



Zastosowanie chromatografii gazowej do oznaczania 1,4-dioksanu w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Application of gas chromatography for the determination of 1,4-dioxane in the air at workplaces

DOROTA KONDEJ

<https://orcid.org/0000-0001-9033-1273>

e-mail: dokon@ciop.pl

AGNIESZKA WOŹNICA

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

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

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

Numer CAS 123-91-1

Streszczenie

1,4-Dioksan to lotna ciecz o słabym zapachu, która dobrze rozpuszcza się w wodzie i większości rozpuszczalników organicznych. Jako łatwopalna ciecz stwarza zagrożenie pożarowe. 1,4-Dioksan jest niestabilny w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu i może tworzyć mieszaniny wybuchowe. Substancja jest stosowana głównie jako rozpuszczalnik w produkcji innych substancji chemicznych, jako rozpuszczalnik do farb drukarskich, powłok i klejów oraz jako odczynnik laboratoryjny. Zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE 1272/2008) 1,4-dioksan został sklasyfikowany jako substancja rakotwórcza, łatwopalna, drażniąca na oczy oraz drażniąca na układ oddechowy. W artykule przedstawiono metodę oznaczania 1,4-dioksanu w powietrzu na stanowiskach pracy, znowelizowaną ze względu na proponowaną zmianę wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla tej substancji. Metoda polega na adsorpcji 1,4-dioksanu na węglu aktywnym, desorpcji mieszaniną propan-2-olu i disiarczku węgla oraz analizie chromatograficznej (GC-FID) otrzymanego roztworu. Metoda umożliwia oznaczanie 1,4-dioksanu w zakresie stężeń $2,2 \div 44 \text{ mg/m}^3$ (gdy NDS 22 mg/m^3) lub $0,73 \div 14,6 \text{ mg/m}^3$ (gdy NDS $7,3 \text{ mg/m}^3$), tj. $1/10 \div 2$ proponowanych wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia. Metoda została poddana walidacji zgodnie z normą PN-EN 482. 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: 1,4-dioksan, substancja rakotwórcza, chromatografia gazowa, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, narażenie zawodowe, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Abstract

1,4-Dioxane is a volatile liquid with a weak odor that dissolves well in water and most organic solvents. As a flammable liquid it poses a fire hazard. 1,4-Dioxane is unstable at increased temperature and pressure and can form explosive mixtures. It is mainly used as a solvent in the production of other chemicals, as a solvent for printing inks, coatings and adhesives, and as a laboratory reagent. According to the Regulation of the European Parliament and the Council (WE 1272/2008), 1,4-dioxane is classified as a carcinogen, flammable, eye and respiratory irritant. This article presents a method for the determination of 1,4-dioxane in workplace air, revised due to a proposed change in the maximum allowable concentration (MAC) value for this substance. The method involves adsorption of 1,4-dioxane on activated

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.03 pt. „Opracowanie 9 znowelizowanych metod oznaczania szkodliwych substancji chemicznych dla potrzeb oceny środowiska pracy”.
Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

carbon, desorption with a mixture of propan-2-ol and carbon disulfide, and chromatographic analysis (GC-FID) of the resulting solution. The method allows for the determination of 1,4-dioxane in the concentration range of 2.2 to 44 mg/m³ (MAC 22 mg/m³) or 0.73 to 14.6 mg/m³ (MAC 7.3 mg/m³), i.e. 1/10 to 2 of the proposed value of the maximum allowable concentration. The method has been validated in accordance with PN-EN 482. This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: 1,4-dioxane, carcinogen, gas chromatography, determination method, workplace air, occupational exposure, health sciences, environmental engineering.

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

WPROWADZENIE

1,4-Dioksan (numer CAS: 123-91-1) to lotna, kładowa i bezbarwna ciecz o słabym zapachu, dobrze rozpuszczająca się w wodzie i większości rozpuszczalników organicznych. Jako łatwopalna ciecz stwarza zagrożenie pożarowe. 1,4-Dioksan jest niestabilny w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu i może tworzyć mieszaniny wybuchowe przy długotrwałej ekspozycji na światło lub powietrze (PubChem 2023; US EPA 2017).

1,4-Dioksan nie występuje naturalnie w środowisku. Jest otrzymywany z glikolu etylenowego lub tlenku etylenu. Stosuje się go głównie jako rozpuszczalnik w produkcji innych substancji chemicznych oraz jako odczynnik laboratoryjny. Ma szerokie zastosowanie jako stabilizator w rozpuszczalnikach chlorowanych, środkach do usuwania farb, smarach i woskach (US EPA 2017). 1,4-Dioksan jest śladowym zanieczyszczeniem niektórych substancji chemicznych stosowanych w kosmetykach, detergentach i szamponach. Obecnie producenci redukcją jego zawartość do niskich poziomów, zanim chemikalia te zostaną wykorzystane w produktach używanych w warunkach domowych. 1,4-Dioksan jest stosowany jako rozpuszczalnik do farb drukarskich, powłok i klejów, a także jako rozpuszczalnik do ekstrakcji olejów zwierzęcych i roślinnych. Jako półprodukt chemiczny produkty reakcji dioksanu są przydatne jako środki owadobójcze, herbicydy, plastyfikatory i monomery. W laboratorium 1,4-dioksan wykorzystuje się jako rozpuszczalnik krioskopowy do oznaczania masy cząsteczkowej oraz jako stabilne medium reakcyjne. Kompleksy oksoniowe dioksanu z solami, kwasami mineralnymi, halogenami i trójtlenkiem siarki są stosowane jako katalizatory i odczynniki do reakcji bezwodnych kwasów, bromowania i sulfonowania

(PubChem 2023). 1,4-Dioksan może powstawać jako produkt uboczny produkcji tworzyw sztucznych z politereftalanu etylenu (PET). Jako produkt uboczny może być również obecny w środkach przeciw zamarzaniu, barwnikach tekstylnych i farbach/lakierach. Do środowiska przedostaje się w wyniku utylizacji rozpuszczalników chemicznych, które go zawierają, jak i utylizacji samego związku. Późniejsze wymywanie chemikaliów ze składowisk odpadów powoduje zanieczyszczenie wód gruntowych (US EPA 2023).

Głównymi drogami potencjalnego narażenia ludzi na 1,4-dioksan są droga oddechowa, pokarmowa i skóra. Krótkotrwałe narażenie może powodować podrażnienie oczu, nosa i gardła, a krótkotrwałe narażenie na wysokie stężenia może powodować dodatkowo nudności, senność, zawroty i ból głowy. Długotrwałe narażenie może skutkować uszkodzeniem nerek i wątroby. 1,4-Dioksan działa również drażniąco na skórę (Ernstgård i in. 2006; US EPA 2017).

W Unii Europejskiej 1,4-dioksan sklasyfikowano jako substancję rakotwórczą (kat. 1B), łatwopalną (kat. 2), drażniącą na oczy (kat. 2) oraz drażniącą na układ oddechowy (kat. 3). Substancji tej przypisano następujące zwroty określające rodzaj zagrożenia:

- H225: wysoce łatwopalna ciecz i pary,
- H351: podejrzewa się, że powoduje raka,
- H319: działa drażniąco na oczy,
- H335: może powodować podrażnienie dróg oddechowych (WE 1272/2008).

Obowiązująca w Polsce wartość normatywu higienicznego – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla 1,4-dioksanu w powietrzu na stanowiskach pracy wynosi 50 mg/m³ (Rozporządzenie... 2018).

W Polsce do oznaczania stężenia 1,4-dioksanu w powietrzu na stanowiskach pracy stosowana jest Polska Norma PN-Z-04431:2011. Metoda polega na adsorpcji 1,4-dioksanu na węglu aktywnym, desorpcji związku roztworem propan-2-olu w disiarczku węgla i analizie otrzymanego roztworu metodą chromatografii gazowej (GC-FID). Najmniejsze stężenie 1,4-dioksanu, jakie można oznaczyć tą metodą, wynosi 5 mg/m^3 (Jeżewska 2009).

Opracowanie znowelizowanej metody oznaczania 1,4-dioksanu w powietrzu na stanowiskach pracy podjęto z uwagi na zaklasyfikowanie związku w 2022 r. do substancji rakotwórczych kategorii 1B oraz na podjęte w UE działania mające na celu ustalenie wartości wiążącej dopuszczalnego narażenia zawodowego dla tej substancji, a także propozycję Zespołu Ekspertów ds. Czynniki Chemicznych i Pyłowych działającego przy Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynniki Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy.

W 2023 r. Zespół Ekspertów zaproponował przyjęcie stężenia 22 mg/m^3 (6 ppm) jako wartość NDS oraz oznakowanie literami „Carc. 1B” ze względu na potencjalne działanie rakotwórcze u ludzi i notacją „skóra” (Daragó, Klimczak 2022).

W 2022 r. Komitet ds. Oceny Ryzyka (RAC-ECHA) wydał opinię pt. “Opinion on scientific evaluation of occupational exposure limits for 1,4-dioxane” (ECHA 2022). W opinii tej zaproponowano wartość OEL (NDS) dla 1,4-dioksanu na poziomie $7,3 \text{ mg/m}^3$ (2 ppm) ze względu na ogólnoustrojowe działanie związku na nerki u zwierząt. Zaproponowano również wartość chwilową STEL (NDSCh) na poziomie 73 mg/m^3 (20 ppm) na podstawie wyników badań z udziałem ochotników. 1,4-Dioksan w wysokich stężeniach powodował u ludzi podrażnienia oczu, nosa i gardła. Ponieważ po miejscowym podrażnieniu nosa w najgorszym przypadku może wystąpić stan zapalny, przerost błony śluzowej nosa i tworzenie się guzów nosa, konieczne jest ograniczenie krótkotrwałego narażenia.

Ze względu na duże rozbieżności w zaproponowanych wartościach dopuszczalnych stężeń dla 1,4-dioksanu podjęto decyzję opracowania metody, która będzie umożliwiała oznaczanie stężeń tego związku w zakresie $1/10 \div 2$ wartości dopuszczalnych zaproponowanych przez Zespół Ekspertów oraz Komitet RAC, czyli $2,2 \div 44 \text{ mg/m}^3$ lub

$0,73 \div 14,6 \text{ mg/m}^3$, zgodnie z wymaganiami zawartymi w Normie Europejskiej PN-EN 482 dotyczącej procedur oznaczania czynników chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy model 7820A z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) oraz oprogramowaniem OpenLAB CDS A.02.03.002 (Agilent Technologies, Chiny). Do oznaczania substancji zastosowano kolumnę kapilarną HP-FFAP o długości 50 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z 2-nitrotrefalanem glikolu polietylenowego, o grubości filmu $1,4 \mu\text{m}$ (J&W Scientific, USA). Do pobierania próbek powietrza stosowano pompy ssące Gilian LFS-113DC (Sensidyne, USA) o zakresie pracy $1 \div 350 \text{ ml/min}$ ($0,06 \div 21 \text{ l/h}$). Do przeprowadzenia ekstrakcji analitu z sorbentów stosowano wytrząsarkę mechaniczną: WL-2000 (JW Electronic, Polska). Wzorzec odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA).

Odczynniki i materiały

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a.: 1,4-dioksan (Merck, Niemcy), disiarczek węgla (Honeywell, Wielka Brytania), propan-2-ol (BDH, Anglia). Stosowano również rurki szklane wypełnione węglem aktywnym ($100/50 \text{ mg}$), (ZUP „Analityk”, Polska), szkło laboratoryjne oraz strzykawki do cieczy.

Ustalenie parametrów oznaczania chromatograficznego

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że zostaną przyjęte parametry oznaczania chromatograficznego dla 1,4-dioksanu podane w normie PN-Z-04431:2011, ale zwiększono objętość analizowanej próbki wstrzykiwanej do chromatografu:

- kolumna kapilarna HP-FFAP z 2-nitrotrefalanem glikolu polietylenowego o długości

- 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 1,4 μm
- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 60°C
 - przyrost temperatury 15°C/min
 - temperatura końcowa 180°C
 - temperatura dozownika 240°C
 - temperatura detektora 250°C
 - strumień objętości gazu nośnego (hel) 1 ml/min
 - strumień objętości wodoru 40 ml/min
 - strumień objętości powietrza 400 ml/min
 - stosunek dzielenia próbki 10: 1
 - objętość próbki 2 μl .

Sprawdzono, że 1,4-dioksan może być oznaczany w podanych wyżej warunkach w obecności disiarczku węgla, propan-2-olu oraz glikolu etylenowego (ryc. 1).

Pobieranie próbek powietrza

W metodzie przyjęto podobny sposób pobierania próbek powietrza, jaki zastosowano w normie podlegającej nowelizacji. Próbki powietrza pobierano na rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego. Natomiast zmniejszono objętość powietrza przepuszczanego przez próbnik z 12 l do 9 l (gdy NDS 22 mg/m^3) lub zwiększono do 27 l (gdy NDS 7,3 mg/m^3).

W celu wykonania badań pochłaniania par 1,4-dioksanu z powietrza zestawiono układ składający się z rurki pochłaniającej zawierającej dwie warstwy (100 i 50 mg) węgla aktywnego oddzielone i ograniczone od strony wlotu powietrza włóknem szklanym oraz pompy ssącej o regulowanym i kontrolowanym za pomocą rotometru strumieniu objętości. Do rurek wypełnionych węglem aktywnym wprowadzono mikrostrzykawką kolejno po 3 i 6 μl czystej substancji. Przez rurki przepuszczano 9 l (gdy NDS 22 mg/m^3) lub 27 l (gdy NDS 7,3 mg/m^3) powietrza. Po zakończeniu pochłaniania przeprowadzono desorpcję z dłuższej warstwy węgla (I warstwa) i oddzielnie z krótszej warstwy kontrolnej (II warstwa). Do desorpcji stosowano 1 ml roztworu propan-2-olu w disiarczku węgla (2: 98, v/v) jako rozpuszczalnik. Po 30 min desorpcji przeprowadzono oznaczanie 1,4-dioksanu. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Uzyskane wyniki wskazują, że 1,4-dioksan zatrzymuje się w pierwszej warstwie węgla aktywnego.

W drugiej zabezpieczającej warstwie węgla nie stwierdzono obecności 1,4-dioksanu w ilości powyżej 10% w stosunku do warstwy pierwszej.

Kalibracja

Oznaczanie kalibracyjne wykonywano, stosując roztwory wzorcowe 1,4-dioksanu w rozpuszczalniku (propan-2-ol i disiarek węgla; 2: 98, v/v). Stężenie tych roztworów ustalono na podstawie następujących założeń:

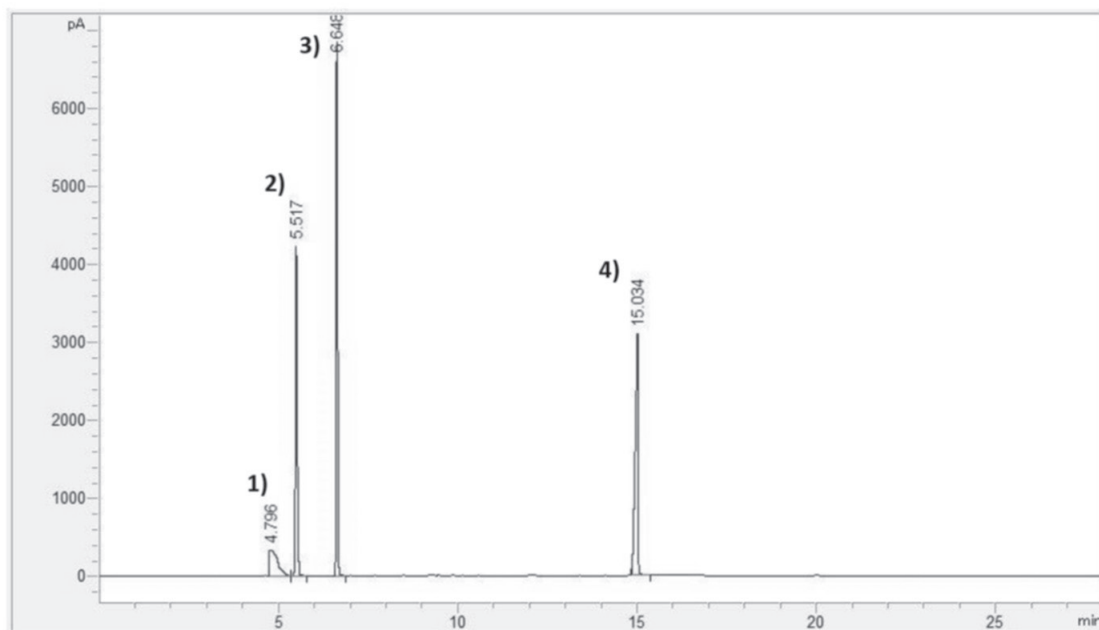
- zakres pomiarowy 2,2 ÷ 44 mg/m^3
(lub 0,73 ÷ 14,6 mg/m^3)
- objętość powietrza przepuszczonego przez próbnik 9 l (lub 27 l)
- objętość rozpuszczalnika stosowanego do desorpcji 1 ml.

Przygotowano po trzy serie roztworów kalibracyjnych, które poddano analizie chromatograficznej w przyjętych warunkach oznaczania. Do chromatografu wprowadzano po 2 ml roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Dla każdego stężenia wykonano po dwa oznaczenia. Następnie odczytano powierzchnie pików i sporządzono wykres zależności powierzchni pików 1,4-dioksanu od jego stężeń w roztworach wzorcowych (ryc. 2). Wyniki oznaczeń kalibracyjnych dla 1,4-dioksanu dla trzech serii pomiarów przedstawiono w tabeli 2.

Współczynnik nachylenia b krzywej kalibracji (ryc. 2) o równaniu $y = bx + a$, charakteryzujący czułość metody, wynosi 1,14. Współczynnik korelacji r charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej wynosi 0,9999.

Precyzja

W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano roztwór podstawowy 1,4-dioksanu o stężeniu 5 mg/ml . Wykonano z niego trzy serie po osiem roztworów roboczych przez odmierzenie do kolb miarowych o pojemności 1 ml po: 1 μl (I seria), 10 μl (II seria), 20 μl (III seria) roztworu podstawowego i dopełnienie rozpuszczalnikiem do kreski. W 1 ml tak przygotowanych roztworów zawierało się kolejno: 20, 200 i 400 μg 1,4-dioksanu. Wykonano pomiary chromatograficzne po dwa z każdego roztworu w identycznych warunkach jak przy



Rycina 1. Chromatogram roztworu wzorcowego 1,4-dioksanu i substancji współwystępujących. Detektor FID, kolumna HP-FFAP
 Legenda: 1) disiarczek węgla (4,7 min), 2) propan-2-ol (5,5 min), 3) 1,4-dioksan (6,6 min), 4) glikol etylenowy (15,0 min).

Figure 1. Chromatogram of a standard solution of 1,4-dioxane and co-occurring substances. FID detector, HP-FFAP column
 Legend: 1) carbon disulfide (4.7 min), 2) propane-2-ol (5.5 min), 3) 1,4-dioxane (6.6 min), 4) ethylene glycol (15.0 min).

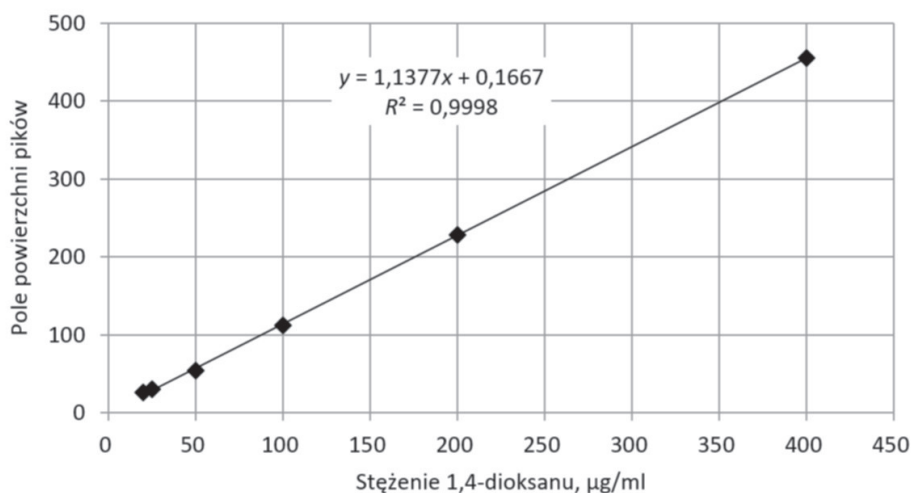
Tabela 1. Wyniki adsorpcji 1,4-dioksanu na węglu aktywnym. Detektor FID, kolumna HP-FFAP

Table 1. Results of adsorption of 1,4-dioxane on activated carbon. FID detector, HP-FFAP column

Objętość próbki powietrza, l	Strumień objętości powietrza, l/h	Czas, min	Przybliżone stężenie substancji, mg/m ³	Powierzchnia pików 1,4-dioksanu w roztworach po desorpcji		Zawartość substancji w II warstwie węgla (% ilości oznaczonej w pierwszej warstwie węgla)
				I warstwa	II warstwa	
9	9	60	300	3110,8	7,1	0,23
				3109,0	7,2	0,23
			600	6320,8	16,4	0,26
				6330,0	15,2	0,24
	1,5	360	300	3007,0	10,0	0,33
				2957,7	12,0	0,41
			600	5963,8	8,2	0,14
				5999,9	8,6	0,14
27	27	60	300	2857,0	39,1	1,37
				3018,4	65,3	2,16
			600	5853,9	127,6	2,18
				5724,6	90,3	1,58
	4,5	360	300	2804,6	16,5	0,59
				2793,6	10,1	0,36
			600	5653,8	53,4	0,94
				5904,0	24,0	0,41

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 3. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynoszą odpowiednio: 2,76; 1,27 i 3,16%.



Rycina 2. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia 1,4-dioksanu w roztworach wzorcowych. Detektor FID, kolumna HP-FFAP
Figure 2. Plot of peak area dependence of 1,4-dioxane concentration in standard solutions. FID detector, HP-FFAP column

Tabela 2. Wyniki oznaczeń kalibracyjnych 1,4-dioksanu
Table 2. Results of 1,4-dioxane calibration determinations

Stężenie 1,4-dioksanu x , µg/ml	Średnia powierzchnia pików (y_{sr})			Średnia powierzchnia z serii I-III ($y_{sr,I-III}$)	Odchylenie standardowe S	Współczynnik zmienności V , %	Współczynnik kalibracji b
	I seria	II seria	III seria				
20,0	26,2	25,2	26,0	25,8	0,53	2,05	1,29
25,0	29,8	30,7	29,2	29,90	0,75	2,53	1,20
50,0	54,1	54,0	53,9	54,00	0,10	0,19	1,08
100,0	109,1	110,3	116,3	111,90	3,86	3,45	1,12
200,0	233,4	225,5	225,8	228,23	4,48	1,96	1,14
400,0	458,1	453,9	455,0	455,67	2,18	0,48	1,14
Krzywa kalibracji $y = bx + a$	$y = 1,15x - 0,25$	$y = 1,13x - 0,05$	$y = 1,13x + 0,8$	$y = 1,14x + 0,17$			
Współczynnik korelacji r	0,9998	0,9999	0,9999	0,9999			
Średnia wartość współczynnika kalibracji							1,16
Odchylenie standardowe współczynnika kalibracji S_b							0,07
Współczynnik zmienności współczynnika kalibracji n_{kal} , %							6,03

Badanie stopnia desorpcji

Badanie stopnia desorpcji 1,4-dioksanu z węgla aktywnego przeprowadzono w następujący sposób: do sześciu rurek adsorpcyjnych na włókno szklane umieszczone przed 100-miligramową warstwą węgla aktywnego nanoszono w trakcie pobierania próbek powietrza po 1 μ l roztworu 1,4-dioksanu w rozpuszczalniku o stężeniu 20 mg/ml, co odpowiadało 20 μ g 1,4-dioksanu, do kolejnych sześciu rurek adsorpcyjnych dodano po 5 μ l tego samego roztworu 1,4-dioksanu, co odpowiadało 100 μ g 1,4-dioksanu, a do kolejnych sześciu rurek dodano po 10 μ l tego samego roztworu 1,4-dioksanu, co odpowiadało 200 μ g 1,4-dioksanu. Przez rurki przepuszczano

9 l powietrza ze strumieniem objętości 3 l/h. Następnie przeprowadzono desorpcję 1,4-dioksanu z pierwszej warstwy węgla i z drugiej warstwy zabezpieczającej przy użyciu 1 ml rozpuszczalnika (propan-2-ol i disiarczek węgla; 2: 98, v/v). Po 30-minutowym wytrząsaniu uzyskane roztwory oznaczano chromatograficznie. Drugie, zabezpieczające warstwy węgla nie zawierały badanej substancji. Wykonano także oznaczanie 1,4-dioksanu w roztworach porównawczych wykonanych w identyczny sposób, ale bez węgla aktywnego. Średni współczynnik desorpcji dla trzech poziomów stężeń wynosi 0,94. Wyniki badań podano w tabeli 4.

Tabela 3. Precyzja oznaczeń kalibracyjnych 1,4-dioksanu
Table 3. Precision of 1,4-dioxane calibration determinations

Roztwór o stężeniu 20 μ g/ml		Roztwór o stężeniu 200 μ g/ml		Roztwór o stężeniu 400 μ g/ml	
Powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia z powierzchni	Powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia z powierzchni	Powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia z powierzchni
I seria		II seria		III seria	
27,20	27,25	221,30	221,75	454,30	455,30
27,30		222,20		456,30	
26,90	26,75	221,60	224,00	454,40	453,85
26,60		226,40		453,30	
26,30	26,40	225,00	225,80	472,40	484,40
26,50		226,60		496,40	
26,00	25,60	225,10	225,35	477,20	483,55
25,20		225,60		489,90	
25,60	25,80	223,30	223,40	463,40	465,40
26,00		223,50		467,40	
25,70	25,60	224,00	226,10	494,50	495,40
25,50		228,20		496,30	
25,30	25,05	230,10	230,30	471,10	471,50
24,80		230,50		471,90	
26,20	25,95	228,40	227,95	471,90	472,30
25,70		227,50		472,70	
Średnia powierzchnia pików	26,05	Średnia powierzchnia pików	225,58	Średnia powierzchnia pików	472,71
Odchylenie standardowe S	0,72	Odchylenie standardowe S	2,86	Odchylenie standardowe S	14,94
Współczynnik zmienności v_1 , %	2,76	Współczynnik zmienności v_2 , %	1,27	Współczynnik zmienności v_3 , %	3,16
Średnia precyzja średni współczynnik zmienności dla zakresu $v_{zakresu}$, %			2,53		
Całkowita precyzja badania – średni współczynnik zmienności v_c , %			5,60		

Tabela 4. Wydajność desorpcji 1,4-dioksanu z węgla aktywnego
Table 4. Desorption efficiency of 1,4-dioxane from activated carbon

Numer próbki	20 µg 1,4-dioksanu				100 µg 1,4-dioksanu				200 µg 1,4-dioksanu			
	Powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów z porównawczych	Współczynnik desorpcji	Średni współczynnik desorpcji	Powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów z porównawczych	Współczynnik desorpcji	Średni współczynnik desorpcji	Powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów z porównawczych	Współczynnik desorpcji	Średni współczynnik desorpcji
1	22,10	21,81	0,87	0,92	116,30	115,60	1,00	0,97	207,40	208,00	0,92	0,94
	21,52				208,60							
2	21,10	21,75	0,86	0,92	116,30	116,55	1,00	0,97	221,60	221,35	0,98	0,94
	22,40				221,10							
3	25,09	24,68	0,98	0,92	111,60	112,70	0,97	0,97	216,30	215,65	0,96	0,94
	24,26				113,80				215,00			
4	23,20	23,25	0,92	0,92	103,10	102,75	0,88	0,97	203,40	203,50	0,90	0,94
	23,30				102,40				203,60			
5	24,00	24,10	0,96	0,96	114,50	114,38	0,98	0,97	205,80	207,20	0,92	0,94
	24,20				114,25				208,60			
6	23,80	24,15	0,96	0,96	116,50	116,30	1,00	0,97	217,40	217,45	0,96	0,94
	24,50				116,10				217,50			
Średnia powierzchnia pików				23,29	Średnia powierzchnia pików				Średnia powierzchnia pików			
Odchylenie standardowe S				1,26	Odchylenie standardowe S				Odchylenie standardowe S			
Współczynnik zmienności v, %				5,41	Współczynnik zmienności v, %				Współczynnik zmienności v, %			

Trwałość próbek i roztworów

Pobrane próbki oraz roztwory przechowywano w chłodziarce i analizowano po 1, 2, 5 i 6 dniach przechowywania. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 5 i 6.

Uzyskane wyniki wskazują, że próbki 1,4-dioksanu przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 1 dzień (tab. 5). Badanie trwałości roztworów 1,4-dioksanu wykazało, że roztwory przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 5 dni (tab. 6).

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono wg normy PN-EN 482. Granicę wykrywalności (LOD) i granicę oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analiz (dziesięć niezależnych pomiarów powierzchni pików o czasie retencji 1,4-dioksanu) uzyskanych z trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób. Dokładne dane przedstawiono w tabeli 7.

W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 20 ÷ 400 µg/ml
(2,2 ÷ 44 mg/m³)
dla próbki powietrza 9 l
lub 20 ÷ 400 µg/ml
(0,73 ÷ 14,6 mg/m³)
dla próbki powietrza 27 l
- granica wykrywalności,
LOD 332,03 ng/ml
- granica oznaczalności,
LOQ 996,08 ng/ml
- całkowita precyzja
badania, V_C 5,6%
- względna niepewność
całkowita, U_T 13%
- niepewność rozszerzona,
 U 24%.

Tabela 5. Trwałość próbek 1,4-dioksanu w chłodziarce

Table 5. Persistence of 1,4-dioxane samples in the refrigerator

Numer rurki	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Zmiana powierzchni pików, %
1	0	121,7	121,85	100,0
2		122,0		
1	1	118,9	119,65	98,2
2		120,4		
1	2	113,1	112,75	92,5
2		112,4		
1	5	118,1	110,00	90,3
2		101,9		
1	6	100,1	99,15	81,4
2		98,2		

Tabela 6. Trwałość roztworów 1,4-dioksanu w chłodziarce

Table 6. Persistence of 1,4-dioxane solutions in the refrigerator

Numer rurki	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Zmiana powierzchni pików, %
1	0	231,0	230,70	100,0
2		230,4		
1	1	230,2	229,70	99,6
2		229,2		
1	2	228,4	227,45	98,6
2		226,5		
1	5	228,1	231,35	100,3
2		234,6		
1	6	226,8	216,50	93,8
2		206,2		

Tabela 7. Wyznaczanie granicy wykrywalności i oznaczalności 1,4-dioksanu
Table 7. Determination of the limit of detection and quantification of 1,4-dioxane

Ślepe próby		
1	2	3
Odpowiedź detektora wg wskazań analitycznej stacji komputerowej Powierzchnia pików chromatograficznego o czasie retencji 1,4-dioksanu		
1,000	1,240	1,350
1,300	1,500	1,390
1,340	1,600	1,120
1,270	1,340	1,020
1,210	1,440	1,320
1,370	1,250	1,260
1,260	1,260	1,280
1,250	1,320	1,380
1,220	1,240	1,260
1,310	1,280	1,220
Odchylenie standardowe wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych, S_0		
0,102	0,125	0,117
Odchylenie standardowe wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych S_0		0,115
Równanie krzywej kalibracji: $y = bx + a$		$y = 1,14x + 0,17$
Współczynnik kierunkowy krzywej kalibracji b		1,140
Granica wykrywalności LOD, ng/ml		332,026
Granica oznaczalności LOQ, ng/ml		996,079

PODSUMOWANIE

Przedstawiono metodę oznaczania 1,4-dioksanu w powietrzu na stanowiskach pracy, znowelizowaną ze względu na proponowaną zmianę wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia dla tej substancji. Metoda polega na adsorpcji 1,4-dioksanu na węglu aktywnym, desorpcji mieszaniną propan-2-olu i disiarczku węgla oraz analizie chromatograficznej (GC-FID) otrzymanego roztworu. Zastosowanie do analizy kolumny HP-FFAP pozwoliło na selektywne oznaczenie 1,4-dioksanu w obecności disiarczku węgla, propan-2-olu oraz glikolu etylenowego. Metoda umożliwiła oznaczenie

1,4-dioksanu w zakresie stężeń $2,2 \div 44 \text{ mg/m}^3$ (gdą NDS 22 mg/m^3) lub $0,73 \div 14,6 \text{ mg/m}^3$ (gdą NDS $7,3 \text{ mg/m}^3$), tj. $1/10 \div 2$ wartości zaproponowanego najwyższego dopuszczalnego stężenia. W tym zakresie stężeń metoda została poddana walidacji zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN 482. Wyznaczono parametry walidacyjne, takie jak: granica wykrywalności, granica oznaczalności, całkowita precyzja badania, względna niepewność całkowita i niepewność rozszerzona. Procedurę oznaczania 1,4-dioksanu w powietrzu na stanowiskach pracy zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

Daragó A., Klimczak M. (2022). Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego – 1,4-dioksan (praca niepublikowana).

ECHA, European Chemicals Agency (2022). Committee for Risk Assessment RAC. Opinion on scientific evaluation of occupational exposure limits for 1,4-dioxane, ECHA/RAC/OEL-O-000007101-89-01/E, 18/03/2022. https://echa.europa.eu/documents/10162/7937606/1_final_opinion_oel_1_4_dioxane_en.pdf/686365df-9485-c2ac-b342-289ec-306d188?t=1656313877233 [dostęp: 26.07.2023].

Ernstgård L., Iregren A., Sjögren B. i in. (2006). Acute effects of exposure to vapours of dioxane in humans. *Hum. Exp. Toxicol.* 25, 723–729.

Jeżewska A. (2009). 1,4-Dioksan – metoda oznaczania. *Podst. Met. Oceny Środow. Pr.* 1(59), 141–146.

PN-Z-04431:2011 Ochrona czystości powietrza – Oznaczenie 1,4-dioksanu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.

PubChem (2023). Dioxane. Compound Summary. National Center for Biotechnology Information. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31275> [dostęp: 22.05.2023].

Rozporządzenie Komisji (UE) 2018/669 z dnia 16 kwietnia 2018 r. zmieniające, w celu dostosowania do postępu naukowo-technicznego, rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin. *Dz. Urz. UE L 115/1* z 4.05.2018 r.

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.

US EPA, United States Environmental Protection Agency (2017). Technical Fact Sheet – 1,4-Dioxane. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P100THWG.txt> [dostęp: 22.05.2023].

US EPA, United States Environmental Protection Agency (2023). 1,4-Dioxane Draft Revised Unreasonable Risk Determination. <https://www.epa.gov/system/files/documents/2023-07/Draft%20Revised%20Risk%20Determination%2014-Dioxane-2023.pdf> [dostęp: 26.07.2023].

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA 1,4-DIOKSANU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 1,4-dioksanu (numer CAS: 123-91-1) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 1,4-dioksanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 2,2 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 9 l) lub 0,73 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 27 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 adsorpcji zawartego w badanym powietrzu 1,4-dioksanu na węgiel aktywny, desorpcji roztworem propan-2-olu w disiarczku węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

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 w uprawnionych instytucjach.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

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

5.1. 1,4-Dioksan

5.2. Propan-2-ol

5.3. Disiarczek węgla

5.4. Roztwór propan-2-olu w disiarczku węgla

Stosować roztwór propan-2-olu wg punktu 5.2 w disiarczku węgla wg punktu 5.3 w stosunku objętościowym 2: 98, v/v.

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy 1,4-dioksanu

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 50 µl (ok. 50 mg) 1,4-dioksanu wg punktu 5.1, kolbę zważyć, uzupełnić do kreski roztworem propan-2-olu w disiarczku węgla wg punktu 5.4 i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładne stężenie 1,4-dioksanu w roztworze. Stężenie 1,4-dioksanu w tak przygotowanym roztworze wynosi ok. 5 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez 5 dni.

5.6. Roztwory wzorcowe robocze 1,4-dioksanu

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 40, 50, 100, 200, 400 i 800 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5, uzupełnić do kreski roztworem propan-2-olu w disiarczku węgla wg punktu 5.4 i wymieszać. Zawartość 1,4-dioksanu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio ok.: 0,02; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2 i 0,4 mg.

Roztwory przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 5 dni.

5.7. Roztwór do wyznaczania współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 5 ml odmierzyć 100 µl (ok. 100 mg) 1,4-dioksanu wg punktu 5.1, kolbę zważyć, uzupełnić do kreski roztworem propan-2-olu w disiarczku węgla wg punktu 5.4 i dokładnie wymieszać. Stężenie 1,4-dioksanu w tak przygotowanym roztworze wynosi ok. 20 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez 5 dni.

5.8. Gazy sprężone do chromatografu

Hel jako gaz nośny, wodór, azot i powietrze do detektora o czystości wg instrukcji do chromatografu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy z detektorem płomienio-jonizacyjnym i dozownikiem umożliwiającym dzielenie próbki.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca rozdzielanie 1,4-dioksanu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna kapilarna HP-FFAP z 2-nitrotereftalanem glikolu polietylenowego, o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 1,4 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 do desorpcji o pojemności ok. 3 ml z nakrętkami wyposażonymi w zawory i uszczelki silikonowe, co umożliwia pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

6.5. Rurki pochłaniające

Gotowe rurki szklane, wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (100 i 50 mg), rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym.

6.6. Strzykawki do cieczy

Strzykawki do cieczy o pojemności 5 μl ÷ 1 ml.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg normy PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 6.5 przepuścić do 9 l (lub do 27 l) badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 9 l/h. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 1 dzień.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdzielanie 1,4-dioksanu od innych

substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu.

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

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 60°C
 - przyrost temperatury 15°C/min
 - temperatura końcowa 180°C
- temperatura dozownika 240°C
- temperatura detektora 250°C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1 ml/min
- strumień objętości wodoru 40 ml/min
- strumień objętości powietrza 400 ml/min
- stosunek dzielenia próbki 10: 1
- objętość próbki 2 μl .

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 2 μl roztworów wzorcowych roboczych 1,4-dioksanu wg punktu 5.6. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami oznaczeń a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie 1,4-dioksanu w roztworach wzorcowych, w miligramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające mu średnie pole powierzchni pików.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej wg punktu 6.5 do naczynek do desorpcji wg punktu 6.4. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.6 po 1 ml roztworu propan-2-olu w disiarczku węgla wg punktu 5.4, naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min. Co pewien czas wstrząsać ich zawartością. Następnie pobrać po 2 μl roztworu znad dłuższej warstwy węgla aktywnego i badać chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 1,4-dioksanu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią

nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Z krzywej wzorcowej odczytać stężenie 1,4-dioksanu w badanym roztworze, w miligramach na mililitr.

W taki sam sposób wykonać oznaczenie 1,4-dioksanu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego. Zawartość 1,4-dioksanu oznaczona w krótszej warstwie węgla aktywnego nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczonej w dłuższej warstwie węgla. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek do desorpcji wg punktu 6.4 przesypać węgiel aktywny z dłuższej (100 mg) warstwy z rurek pochłaniających wg punktu 6.5. Następnie dodać po 10 µl roztworu do wyznaczania współczynnika desorpcji wg punktu 5.7. W szóstym naczynku przygotować roztwór kontrolny zawierający tylko dłuższą warstwę węgla aktywnego. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.6 po 1 ml roztworu propan-2-olu w disiarczku węgla wg punktu 5.4. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min. W czasie desorpcji co pewien czas wstrząsać ich zawartością. Jednocześnie wykonać oznaczenie 1,4-dioksanu co najmniej w trzech roztworach porównawczych przygotowanych przez dodanie do 1 ml roztworu propan-2-olu w disiarczku węgla wg punktu 5.4 po 10 µl roztworu do wyznaczania współczynnika desorpcji wg punktu 5.7. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 8.

Współczynnik desorpcji 1,4-dioksanu (d) obliczyć wg wzoru:

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

w którym:

- P_o – średnia powierzchnia piku 1,4-dioksanu roztworów po desorpcji,
- P_k – średnia powierzchnia piku o czasie retencji 1,4-dioksanu na chromatogramach roztworu kontrolnego,
- P_p – średnia powierzchnia piku 1,4-dioksanu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji 1,4-dioksanu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

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

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 1,4-dioksanu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny wg wzoru:

$$X = \frac{(m_1 + m_2)}{V \cdot \bar{d}} \cdot 1000$$

w którym:

- m_1 – masa 1,4-dioksanu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla aktywnego, odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- m_2 – masa 1,4-dioksanu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego, odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach,
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczona wg rozdziału 11.