) in the indoor air of an office. *Building Environ.* 223, 109446.

Zeng-Jin W., Zhong-Yu W., Yin-Feng Z. (2022). Adverse cardiovascular effects and potential molecular mechanisms of DEHP and its metabolites: a review. *Sci. Total Environ.* 847, 157443.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA FTALANU BIS(2-ETYLOHEKSYLU) W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości ftalanu bis(2-etyloheksylu) (numer CAS: 117-81-7) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie ftalanu bis(2-etyloheksylu), jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,08 mg/m³.

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na zatrzymaniu zawartego w powietrzu ftalanu bis(2-etyloheksylu) w próbniku w postaci rurki szklanej wypełnionej sorbentem XAD-2 (100/50 mg) oraz filtra z włókna szklanego, ekstrakcji acetonem i dichlorometanem 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 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 ich utylizacją.

4.1. Ftalan bis(2-etyloheksylu)

4.2. Aceton/dichlorometan (AC/DCM), (1: 1)

4.3. Roztwór wzorcowy podstawowy ftalanu bis(2-etyloheksylu)

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml należy odważyć ok. 57 mg ftalanu bis(2-etyloheksylu) wg punktu 4.1, kolbę ponownie zważyć, uzupełnić do kreski AC/DCM wg punktu 4.2 i dokładnie wymieszać. Zawartość ftalanu bis(2-etyloheksylu) w 1 ml tak przygotowanego roztworu wynosi ok. 5,7 mg. Obliczyć dokładną zawartość ftalanu bis(2-etyloheksylu) w 1 ml roztworu.

4.4. Roztwór do wyznaczania współczynnika odzysku

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odważyć 570 mg ftalanu bis(2-etyloheksylu) wg punktu 4.1, zważyć, uzupełnić do kreski AC/DCM wg punktu 4.2 i dokładnie wymieszać. Stężenie ftalanu bis(2-etyloheksylu) w tak przygotowanym roztworze wynosi 57 mg/ml.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

5.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie ftalanu bis(2-etyloheksylu), np. kolumna RTX-5Sil MS o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,25 mm, o grubości filmu 0,25 µm.

5.3. Próbnik

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

5.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka stożkowe do desorpcji wyposażone w korki o pojemności 3 ml.

5.5. Strzykawki do cieczy

Strzykawki do cieczy o pojemności 5 ÷ 5000 µl.

5.6. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 6.

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez próbnik wg punktu 5.3 przepuścić do 720 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/min.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 2 dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielenie ftalanu bis(2-etyloheksylu) 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:

- kolumna kapilarna RTX-5Sil MS,
30 m × 0,25 mm ×
× 0,25 μm
- temp. pieca programowana 40°C (2 min),
Δt 20°C/min
do 300°C
(15 min)
- temp. komory nastrzykowej 300°C
- temp. linii transferowej 280°C
- przepływ gazu nośnego 1 ml/min
- objętość nastrzyku 2 μl
- dzielnik próbki 10: 1
- gaz nośny hel
- tryb SIM
- monitorowane jony, m/z: 149 i 167.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,05; 0,06; 0,14; 0,25; 0,5 i 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 4.3, uzupełnić do kreski AC/DCM wg punktu 4.2 i wymieszać. Zawartość ftalanu bis(2-etyloheksylu) w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 28,5; 34,2; 79,8; 142,5; 285,0 i 570,0 μg.

Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 7. 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 wartości stężenia ftalanu bis(2-etyloheksylu), w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przenieść oddzielnie pierwszą warstwę sorbentu wraz z filtrem i drugą warstwę sorbentu do naczynek wg punktu 5.4. Następnie dodać po 2 ml AC/DCM wg punktu 4.2, naczynka zamknąć i wytrząsać w myjce ultradźwiękowej przez 30 min. Po tym czasie roztwory z nad sorbentów oznaczyć chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 7. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików ftalanu bis(2-etyloheksylu) wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenie ftalanu bis(2-etyloheksylu) w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr. Zawartość ftalanu bis(2-etyloheksylu) oznaczona w krótszej warstwie sorbentu XAD-2 nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczonej w dłuższej warstwie XAD-2. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

10. Wyznaczanie współczynnika odzysku

Do naczynek z umieszczoną w nich dłuższą warstwą sorbentu i filtrem (pięć sztuk) nanieść kolejno 10 μl roztworu ftalanu bis(2-etyloheksylu) w AC/DCM o stężeniu 57 mg/ml. W szóstym naczynku przygotować roztwór kontrolny zawierający tylko dłuższą warstwę sorbentu XAD-2. Naczynka zalać 2 ml rozpuszczalnika wg punktu 4.2 i wytrząsać w myjce ultradźwiękowej przez 30 min. Jednocześnie sporządzić roztwór porównawczy poprzez dodanie 10 μl roztworu ftalanu bis(2-etyloheksylu) w AC/DCM o stężeniu 57 mg/ml do 2 ml AC/DCM. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 7.

Współczynnik odzysku dla ftalanu bis(2-etyloheksylu) (d) obliczyć wg wzoru:

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

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików ftalanu dibutyli na chromatogramach roztworów po ekstrakcji,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji ftalanu dibutyli na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia pików ftalanu dibutyli na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników odzysku dla ftalanu bis(2-etyloheksylu) (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik odzysku należy wyznaczać dla każdej nowej partii sorbentu i filtra.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie ftalanu bis(2-etyloheksylu) (X) w badanym powietrzu obliczyć na podstawie wzoru, w miligramach na metr sześcienny:

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

w którym:

c_1 – stężenie ftalanu dibutyli w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu i filtra odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

c_2 – stężenie ftalanu dibutyli w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez sorbent i filtr, w litrach,

2 – całkowita objętość badanego roztworu, w mililitrach.

\bar{d} – współczynnik odzysku.

Adres do korespondencji/Contact details:

ELŻBIETA DOBRZYŃSKA

e-mail: eleki@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy –

Państwowy Instytut Badawczy

ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa

POLAND

