

Propano-1,2-diol

Oznaczanie w powietrzu środowiska pracy
metodą chromatografii gazowej
ze spektrometrią mas¹

1,2-Propanediol

Determination in working air with gas chromatography
with mass spectrometer

dr WIKTOR WESOŁOWSKI
e-mail: wikt.wesolowski@imp.lodz.pl
dr MAŁGORZATA KUCHARSKA
e-mail: malgorzata.kucharska@imp.lodz.pl
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera w Łodzi
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Numer CAS 57-55-6

Słowa kluczowe: propan-1,2-diol, glikol propylenowy, metoda oznaczania, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: 1,2-propanediol, propylene glycol, determination method, gas chromatography, workplace air.

Streszczenie

Propano-1,2-diol (glikol propylenowy, GP) jest bezbarwną i silnie higroskopijną cieczą stosowaną do produkcji: niezamarzających płynów, żywic poliesterowych i detergentów.

Główne zastosowanie propano-1,2-diol znalazł w przemyśle kosmetycznym jako składnik: kremów, past do zębów, płynów do płukania jamy ustnej i dezodorantów w sztyfcie. Propano-1,2-diol jest stosowany w: medycynie, farmacji, przemyśle spożywczym oraz produkcji środków czystości. Ponadto, jest stosowany także jako czynnik

higroskopijny w produkcji: tworzyw sztucznych, wyrobów tekstylnych i papierosów. W ostatnich latach jest wykorzystywany jako główny składnik płynów używanych w elektronicznych papierosach.

W dostępnym piśmiennictwie nie ma doniesień o ostrych zatruciach ludzi propano-1,2-diolem w warunkach narażenia zawodowego. Obserwacje kliniczne ludzi, którym podawano propano-1,2-diol jako rozpuszczalnik leków, wskazują na: słabe działanie narkotyczne związku oraz niewielkiego

¹ Praca przygotowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” finansowanego w latach 2014-2016 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Naukowego Centrum Badań i Rozwoju.

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

stopnia działanie drażniące na skórę i spojówki oczu.

Celem pracy było opracowanie i walidacja czułej metody oznaczania propano-1,2-diolu w środowisku pracy w zakresie $1/20 \div 2$ wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS), zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482+A1: 2016-1.

Badania wykonano techniką chromatografii gazowej, przy zastosowaniu chromatografu gazowego Agilent Technologies 6890N ze spektrometrem mas 5973 oraz dozownikiem z podziałem lub bez podziału próbki, z automatycznym podajnikiem próbek i komputerem z programem sterowania i zbierania danych (ChemStation) oraz kapilarną kolumną analityczną HP-PONA (50 m; 0,2 mm; 0,5 μm).

Opracowana metoda polega na: zatrzymaniu frakcji wdychanej i par obecnego w badanym powietrzu propano-1,2-diolu na filtrze z włókna szklanego oraz żywicy XAD-7, ekstrakcji acetonitrylem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu przy zastosowaniu spektrometru mas. Wydajność odzysku/desorpcji oznaczanej substancji przy zastosowaniu proponowanego zestawu do

pobierania próbek powietrza wynosiła 97,3%. Tak pobrane próbki powietrza przechowywane w lodówce są trwałe co najmniej 28 dni.

Zastosowanie kapilarnej kolumny HP-PONA umożliwia selektywne oznaczenie propano-1,2-diolu w obecności: acetonitrylu, dichlorometanu, toluenu oraz innych związków współwystępujących

Opracowana metoda jest liniowa ($r = 0,9992$) w zakresie stężeń $10 \div 500 \mu\text{g}/\text{ml}$, co odpowiada zakresowi $4,4 \div 222 \text{ mg}/\text{m}^3$ dla próbki powietrza o objętości 180 l rozcieńczonej 80-krotnie. Granica oznaczalności tej metody wynosi $1,303 \mu\text{g}/\text{ml}$.

Metoda analityczna umożliwia selektywne oznaczenie frakcji wdychanej i par propano-1,2-diolu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń $4,4 \div 222 \text{ mg}/\text{m}^3$ (około $1/20 \div 2$ wartości NDS). Opracowana metoda charakteryzuje się: dobrą precyzją oraz dokładnością i spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482+A1:2016-1 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych.

Opracowaną metodę oznaczania propano-1,2-diolu zapisaną w postaci procedury analitycznej zamieszczono w załączniku.

Summary

Propane-1,2-diol (propylene glycol, PG) is a colorless, strongly hygroscopic liquid used in the production of antifreeze fluids, polyester resins and detergents.

The main use of propane-1,2-diol is in the cosmetic industry as an ingredient of creams, toothpastes, mouthwashes and deodorant sticks. It is also used in medicine, pharmaceuticals, food and cleaning products. Propane-1,2-diol is used as a hygroscopic agent in the plastics industry, textile products and in manufacturing cigarettes. Recently, it is used as the main component of fluids used in electronic cigarettes.

There are no reports in the literature on acute poisoning with propylene glycol of people in occupational exposure conditions. Clinical observations of people treated with propylene glycol applied as a drug solvent indicate a weak narcotic effect of the compound and mild irritation of the skin and conjunctives.

The aim of this study was to develop and validate a sensitive method for determining concentrations of propane-1,2-diol in workplace air in the range from $1/20$ to 2 MAC values in accordance with the requirements of Standard No. PN-EN 482+A1:2016-1.

The study was performed using a gas chromatography (GC). A 6890N Agilent Technologies gas

chromatograph with a 5973 mass spectrometry detector (MSD), HP-PONA (50 m; 0.2 mm; 0.5 μm) capillary analytical column, autosampler and ChemStation software were used for chromatographic separations.

The method is based on the adsorption of inhalable fraction and vapors of propane-1,2-diol on glass fiber filters and XAD-7 resin, desorption with acetonitrile and analysis of the resulting solution with gas chromatographic with mass detection (GC/MS). The extraction efficiency of propane-1,2-diol from filters and resin was 97.3%. Samples of propane-1,2-diol can be stored in refrigerator for up to 28 days. Application of a HP-PONA capillary column enabled selective determination of propane-1,2-diol in a mixture of acetonitrile, dichloromethane, toluene and other compounds.

The method is linear ($r = 0.9992$) within the working range $10\text{--}500 \mu\text{g}/\text{ml}$, which is equivalent to air concentrations range $4.4\text{--}222 \text{ mg}/\text{m}^3$ for a 180-L air sample and 80-fold dilution. Limit of quantification (LOQ) is $1.303 \mu\text{g}/\text{ml}$.

The analytical method described in this paper enables selective determination of inhalable fraction and vapors of propane-1,2-diol in workplace air in presence of other compounds at concentrations from 4.4 to $222 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($1/20\text{--}2$ MAC value). The method is precise, accurate and it meets the criteria

for procedures for measuring chemical agents listed in Standard No. PN-EN 482+A1:2016-1. The method can be used for assessing occupational exposure to propane-1,2-diol and associated risk to workers' health.

The developed method of determining propane-1,2-diol has been recorded as analytical procedure (see appendix).

WPROWADZENIE

Propano-1,2-diol (glikol propylenowy, GP) jest bezbarwną i silnie higroskopijną cieczą stosowaną do produkcji: niezamarzających płynów, żywic poliestrowych i detergentów.

Główne zastosowanie propano-1,2-diol znalazł w przemyśle kosmetycznym jako składnik: kremów, past do zębów, płynów do płukania jamy ustnej i dezodorantów w sztyfcie. Propano-1,2-diol jest stosowany także w: medycynie, farmacji, przemyśle spożywczym oraz produkcji środków czystości. Ponadto jest stosowany jako czynnik higroskopijny w przemyśle: tworzyw sztucznych, wyrobów tekstylnych i papierosów (do regulacji wilgotności tytoniu). W ostatnich latach jest wykorzystywany jako główny składnik płynów używanych w elektronicznych papierosach. Propano-1,2-diol znalazł także zastosowanie przy produkcji: lakierów elektroizolacyjnych, płynów hamulcowych, materiałów pomocniczych w odlewnictwie oraz żywic i klejów. W technologiach kosmicznych propano-1,2-diol jest wykorzystywany jako chłodziwo lub składnik chłodziwa (HSDB 2015; Toxicological 1997).

W piśmiennictwie nie opisano przypadków ostrych zatruc ludzi propano-1,2-diolem w warunkach narażenia zawodowego. Obserwacje kliniczne ludzi, którym podawano propano-1,2-diol jako rozpuszczalnik leków, wskazują na: słabe działanie narkotyczne związku oraz działanie drażniące na skórę i spojówkę oczu,

szczególnie w warunkach przedłużonego narażenia, a także działanie uczulające, głównie u osób nadwrażliwych (Adams 1983; Goldsmith 1978; Hannuksela 1978).

Na podstawie wyników badań na zwierzętach wykazano niewielkie działanie drażniące propano-1,2-diolu, także w warunkach powtarzanej aplikacji. Zastosowanie różnych technik uczulania propano-1,2-diolem świnek morskich nie spowodowało działania uczulającego (Wahlberg 1984).

Propano-1,2-diol nie jest zaklasyfikowany jako substancja stwarzająca zagrożenia zgodnie z kryteriami rozporządzenia (WE) nr 1272/2008 (CLP).

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował przyjęcie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla frakcji wdychalnej i par propano-1,2-diolu w powietrzu środowiska pracy na poziomie 100 mg/m^3 , natomiast wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) nie ustalono.

Celem pracy było przygotowanie odpowiednio czulej i selektywnej metody oznaczania propano-1,2-diolu w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi pomiary stężeń tej substancji, a następnie pozwoli na dokonanie oceny narażenia zawodowego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura analityczna

Do badań wykorzystywano chromatograf gazowy Agilent Technologies 6890N ze spektrometrem mas 5973 (MSD) oraz dozownikiem typu podział/bez podziału próbki (ang. *split/splitless*). Najbardziej przydatną okazała się niepolarna kolumna kapilarna HP-PONA o długości 50 m, średnicy 0,2 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm .

Odczynniki i materiały

W badaniach stosowano: filtry z włókna szklanego Whatman GF/A, żywicę XAD-7 (SKC), próbki do poboru frakcji wdychalnej, aspiratory indywidualne GilAir 3, wagę analityczną, mikrostrzykawkę oraz szkło miarowe klasy A. W badaniach używano odczynników o czystości co najmniej cz.d.a firm Sigma-Aldrich (propano-1,2-diol) i JT Baker (acetonitryl).

Założenia opracowanej metody

Propano-1,2-diol (GP) jest substancją lotną i odporną na temperatury nieznacznie przekraczające jego temperaturę wrzenia (do około 200 °C), tym samym chromatografia gazowa wydaje się być techniką wystarczająco użyteczną do jego oznaczania. Jednocześnie należy pamiętać, szczególnie przy doborze rozpuszczalnika stosowanego do desorpcji, że propano-1,2-diol jest substancją reaktywną w podwyższonych temperaturach. Szczególnie szybko reaguje ze związkami karbonyłowymi. W piśmiennictwie opisano metody oznaczania propano-1,2-diolu za pomocą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (OSHA, PV2051; NIOSH, 5523).

Pomimo powszechnego stosowania propano-1,2-diolu w dostępnym piśmiennictwie niewiele jest doniesień na temat narażenia zawodowego. Tylko w siedmiu państwach ustalono wartości normatywne dla tej substancji (GESTIS 2015).

Dobór warunków analizy chromatograficznej

Warunki rozdziału chromatograficznego tak były dobierane, aby uzyskać pik propano-1,2-diolu oddzielony od substancji współwystępujących, a także od piku rozpuszczalnika. Spodziewany efekt uzyskano na niepolarnej kolumnie HP-PONA w następujących warunkach pracy aparatury:

1. Parametry pracy kolumny HP-PONA:

- a) temperatura programowana:
 - czas izotermi początkowej 1 min
 - temperatura izotermi początkowej 50 °C
 - szybkość przyrostu temperatury 20 °C/min
 - izoterma końcowa 220 °C
 - czas izotermi końcowej 2,5 min,
- b) ciśnienie:
 - regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 25 cm/s.

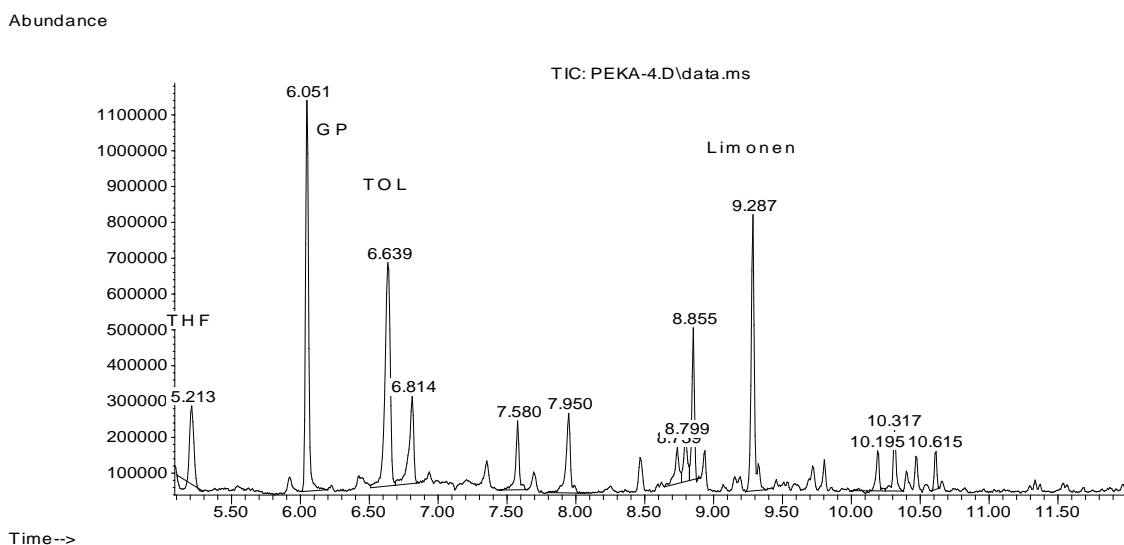
2. Parametry dozownika typu *split/splitless*:

- objętość dozowanej próbki 1 μl
- temperatura 220 °C
- podział próbki (*split*) 20: 1
- pojemność dozownika 700 μl .

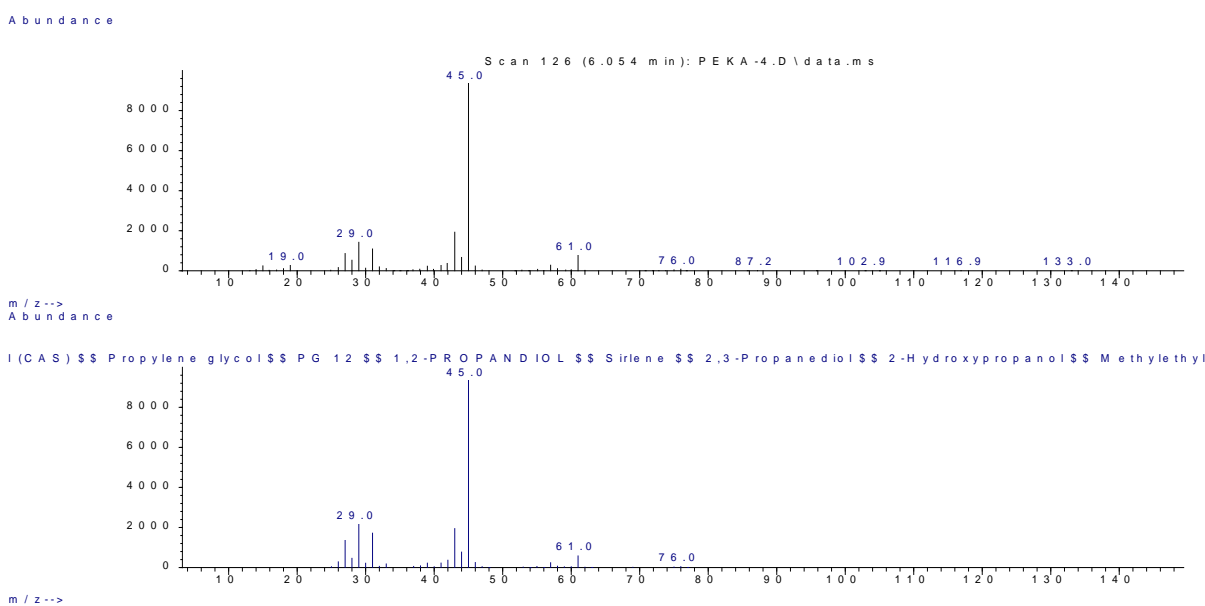
3. Parametry detektora MSD:

- temperatura linii transferowej 220 °C
- temperatura źródła jonów 230 °C
- temperatura filtra kwadrupolowego 150 °C
- rodzaj jonizacji EI
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy scan
- zakres rejestrowanych mas 10 ÷ 150 jma
- napięcie powielacza jonów w trybie *autotune* 1858 V.

Chromatogram próbki pobranej na stanowisku pracy, na którym występował propano-1,2-diol przedstawiono na rysunku 1., a jego widmo mas na rysunku 2.



Rys. 1. Chromatogram próbki pobranej na stanowisku pracy przy rozlewaniu płynów do e-papierosów, gdzie pik o czasie retencji (t_R) 6,05 min – propano-1,2-diol



Rys. 2. Widmo mas pików t_R 6,05 min (u góry rysunku) oraz widmo z wzorcowej biblioteki mas dla propano-1,2-diolu (u dołu)

Sporządzanie krzywej wzorcowej

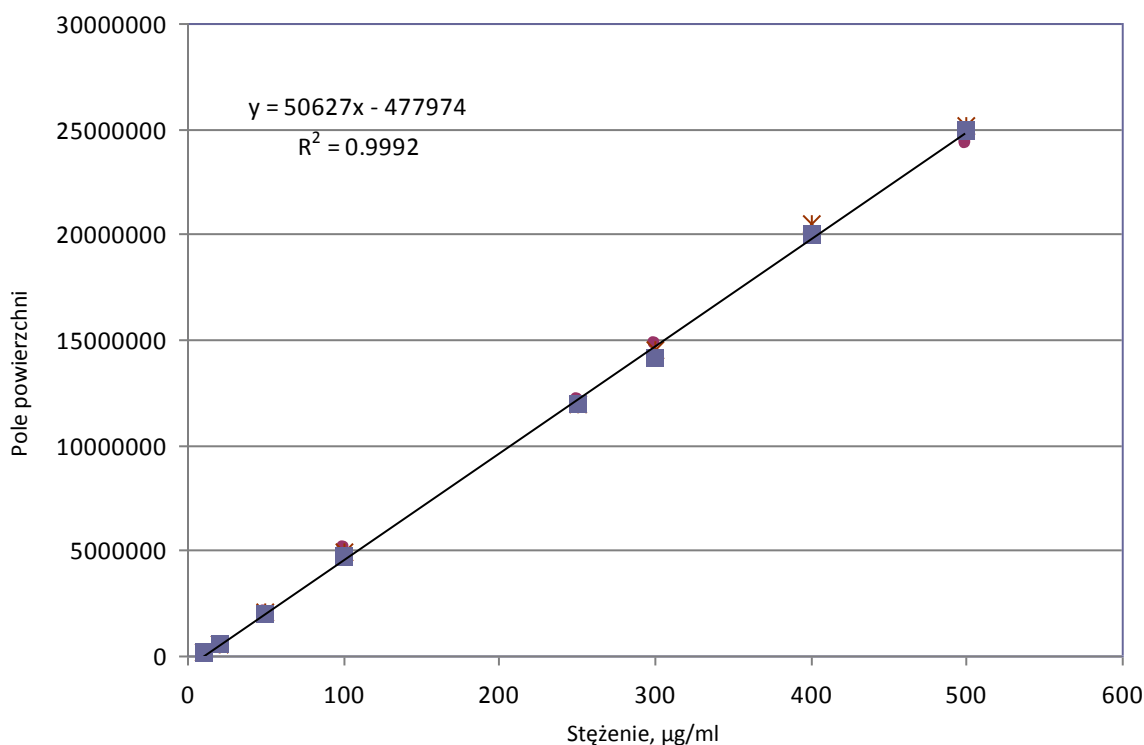
Biorąc pod uwagę, że proponowana wartość NDS wynosi 100 mg/m^3 i zakładając pobieranie próbki powietrza o objętości 180 l oraz desorpcję za pomocą 2 ml rozpuszczalnika, a także przyjmując dolną granicę oznaczania ilościowego na poziomie około 1/20 NDS, to najniższe stężenie

oznaczanego wzorca powinno wynosić $450 \text{ } \mu\text{g/ml}$. Aby skalą wzorców objąć pełny zakres stężeń ($1/20 \div 2$ wartości NDS), należy przygotować roztwory wzorcowe w zakresie $450 \div 18\,000 \text{ } \mu\text{g/ml}$. Tak duże stężenia nie są wskazane do badania techniką GC/MS, dlatego założono z góry 80-krotne rozcieńczenie pobranych próbek (z 2 ml eluatu do analizy używano

25 µl próbki uzupełnionej do 1 ml rozpuszczalnikiem). Przy takich założeniach skala wzorców powinna zawierać się w zakresie $10 \div 500 \mu\text{g/ml}$.

W celu uzyskania krzywych wzorcowych, sporządzono osiem roztworów propano-1,2-diolu w acetonitrylu. Stężenie propano-1,2-diolu w tych roztworach wynosiło odpowiednio: 10; 20; 50; 100; 250; 300; 400; 500 µg/ml, co

odpowiada przy przyjętych wcześniej założeniach (80-krotnemu rozcieńczeniu próbki) stężeniom w powietrzu w zakresie $4,4 \div 222 \text{ mg/m}^3$, przy objętości próbki powietrza 180 l. Roztwory poddawano analizie chromatograficznej. Wykonano trzy serie wzorcowania. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Krzywa wzorcowa propano-1,2-diolu w zakresie $10 \div 500 \mu\text{g/ml}$

Z uzyskanych danych wynika, że w badanym zakresie stężeń, wskazania detektora w funkcji stężenia propano-1,2-diolu mają charakter liniowy. Średni współczynnik zmienności współczynnika kalibracji 2,425% świadczy o dobrej powtarzalności. Dolna granica badanego zakresu stężeń $10 \mu\text{g/ml}$ odpowiada stężeniu propano-1,2-diolu w powietrzu $4,4 \text{ mg/m}^3$ (przy przyjętych założeniach), czyli około 1/20 proponowanej wartości NDS.

W przypadku spodziewanych małych stężeń propano-1,2-diolu w badanym środowisku można zrezygnować z rozcieńczania pobranej próbki. W takiej sytuacji dolna granica badanego zakresu stężeń odpowiada stężeniu propano-1,2-

-diolu w powietrzu $0,1 \text{ mg/m}^3$, czyli 1/1000 wartości NDS.

Badanie odzysku propano-1,2-diolu z filtra i żywicy XAD-7

Przebadano kilka sorbentów (żel krzemionkowy, węgiel aktywny z orzecha kokosowego, Tenax, żywica XAD-4, XAD-7 w połączeniu z filtrem z włókna szklanego) oraz kilka rozpuszczalników do desorpcji (acetonitryl, metanol, aceton, dichlorometan) w celu uzyskania jak najlepszej wydajności desorpcji. Przykładowe wyniki badań przedstawiono w tabelach 1. i 2.

Tabela 1.**Współczynnik desorpcji propano-1,2-diolu (GP) wymywanego z żywicy XAD-7 za pomocą różnych rozpuszczalników**

Rodzaj użytego rozpuszczalnika	Pole powierzchni pików GP		Współczynnik desorpcji
	roztwór wzorcowy o stężeniu GP 100 µg/ml	desorpcja 100 µg GP z żywicy XAD-7	
Roztwór w dichlorometanie	7841 848	5410 428	69,0%
Roztwór w metanolu	5599 153	3751 638	67,0%
Roztwór w acetonie ^a	7357 159	7666 503	104,2%
Roztwór w acetonitrylu	6799 284	6750 336	99,3%

Objaśnienia:

^a Na chromatogramie pojawia się dodatkowy pik alkoholu diacetonowego.**Tabela 2.****Współczynnik desorpcji propano-1,2-diolu (GP) wymywany acetonitrylem z różnych sorbentów**

Rodzaj sorbentu/roztworu	Pole powierzchni pików GP	Współczynnik desorpcji
Rozwór wzorcowy GP	1029 534	100,0%
Węgiel (<i>cocount shell</i>)	861 572	83,7%
Żel krzemionkowy	776 297	75,4%
XAD-4	924 762	89, %
Tenax	858 746	83,4%
XAD-7	1010 336	98,1%

Najlepsze wyniki otrzymano przy zastosowaniu zestawu do poboru próbek powietrza składającego się z filtra z włókna szklanego i rurki z żywicą XAD-7, zaś najlepszy współczynnik desorpcji odnotowano przy użyciu acetonitrylu do ekstrakcji.

W dziewięciu 4 ml zakręczanych naczynkach umieszczono filtr z włókna szklanego oraz 200 mg żywicy XAD-7, następnie nanoszono mikrostrzykawką po: 1,6; 8; 20 mg (po trzy zestawy dla każdego badanego stężenia) czystego wzorca propano-1,2-diolu – co odpowiada wartościom około: 0,1; 0,5 i 1 NDS. Zamknięte naczynka pozostawiano do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzano do naczynek po 2 ml rozpuszczalnika i poddawano działaniu ultradźwięków przez 30 min. Następnie 25 µl roz-

tworu znad sorbentu przenoszono do wialek autosamlera (2 ml), uzupełniano do 1 ml acetonitrylem i szczelnie zamykano. W ten sposób uzyskano roztwory o stężeniach odpowiednio: 20; 100 i 250 µg/ml, z którymi dalej tak postępowano jak z roztworami wzorcowymi. Wyniki oznaczeń serii analiz przedstawiono w tabeli 3.

Na podstawie wyników badań stwierdzono, że do pobierania próbek w celu oznaczania stężenia aerozolu i par propano-1,2-diolu w powietrzu należy stosować zestaw składający się z próbniaka, przeznaczonego do pobierania frakcji wdychanej z filtrem z włókna szklanego w połączeniu z rurką wypełnioną żywicą XAD-7. Propano-1,2-diol jest ekstrahowany z filtra i żywicy XAD-7 acetonitrylem z wydajnością 97,3%.

Tabela 3.

Wyznaczanie wydajności odzysku/desorpcji propano-1,2-diolu (GP) z filtra szklanego i żywicy XAD-7 za pomocą acetonitrylu

Numer serii	Pole powierzchni pików GP w roztworach o następującej zawartości GP w próbce, µg			Średnia
	20	100	250	
Roztwory badane				
I	619 579	4 877 010	11 523 794	
II	569 711	4 829 082	11 938 981	
III	590 642	4 615 592	11 713 422	
Średnia	593 311	4 773 895	11 725 399	
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	25 041	139 173	207 852	
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	4,22%	2,92%	1,77%	2,97%
Roztwory porównawcze				
I	616 001	5 118 725	12 187 458	
II	614 118	4 916 970	11 937 489	
III	590 458	4 744 792	11 997 901	
Średnia	606 859	4926 829	12 040 949	
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	14 235	187161	130 426	
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	2,35%	3,80%	1,08%	2,41%
Wydajność odzysku/desorpcji, %	97,8%	96,9%	97,4%	97,3%

Pobieranie próbek powietrza

Badania prowadzono, przepuszczając znane objętości powietrza przez standardowe rurki zawierające w I sekcji 200 mg i w II sekcji 100 mg żywicy XAD-7 – poprzedzone filtrem z włókna szklanego, na który naniesiono 8 mg czystego

wzorca propano-1,2-diolu. Oznaczano zawartość propano-1,2-diolu w I sekcji sorbentu oraz na filtrze i obliczano wydajność odzysku/desorpcji propano-1,2-diolu po przepuszczeniu określonej ilości powietrza. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4.

Wpływ objętości przepuszczonego powietrza na wymywanie pochłoniętego propano-1,2-diolu (GP) z sorbentu

Numer serii	Pole powierzchni pików GP po przepuszczeniu następujących objętości powietrza, l				
	0	60	120	180	360
I	8347 262	7982 129	8086 140	7787 199	6112 538
II	8712 785	8167 199	7948 495	7903 393	6059 997
III	7975 532	8367 850	7942 146	7811 278	6185 454
IV	8262 116	8155 437	8103 209	8008 623	5814 471
V	8474 652	8105 215	8147 926	7817 516	5757 471
VI	8495 617	8595 254	7975 661	8192 698	5817 113
Średnia	8377 994	8228 847	8033 930	7920 118	5957 841
Standardowe odchylenie, <i>S</i>	249 644	218 596	89 038	156 495	182 583
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	2,98%	2,66%	1,11%	1,98%	3,06%
Wydajność odzysku/desorpcji, %	100%	98,2%	95,9%	94,5%	72,4%

Zastosowanie proponowanego zestawu do pobierania próbek zapewnia, że pobranie 180 l

powietrza nie powoduje nadmiernego wymywania badanej substancji z sorbentu.

Przy stężeniu propano-1,2-diolu w powietrzu na poziomie wartości 1 NDS, zwiększenie ilości pobranego powietrza powoduje wyczerpanie zdolności sorpcyjnej zastosowanego zestawu do pobierania próbek i straty badanej substancji. Nie jest też możliwe zwiększenie warstwy sorpcyjnej, ze względu na nadmierny wzrost oporów aerodynamicznych złoża, co skutkuje zatrzymaniem aspiratora.

Dalsze zwiększenie ilości pobranego powietrza do 360 l (nawet przy małym stężeniu propano-1,2-diolu w badanym środowisku), powoduje już wymywanie prawie 30% analitu. W omawianej metodzie analitycznej, z zastosowaniem podanego sprzętu pomiarowego oraz założonego zakresu oznaczania ilościowego, proponuje się pobieranie próbek powietrza o objętości 180 l.

Badanie warunków przechowywania próbek

Trwałość próbek, w zależności od czasu ich przechowywania, badano w sposób następujący: do rurek zawierających w I sekcji 200 mg i w II sekcji 100 mg żywicy XAD-7 (poprzedzonych filtrem z włókna szklanego) naniesiono 8 mg czystego wzorca propano-1,2-diolu. Rurki wraz z filtrem umieszczano w chłodziarce (temp. około +4 °C) i analizowano w kilku odstępach czasowych. Wyniki badań zestawiono w tabeli 5. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że pobrane próbki powietrza można przechowywać w chłodziarce (+4 °C), nawet do 28 dni bez znaczących strat analitu.

Tabela 5.
Badanie trwałości próbek propano-1,2-diolu (GP) przechowywanych w chłodziarce (+4 °C)

Numer serii	Pole powierzchni pików GP, po upływie następującego czasu, doby				
	0	7	14	21	28
GP nanoszony na sorbent, 8 mg					
I	4877 010	7279 020	6900 888	6690 310	12 584 265
II	4829 082	7289 452	7148 244	6421 228	13 027 223
Rozcieńczanie 80-krotnie					
III	4615 592	7103 286	7195 080	6250 939	13 344 125
Średnia	4773 895	7223 919	7081 404	6454 159	12 985 204
Standardowe odchylenie, <i>S</i>	139 173	104 602	158 076	221 529	381 669
Współczynnik zmienności, CV, %	2,92%	1,45%	2,23%	3,43%	2,94%
Roztwór porównawczy					
I	5118 725	7656 246	7405 696	6969 517	13 156 804
GP, 100 µg/ml					
II	4916 970	7730 650	7360 248	6561 998	13 478 738
III	4744 792	7356 571	7697 702	6745 135	14 228 982
Średnia	4926 829	7581 156	7487 882	6758 883	13 621 508
Standardowe odchylenie, <i>S</i>	187 161	198 022	183 125	204 107	550 163
Współczynnik zmienności, CV, %	3,80%	2,61%	2,45%	3,02%	4,04%
Wydajność odzysku/desorpcji, %	96,9%	95,3%	94,6%	95,5%	95,3%

Specyficzność

Zastosowana do opracowanej metody oznaczania propano-1,2-diolu niepolarna kolumna HP-PONA o długości 50 m, średnicy 0,2 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm umożliwia oddzielenie propano-1,2-diolu od rozpuszczalnika: acetonitrylu, dichlorometanu, toluenu, a także innych substancji współwystępujących (np. środków zapachowych), (rys. 1.).

Analiza z zastosowaniem spektrometru mas zapewnia identyfikację badanej substancji na podstawie widma mas w mieszaninie wieloskładnikowej (rys. 2.).

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482+A1:2016-1.

Wyznaczono następujące parametry walidacyjne:

- zakres pomiarowy metody $1/20 \div 2$ wartości NDS ($4,4 \div 222 \text{ mg/m}^3$)

- krzywa kalibracyjna, o wartości współczynnika korelacji $r = 0,9992$, świadczy o liniowości wskazań detektora chromatografu gazowego w badanym zakresie stężeń
- granice wykrywalności i oznaczalności propano-1,2-diolu (GP)
- całkowitą precyzję i względną niepewność całkowitą metody.

Walidacja metody potwierdziła jej przydatność do zamierzonego zastosowania.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności,
 X_{gw} 0,391 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczalności,
 X_{ozn} 1,303 $\mu\text{g/ml}$
- całkowita precyzja badania,
 V_c 5,42%
- niepewność całkowita metody 13,91%.

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano czułą i selektywną metodę oznaczania frakcji wdychanej i par propano-1,2-diolu (glikolu propylenowego, GP) w powietrzu na stanowiskach pracy z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej ze spektrometrią mas.

Ustalono sposób pobierania próbek powietrza:

- pobieranie frakcji wdychanej i par za pomocą przeznaczonych do tego próbników (zaopatrzonych w filtr z włókna szklanego) w połączeniu z rurką wypełnioną żywicą XAD-7 zapewnia ilościowe wyodrębnienie propano-1,2-diolu z badanego powietrza
- próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe co najmniej 28 dni
- dobrano parametry oznaczania chromatograficznego: do oznaczania wytypowano

kolumnę HP-PONA o długości 50 m, średnicy 0,2 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm , a do detekcji spektrometr mas, co umożliwia selektywne oznaczanie propano-1,2-diolu w obecności substancji współwystępujących.

Opracowana metoda oznaczania propano-1,2-diolu może być wykorzystywana przez laboratoria higieny pracy i stacje sanitarno-epidemiologiczne do wykonywania pomiarów stężeń tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy, w celu oceny narażenia pracowników i oceny stwarzanego przez ten związek ryzyka zawodowego.

PIŚMIENNICTWO

- Adams R.M.* (1983) Occupational skin disease. Grune and Stratton. New York 16, 291–292.
- GESTIS (2015) Propane-1,2-diol, particulates; total vapour and particulates. GESTIS International limit values.
- Goldsmith L.A.* (1978) Propylene glycol. *Int. J. Dermatol.* 17(9), 703–705.
- Hannuksela M., Forström L.* (1978) Reactions to peroral propylene glycol. *Contact Dermatitis* 4(1), 41–45.
- HSDB, Hazardous Substances Data Bank (2015) Bethesda, National Library of Medicine.
- National Institute for Occupational Safety and Health (1996) Method nr 5523, Glycols [W:] NIOSH Manual of analytical methods. 4 th ed., vol. 1, Cincinnati, OH: National Institute for Occupational Safety and Health [<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5523.pdf>].
- OSHA (1999) Sampling and analytical methods. Propylene glycol. OSHA Method PV2051, OSHASLTC, Salt Lake City, UT. [<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2051/2051.html>].
- PN-EN 482+A1: 2016-1. Narazenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.
- Toxicological profile for propylene glycol (1997) U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile, September.
- Wahlberg J.E., Nilsson G.* (1984) Skin irritancy from propylene glycol. *Acta Derm. Venereol.* 64, 286–290.

ZAŁĄCZNIK

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA PROPANO-1,2-DIOŁU METODĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ ZE SPEKTROMETRIĄ MAS

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania stężeń frakcji wdychanej i par propano-1,2-diolu (glikolu propylenowego) w powietrzu na stanowiskach pracy. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarno-epidemiologicznych.

W przypadku współwystępowania w badanym powietrzu innych związków organicznych należy sprawdzić, czy w warunkach wykonania oznaczania nie mają one takich samych czasów retencji jak propano-1,2-diol.

Najmniejsze stężenie propano-1,2-diolu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisaną metodą GC-MS, wynosi 4,4 mg/m³ powietrza.

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 aerozolu propano-1,2-diolu na filtrze z włókna szklanego oraz żywicy XAD-7, ekstrakcji acetonitrylem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1 Czystość odczynników

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki i substancje wzorcowe o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

4.2. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi
Wszystkie czynności związane z odważaniem substancji wzorcowych powinny odbywać się w odzieży ochronnej i z użyciem rękawic gumowych. Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem.

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się ich unieszkodliwianiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Propano-1,2-diol

Stosować według punktu 4.

5.2. Acetonitryl

Stosować według punktu 4.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny stosować hel.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy propano-1,2-diolu

Kolbę miarową o pojemności 10 ml zważyć, następnie dodać około 10 mg propano-1,2-diolu (9,6 µl wzorca), ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić acetonitrylem wg punktu 5.2. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie propano-1,2-diolu w roztworze.

Roztwór wzorcowy podstawowy (RWP) przechowywany w chłodziarce, w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez 28 dni.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze propano-1,2-diolu

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do ośmiu 1 ml kolb miarowych wg

punktu 6.2. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego podstawowego (RWP) wg punktu 5.4., w mikrolitrach: 5; 10; 20; 50; 80; 100; 150 i 200, następnie uzupełnić acetonitrylem wg punktu 5.2. do kreski, szczelnie zamknąć i wymieszać. Tak przygotowane roztwory przenieść do naczynek o pojemności 2 ml wg punktu 6.5. (wialki do autosamplera) i szczelnie zamknąć. Zawartość propano-1,2-diolu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 10; 20; 50; 100; 250; 300; 400 i 500, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 180 l i jej 80-krotnym rozcieńczeniu, odpowiada stężeniom $4,4 \div 222 \text{ mg/m}^3$.

Roztwory przygotowane wg punktu 5.5. są nietrwałe i należy je przygotowywać przed wykonaniem analizy.

5.6. Filtry z włókna szklanego

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 25 mm i grubości 0,26 mm (np. Whatman GF/A).

5.7. Żywica XAD-7

Stosować żywicę XAD-7 dostępną w handlu, która nie wymaga dodatkowego oczyszczania przed użyciem. Dla każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji według punktu 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas

Stosować chromatograf gazowy: ze spektrometrem mas, z programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami spektrometru i chromatografu, bibliotekami wzorcowych widm mas oraz komputerem.

6.2. Kolby

Stosować kolby miarowe o pojemności 1 i 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział propano-1,2-diolu od: acetonitrylu, dichlorometanu, toluenu oraz większości

innych rozpuszczalników występujących jednocześnie w powietrzu, np. niepolarną kolumnę o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,2 mm i grubości filmu 0,5 μm .

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane do cieczy z igłą, o pojemności, w mikrolitrach: 10; 25; 50; 100; 500 i 1000.

6.5. Naczynka

Stosować szczelnie zamykane naczynka o pojemności 2 i 4 ml.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/min.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki szklane, długości około 70 mm, o średnicy wewnętrznej 11 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np.: polietylenu, polichloroku winylu lub kolumieki równoważne, dostępne w handlu.

6.8. Próbniki do pobierania frakcji wdychalnej
Stosować próbники przeznaczone do pobierania frakcji wdychalnej.

6.9. Łaźnia ultradźwiękowa

Stosować łaźnię ultradźwiękową.

7. Przygotowanie próbników do pobierania próbek

Przygotować filtry z włókna szklanego wg punktu 5.6. odpowiednie do stosowanego próbника do pobierania frakcji wdychalnej wg punktu 6.8. W rurce pochłaniającej wg punktu 6.7. umieścić na przewężeniu, w szerszej części rurki, przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna szklanego o grubości około 5 mm. Wsypać 100 mg sorbentu wg punktu 5.7., umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 200 mg sorbentu, na wierzchu umieścić filtr z włókna szklanego wg punktu 5.6. i zabezpieczyć teflonowym pierścieniem przed wysypaniem.

Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami. Dopuszcza się stosowanie gotowych rurek pochłaniających, dostępnych w handlu.

8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza do badań należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbki umieścić filtr z włókna szklanego w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej. Za nim umocować w pozycji pionowej rurkę pochłaniającą, z której wcześniej należy zdjąć zatyczki, i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy sorbentu. Następnie przepuścić 180 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/min, po czym filtr i rurkę szczelnie zamknąć. Pobrane próbki, przechowywane w chłodziarce, zachowują trwałość przez 28 dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy następujących parametrach pracy chromatografu:

1. Parametry pracy kolumny HP-PONA:

- a) temperatura programowana:
- czas izotermi początkowej 1 min
 - temperatura izotermi początkowej 50 °C
 - szybkość przyrostu temperatury 20 °C/min
 - izoterma końcowa 220 °C
 - czas izotermi końcowej 2,5 min,

b) ciśnienie:

- regulowane automatycznie
- w trybie stałego przepływu 25 cm/s.

2. Parametry dozownika typu *split/splitless*:

- objętość dozowanej próbki 1 µl
- temperatura 220 °C
- podział próbki (*split*) 20: 1
- pojemność dozownika 700 µl.

3. Parametry detektora MSD:

- temperatura linii transferowej 220 °C
- temperatura źródła jonów 230 °C
- temperatura filtra kwadrupolowego 150 °C
- rodzaj jonizacji EI
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy scan
- zakres rejestrowanych mas 10 ÷ 150 jma
- napięcie powielacza jonów w trybie *autotune* 1858 V.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Mikrostrzykawką o pojemności 10 µl lub automatycznym dozownikiem wprowadzić do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.5. Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczenie danego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu.

Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość propano-1,2-diolu wyrażoną w miligramach (mg) w 1 ml roztworu wzorcowego, a na osi rzędnych – odpowiadające im powierzchnie pików wg wskazań integratora.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych, zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza wg punktu 8., filtr z włókna szklanego wraz z I warstwą sorbentu z rurki pochłaniającej przenieść do naczynka (4 ml) wg punktu 6.5., a do kolejnego naczynka (4 ml) przenieść II warstwę sorbentu. Naczynka szczelnie zamknąć i z każdym postępować w następujący sposób: w uszczelce umieścić igłę

od strzykawkę w celu wyrównania ciśnienia, a przez drugą igłę wprowadzić strzykawką 2 ml acetonitrylu wg punktu 5.2. Naczynka umieścić w łaźni ultradźwiękowej na 30 min. Po tym czasie 25 μ l roztworu znad sorbentu przenieść do 1 ml kolb miarowych, uzupełnić do kreski acetonitrylem i szczelnie zamknąć. Tak przygotowane roztwory przenieść do 2 ml naczynek wg punktu 6.5. i szczelnie zamknąć.

W celu wykonania oznaczenia pobrać mikrostrzykawką przez uszczelkę naczynka 1 μ l roztworu znad I warstwy sorbentu wraz z filtrem i wstrzyknąć do chromatografu w takich samych warunkach, jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej według punktu 10. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora, obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość propano-1,2-diolu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczenie ich zawartości w roztworze znad II warstwy sorbentu.

Zawartość substancji oznaczana w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie wydajności odzysku/desorpcji

W pięciu naczynkach o pojemności 4 ml wg punktu 6.5. umieścić filtr z włókna szklanego wg punktu 5.6. oraz wsypać po 200 mg sorbentu wg punktu 5.7. i następnie dodać mikrostrzykawką po 20 mg czystego wzorca propano-1,2-diolu (GP) wg punktu 5.1. Zawarta w tej objętości ilość propano-1,2-diolu odpowiada ilości propano-1,2-diolu (w 180-litrowej próbce powietrza po 80-krotnym rozcieńczeniu) zbliżonej do wartości 1 NDS. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia.

Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 2 ml acetonitrylu wg punktu 5.2. i dalej tak postępować jak z próbkami badanymi wg punktu 11., czyli umieścić w łaźni ultradźwiękowej na 30 min, a następnie przenieść 25 μ l roztworu znad sorbentu do 1 ml kolb miarowych i uzupełnić do kreski acetonitrylem. Przygotować w taki sam sposób próbkę kontrolną, zawierającą filtr z włókna szklanego oraz 200 mg sorbentu i 2 ml acetonitrylu. Jednocześnie wykonać oznaczenie, co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 250 μ l roztworu wzorcowego podstawowego (RWP) wg punktu 5.5. do 1 ml kolb miarowych i uzupełnić acetonitrylem wg punktu 5.2. do kreski. Wydajność odzysku/desorpcji propano-1,2-diolu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_a – średnia powierzchnia pików propano-1,2-diolu z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasach retencji propano-1,2-diolu z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,
- P_p – średnia powierzchnia pików propano-1,2-diolu z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wydajność odzysku/desorpcji propano-1,2-diolu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości. Różnice między wynikami a wartością średnią nie powinny być większe niż $\pm 5\%$ tej wartości. Wydajność odzysku/desorpcji należy zawsze wyznaczać dla nowej partii sorbentu.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie propano-1,2-diolu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(m_1 + m_2) \cdot 80}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

m_1 – masa propano-1,2-diolu w roztworze z filtra i znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – masa propano-1,2-diolu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

80 – współczynnik, wynikający z rozcieńczenia badanej próbki,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez zestaw pochłaniający, w metrach sześciennych,

\bar{d} – średnia wydajność odzysku/desorpcji oznaczona według punktu 12.