

Bezwodnik maleinowy

Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Maleic anhydride

Determination in workplace air

inż. AGNIESZKA WOŹNICA
e-mail: agwoz@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Numer CAS 108-31-6

Słowa kluczowe: bezwodnik maleinowy, metoda analityczna, HPLC-DAD, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: maleic anhydride, determination method, HPLC-DAD, workplace air.

Streszczenie

Bezwodnik maleinowy jest krystalicznym ciałem stałym, ważnym półproduktem w przemyśle chemicznym. Bezwodnik maleinowy jest substancją: szkodliwą, drażniącą i uczulającą.

Celem pracy było opracowanie nowej metody oznaczania stężeń bezwodnika maleinowego w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie od 1/10 do 2 wartości NDS, zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 482.

Badania wykonano, stosując chromatograf cieczowy (HPLC) serii 1200 firmy Agilent Technologies z detektorem diodowym (DAD). Oznaczenia prowadzono w układzie faz odwróconych (faza ruchoma: acetonitryl; roztwór kwasu fosforowego(V)) z zastosowaniem kolumny Ultra C18

(250 × 4,6 mm o dp = 5 μm). Metoda polega na: zatrzymaniu obecnego w powietrzu bezwodnika maleinowego na filtrze z włókna szklanego z naniesioną 3,4-dimetoksybenzyloaminą i ftalanem dioktylu, ekstrakcji utworzonej pochodnej wodnym roztworem amoniaku i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Na podstawie wyników badań ustalono warunki oznaczania bezwodnika maleinowego w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń 0,05 ÷ 1 mg/m³. Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności, LOD 8,18 ng/ml
- granica oznaczalności, LOQ 24,5 ng/ml

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowanego w latach 2014-2016 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej (Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej).

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

- całkowita precyzja badania 5,53%
- względna niepewność całkowita 12,02%.

Opracowana metoda umożliwia selektywne oznaczanie bezwodnika maleinowego w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń $0,05 \div 1 \text{ mg/m}^3$, czyli od 1/10 do 2 wartości NDS w obecności substancji współwystępujących w badanym

powietrzu. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur oznaczania czynników chemicznych.

Opracowaną metodę oznaczania bezwodnika maleinowego zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Summary

Maleic anhydride is a crystalline solid. Maleic anhydride is an important intermediate in the chemical industry. It is harmful, irritating and sensitizing.

The aim of this study was to develop a new method for determining concentrations of maleic anhydride in workplace air in the range from 1/10 to 2 MAC values, in accordance with the requirements of Standard No. EN 482.

The study was performed using a liquid chromatograph (Agilent Technologies series 1200) with a diode array detector (DAD). The determination was performed in the reverse-phase system (mobile phase: acetonitrile: solution of phosphoric acid) using an Ultra C18 column ($250 \times 4.6 \text{ mm}$ with $d_p = 5 \mu\text{m}$) with precolumn ($10 \times 4 \text{ mm}$). The method was based on passing air through a glass fiber filter coated with 3,4-di-methoxybenzylamine and di-n-octyl phthalate. Samples were extracted with aque-

ous ammonium hydroxide and analyzed with HPLC. The method was validated according to Standard No. EN 482. The measuring range was $0.05 \div 1 \text{ mg/m}^3$, the limit of detection (LOD) was 8.18 ng/ml , the limit of quantification (LOQ) was 24.5 ng/ml , the overall accuracy of the method was 5.53% and the relative total uncertainty of the method was 12.02%.

The analytical method described in this paper enables selective determination of maleic anhydride in workplace air in the presence of other substances at concentrations from 0.05 mg/m^3 (1/10 MAC value). The method is precise, accurate and it meets the criteria for measuring chemical agents listed in Standard No. EN 482.

The developed method of determining maleic anhydride has been recorded as an analytical procedure (see appendix).

WPROWADZENIE

Bezwodnik maleinowy jest krystalicznym ciałem stałym, występującym w postaci białych igieł lub proszku, słabo rozpuszczalnym w wodzie, a dobrze w: etanolu, eterze dietylowym, estrach i ketonach. Pod wpływem wilgoci ulega hydrolizie do kwasu maleinowego (GESTIS 2016; CHEMPYL 2016).

Bezwodnik maleinowy jest substancją otrzymywaną w wyniku katalitycznego utleniania benzenu w obecności pięciotlenku wanadu. Bezwodnik maleinowy ma liczne zastosowania przemysłowe i laboratoryjne. Najczęściej jest używany do produkcji żywic: alkidowych, poliestrowych i epoksydowych oraz do syntezy różnych chemikaliów, między innymi maleinianu dibutyli i dioktyli. Jest również używany w przemyśle: włókienniczym, rolniczym oraz jako jeden ze środków na-

tłuszczających stosowanych w garbarstwie (Puchalska, Skowroń 1996). Bezwodnik maleinowy to substancja szkodliwa, a głównymi drogami narażenia zawodowego są układ oddechowy i skóra. Bezwodnik maleinowy jako substancja silnie drażniąca może powodować: intensywne uczucie pieczenia oczu i gardła, kaszel oraz wymioty. W wyniku działania toksycznego powoduje podrażnienie skóry i błon śluzowych (zwłaszcza dróg oddechowych i spojówek). Powtarzane narażenie na pary i pył może wywołać astmę oskrzelową (Motley, Plummer 1981). W organizmie bezwodnik maleinowy przekształca się w kwas maleinowy, w zetknięciu ze środowiskiem wodnym. W związku z tym, skutki jego działania wynikają z właściwości kwasu maleinowego (Puchalska, Skowroń 1996).

Poniżej zamieszczono zharmonizowaną klasyfikację i oznakowanie bezwodnika maleinowego, zgodnie z tabelą 3.1. załącznika VI rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r.:

- Acute Tox. 4, oral – toksyczność ostra; kategoria zagrożenia 4. (droga pokarmowa); H302: działa szkodliwie po połknięciu
- Skin Corr. 1B – działanie żrące/drażniące na skórę; kategoria zagrożenia 1.B.; H314: powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu
- Resp. Sens. 1 – działanie uczulające na drogi oddechowe/skórę; kategoria zagrożenia 1.; H334: może powodować objawy alergii lub astmy, lub trudności w oddychaniu w następstwie wdychania
- Skin Sens. 1 – działanie uczulające na skórę; kategoria zagrożenia 1.; H317: może powodować reakcję alergiczną skóry.

Obowiązująca w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) bezwodnika maleinowego wynosi $0,5 \text{ mg/m}^3$, natomiast wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 1 mg/m^3 (DzU 2014, poz. 817 ze zm.).

W Polsce zawartość bezwodnika maleinowego w powietrzu była oznaczana metodą chromatograficzną (PN-Z-04217-02: 1991). Metoda

ta polega na pochłanianiu bezwodnika maleinowego w płucce z wodą destylowaną, a następnie analizie kwasu maleinowego (otrzymanego w wyniku hydrolizy bezwodnika) metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detektorem spektrofotometrycznym (UV-VIS), przy długości fali analitycznej 210 nm. Oznaczalność tej metody wynosi $0,25 \text{ mg/m}^3$.

W metodzie NIOSH (NIOSH 1994) powietrze zawierające bezwodnik maleinowy przepuszczano przez płuczki z wodą destylowaną, a utworzony kwas maleinowy oznaczano z zastosowaniem HPLC z detektorem UV-VIS, przy długości fali analitycznej 254 nm.

W metodzie OSHA (Chan 1990) próbki powietrza zawierającego bezwodnik maleinowy pobierano na filtry z włókna szklanego z naniesioną 3,4-dimetoksybenzylaminą i ftalanem dioktylu, ekstrahowano mieszaniną acetonitrylu/dimetylosulfotlenek (90: 10, v/v) i analizowano jako pochodną z zastosowaniem HPLC z detektorem UV-VIS. Granica oznaczalności tej metody wynosi $0,033 \text{ mg/m}^3$.

W artykule przedstawiono metodę oznaczania bezwodnika maleinowego, która umożliwi oznaczanie zawartości tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń $0,05 \div 1 \text{ mg/m}^3$, czyli od 1/10 do 2 wartości NDS, zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 482.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf cieczowy firmy Agilent Technologies (Niemcy) serii 1200 z detektorem diodowym (DAD). Próbki wprowadzano za pomocą automatycznego podajnika próbek G2258-90010 (Agilent Technologies). Do sterowania procesem oznaczania oraz zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. Zastosowano również ko-

lumnę chromatograficzną Ultra C18 o wymiarach: $250 \times 4,6 \text{ mm}$ o $dp = 5 \mu\text{m}$, z przedkolumną o wymiarach: $10 \times 4,0 \text{ mm}$ (Restek, USA).

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory typu AirChek 2000 (SKC, USA) o zakresie pracy $750 \div 3000 \text{ ml/min}$ oraz próbnik z kasetką wewnętrzną o średnicy 25 mm (Ekohigiena, Polska). Do ekstrakcji analitu z filtra zastosowano wytrząsarkę mechaniczną WL-2000 (JWElectronic, Polska). Wzorce odważano na

wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA). Filtry przechowywano w chłodziarko-zamrażarce ARDO CO23B-2H (Merloni, Polska).

Odczynniki i materiały

W badaniach korzystano z następujących odczynników: bezwodnika maleinowego, bezwodnika trimelitowego, bezwodnika octowego, bezwodnika ftalowego, ftalanu dioktylu, 3,4-dimetoksybenzyloaminy (Sigma-Aldrich, Niemcy),

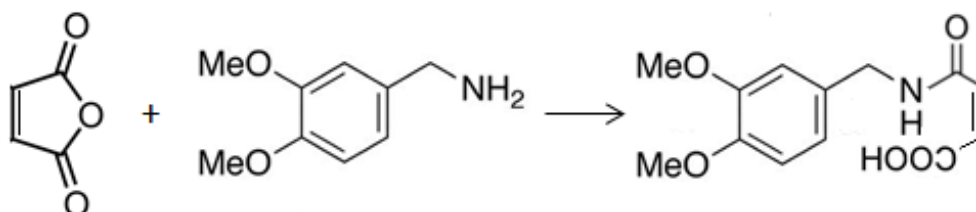
acetonitrylu, metanolu, (J.T. Baker, Holandia), kwasu fosforowego(V), (Riedel-de Haën, Niemcy), 25-procentowego roztworu amoniaku (POCH, Polska). Do badań używano wody o wysokiej czystości uzyskanej z aparatu Milli-Q (Millipore, USA). Stosowano ponadto: filtry z włókna szklanego GF/A o średnicy 25 mm (Whatman, Anglia) do pobierania próbek powietrza, filtry strzykawkowe nylonowe o średnicy 25 mm i wielkości porów 0,45 μm (Alltech, USA) do filtrowania roztworów przed analizą oraz szkło laboratoryjne i strzykawki do cieczy.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na podstawie danych z piśmiennictwa założono, że bezwodnik maleinowy obecny w powietrzu środowiska pracy będzie pobierany na filtr z włókna szklanego, z naniesioną 3,4-dimetoksybenzyloaminą i ftalanem dioktylu (Chan 1990). Pochodna bezwodnika maleinowego będzie wymywana z filtra za pomocą wodnego roztworu amoniaku (Woźnica,

Kowalska 2014; Woźnica 2016; Jeżewska 2012), a uzyskany roztwór będzie oznaczany z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem diodowym (HPLC-DAD).

W wyniku reakcji bezwodnika maleinowego i 3,4-dimetoksybenzyloaminy powstaje stabilna pochodna (rys. 1.):



Bezwodnik maleinowy 3,4-Dimetoksybenzyloamina

Pochodna bezwodnika maleinowego

Rys. 1. Reakcja derywatywacji bezwodnika maleinowego

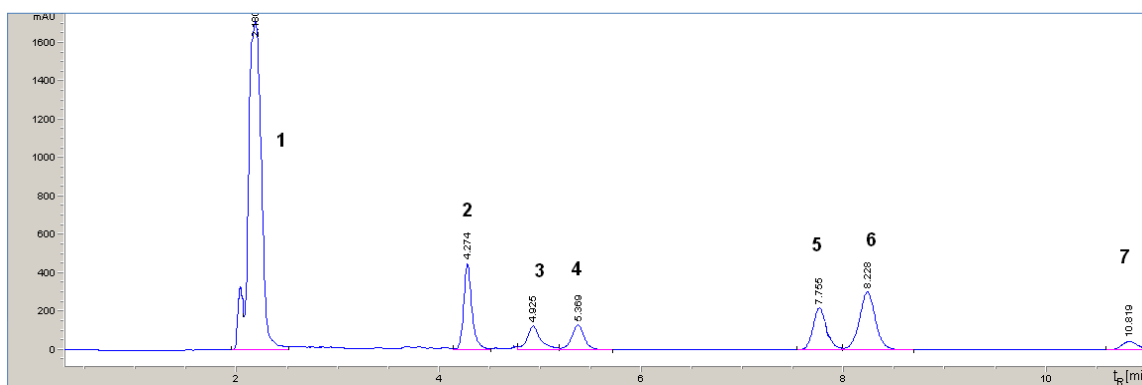
Warunki oznaczania chromatograficznego

Do oznaczania pochodnej bezwodnika maleinowego zastosowano kolumnę Ultra C18, a jako fazę ruchomą – acetonitryl i roztwór 0,1-procentowy kwasu fosforowego(V), w stosunku objętościowym 50: 50. Natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej wynosiło 1 ml/min. Do badań wprowadzano próbkę o objętości

10 μl , natomiast do detekcji wykorzystano detektor DAD mierzący absorbancję, przy długości fali analitycznej 210 nm.

W opisanych warunkach pochodna bezwodnika maleinowego może być oznaczana w obecności: 3,4-dimetoksybenzyloaminy, pochodnych bezwodnika trimelitowego, pochodnej bezwodnika octowego, pochodnej bezwodnika ftalowego i ftalanu dioktylu. Chromatogram roztworu pochodnej bezwodnika maleinowego

w obecności substancji, które mogą także występować w badanym powietrzu na stanowiskach pracy, przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Chromatogram roztworu pochodnej bezwodnika maleinowego w obecności substancji współwystępujących: 1) 3,4-dimetoksybenzyloamina, 2) pochodna bezwodnika octowego, 3) i 4) pochodne bezwodnika trimelitowego, 5) pochodna bezwodnika ftalowego, 6) pochodna bezwodnika maleinowego, 7) ftalan dioktylu. Warunki oznaczania: kolumna Ultra C18, metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem diodowym (HPLC-DAD), ($\lambda = 210$ nm)

Badania chemisorpcji bezwodnika maleinowego i warunków pobierania próbek powietrza

Do pobierania próbek powietrza zawierającego bezwodnik maleinowy wytypowano filtry z włókna szklanego z naniesioną 3,4-dimetoksybenzyloaminą i ftalanem dioktylu o średnicy 25 mm. Filtry do badań przygotowywano samodzielnie. Roztwór pokrywający do nanoszenia na filtry sporządzono w następujący sposób: w kolbie stożkowej o pojemności 25 ml umieszczono 0,72 ml (około 0,8 g) 3,4-dimetoksybenzyloaminy, 0,8 ml (około 0,8 g) ftalanu dioktylu oraz 16 ml metanolu i roztwór wymieszano. Na każdy filtr naniesiono 0,2 ml tak sporządzonego roztworu, który następnie suszono na powietrzu przez 5 min i w eksykatorze przez noc. Umieszczone w ciemnym naczyniu filtry przechowywano w zamrażalniku chłodziarki. Niestety, tak sporządzone filtry są trwałe nie dłużej niż trzy-

dzieci dni, ponieważ po tym czasie 3,4-dimetoksybenzyloamina ulega częściowemu rozkładowi.

W celu sprawdzenia poprawności warunków pobierania próbek powietrza złożono układ składający się z filtra z włókna szklanego oraz pompy ssącej o regulowanym i kontrolowanym za pomocą rotametry strumieniu objętości powietrza. Na filtry (po sześć sztuk) nanoszono odpowiednio po 50 μ l roztworu bezwodnika maleinowego w acetonitrylu o stężeniu 7,2 mg/ml i przepuszczano 720 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/min. Następnie zbadano odzysk pochodnej bezwodnika maleinowego z filtra. Jako rozpuszczalnika użyto roztworu amoniaku o stężeniu 0,02 mol/l. Jednocześnie przygotowano roztwory kontrolne i oznaczano chromatograficznie stężenie analitu w tak uzyskanych roztworach. Wyniki chemisorpcji bezwodnika maleinowego na filtrze z włókna szklanego z naniesioną substancją derywatyżującą oznaczenia przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.

Przykładowe wyniki chemisorpcji bezwodnika maleinowego na filtrze z włókna szklanego z naniesioną substancją derywatyżującą. Strumień objętości pochłanianego powietrza 2 l/min, czas pochłaniania 6 h. Kolumna Ultra C18, temperatura kolumny 23 °C, detektor DAD

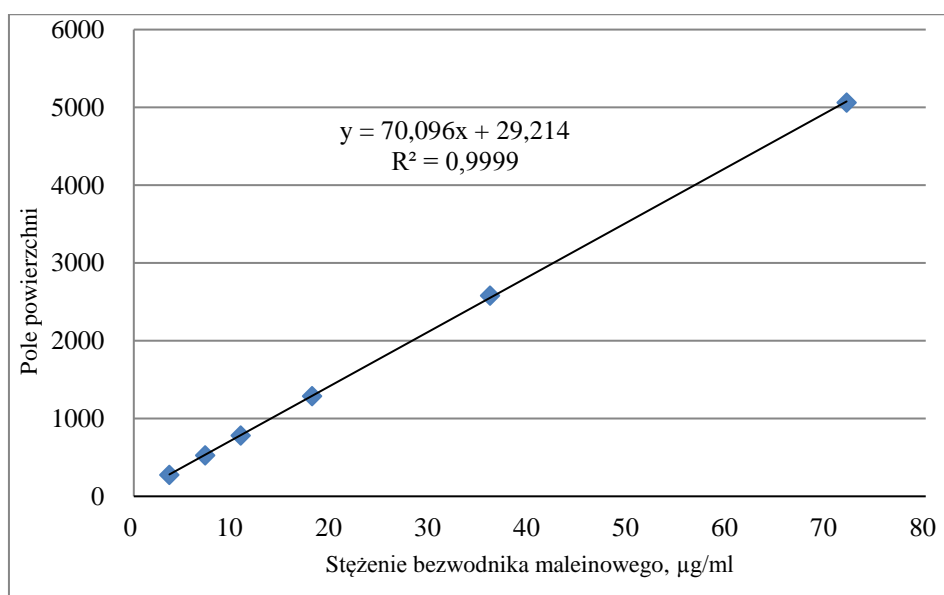
Rodzaj filtra	Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/h	Czas pochłaniania, h	Przybliżone stężenie substancji w powietrzu, mg/m ³	Powierzchnia pików pochodnej bezwodnika maleinowego w roztworach po ekstrakcji	Powierzchnia pików pochodnej bezwodnika maleinowego w roztworach kontrolnych
Filtr z włókna szklanego z naniesioną substancją derywatyżującą	2	6	0,5	2639,7 2606,7 2556,6 2552,5 2612,7 2601,9	2605,40

Uzyskane wyniki wskazują, że filtry z naniesioną 3,4-dimetoksybenzyloaminą i ftalanem dioktylu zapewniają ilościowe wyodrębnienie pochodnej bezwodnika maleinowego z powietrza, a roztwór amoniaku jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do ekstrakcji pochodnej bezwodnika maleinowego z filtrów.

Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonano dla trzech serii roztworów. Roztwory przygotowano przez naniesienie na impregnowane aminą filtry po: 5;

10; 15; 25; 50 i 100 µl roztworu bezwodnika maleinowego w acetonitrylu o stężeniu 7,2 mg/ml. Filtry pozostawiono w eksykatorze do wyschnięcia. Następnie zbadano odzysk pochodnej bezwodnika maleinowego, wymywając ją z filtra roztworem amoniaku (10 ml) i tak uzyskane roztwory oznaczano chromatograficznie w warunkach wcześniej omówionych. Sporządzono wykres zależności średniej powierzchni pików pochodnej bezwodnika maleinowego od stężenia bezwodnika maleinowego w roztworach uzyskanych po ekstrakcji filtrów (rys. 3.).



Rys. 3. Wykres zależności pola powierzchni pików pochodnej bezwodnika maleinowego od stężenia bezwodnika maleinowego w roztworach uzyskanych po odzysku z filtrów. Do oznaczania zastosowano kolumnę Ultra C18 oraz detektor DAD

Współczynnik nachylenia „b” krzywej kalibracji o równaniu $y = bx + a$, charakteryzujący czułość metody, wynosi 70,1. Liniowość krzywej wzorcowej jest charakteryzowana wartością współczynnika korelacji r , który wynosi 1.

Precyzję oznaczeń kalibracyjnych wyznaczono na podstawie trzech serii po osiem rozтворów uzyskanych z odzysku z filtrów o stężeniach kolejno: 3,6 µg/ml (I seria); 10,8 µg/ml (II seria) i 36 µg/ml (III seria). W wyniku analizy chromatograficznej każdej serii obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wyniosły odpowiednio: 3,87; 0,74 i 1,13%.

Badanie trwałości próbek

Trwałość pobranych próbek, w zależności od czasu ich przechowywania, badano w następujący sposób: na filtr naniesiono po 50 µl roztworu bezwodnika maleinowego w acetonitrylu o stężeniu 7,2 mg/ml. Po wysuszeniu filtrów, przepuszczono 720 l powietrza i analizowano natychmiast próbki (dwie sztuki) oraz po dwóch, czterech, sześciu i ośmiu dniach przechowywania w zamrażalniku chłodziarki. Przykładowe wyniki badań trwałości tak przechowywanych próbek przedstawiono w tabeli 2. Przedstawione w tabeli wyniki wskazują na to, że próbki są trwałe przez sześć dni.

Tabela 2.

Wyniki badania trwałości przechowywanych w zamrażalniku chłodziarki próbek powietrza zawierających 36 µg bezwodnika maleinowego

Numer filtra	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia
1	0	2581,05	2603,3
2		2625,6	
1	2	2639,7	2623,2
2		2606,7	
1	4	2667,8	2598,8
2		2529,8	
1	6	2691,3	2604,2
2		2517,25	
1	8	2529,8	2531,0
2		2532,2	

Walidacja

Granice wykrywalności i granice oznaczalności wyznaczono na podstawie wyników analiz (dziesięć niezależnych pomiarów powierzchni pików o czasie retencji pochodnej bezwodnika maleinowego) uzyskanych z trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób.

Na podstawie wyników otrzymanych z badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności, LOD 8,18 ng/ml
- granica oznaczalności, LOQ 24,5 ng/ml
- całkowita precyzja badania, V_c 5,53%
- względna niepewność całkowita 12,02%.

PODSUMOWANIE

Na podstawie otrzymanych wyników z przeprowadzonych badań opracowano nową metodę oznaczania bezwodnika maleinowego w obec-

ności substancji współwystępujących w badanym powietrzu na stanowiskach pracy, w zakresie stężeń $0,05 \div 1 \text{ mg/m}^3$.

Metoda polega na: zatrzymaniu obecnego w powietrzu bezwodnika maleinowego na filtrze z włókna szklanego z naniesioną 3,4-dimetoksybenzyloaminą i ftalanem dioktylu, następnie ekstrakcji utworzonej pochodnej wodnym roztworem amoniaku i analizie z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem diodowym.

Sprawdzono wpływ interferencji pochodzących od takich substancji, które mogą występować jednocześnie z bezwodnikiem maleinowym w badanym powietrzu, jak: 3,4-dimetoksyben-

zyloamina, bezwodnik trimelitowy, bezwodnik ftalowy, bezwodnik octowy oraz ftalan dioktylu.

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

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

PIŚMIENNICTWO

Chan Y. (1990). Maleic anhydride. OSHA Method no. 86 U.S. Salt Lake City, Occupational Safety and Health Administration, Analytical Laboratory.

CHEMPYL (2016). Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. Warszawa, CIOP-PIB.

GESTIS (2016). Substance database. BG Institute for Occupational Safety and Health. Sankt Augustin, Germany.

Jeżewska A. (2012). Bezwodnik trimelitowy – metoda oznaczania. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 1(71), 59–64.

Motley K., Plummer T. (1981). Maleic anhydride. OSHA Method no 25 U.S. Utah, Occupational Safety and Health Administration, Analytical Laboratory, Salt Lake City.

NIOSH (1994). Maleic anhydride. Method no 3512. National Institute for Occupational Safety and Health. Manual of analytical methods. Washington, DC, 2nd ed., vol 5.

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

PN-Z-04217-02: 1991 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości bezwodnika maleinowego. Oznaczanie bezwodnika maleinowego na stanowiskach

pracy metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

Puchalska H., Skowroń J. (1996). Bezwodnik maleinowy. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 14, 111–129.

Rozporządzenie ministra, pracy i polityki społecznej z dnia 6.06.2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2014, poz. 817 ze zm.

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 (zwanego rozporządzeniem GHS). Dz. Urz. Unii Europejskiej z dnia 31.12.2008 r. (L 353).

Woźnica A., Kowalska J. (2014). Bezwodnik octowy. Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 4(82), 129–142.

Woźnica A. (2016). Bezwodnik ftalowy. Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 1(87), 33–47.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA BEZWODNIKA MALEINOWEGO

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze zamieszczono nową metodę oznaczania zawartości bezwodnika maleinowego (nr CAS: 108-31-6) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysoko-sprawnej chromatografii cieczowej z detektorem spektrofotometrycznym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie bezwodnika maleinowego, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczenia opisanych w procedurze, wynosi 0,05 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 obecnego w powietrzu bezwodnika maleinowego na filtrze z włókna szklanego z naniesioną 3,4-dimetoksybenzyloaminą i ftalanem dioktylu, następnie ekstrakcji utworzonej pochodnej wodnym roztworem amoniaku i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a. oraz wodę destylowaną, zwaną w dalszej części procedury – wodą, o czystości wymaganej przy stosowaniu wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC).

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,000 2 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. Acetonitryl

4.2. Amoniak – roztwór o stężeniu 0,02 mol/l

4.3. Bezwodnik maleinowy

4.4. 3,4-Dimetoksybenzyloamina

4.5. Ftalan dioktylu

4.6. Kwas fosforowy(V) – roztwór 0,1-procentowy (v/v)

4.7. Metanol

4.8. Roztwór wzorcowy podstawowy bezwodnika maleinowego

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odważyć 72 mg bezwodnika maleinowego wg punktu 4.3., kolbę uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 4.1. i dokładnie wymieszać. Stężenie bezwodnika maleinowego w tak przygotowanym roztworze wynosi 7,2 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez co najmniej trzy dni.

4.9. Roztwór pokrywający

Do kolby wg punktu 5.5. dodać: 0,72 ml 3,4-dimetoksybenzyloaminy, 0,8 ml ftalanu dioktylu, 16 ml metanolu i całość dokładnie wymieszać. Tak uzyskany roztwór przechowywany w zamrażalniku chłodziarki zachowuje trwałość przez trzydzieści dni.

4.10. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 25 mm. Na filtry nanieść po 0,2 ml roztworu pokrywającego wg punktu 4.9., pozostawić na powietrzu przez 5 min, a następnie w eksykatorze

przez noc. Filtry umieścić w ciemnym naczyniu, szczelnie je zamknąć i przechowywać w zamrażalniku chłodziarki nie dłużej niż trzydzieści dni.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz niżej wymieniony:

5.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy wyposażony w detektor spektrofotometryczny.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą oznaczenie pochodnej bezwodnika maleinowego, np. kolumnę o długości 250 mm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, wypełnioną żelalem krzemionkowym modyfikowanym grupą oktadecylową, o uziarnieniu 5 μm z przedkolumną.

5.3. Filtry strzykawkowe

Stosować filtry nylonowe o średnicy 25 mm i wielkości porów 0,45 μm .

5.4. Próbnik

Stosować próbnik do pobierania frakcji wdychalnej aerozolu.

5.5. Kolby

Stosować kolby stożkowe Erlenmayera o pojemności 25 ml, wyposażone w korki.

5.6. Strzykawki

Stosować strzykawki do cieczy o pojemności 5 μl ÷ 10 ml.

5.7. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą 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 4.10., umieszczony w próbniku wg

punktu 5.4., należy przepuścić, ze stałym strumieniem objętości 2 l/min:

– 720 l badanego powietrza do oceny zgodności warunków pracy z wartością najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS)

– 30 l badanego powietrza do oceny zgodności warunków pracy z wartością najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh).

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

7. Warunki pracy chromatografu

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

- faza ruchoma: acetonitryl: kwas fosforowy(V) 50: 50
- natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej 1 ml/min
- temperatura kolumny 23 °C
- długość fali analitycznej detektora spektrofotometrycznego 210 nm
- dozowanie próbki 10 μl .

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Na sześć filtrów wg punktu 4.10., umieszczonych w kolbach stożkowych wg punktu 5.5., kolejno nanieść strzykawkami wg punktu 5.6. następujące ilości roztworu wzorcowego podstawowego bezwodnika maleinowego wg punktu 4.8.: 5; 10; 15; 25; 50 i 100 μl . Filtry pozostawić do wyschnięcia. Następnie dodać po 10 ml amoniaku wg punktu 4.2., kolbę zamknąć i wstrząsać jej zawartością przez 60 min. Po tym czasie roztwór znad filtra

przesączyć za pomocą filtrów strzykawkowych wg punktu 5.3. Zawartość bezwodnika maleinowego w 1 ml tak uzyskanych roztworów wynosi odpowiednio: 3,6; 7,2; 10,8; 36 i 72 µg. Uzyskane roztwory należy badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Z każdego roztworu wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików pochodnej bezwodnika maleinowego 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 bezwodnika maleinowego, w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików pochodnej bezwodnika maleinowego.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza należy przenieść filtry do kolb wg punktu 5.5. W przypadku pobierania próbek powietrza do oceny zgodności warunków pracy z wartością NDS należy dodać 10 ml amoniaku wg punktu 4.2., natomiast w przypadku pobierania próbek powietrza do oceny zgodności warunków pracy z wartością NDSch dodać 3 ml amoniaku wg punktu 4.2., kolby zamknąć i wstrząsać przez 60 min. Po tym czasie przesączyć roztwór znad filtra za pomocą filtrów strzykawkowych wg punktu 5.3. i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików pochodnej bezwodnika maleinowego wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenie bezwodnika maleinowego w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie bezwodnika maleinowego (X) w badanym powietrzu do oceny zgodności warunków pracy z wartością NDS obliczamy w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{10 \cdot c}{V},$$

w którym:

- c – stężenie bezwodnika maleinowego w roztworze znad filtra odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,
- 10 – objętość roztworu stosowanego do odzysku bezwodnika maleinowego z filtra, w mililitrach.

Stężenie bezwodnika maleinowego (X) w badanym powietrzu do oceny zgodności warunków pracy z wartością NDSch obliczamy w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

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

w którym:

- c – stężenie bezwodnika maleinowego w roztworze znad filtra odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,
- 3 – objętość roztworu stosowanego do odzysku bezwodnika maleinowego z filtra, w mililitrach.

