

Kwas adypinowy

Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Adipic acid

Determination in workplace air

dr ELŻBIETA DOBRZYŃSKA
e-mail: eleki@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Numer CAS 124-04-9

Słowa kluczowe: kwas adypinowy, kwas heksanodiowy, metoda analityczna, chromatografia cieczowa, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: adipic acid, hexanedioic acid, determination method, liquid chromatography, workplace air.

Streszczenie

Kwas adypinowy jest bezbarwnym lub białym ciałem stałym. Na skalę przemysłową jest otrzymywany przez utlenianie: cykloheksanolu, cykloheksanonu lub ich mieszaniny kwasem azotowym. Związek ten wykorzystuje się w przemyśle chemicznym do produkcji poliuretanów i poliamidów oraz w przemyśle spożywczym (np. jako regulator kwasowości – E355). Kwas adypinowy ma działanie drażniące na oczy.

Celem pracy było opracowanie metody oznaczania frakcji wdychalnej kwasu adypinowego, która umożliwi oznaczanie jego stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie od 1/10 do 2 wartości NDS. Opracowana metoda polega na: adsorpcji kwasu adypinowego na filtry z włókna szklanego, ekstrakcji wodą i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Badania wykonano, stosując

chromatograf cieczowy (HPLC) serii 1200 firmy Agilent Technologies z detektorem diodowym (DAD). W badaniu stosowano kolumnę Allure Organic Acids o wymiarach: 15 cm x 4,6 mm, o uziarnieniu 5 µm. Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Na podstawie wyników badań ustalono zakres pomiarowy metody 0,036 ÷ 0,72 mg/ml, co odpowiada zakresowi stężeń 0,5 ÷ 10 mg/m³ przy pobieraniu 720 l powietrza. W podanym zakresie pomiarowym uzyskana krzywa kalibracji miała przebieg liniowy, o czym świadczy współczynnik regresji na poziomie 0,9999. Całkowita precyzja badania wyniosła 5,47%, a niepewność rozszerzona metody była na poziomie 23,88%.

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

Opracowana metoda analityczna umożliwia selektywne oznaczenie kwasu adypinowego w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń $0,5 \div 10 \text{ mg/m}^3$ w obecności substancji współwystępujących – cykloheksanonu i propan-2-olu.

Opracowaną metodę oznaczania kwasu adypinowego zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Summary

Adipic acid is a colorless or white solid. On an industrial scale it is obtained by oxidation of cyclohexanol, cyclohexanone or their mixtures with nitric acid. The compound is utilized in the chemical industry in the production of polyurethanes, polyamides and in the food industry, e.g., as an acidity regulator (E355). Adipic acid is irritating to the eyes. The aim of this study was to develop a method for determining inhalable fraction of adipic acid which enables determination of its concentrations in workplaces air in the range from 1/10 to 2 of MAC values. The developed method is based on the adsorption of adipic acid on a glass fiber filter, a water-extraction and a gas chromatographic analysis of the resulting solution. The tests were performed using a liquid chromatograph (HPLC) 1200 series of Agilent Technologies with diode array detector (DAD). Determinations were performed with application of Allure Organic Acids column (15 cm

$\times 4.6 \text{ mm}$, $d_p 5 \mu\text{m}$). Validation of the method was conducted in accordance with the requirements of the Standard No. EN 482. On the basis of the obtained results, the concentration range was established as $0.036 - 0.72 \text{ mg/ml}$, which corresponds to the concentration range of $0.5 - 10 \text{ mg/m}^3$ for 720-L air sample. In the following range the obtained calibration curve was linear as evidenced by the regression coefficient at the level of 0.9999. The overall accuracy of the method was 5.47% and its relative total uncertainty 23.88%.

This method enables selective analytical determination of adipic acid in workplace air at the concentration range $0.5 - 10 \text{ mg/m}^3$ in the presence of co-occurring compounds, such as cyclohexanone and isopropanol. The method for determining adipic acid is described in the form of analytical procedure in the annex.

WPROWADZENIE

Kwas adypinowy (kwas butano-1,4-dikarboksylowy, kwas heksanodiowy) jest bezbarwnym lub białym ciałem stałym bez zapachu, o kwaśnym smaku. Kwas adypinowy jest organicznym kwasem, zawierającym dwie grupy karboksylowe na końcach czterowęglowego łańcucha węglodorowego. Według danych ToxNet kwas adypinowy jest rozpuszczalny nie tylko w wodzie, lecz także w: alkoholach, eterach i acetonie. Masa molowa kwasu adypinowego wynosi $146,14 \text{ g/mol}$, temperatura wrzenia – $338 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura topnienia – $151 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura zapłonu – $196 \text{ }^\circ\text{C}$ oraz temperatura samozapłonu – $420 \text{ }^\circ\text{C}$. Prężność par w temperaturze $18,5 \text{ }^\circ\text{C}$ wynosi 10 Pa (CHEMPYL 2016; GESTIS 2016; HSDB 2016).

Kwas adypinowy występuje naturalnie w burokach i trzcinie cukrowej. Na skalę przemy-

słową jest otrzymywany przez utlenianie kwasem azotowym: cykloheksanonu, cykloheksanolu lub ich mieszaniny, przy czym na świecie produkuje się go $2,5 \text{ mln}$ ton rocznie. Monomer kwasu adypinowego jest używany w produkcji poliuretanów, natomiast jego estry są używane jako plastyfikatory przy produkcji PCW. Ponadto kwas adypinowy wykorzystuje się w przemyśle chemicznym w syntezie poliamidów (głównie do produkcji nylonu), produkcji środków owadobójczych, klejów, zmiękczaczy, jako składniki smarów oraz jako topnik do cynowania i lutowania. W przemyśle spożywczym jest stosowany jako regulator kwasowości (E355) oraz dodatek do: proszku do pieczenia, nadzienia i polew, a także jako środek żelujący w wyrobach ciastkarskich i piekarniczych.

Pracownicy zakładów przemysłowych, w których stosuje się lub wytwarza kwas adypinowy, mogą być narażeni na działanie tej substancji przez kontakt ze skórą lub wdychanie powietrza zawierającego pyły kwasu adypinowego. Zgodnie z rozporządzeniem WE nr 1272/2008 kwas adypinowy został sklasyfikowany jako kwas, który działa drażniąco na oczy (kategoria 2., Eye Irrit. 2 – poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia: H319 – działa drażniąco na oczy.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla frakcji wdychalnej kwasu adypinowego w powietrzu na stanowiskach pracy wynosi 5 mg/m^3 , natomiast najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 10 mg/m^3 (DzU 2014, poz. 817 ze zm.).

Do oznaczania kwasów karboksylowych, w tym kwasu adypinowego, stosowano dotąd chromatografię gazową, jednak ze względu na silną polarność tych związków oraz wysokie temperatury wrzenia, metoda ta wymaga zastosowania derywatyzacji przedkolumnowej tj. estryfikacji z alkoholami (Liu i in. 1999). W literaturze można znaleźć informacje na temat zastosowania chromatografii jonowej (Tanaka i in. 1999), chromatografii cieczowej (HPLC) w połączeniu z detektorem spektrometrii mas (MS)

do oznaczania kwasów, np. w przemysłowych mieszaninach reakcyjnych (Destandau i in. 2006) czy w ługach do drewna (Käkölä i in. 2006). W Polsce do oznaczania kwasu adypinowego na stanowiskach pracy stosowano dotąd metodę zgodną z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04278:2001. Metoda ta polega na: przepuszczeniu 200 L powietrza i osadzeniu kwasu adypinowego na sączku polipropylenowym, wyekstrahowaniu go etanolem i analizie otrzymanego roztworu techniką chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Jednak najmniejsze stężenie kwasu adypinowego, jakie można oznaczyć tą metodą, wynosi $1,25 \text{ mg/m}^3$, tj. $\frac{1}{4}$ obowiązującej obecnie wartości NDS. Ponadto zmiany w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z 2014 roku (DzU 2014, poz. 817 ze zm.), z których wynika, że wartość NDS dla kwasu adypinowego dotyczy obecnie frakcji wdychalnej, spowodowały konieczność zmiany także dotychczasowego sposobu pobierania próbek powietrza. W efekcie podjęto próby opracowania nowej, prostej metody oznaczania kwasu adypinowego w powietrzu na stanowiskach pracy, którą przedstawiono w artykule.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf cieczowy firmy Agilent Technologies (Niemcy) serii 1200 z detektorem diodowym (DAD) sprzężonym on-line oraz automatycznym podajnikiem próbek. Do sterowania procesem oznaczania oraz zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. Zastosowano kolumnę Allure Organic Acids o długości 15 cm, średnicy

wewnętrznej 4,6 mm i o uziarnieniu $5 \mu\text{m}$ (Restek, USA).

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory typu Gilian Air 5 (Sensidyne, USA) oraz próbnik do pobierania frakcji wdychalnej z kasetką wewnętrzną o średnicy 25 mm (Ekohigiena, Polska). Do ekstrakcji analitu z filtra zastosowano wytrząsarkę mechaniczną WL-2000 (JW Electronic, Polska). Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S

(Sartorius Corporation, USA). Roztwory i próbki przechowywano w chłodziarko-zamrażarce ARDO CO23B-2H (Merloni, Polska).

Odczynniki i materiały

Do badań stosowano następujące odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.: kwas adypinowy (Sigma, Belgia), metanol, acetonitryl, cykloheksanon (Merck, Niemcy), propan-2-ol (JT Baker, Holandia), metakrylan metylu

(Fluka, USA), trietyloaminę (Sigma-Aldrich, USA).

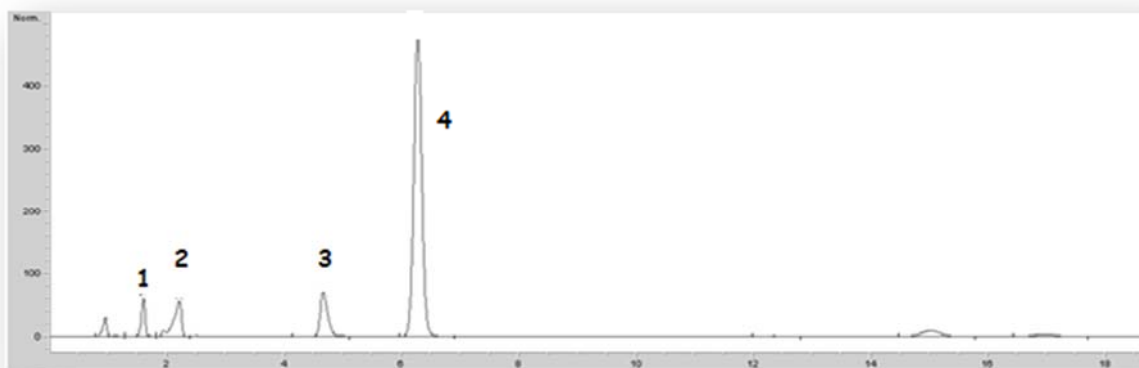
Do badań używano wody o wysokiej czystości uzyskanej z aparatu Milli-Q (Millipore, USA). Stosowano ponadto: filtry polipropylenowe FIPRO-25 o średnicy 25 mm (Instytut Włókiennictwa, Polska), filtry z włókna szklanego o średnicy 25 mm Whatman GF/A (Whatman, Anglia) oraz szkło laboratoryjne i strzykawki do cieczy.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Ustalenie warunków oznaczania chromatograficznego

W badaniach wykorzystano chromatograf cieczowy HPLC z detektorem diodowym (DAD). Na podstawie wyników badań ustalono warunki oznaczania chromatograficznego kwasu adypinowego. Zastosowano kolumnę Allure Organic Acids w temperaturze 25 °C. Jako fazę ruchomą wybrano acetonitryl z wodą w stosunku objętościowym 55: 45 (v/v). Natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej wynosiło 1 ml/min, dozowanie próbki – 10 µl. Optymalną długością fali analitycznej do oznaczania stężeń tego związku za pomocą detektora UV-VIS jest $\lambda = 205$ nm.

Sprawdzono możliwość zastosowania tak opracowanej metody do oznaczania analitu w obecności innych składników próbki bez występowania interferencji. Z uwagi na wykorzystywanie kwasu adypinowego przy produkcji tworzyw sztucznych, brano pod uwagę m.in. obecność ftalanów w próbce powietrza. Związki te, w większości przypadków są trudno rozpuszczalne w wodzie, co biorąc pod uwagę ekstrakcję pobieranej próbki wodą – eliminuje je z grupy interferentów. W opisanych warunkach kwas adypinowy może być oznaczany w obecności: cykloheksanonu, propan-2-olu, trietyloaminy i metakrylanu metylu. Chromatogram roztworu wzorcowego kwasu adypinowego i substancji współwystępujących przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego kwasu adypinowego i substancji współwystępujących. Kolumna Allure Organic Acids, temperatura kolumny 25 °C, detektor DAD: 1) kwas adypinowy, 2) propan-2-ol, 3) cykloheksanon, 4) metakrylan metylu, trietyloamina

Ustalenie warunków pobierania próbek powietrza i przygotowania do analizy

Warunki pobierania próbek powietrza zawierającego frakcję wdychalną kwasu adypinowego ustalono przez dobranie: odpowiedniego próbniaka, filtra pozwalającego na wyodrębnienie kwasu z powietrza i jego uwolnienie za pomocą odpowiedniego eluentu, a także aspiratora.

Na filtry (pięć filtrów z włókna szklanego i pięć filtrów polipropylenowych), umieszczone w kolbach pomiarowych, nanoszono po 100 µl roztworu kwasu adypinowego w metanolu o stężeniu 36 mg/ml. Po wyschnięciu filtrów kwas adypinowy ekstrahowano wodą (10 ml). Kwas adypinowy w tak uzyskanych roztworach oznaczano chromatograficznie w warunkach opisanych powyżej. Wykonano również oznaczanie kwasu adypinowego w roztworach porównawczych otrzymanych przez wprowadzenie 100 µl roztworu kwasu w metanolu o stężeniu 36 mg/ml do 10 ml wody. Średnia wartość współczynnika odzysku dla kwasu adypinowego wynosiła 0,99, niezależnie od rodzaju filtra. W ten sposób sprawdzono skuteczność ekstrakcji z filtrów i ustalono, że woda jest odpowiednim eluentem

kwasu adypinowego z wybranych filtrów. W kolejnym etapie badań próbniaki do pobierania frakcji wdychalnej, w których umieszczano odpowiednie filtry z kwasem adypinowym, podłączano do aspiratorów działających ze stałym strumieniem objętości 2 l/min i pozostawiano na sześć godzin. Po tym czasie sprawdzono wydajność odzysku kwasu o stężeniach odpowiadających: 2; 5 i 10 wartości NDS dla filtrów polipropylenowych i z włókna szklanego umieszczonych w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej. W tym celu na filtry naniesiono po 100 µl roztworu kwasu adypinowego w metanolu o stężeniach: 36; 90 i 180 mg/ml. Filtry po wysuszeniu umieszczono w próbnikach do pobierania frakcji wdychalnej. Zastosowanie tego typu próbników wymusza przepuszczanie powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/min. Przy założeniu, że pobieranie próbki powinno trwać co najmniej $\frac{3}{4}$ czasu trwania zmiany roboczej, tj. 6 godzin, pobierano 720 l powietrza. W takich warunkach średnia wartość współczynnika odzysku wynosiła odpowiednio: dla filtrów polipropylenowych – 0,18, natomiast dla filtrów z włókna szklanego – 1. Szczegółowe wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.
Sprawdzenie możliwości adsorpcji kwasu adypinowego na wybranych filtrach podczas przepuszczania powietrza. Kolumna Allure Organic Acids, temperatura kolumny 25 °C, detektor DAD

Rodzaj filtra	Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/h	Przybliżone stężenie substancji w powietrzu, mg/m ³	Powierzchnia pików kwasu adypinowego w roztworach po odzysku	Średnia powierzchnia	Średnia powierzchnia pików kwasu adypinowego w roztworach porównawczych	Współczynnik odzysku
Filtr z włókna szklanego	120	10	262,70	263,10	261,90	1,00
			263,50			
		25	689,90	690,40	685,62	1,01
Filtr polipropylenowy	120	50	690,96	1373,49	1373,80	1,00
			1392,70			
		10	34,90	36,80	261,90	0,14
			38,70			

cd. tab. 1.

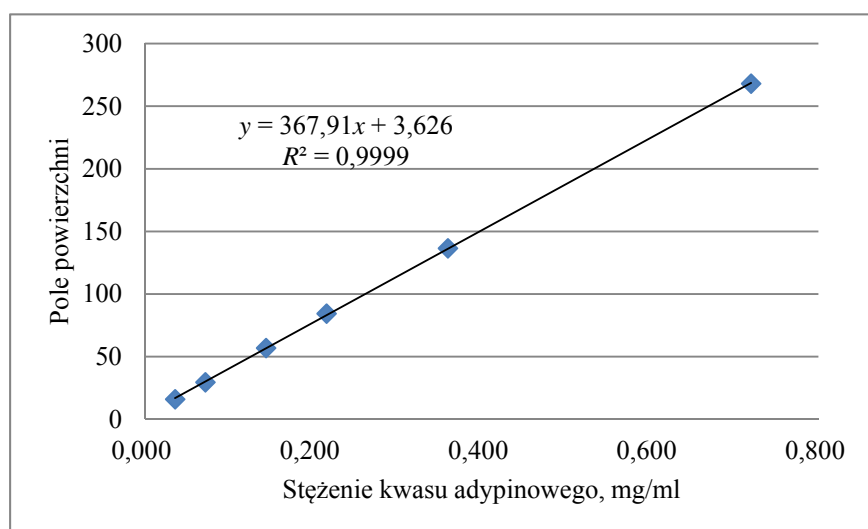
Rodzaj filtra	Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/h	Przybliżone stężenie substancji w powietrzu, mg/m ³	Powierzchnia pików kwasu adypinowego w roztworach po odzysku	Średnia powierzchnia	Średnia powierzchnia pików kwasu adypinowego w roztworach porównawczych	Współczynnik odzysku
		25	131,16 133,95	132,56	669,90	0,20
		50	282,56 291,78	287,17	1382,90	0,21

Uzyskane wyniki wskazują, że filtr z włókna szklanego jest bardziej odpowiedni do pobierania kwasu adypinowego z powietrza niż filtr polipropylenowy.

Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonywano dla wodnych roztworów kwasu adypinowego uzyskanych po ekstrakcji z filtrów z włókna szklanego. Na filtry nanoszono po: 5; 10; 20; 30; 50 i 100 µl roztworu wzorcowego podstawowego kwasu adypinowego w metanolu o stężeniu 72 mg/ml. Przez

wysuszone filtry przepuszczano 720 l powietrza, a następnie ekstrahowano je wodą (10 ml). Wykres zależności powierzchni pików kwasu adypinowego od jego stężeń w tak uzyskanych roztworach przedstawiono graficznie na rysunku 2. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że opracowana metoda jest liniowa ($r^2 = 0,9999$) w zakresie stężeń 0,036 ÷ 0,72 mg/ml. Współczynnik nachylenia „b” krzywej kalibracji o równaniu $y = bx + a$, charakteryzujący czułość metody, wynosi 367,91.



Rys. 2. Wykres zależności pola powierzchni pików od stężenia kwasu adypinowego. Kolumna Allure Organic Acids, temperatura kolumny 25 °C, detektor DAD

Precyzję oznaczeń kalibracyjnych wyznaczono przez naniesienie na osiem filtrów z włókna szklanego po: 10; 30 i 100 µl roztworu

podstawowego o stężeniu 72 mg/ml. Po wysuszeniu filtrów i ekstrakcji wodą, wykonano analizę chromatograficzną w identycznych warunkach.

kach, jak przy wykonaniu oznaczeń kalibracyjnych (po dwa powtórzenia z każdej próbki). Na podstawie odczytanych powierzchni pików chromatograficznych dla każdej serii pomiarów (I-III) dla poszczególnych stężeń kwasu adypinowego, obliczono odchylenie standardowe

i współczynniki zmienności. Dla kolejnych poziomów stężenia wynoszą one odpowiednio: 3,05; 1,28 i 1,96%. Całkowita precyzja wyniosła 5,47%. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2.

Precyzja oznaczeń kalibracyjnych kwasu adypinowego (kolumna Allure Organic Acids, temperatura kolumny 25 °C, detektor DAD)

Seria pomiarów (<i>n</i> = 8)	I	II	III
Stężenie roztworu	72 µg/ml	216 µg/ml	720 µg/ml
Średnia powierzchnia pików	19,36	70,21	262,58
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	0,59	0,90	5,14
Współczynnik zmienności, %	3,05	1,28	1,96
Średnia precyzja – średni współczynnik zmienności, %		2,22	
Całkowita precyzja badania, %		5,47	

Badanie trwałości próbek

Trwałość pobranych próbek powietrza badano po: jednym, dwóch, trzech, czterech i siedmiu dniach przechowywania w chłodziarce. Zmiana powierzchni pików chromatograficznych po przechowywaniu filtrów przez 1 ÷ 4 dni nie przekraczała 0,1%, znaczne różnice obserwowano dopiero po 7 dniach. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 4 dni.

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Parametry walidacyjne metody oznaczania kwasu adypinowego przedstawiono w tabeli 3.

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

Tabela 3.

Parametry walidacyjne metody oznaczania kwasu adypinowego

Walidowane parametry	Wartość
Zakres pomiarowy	0,5 ÷ 10 mg/m ³
Ilość pobranego powietrza	720 l
Zakres krzywej wzorcowej	0,036 ÷ 0,72 mg/ml
Granica wykrywalności	0,37 µg/ml
Granica oznaczalności	1,12 µg/ml
Całkowita precyzja badania	5,47%
Względna niepewność całkowita	11,94%

PODSUMOWANIE

W artykule przedstawiono metodę oznaczania frakcji wdychalnej kwasu adypinowego w powietrzu na stanowiskach pracy. Metoda polega na: zatrzymaniu obecnego w powietrzu aerozolu kwasu adypinowego na filtrze z włókna szklanego, umieszczonym w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej, ekstrakcji wodą i analizie otrzymanego roztworu z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Zastosowanie kolumny Allure Organic Acids o długości 15 cm pozwoliło na rozdzielenie kwasu adypinowego od: propan-2-olu, trietyloaminy, metakrylanu metylu i cykloheksanonu, tj. substancji, które mogą współwystępować w środowisku

pracy. Proces odzysku został uwzględniony w krzywej kalibracji. Uzyskane wyniki i parametry walidacyjne potwierdzają przydatność opracowanej metody do oznaczania stężeń kwasu adypinowego w powietrzu na stanowiskach pracy w celu oceny narażenia zawodowego w zakresie stężeń $0,5 \div 10 \text{ mg/m}^3$, tj. od 1/10 do 2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS).

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

PIŚMIENNICTWO

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

Destandau E., Vial J., Jardy A., Hennion M.C., Bonnet D., Lancelin P. (2006) Robustness study of a reversed-phase liquid chromatographic method for the analysis of carboxylic acids in industrial reaction mixtures. *Analytica Chimica Acta* 572, 102–112.

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

HSDB, Hazardous Substances Data Bank (2016) Adipic Acid. TOXNET. Specialized Information Services, U.S. National Library of Medicine, Bethesda, MD [dostęp: październik 2016: <http://toxnet.nlm.nih.gov>].

Käkölä J., Alén, R. (2006) A fast method for determining low-molecular-mass aliphatic carboxylic acids by high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *J. Sep. Science* 29,1996-2003. Doi:10.1002/jssc.200600106.

Liu J., Chen L., Zhou H. (1999) Determination of dicarboxylic acids in a new compound liquid fertilizer by gas chromatography. *Chinese Journal of Chromatography* 17, 95.

PN-EN 482+A1:2016-01 Narażenie na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

PN-Z-04278:2001 Ochrona czystości powietrza. Oznaczanie kwasu adypinowego na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.

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.

Tanaka K., Chikara H., Hu W.Z., Hasebe K. (1999) Separation of carboxylic acids on a weakly acidic cation-exchange resin by ion-exclusion chromatography. *Journal of Chromatography A* 850, 187.

WE 1272/2008 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 dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwanego rozporządzeniem GHS). Dz. Urz. UE z dnia 31.12.2008 r. (L 353).

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA KWASU ADYPINOWEGO W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze zamieszczono metodę oznaczania kwasu adypinowego (nr CAS 124-04-9) we frakcji wdychalnej aerozolu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii cieczowej z detektorem spektrofotometrycznym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie kwasu adypinowego, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,5 \text{ mg/m}^3$.

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 aerozolu kwasu adypinowego na filtrze z włókna szklanego (umieszczonym w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej), ekstrakcji kwasu adypinowego z filtra wodą 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 $0,0002 \text{ g}$.

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

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

5.1. Kwas adypinowy

5.2. Woda

Stosować wodę destylowaną o czystości do HPLC, zwaną w dalszej części procedury wodą.

5.3. Acetonitryl

5.4. Metanol

Stosować metanol o czystości do HPLC.

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy kwasu adypinowego

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 2 ml odważyć 144 mg kwasu adypinowego wg punktu 5.1., kolbę uzupełnić do kreski metanolem i dokładnie wymieszać. Stężenie kwasu adypinowego w tak przygotowanym roztworze wynosi 72 mg/ml .

Roztwór należy przygotowywać bezpośrednio przed użyciem.

5.6. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 25 mm lub inne równoważne.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz niżej wymieniony:

6.1. Chromatograf cieczowy

Chromatograf cieczowy wyposażony w detektor spektrofotometryczny.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie kwasów organicznych, np. kolumna o długości 150 mm, średnicy wewnętrznej 4,6 mm i o uziarnieniu 5 μm z przedkolumną.

6.3. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.4. Próbnik

Próbnik do pobierania frakcji wdychalnej aerozolu.

6.5. Kolby

Kolby stożkowe Erlenmeyera o pojemności 25 ml (wyposażone w korki).

6.6. Pipety szklane

Pipety do cieczy o pojemności 10 ml.

6.7. Strzykawki

Strzykawki do cieczy o pojemności 5 ÷ 100 μl .

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek powietrza przez filtr wg punktu 5.6., umieszczony w próbniku wg punktu 6.4, 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 chłodziarce zachowują trwałość przez cztery dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdzielenie kwasu adypinowego od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w punkcie 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- faza ruchoma:

acetonitryl: woda	55: 45
-------------------	--------
- temperatura kolumny 25 °C
- natężenie przepływu

strumienia fazy ruchomej	1 ml/min
--------------------------	----------
- długość fali analitycznej 205 nm
- dozowanie próbki 10 μl .

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Na sześć filtrów wg punktu 5.6., umieszczonych w kolbach wg punktu 6.5., kolejno nanieść strzykawkami wg punktu 5.5. następujące ilości roztworu wzorcowego podstawowego kwasu adypinowego: 5; 10; 20; 30; 50 i 100 μl . Filtry pozostawić do wyschnięcia. Następnie dodać po 10 ml wody, kolbę zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas jej zawartością. Zawartość kwasu adypinowego w 1 ml tak uzyskanych roztworów wynosi odpowiednio: 0,036; 0,072; 0,144; 0,216; 0,36 i 0,72 mg. Do chromatografu wprowadzić dwukrotnie po 10 μl każdego z przygotowanych roztworów. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5%. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie kwasu adypinowego, w miligramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przenieść filtr do kolby wg punktu 6.5. W przypadku pobierania próbek powietrza do oceny zgodności warunków pracy z wartością NDS dodać 10 ml wody, natomiast w przypadku pobierania próbek powietrza do oceny zgodności warunków pracy z wartością NDSCh dodać 3 ml wody, kolbę zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas jej zawartością. Następnie do chromatografu wprowadzić po 10 μ l roztworów uzyskanych z filtra i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików kwasu adypinowego wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenie kwasu adypinowego w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowej, w miligramach na mililitr.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie kwasu adypinowego (X) we frakcji wdychalnej badanego powietrza obliczamy w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{10 \cdot c}{V} \cdot 1000,$$

w którym:

- c – stężenie kwasu adypinowego w roztworze z filtra odczytane z krzywej wzorcowej, w miligramach na mililitr,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez próbnik, w litrach,
- 10 – objętość wody użytej do ekstrakcji kwasu adypinowego z filtra, w mililitrach.

Stężenie kwasu adypinowego (X) w badanym powietrzu do oceny zgodności warunków pracy z wartością NDSCh obliczamy w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{3 \cdot c}{V} \cdot 1000,$$

w którym:

- c – stężenie kwasu adypinowego w roztworze z filtra odczytane z krzywej wzorcowej, w miligramach na mililitr,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,
- 3 – objętość roztworu stosowanego do ekstrakcji kwasu adypinowego z filtra, w mililitrach.

