

OZNACZANIE 1-CHLORO-2,3-EPOKSYPROPANU DLA POTRZEB OCENY ŚRODOWISKA PRACY

DETERMINATION OF 1-CHLORO-2,3-EPOXYPROPANE
IN ORDER TO ASSESS THE WORKING ENVIRONMENT

Anna Jeżewska, Dorota Kondej, Agnieszka Woźnica

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy / Central Institute for Labour Protection –
National Research Institute, Warsaw, Poland

Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych / Department of Chemical, Aerosol and Biological Hazards

STRESZCZENIE

Wstęp: 1-Chloro-2,3-epoksypropan (ECH), znany jako epichlorohydryna, to bezbarwna ciecz stosowana do produkcji m.in. żywic epoksydowych, gliceryny syntetycznej, elastomerów, eterów glicydylowych, środków powierzchniowo czynnych i żywic poliamidowo-epichlorohydrynowych. Może powodować raka. Celem niniejszej pracy było opracowanie nowej metody oznaczania ECH, która umożliwi oznaczanie jej stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy, w zakresie 1/10–2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS). **Materiał i metody:** W artykule przedstawiono metodę oznaczania ECH w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas. Polega ona na adsorpcji ECH na węglu aktywnym, ekstrakcji substancji acetonem i analizie chromatograficznej uzyskanego roztworu. **Wyniki:** Metoda pozwala oznaczyć ECH w zakresie stężeń 0,1–2 mg/m³. Granica wykrywalności wynosi 0,24 µg/m³, a granica oznaczalności (LOQ) – 0,71 µg/m³. **Wnioski:** Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania europejskiej normy PN-EN 482 i może być stosowana przez laboratoria higieny pracy do pomiaru stężeń ECH w powietrzu na stanowiskach pracy w celu oceny narażenia pracowników na tę substancję. Med. Pr. 2020;71(6):715–723

Słowa kluczowe: metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, inżynieria środowiska, epichlorohydryna, nauki o zdrowiu, substancja rakotwórcza

ABSTRACT

Background: 1-Chloro-2,3-epoxypropane, known as epichlorohydrin (ECH), is a colorless liquid used in the production of epoxy resins, synthetic glycerine, elastomers, glycidyl ethers, surfactants, polyamide-epichlorohydrin resins and others. Epichlorohydrin may cause cancer. The aim of this study was to develop a new method for determining concentrations of ECH in workplace air in the range of 1/10–2 values of the maximum admissible concentration (MAC). **Material and Methods:** The paper presents a method for the determination of ECH in workplace air using a gas chromatograph coupled with a mass spectrometer (GC-MS). The developed method is based on the adsorption of ECH on an activated charcoal, extraction with acetone, and a chromatographic analysis of the resulting solution. **Results:** The method developed makes it possible to determine ECH in the concentration range of 0.1–2 mg/m³, i.e., 1/10–2 values of MAC established in Poland. The limit of detection (LOD) is 0.24 µg/m³ and the limit of quantification (LOQ) is 0.71 µg/m³. **Conclusions:** The method is characterized by good precision and accuracy; it meets the requirements of the European standard PN-EN 482, and can be used by occupational hygiene laboratories to measure concentrations of ECH in workplace air, with a view to assessing workers' exposure to this substance. Med Pr. 2020;71(6):715–723

Key words: determination method, workplace air, environmental engineering, epichlorohydrin, health sciences, carcinogens

Autorka do korespondencji / Corresponding author: Anna Jeżewska, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: anjez@ciop.pl

Nadesłano: 29 maja 2020, zatwierdzono: 13 lipca 2020

WSTĘP

1-Chloro-2,3-epoksypropan (epichlorohydryna – ECH) jest bezbarwną palną cieczą o zapachu przypominającym zapach chloroformu. Jej pary mogą tworzyć z powietrzem mieszaninę wybuchową. Produktami rozkładu ECH są: chlor, chlorowódor, fosgen oraz związki z grupy dioksyn. Właściwości fizykochemiczne ECH przedstawiono w tabeli 1 [1,2].

Na skalę przemysłową ECH otrzymuje się w wyniku procesu hydroksychlorowania chlorku allilu wodnym roztworem kwasu chlorowego(I) i odchlorowodorowania dichloropropanoli do ECH lub z chlorowodorowania glicerolu [3–5]. W Europejskim Obszarze Gospodarczym produkuje się i/lub importuje 100 000–1 000 000 ton ECH rocznie [6].

Epichlorohydryna jest stosowana:

- w produkcji żywic epoksydowych, gliceryny syntetycznej, elastomerów, eterów glicydydowych, środków powierzchniowo czynnych, żywic poliamidowo-epichlorohydrynowych;
- w przemyśle włókienniczym – do modyfikowania wełny, farbowania włókien sztucznych, produkcji włókien antystatycznych i papieru wodoodpornego;
- do produkcji insektycydów, bakteriocydów, fungicydów, lubrykantów, farmaceutyków, inhibitorów korozji i innych [3–5].

Obecność pierścienia oksiranowego i chloru (łatwo ulegającego podstawieniu) w cząsteczce ECH skutkuje wysoką reaktywnością pary i silnymi właściwościami toksycznymi substancji. Para ECH może działać na organizm człowieka w różny sposób: podrażniać oczy,

Tabela 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne 1-chloro-2,3-epoksypropanu (ECH) [1,2]

Table 1. Selected physicochemical properties of 1-chloro-2,3-epoxypropane (ECH) [1,2]

| Parametr Parameter | Właściwości ECH ECH properties |
|--|---|
| Nr CAS / CAS No. | 106-89-8 |
| Postać / Form | ciecz / liquid |
| Barwa / Color | bezbarwna / colorless |
| Masa molowa / Molecular weight | 92,53 g/mol |
| Gęstość / Density | 1,18 g/cm ³ (20°C) |
| Gęstość par względem powietrza (powietrze = 1) / Relative vapor density (air = 1) | 3,29 |
| Prężność par / Vapor pressure | 16,3 hPa (20°C) 28,5 hPa (30°C) 47,9 hPa (40°C) |
| Temperatura / Point | |
| topnienia / melting | –48°C |
| wrzenia / boiling | 116°C |
| zapłonu / flash | 28°C |
| Temperatura samozapłonu / Autoignition temperature | 385°C |
| Współczynnik podziału oktanol/woda (logP _{ow}) / Octanol/water partition coefficient (logP) | 0,45 |
| Rozpuszczalność / Solubility | |
| w wodzie / in water | 60 g/l (20°C) |
| w rozpuszczalnikach organicznych / in organic solvents | miesza się z etanolem, eterem, chloroformem, trichloroetenem i tetrachlorkiem węgla / miscible with alcohol, ether, chloroform, trichloroethylene and carbon tetrachloride nie miesza się z węglowodorami / immiscible with petroleum hydrocarbons |
| Synonimy / Synonyms | epichlorohydryna, tlenek 2-chloropropylenu, 2-(chlorometylo)oksiran – nazwa wg IUPAC / epichlorhydrin, 2-chloropropylene oxide, 2-(chloromethyl)oxirane – IUPAC name 1-chloro-2,3-epoksypropan / 1-chloro-2,3-epoxypropane |

skórę i drogi oddechowe, wywoływać chemiczne zapalenie płuc, ich obrzęk, a także zmiany w obrębie nerek. Jest prawdopodobnie czynnikiem rakotwórczym, a jej obecność w środowisku pracy może wiązać się ze zwiększonym ryzykiem zachorowania na nowotwory złośliwe [2,7–9]. U gryzoni ECH wywołuje chłoniaki, hiperplazje, brodawczaki, raki przedłożądka oraz nowotwory płuc i przysadki mózgowej [10].

W Unii Europejskiej ECH sklasyfikowano jako substancję ciekłą łatwopalną (kategoria 3), toksyczną (kategoria 3), żrącą (kategoria 1B) i uczulającą (kategoria 1) dla skóry oraz rakotwórczą (kategoria 1B). Substancja została oznaczona następującymi zwrotami określającymi rodzaj zagrożenia, jakie może powodować [11]:

- H226: łatwopalna ciecz i pary,
- H350: może powodować raka,
- H331: działa toksycznie w następstwie wdychania,
- H311: działa toksycznie w kontakcie ze skórą,
- H301: działa toksycznie po połknięciu,
- H314: powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu,
- H317: może powodować reakcję alergiczną skóry.

Obowiązujący w Polsce normatyw higieniczny – najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) dla ECH w powietrzu na stanowiskach pracy – to 1 mg/m^3 . Substancja jest także oznakowana notacją „skóra” informującą, że wchłanianie substancji przez skórę może być tak samo istotne jak narażenie drogą oddechową [12].

W Niemczech do oceny narażenia zawodowego na ECH zalecany jest monitoring biologiczny [10]. Oznaczane są metabolity ECH w moczu i addukty hemoglobiny w krwi jako biomarkery narażenia [13–18].

W dostępnym piśmiennictwie wskazano niewiele metod oznaczania ECH w powietrzu na stanowiskach pracy.

Metoda opracowana w National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez rurki pochłaniające wypełnione 2 warstwami węgla aktywnego ($100 \text{ mg}/50 \text{ mg}$), desorpcji disiarczkiem węgla (1 ml) i analizie uzyskanych roztworów z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (*gas chromatography – flame ionization detector – GC-FID*). Do analizy stosowano kolumnę pakowaną wypełnioną Chromosorbem 101. Zakres krzywej wzorcowej wynosi $2\text{--}60 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza 20 l [19].

W metodzie opisanej przez Blome ECH pobierano na rurkę pochłaniającą zawierającą 500-miligramową warstwę węgla aktywnego [20]. Do desorpcji zaadsorbowanej substancji stosowano aceton (10 ml): uzyskany roztwór

oznaczano z wykorzystaniem chromatografu gazowego z detektorem wychwytu elektronów (*electron capture detector – ECD*). Granica wykrywalności ECH wynosi $0,05 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza 20 l. Epichlorohydryny nie można oznaczyć w obecności 1,3-dichloropropenu, 1,3-dichloropropanu i 1,2-dichloroetanu.

Sakhvidi i wsp. [21] zaproponowali pobieranie próbek powietrza do oznaczania ECH z zastosowaniem mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (*solid phase microextraction – SPME*) jako dozymetrii pasywnej. próbki były adsorbowane na włókno mieszane carboxen/polidimetylosiloksan (CAR/PDMS) i oznaczane z zastosowaniem GC-FID oraz chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas (*gas chromatography – mass spectrometry – GC-MS*). Granica wykrywalności dla metody SPME wynosi $0,8 \text{ ng}/\text{próbekę}$ [21].

W Polsce ECH oznaczano według Polskiej Normy PN-Z-04029-01:1981 [22]. Metoda polega na adsorpcji par ECH na węglu aktywnym, wyekstrahowaniu ECH disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej (GC-FID) uzyskanego roztworu. Zakres krzywej wzorcowej wynosi $0,5\text{--}4 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza 40 l. Norma została wycofana ze zbioru Polskich Norm, ponieważ nie spełniała wymagań Normy Europejskiej PN-EN 482 [23] dotyczącej charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

Celem pracy było opracowanie nowej metody oznaczania ECH w powietrzu na stanowiskach pracy, która zostanie poddana walidacji według wymagań normy PN-EN 482 [23] w zakresie stężeń od $1/10$ do 2 wartości NDS, tj. $0,1\text{--}2 \text{ mg/m}^3$.

MATERIAŁ I METODY

W badaniach stosowano:

- chromatograf gazowy (Agilent Technologies, USA) model HP 7890A ze spektrometrem mas model Agilent Technologies 5975C oraz programem sterującym z biblioteką widm masowych Wiley 8th Edition;
- kolumnę kapilarną HP-5MS o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm z usieciowanym poli(5%-difenyl-95%-dimetylosiloksanem), o grubości filmu $0,25 \mu\text{m}$ (Agilent J&W, USA);
- aspiratory do pobierania próbek powietrza: Gilian LFS (Sensidyne, USA), zakres pracy: $1\text{--}350 \text{ ml}/\text{min}$ ($0,06\text{--}21 \text{ l}/\text{godz.}$);
- wytrząsarkę mechaniczną do przeprowadzenia odzysku analitu z sorbentów WL-2000 (JWElectronic, Polska);

- chłodziarko-zamrażarkę ARDO CO23B-2H (Merloni Indesit, Polska) do przechowywania roztworów i próbek;
- eksykator szafkowy serii EKS (WSL, Polska) do przechowywania próbek;
- butle stalowe z heliem (Multax, Polska);
- wagę analityczną Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA) do odważania wzorców.

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki: 1-chloro-2,3-epoksypropan (Merck, Niemcy), disiarczek węgla, aceton, fenol, 1,3-dichloropropen chlorek allilu, 1,3-dichloropropan, 1,2-dichloroetan, bisfenol A, izocyjanian triglicydyłu (TGIC), glicerol, 1,3-dichloropropan-1-ol, 2,3-dichloropropan-1-ol (Sigma-Aldrich, Niemcy).

Do pobierania próbek powietrza stosowano rurki szklane wypełnione węglem aktywnym (100 mg/50 mg) (Zakład Usługowo-Produkcyjny „Analityk”, Polska).

WYNIKI I OMÓWIENIE

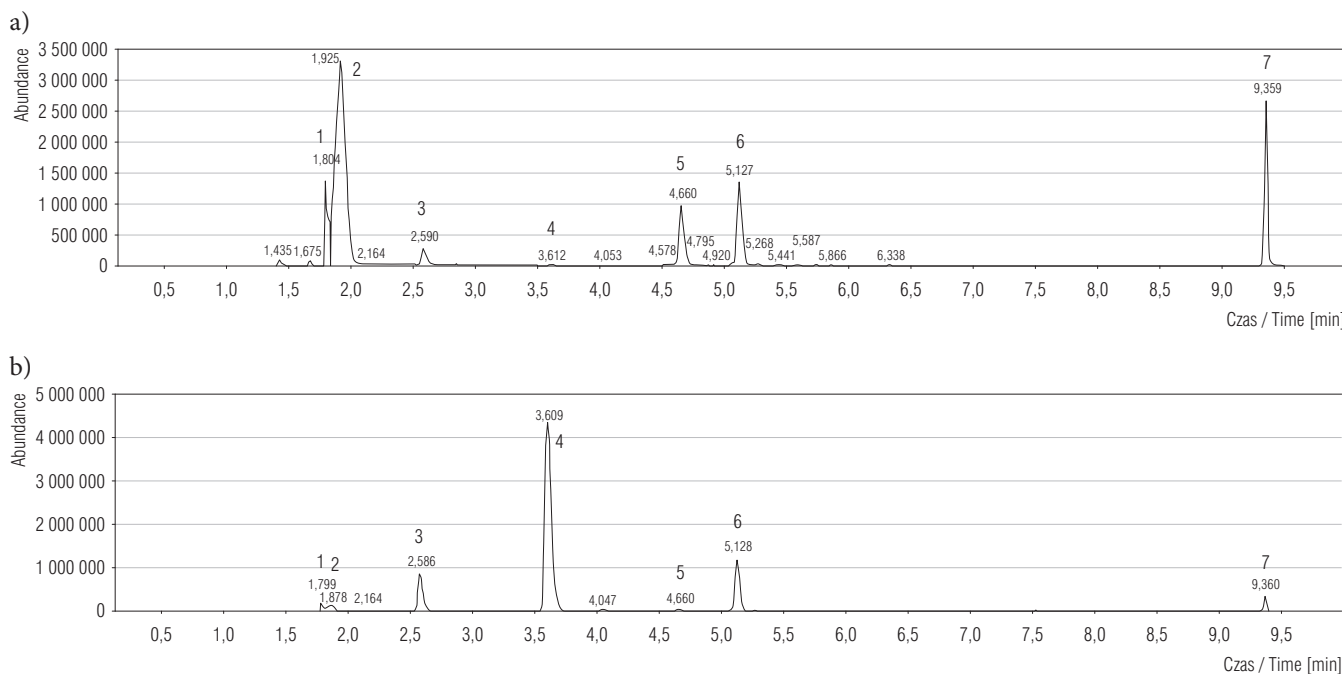
Ustalenie parametrów oznaczania chromatograficznego

Na podstawie badań wstępnych ustalono, że 1-chloro-2,3-epoksypropan będzie oznaczany z zastosowaniem

chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas. Dobrano następujące warunki oznaczania chromatograficznego dla tej substancji: kolumna HP-5MS o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm z usieciowanym poli(5%-difenilo-95%-dimetylosiloksanem) o grubości filmu 0,25 μm . Temperatura kolumny: początkowa – 40°C (4 min), przyrost temperatury I – 10°C/min do 80°C, przyrost II – 20°C/min do 180°C, końcowa – 180°C (3 min), opóźnienie rozpuszczalnika – 2,5 min, temperatura dozowania – 200°C, strumień objętości gazu nośnego (helu) – 1 ml/min, stosunek dzielenia próbki wynosił 10:1, objętość dozowanej próbki – 1 μl , temperatura źródła jonów – 250°C, jonizacja elektronami o energii 70 eV, tryb przemieszczania z rejestracją pełnego widma masowego: 20–260 amu, masy monitorowanych jonów podczas oznaczania ECH w trybie monitorowania wybranych jonów: 57 m/z, 27 m/z i 29 m/z.

W przedstawionych warunkach ECH może być oznaczany w obecności: chlorku allilu, acetonu, disiarczku węgla, 1,2-dichloroetanu, 1,3-dichloropropenu, 1,3-dichloropropanu, fenolu, glicerolu, izocyjanianu triglicydyłu (TGIC) i bisfenolu A (rycina 1).

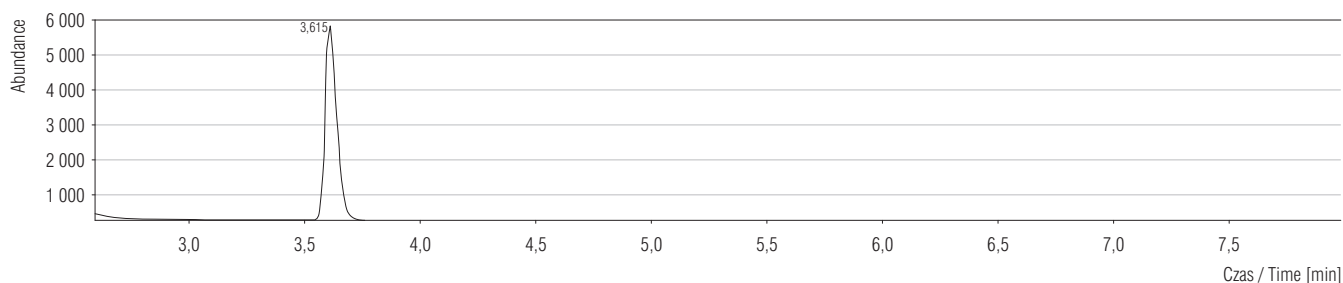
Chromatogram roztworu wzorcowego ECH w acetonie (3,6 $\mu\text{g}/\text{ml}$) przedstawiono na rycinie 2.



Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC-MS), kolumna HP-5MS (30 m x 0,25 mm; 0,25 μm), temperatura programowana a) pełne widmo masowe, b) monitorowanie wybranych jonów (SIM) / Gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS), HP-5MS column (30 m x 0,25 mm; 0,25 μm), programmed oven temperature, a) total ion current, b) selected ion monitoring (SIM).

Rycina 1. Chromatogram roztworu 1-chloro-2,3-epoksypropanu (ECH) w disiarczku węgla i w obecności substancji współwystępujących: 1) chlorku allilu, 2) disiarczku węgla, 3) 1,2-dichloroetanu, 4) 1-chloro-2,3-epoksypropanu, 5) 1,3-dichloropropenu, 6) 1,3-dichloropropanu, 7) fenolu

Figure 1. Chromatogram of the 1-chloro-2,3-epoxypropane (ECH) standard solution in carbon disulfide and coexisting substances: 1) allyl chloride, 2) carbon disulfide, 3) 1,2-dichloroethane, 4) 1-chloro-2,3-epoxypropane, 5) 1,3-dichloropropene, 6) 1,3-dichloropropane, 7) phenol



Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC-MS), kolumna HP-5MS (30 m×0,25 mm; 0,25 μm), temperatura programowana, monitorowanie wybranych jonów (SIM), opóźnienie rozpuszczalnika 2,5 min / Gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS), HP-5MS column (30 m×0,25 mm; 0,25 μm), programmed oven temperature, selected ion monitoring (SIM), solvent delay 2.5 min.

Czas retencji ECH t_R = 3,6 min / ECH retention time t_R = 3.6 min.

Rycina 2. Chromatogram roztworu wzorcowego 1-chloro-2,3-epoksypropanu (ECH) w acetonie (3,6 μg/ml, 1/10 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia)

Figure 2. Chromatogram of the 1-chloro-2,3-epoxypropane (ECH) standard solution in acetone (3.6 μg/ml, 1/10 maximum admissible concentration value)

Wstępne badania stopnia desorpcji

Wstępne badania przeprowadzono, stosując węgiel aktywny jako sorbent oraz disiarczek węgla, aceton i mieszaninę metanolu w disiarczku węgla (2:98, v/v) jako rozpuszczalniki do desorpcji ECH z węgla aktywnego. Celem badania było wybranie najlepszego rozpuszczalnika do desorpcji ECH z węgla aktywnego. Na 100-miligramową warstwę węgla aktywnego umieszczonego w naczynkach do desorpcji naniesiono po 5 μl roztworu ECH w disiarczku węgla o stężeniu 1,44 mg/ml i pozostawiono do następnego dnia. Następnie desorbowano ECH z węgla za pomocą wymienionych rozpuszczalników (1 ml). W podobny sposób, ale bez węgla, sporządzono także roztwory porównawcze. Średni współczynnik desorpcji ECH z węgla aktywnego przy zastosowaniu disiarczku węgla wynosi 0,95, acetonu jako desorbentu – 0,98, a mieszaniny metanolu w disiarczku węgla – 0,94 (tabela 2).

Do dalszych badań jako desorbent ECH z węgla aktywnego stosowano aceton ze względu na wyższą wartość współczynnika desorpcji oraz mniejszą szkodliwość.

Badanie warunków pobierania próbek powietrza

Do pobierania próbek powietrza zawierającego ECH wybrano rurki szklane wypełnione 2 warstwami węgla aktywnego: 100 mg/50 mg. Założono, że przez próbnik będzie przepuszczane 36 l powietrza. Aby sprawdzić ten sposób pobierania próbek powietrza, na włókno szklane (w 2 rurkach pochłaniających) znajdujące się przed dłuższą warstwą węgla aktywnego naniesiono po 10 μl roztworu ECH w acetonie o stężeniu 36 mg/ml (odpowiada zawartości ECH w powietrzu 10 mg/m³ – 10 NDS). Do kolejnych 2 rurek wprowadzono po 5 μl tego samego roztworu ECH w acetonie (odpowiada zawartości ECH w powietrzu 5 mg/m³ – 5 NDS). Następnie przez rurki przepuszczano 36 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 18 l/godz. Takie same badania powtórzono, przepuszczając przez rurki 36 l powietrza ze strumieniem objętości 6 l/godz. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Wykazano, że ECH zatrzymuje się w pierwszej 100-miligramowej warstwie węgla aktywnego. W dru-

Tabela 2. Badania stopnia desorpcji 1-chloro-2,3-epoksypropanu (ECH) z węgla aktywnego

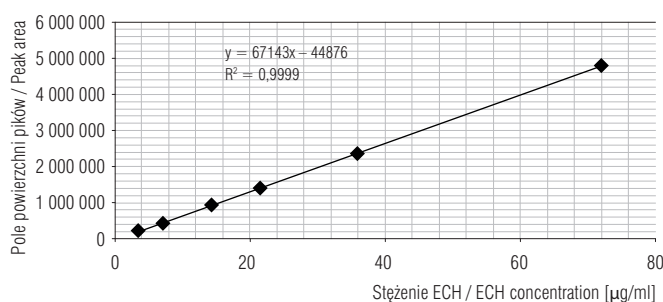
Table 2. Tests of the 1-chloro-2,3-epoxypropane (ECH) desorption degree from charcoal

| Desorbent | Disiarczek węgla Carbon disulfide | Mieszanina: metanol:- :disiarczek węgla Mixture: methanol: carbon disulfide (2:98, v/v) | Aceton Acetone |
|--|--------------------------------------|---|-------------------|
| Masa ECH naniesiona na węgiel / Mass of ECH applied to charcoal [μg] | 36 | 36 | 36 |
| Średnia powierzchnia pików / Average peak area | | | |
| z roztworów po desorpcji / of desorbed solutions | 1 975 698 | 1 950 540 | 2 030 064 |
| z roztworów porównawczych / of the comparative solutions | 2 070 459 | 2 070 459 | 2 070 459 |
| Średni współczynnik desorpcji / Average desorption coefficient | 0,95 | 0,94 | 0,98 |

Tabela 3. Wyniki adsorpcji 1-chloro-2,3-epoksypropanu (ECH) na węglu aktywnym
Table 3. Results of 1-chloro-2,3-epoxypropane (ECH) adsorption on charcoal

| Próbnik [nr] Sampler [No.] | Strumień objętości powietrza [l/h] Air flow rate [l/h] | Czas pochłaniania [min] Sampling time [min] | Przybliżone stężenie substancji w powietrzu [mg/m ³] Approximate substance concentration in the air [mg/m ³] | Powierzchnia pików ECH w roztworach po desorpcji ECH peak area in solutions after desorption | | |
|-------------------------------|---|--|---|---|----------------------|------------------------|
| | | | | włókno szklane glass fiber | I warstwa layer I | II warstwa layer II |
| 1 | 18 | 120 | 10 | – | 18 428 391 | – |
| 2 | 18 | 120 | 10 | – | 17 515 310 | – |
| 1 | 18 | 120 | 5 | – | 8 728 870 | – |
| 2 | 18 | 120 | 5 | – | 7 988 215 | – |
| 1 | 6 | 360 | 10 | – | 17 954 045 | – |
| 2 | 6 | 360 | 10 | – | 17 717 217 | – |
| 1 | 6 | 360 | 5 | – | 9 857 354 | – |
| 2 | 6 | 360 | 5 | – | 8 702 896 | – |

„–” – brak pików / no peaks.



Rycina 3. Wykres zależności powierzchni pików 1-chloro-2,3-epoksypropanu (ECH) od jego stężenia w roztworach wzorcowych
Figure 3. A graph of the 1-chloro-2,3-epoxypropane (ECH) peak area dependence on its concentration in the standard solutions

giej – zabezpieczającej – warstwie obecności ECH nie stwierdzono. Dlatego do dalszych badań stosowano rurki pochłaniające wypełnione 100/50 mg węgla aktywnego.

Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonywano, stosując roztwory wzorcowe ECH w acetonie (zakres stężeń: 3,6–72 µg/ml). Stężenie tych roztworów ustalono na podstawie następujących założeń:

- zakres pomiarowy – 0,1–2 mg/m³,
- objętość powietrza przepuszczonego przez próbnik – 36 l,
- objętość rozpuszczalnika stosowanego do desorpcji – 1 ml.

Przygotowano po 3 serie roztworów kalibracyjnych, które poddano analizie chromatograficznej. Do chromatografu wprowadzano po 1 µl roztworów

wzorcowych o wzrastających stężeniach. Dla każdego stężenia wykonano 2 oznaczenia i sporządzono wykres zależności powierzchni pików 1-chloro-2,3-epoksypropanu od jego stężenia w roztworach wzorcowych (rycina 3).

Współczynnik nachylenia „b” krzywej kalibracji o równaniu:

$$y = bx + a \quad (1)$$

gdzie:

y – sygnał analityczny ECH,

x – stężenie ECH,

a – współczynnik przesunięcia,

charakteryzujący czułość metody wynosi 67 143. Współczynnik korelacji r charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej wynosi 1.

Do oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano roztwór podstawowy ECH w acetonie o stężeniu 1,44 mg/ml. Wykonano 3 serie po 8 roztworów roboczych przez odmierzenie do kolb miarowych o pojemności 2 ml po: 5 µl (I seria), 50 µl (II seria), 100 µl (III seria) roztworu podstawowego i dopełnienie rozpuszczalnikiem do kreski, 1 ml roztworu zawierał kolejno ok. 3,6 µg, 36 µg i 72 µg ECH. Wykonano po 2 pomiary chromatograficzne z każdego roztworu w identycznych warunkach jak przy wykonaniu oznaczeń kalibracyjnych. Na podstawie powierzchni pików uzyskanych na chromatogramach obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynosiły, odpowiednio: 2,18%, 2,29% i 2,58%.

Wyznaczanie współczynnika desorpcji

W celu określenia stopnia desorpcji ECH z węgla aktywnego wykonywano następujące czynności:

- do 6 rurek wypełnionych węglem aktywnym na włókno szklane znajdujące się przed 100-miligramową warstwą węgla nanoszono w trakcie pobierania próbek powietrza po 5 μ l roztworu ECH w acetonie, o stężeniu 0,72 mg/ml, oraz po 5 μ l i 10 μ l roztworu ECH w acetonie, o stężeniu 7,2 mg/ml;
- przez rurki przepuszczano 36 l czystego powietrza ze strumieniem objętości 18 l/godz.;
- próbki pozostawiono w ekcykatorze do następnego dnia, po czym przeprowadzono desorpcję ECH acetonem (1 ml) z pierwszej (100 mg) warstwy węgla i oddzielnie z drugiej (50 mg) warstwy kontrolnej;
- po 30 min desorpcji (wyrząsanie za pomocą wyrząsarki mechanicznej) wykonano oznaczenie chromatograficzne ECH w uzyskanych roztworach;
- wykonano także oznaczenie ECH w roztworach porównawczych wykonanych w taki sam sposób, ale bez węgla.

Wyniki badań przedstawiono w tabeli 4.

Roztwory kontrolne uzyskane po desorpcji drugiej warstwy węgla nie zawierały badanej substancji. Średnia wartość współczynnika desorpcji dla ECH wyniosła 0,98.

Badanie trwałości próbek

Trwałość pobranych próbek powietrza badano po 1 dniu oraz po 3, 6 i 8 dniach przechowywania w ekcykatorze i chłodziarce. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że próbki przechowywane w ekcykatorze, w temperaturze pokojowej ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) zachowują trwałość przez co najmniej 6 dni. Wyniki uzyskane dla próbek przechowywanych w chłodziarce wykazują duże odchylenia standardowe, dlatego nie zaleca się takiego ich przechowywania. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 5.

Dane walidacyjne metody

Walidację metody przeprowadzono według zasad podanych w normie PN-EN 482 [23]. Granicę wykrywalności

Tabela 4. Badanie stopnia desorpcji 1-chloro-2,3-epoksypropanu (ECH) z węgla aktywnego

Table 4. Tests of the 1-chloro-2,3-epoxypropane (ECH) desorption degree from charcoal

| Masa ECH wprowadzona do rurki Mass of ECH applied to the adsorption tube [μ g] | Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji Average peak area of desorbed solutions | Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych Average peak area of the comparative solutions | Średni współczynnik desorpcji Average desorption coefficient |
|--|--|--|---|
| 3,6 | 206 601 | 207 855 | 0,99 |
| 36 | 1 937 008 | 2 031 259 | 0,95 |
| 72 | 4 306 561 | 4 243 201 | 1,01 |

Tabela 5. Wyniki badania trwałości próbek zawierających 1-chloro-2,3-epoksypropan (ECH) (36 μ g)

Table 5. Results of the stability test of samples containing 1-chloro-2,3-epoxypropane (ECH) (36 μ g)

| Rurka [nr] Tube [No.] | Miejsce przechowywania Storage place | Czas przechowywania [dni] Storage time [days] | Średnie pola powierzchni pików Average peak area | Wartość z 2 rurek 2-tube value ($M \pm SD$) |
|--------------------------------|---|--|--|---|
| 1 | ekcykator / desiccator | 1 | 2 362 247 | 2 359 260,5 \pm 4 223,5 |
| 2 | | | 2 356 274 | |
| 1 | ekcykator / desiccator | 3 | 2 367 373 | 2 331 702,5 \pm 50 445,7 |
| 2 | | | 2 296 032 | |
| 1 | chłodziarka / refrigerator | 3 | 2 560 335 | 2 377 759,5 \pm 258 200,7 |
| 2 | | | 2 195 184 | |
| 1 | ekcykator / desiccator | 6 | 2 333 776 | 2 322 452,5 \pm 16 013,8 |
| 2 | | | 2 311 129 | |
| 1 | chłodziarka / refrigerator | 6 | 2 568 562 | 2 663 597,5 \pm 134 399,8 |
| 2 | | | 2 758 633 | |

Tabela 6. Dane walidacyjne metody oznaczania 1-chloro-2,3-epoksypropanu (ECH)
Table 6. Validation parameters of the 1-chloro-2,3-epoxypropane (ECH) determination method

| Parametr Parameter | Wartość Value |
|---|--------------------------------------|
| Zakres pomiarowy / Measurement range | 0,1–2 mg/m ³ |
| Objętość pobieranego powietrza / Sampled air volume | 36 l |
| Zakres krzywej kalibracji / Range of the calibration curve | 3,6–72 µg/ml |
| Granica wykrywalności / Limit of detection (LOD) | 8,6 ng/ml (0,24 µg/m ³) |
| Granica oznaczalności / Limit of quantitation (LOQ) | 25,7 ng/ml (0,71 µg/m ³) |
| Całkowita precyzja badania / Overall precision of examination | 5,53% |
| Względna niepewność całkowita / Relative total uncertainty | 12% |
| Niepewność rozszerzona / Relative expanded uncertainty | 24% |

oraz granicę oznaczalności wyznaczono na podstawie wyników analizy 3 ślepych prób. Wyniki przedstawiono w tabeli 6.

WNIOSKI

Opracowano metodę oznaczania 1-chloro-2,3-epoksypropanu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas. Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza zawierającego ECH przez rurkę szklaną wypełnioną węglem aktywnym. Po ekstrakcji acetonem uzyskany roztwór poddano analizie, stosując kolumnę HP-5MS (30 m×0,25 mm; 0,25 µm).

Opracowana metoda umożliwia oznaczanie ECH w zakresie stężeń 0,1–2 mg/m³, tj. 1/10–2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 [23] i może być wykorzystywana przez laboratoria higieny pracy do wykonywania pomiarów zawartości ECH w powietrzu na stanowiskach pracy w celu oceny narażenia pracowników na tę substancję.

PIŚMIENNICTWO

- Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance GESTIS Substance database [Internet]. The Institute [cytowany 14 lutego 2020]. Adres: <http://gestis.en.itrust.de>
- National Center for Biotechnology Information. PubChem Database [Internet]. The Center [cytowany 14 lutego 2020]. Epichlorohydrin, CID=7835. Adres: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7835>
- Węsierski T.: Chemia i toksykologia epichlorohydryny pod kątem przydatności dla działań straży pożarnych: podstawy analizy ryzyka. *Bezp. Tech. Pożar.* 2010;2:61–72
- Spadło M., Brzezicki A., Iwański L., Forajter M.: Badania syntezy epichlorohydryny w reakcji odchlorowodorowania dichloropropanoli z procesu chlorowodorowania glicerolu. *Przem. Chem.* 2012;10(91):1935–1940
- Spadło M., Iwański L., Brzezicki A., Forajter M., Kraśnik T., Jakubiec K.: Sposób wytwarzania epichlorohydryny. Opis patentowy PL 216845. Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej 30.05.2014 WUP 05/14
- European Chemicals Agency [Internet]. Agency, Helsinki [cytowany 9 stycznia 2020]. Substance information – 1-chloro-2,3-epoxypropane. Adres: <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.003.128>
- Environmental Protection Agency [Internet]. Agency, Washington 1999 [cytowany 9 stycznia 2020]. Integrated Risk Information System (IRIS) on Epichlorohydrin. Adres: https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0050_summary.pdf
- Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Overall Evaluations of Carcinogenicity. International Agency for Research on Cancer; Lyon 1987, Supl. 7, ss. 202–203
- Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Re-evaluation of Some Organic Chemicals, Hydrazine, and Hydrogen Peroxide. International Agency for Research on Cancer, Lyon 1999, wol. 71, ss. 603–628
- Rozporządzenie Komisji (UE) nr 2018/669 z dnia 16 kwietnia 2018 r. zmieniające, w celu dostosowania do postępu naukowo-technicznego, rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008

- w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin. DzU z 2018 r., L 115/1
11. Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU z 2018 r., poz. 1286
 12. Göen T., Bader M., Drexler H., Hartwig A.: MAK Commission. 1-Chloro-2,3-epoxypropane (Epichlorohydrin). BAT Value Documentation. The MAK Collection for Occupational Health and Safety 2018,3(1):295–305, <https://doi.org/10.1002/3527600418.bb10689e2318>
 13. De Rooij B.M., Boogaard P.J., Commandeur J.N.M., Vermeulen N.P.E.: 3-Chloro-2-hydroxypropylmercapturic acid and α -chlorohydrin as biomarkers of occupational exposure to epichlorohydrin. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 1997;3:175–185
 14. Eckert E., Leng G., Gries W., Göen T.: A method for the simultaneous determination of mercapturic acids as biomarkers of exposure to 2-chloroprene and epichlorohydrin in human urine. *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.* 2012;889–890:69–76, <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2012.01.032>
 15. Landin H.H., Osterman-Golkar S., Zorcec V., Törnqvist M.: Biomonitoring of epichlorohydrin by haemoglobin adducts. *Anal. Biochem.* 1996;240(1):1–6
 16. Landin H.H., Grummt T., Laurent C., Tates A.: Monitoring of occupational exposure to epichlorohydrin by genetic effects and haemoglobin adducts. *Mutat. Res.* 1997; 381(2):217–226, [https://doi.org/10.1016/s0027-5107\(97\)00171-1](https://doi.org/10.1016/s0027-5107(97)00171-1)
 17. Bader M., Rosenberger W., Gutzki F.M., Tsikas D.: Quantification of N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)valine in human haemoglobin as a biomarker of epichlorohydrin exposure by gas chromatography-tandem mass spectrometry with stable-isotope dilution. *J. Chrom. B* 2009; 877:1402–1415
 18. Wollin K.M., Bader M., Müller M., Lilienblum W., Csicsaky M.: Assessment of long-term health risks after accidental exposure using haemoglobin adducts of epichlorohydrin. *Toxicol. Lett.* 2014;231:378–386
 19. Arnold J.E.: Epichlorohydrin. Method 1010. W: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati 1994
 20. Blome H.: 1-Chloro-2,3-epoxypropane (Epichlorohydrin) [Air Monitoring Methods, 1993]. W: The MAK-Collection for Occupational Health and Safety 2012, <https://doi.org/10.1002/3527600418.am10689e0002>
 21. Sakhvidi M.J.Z., Bahrami A., Afkhami A., Rafiei A.: Development of diffusive solid phase microextraction method for sampling of epichlorohydrin in air. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2012;92(12):1365–1377, <https://doi.org/10.1080/03067319.2011.620704>
 22. PN-Z-04029-01:1981 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości epichlorohydryny. Oznaczenie epichlorohydryny na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej z wzbogacaniem próbki. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1981
 23. PN-EN 482+A1:2016 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2016