

Hydrochinon

Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Hydroquinone

Determination in workplace air

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

Numer CAS: 123-31-9

Słowa kluczowe: hydrochinon, HQ, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: hydroquinone, HQ, analytical method, workplace air.

Streszczenie

W artykule przedstawiono metodę oznaczania hydrochinonu (HQ) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detektorem diodowym (DAD).

Metoda polega na: pobieraniu próbek powietrza zawierającego hydrochinon na rurki wypełnione żelazem krzemionkowym z naniesionym kwasem siarkowym, desorpcji acetonitrylem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Analizę prowadzono w układzie faz odwróconych (faza ruchoma: acetonitryl: woda) z zastosowaniem kolumny Ultra C₁₈.

Zakres pomiarowy wynosi 0,1 ÷ 2 mg/m³ przy pobieraniu 20 l powietrza. Granica wykrywalności (LOD) metody wynosi 0,35 µg/m³, natomiast granica oznaczalności (LOQ) 1,04 µg/m³.

Opracowaną metodę oznaczania hydrochinonu zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

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 Pracy i Polityki Społecznej (nr zadania I.Z.03). Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Summary

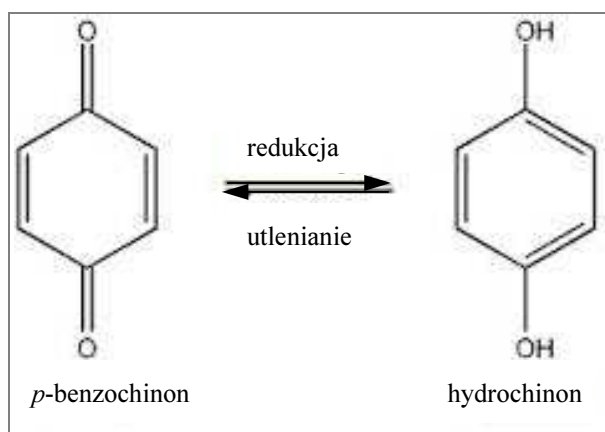
This method describes how to measure hydroquinone (HQ) in workplace air using HPLC with a diode array detector (DAD). Hydroquinone present in a measured volume of air is collected onto a sulfuric acid-treated silica gel tube. Samples are desorbed with acetonitrile. The determination was carried out in the reverse-phase system (mobile phase: acetonitrile: water) using

an Ultra C18 column. The measurement range was $0.1 - 2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ for a 20-L air sample. Limit of detection (LOD): $0.35 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and limit of quantification (LOQ): $1.04 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. The developed method of determining hydroquinone has been recorded as an analytical procedure, which is available in the Appendix.

WPROWADZENIE

Hydrochinon (HQ) jest krystalicznym ciałem stałym (temperatura topnienia $172,9 \text{ } ^\circ\text{C}$), dobrze rozpuszczalnym w: wodzie, etanolu, eterze etylowym i dimetylosulfotlenku. Jest palny. W kontakcie z powietrzem łatwo utlenia się do *p*-benzochinonu. Sublimuje bez rozkładu w temperaturze zbliżonej do temperatury topnienia. Hydrochinon posiada właściwości redukujące. Może reagować niebezpiecznie z substancjami alkalicznymi oraz z silnymi utleniaczami (CHEMPYŁ 2014).

Hydrochinon jest naturalnym składnikiem wielu produktów pochodzenia roślinnego, takich jak: warzywa, owoce, herbata, piwo, wino i ziarna kawy. Hydrochinon może być uzyskiwany kilkoma metodami. Najczęściej otrzymuje się go z aniliny, która w obecności ditlenku manganu i kwasu siarkowego jest utleniana do *p*-benzochinonu, a ten z kolei w obecności żelaza i wody jest redukowany do hydrochinonu (Suresh i in. 2012). Otrzymywanie hydrochinonu przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Otrzymywanie hydrochinonu

Hydrochinon znajdował zastosowanie głównie w: procesach fotograficznych (jako wywoływacz czarno-białych fotografii), kosmetykach i preparatach farmaceutycznych (jako środek usuwający przebarwienia), a także do produkcji farb i olejów (jako stabilizator) oraz jako inhibitor polimeryzacji octanu

winyłu i akrylu (TOXNET 2014). Obecnie hydrochinon jest stosowany przede wszystkim jako przeciwutleniacz oraz jako inhibitor polimeryzacji.

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi hydrochinon został sklasyfikowany w WE (nr 1272/2008) jako substancja: rako-

twórcza (kat. 2.), mutagenna (kat. 2.), toksyczna (kat. 4.), uczulająca (kat. 1.) i niebezpieczna dla środowiska wodnego. Hydrochinon ma przypisane następujące zwroty zagrożenia:

- H302: działa szkodliwie po połknięciu
- H317: może powodować reakcję alergiczną skóry
- H318: powoduje poważne uszkodzenie oczu
- H341: podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne
- H351: podejrzewa się, że powoduje raka
- H400: działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) wynosi dla hydrochinonu – 1 mg/m^3 , natomiast wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 2 mg/m^3 (DzU 2014, poz. 817).

Znane są różne metody oznaczania hydrochinonu w powietrzu na stanowiskach pracy. W metodzie opracowanej przez *Smitha* powietrze zawierające hydrochinon pobierano na filtry celulozowe (*Smith* 1984). Natychmiast po pobraniu próbek powietrza hydrochinon wymywano z filtra roztworem kwasu octowego. Kwas zapobiega tworzeniu się *p*-benzochinonu. Uzyskany roztwór oznaczano z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną (HPLC-UV). Zakres pomiarowy wynosi $0,8 \div 4 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza 90 l. Metody tej nie można stosować, jeżeli hydrochinon występuje w powietrzu w postaci par.

W metodzie opracowanej przez *Levina* hydrochinon z powietrza jest pobierany na filtr z włókna szklanego, impregnowany nadmanganianem potasu i połączony z rurką zawierającą żywicę XAD-2 (*Levin* 1988). Podczas pobierania próbek hydrochinon jest utleniany do *p*-benzochinonu, który po desorpcji acetonitrylem jest oznaczany chromatograficznie (HPLC-UV). Oznaczalność metody wynosi $0,005 \text{ mg/m}^3$ dla 5 l próbki powietrza.

W metodzie opisanej w OSHA (*The United States Occupational Safety and Health Administration*) powietrze przepuszczano przez rurki zawierające żywicę XAD-7 z naniesionym kwasem ortofosforowym(V), (*Eide* 1992). Próbki desorbowano metanolem i tak uzyskany roztwór oznaczano z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID). Granica oznaczalności wynosi $0,05 \text{ mg/m}^3$.

Scobbie i *Groves* opisali metodę polegającą na: adsorpcji hydrochinonu na filtrze połączonym z rurką zawierającą Tenax TA, desorpcji analitu z mediów pochłaniających za pomocą acetonitrylu i analizie tak uzyskanego roztworu z zastosowaniem HPLC-UV (*Scobbie, Groves* 1999). Zakres pomiarowy wynosi $0,05 \div 1 \text{ mg/m}^3$.

W metodzie opublikowanej przez HSE (*Health and Safety Executive*) hydrochinon zawarty w powietrzu środowiska pracy pobierano na filtr z włókna szklanego, połączony z rurką wypełnioną Tenaxem TA (HSE 2007). Po pobraniu próbek hydrochinon z próbników jest desorbowany acetonitrylem i oznaczany HPLC z detektorem diodowym (DAD). Zakres pomiarowy wynosi $0,05 \div 3 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza 960 l.

Metoda opisana w kwartalniku „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy” (*Politowicz* 1998) oraz w polskiej normie PN-Z-04308:2002 polega na: adsorpcji par hydrochinonu na żelu krzemionkowym, a aerozolu hydrochinonu na filtrze z włókna szklanego, desorpcji roztworem kwasu octowego i analizie tak otrzymanego roztworu metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC-UV).

Najmniejsze stężenie hydrochinonu, jakie można oznaczyć tą metodą, wynosi $0,5 \text{ mg/m}^3$, co stanowi $\frac{1}{2}$ wartości NDS. Norma ta nie spełnia wymagań dotyczących charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych, zawartych w obowiązującej normie europejskiej PN-EN 482:2012E, zgodnie z którą pro-

cedura oznaczania czynników chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy powinna umożliwić oznaczanie stężeń czynników chemicznych na poziomie 1/10 NDS.

Celem badań było opracowanie metody

oznaczania hydrochinonu w powietrzu środowiska pracy w zakresie stężeń $0,1 \div 2 \text{ mg/m}^3$, zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 482:2012E.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf cieczowy firmy Agilent Technologies (Niemcy) seria 1200 z detektorem diodowym (DAD) sprzężonym on-line. Próbkę wprowadzano za pomocą automatycznego podajnika próbek model G2258-90010 (Agilent Technologies). Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. Zastosowano również kolumnę Ultra C₁₈ o wymiarach: 250 x 4,6 mm o $dp = 5 \mu\text{m}$, z przedkolumną o wymiarach: 10 x 4,0 mm (Restek, USA). Do pobierania próbek powietrza zawierających hydrochinon wykorzystano Aspirator Pocket pump (SKC Inc., USA). Do przeprowadzenia desorpcji analitów z sorbentów zastosowano wytrząsarkę mechaniczną WL-2000 (JWElectronic, Polska). Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA). Próbkę

przechowywano w ekzykatorze szafkowym serii EKS (WSL, Polska).

Odczynniki i materiały

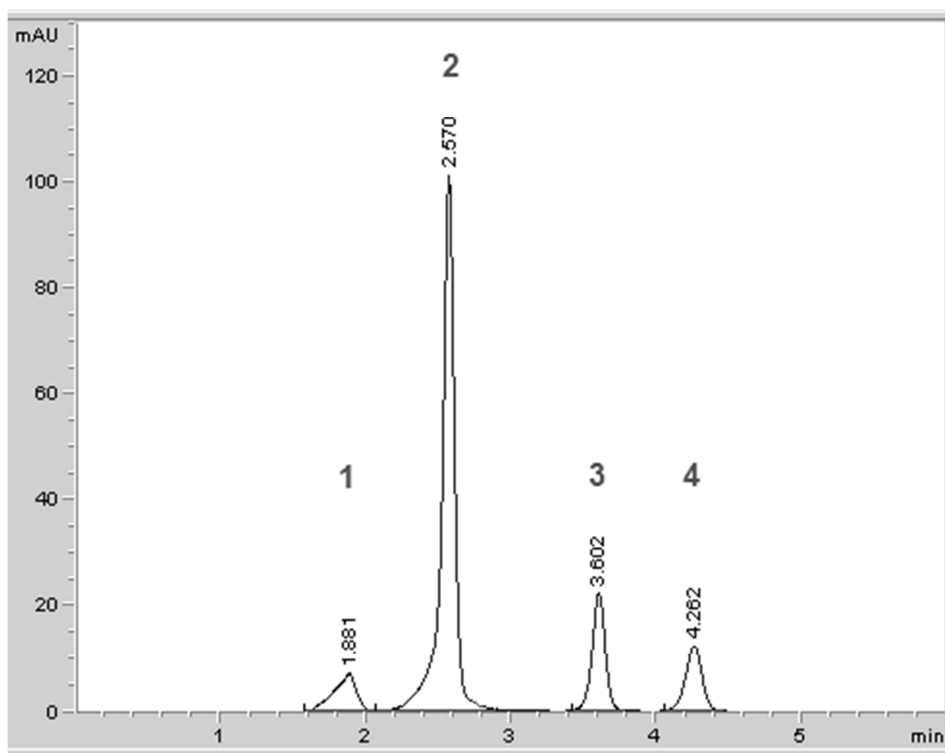
W badaniach korzystano z następujących odczynników: hydrochinonu (Sigma-Aldrich, USA), fenolu (Aldrich, USA), aniliny, *p*-benzochinonu, acetonitrylu (Merck, Niemcy), kwasu siarkowego (JT Baker, Holandia), wody o wysokiej czystości uzyskanej z aparatu Milli-Q (Millipore, USA). Ponadto stosowano rurki szklane wypełnione żelazem krzemionkowym z naniesionym kwasem siarkowym (150/75 mg), (SKC, USA) nr kat. 226-53 oraz szkło laboratoryjne, tj.: kolby miarowe, naczynka do desorpcji stożkowej o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawór umożliwiający pobranie roztworu bez ich otwierania oraz pipety, strzykawki do cieczy i inne.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Ustalenie warunków oznaczania

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono następujące warunki oznaczania chromatograficznego dla hydrochinonu: kolumna Ultra C₁₈ o długości 250 mm; faza ruchoma acetonitryl: woda (50: 50); natężenie przepływu

strumienia fazy ruchomej 1 ml/min; objętość dozowanej próbki 20 μl . Do detekcji wykorzystano detektor DAD o długości fali analitycznej $\lambda = 290 \text{ nm}$. Takie warunki umożliwiły oznaczanie hydrochinonu w obecności takich innych substancji, jak: *p*-benzochinon, anilina i fenol (rys. 2).



Rys. 2. Chromatogram roztworu wzorcowego hydrochinonu i substancji współwystępujących: 1– kwas siarkowy, 2 – hydrochinon, 3 – *p*-benzochinon, 4- anilina i fenol. Warunki oznaczania: HPLC-DAD, kolumna Ultra C₁₈ (250 x 4,6 mm, 5 μm), faza ruchoma ACN: woda 50:50 (v/v); 1 ml/min

Badania sorpcji hydrochinonu i warunków pobierania próbek powietrza

Do pobierania próbek powietrza zawierającego hydrochinon wytypowano dostępne w handlu rurki wypełnione żelazem krzemionkowym (150/75 mg) z naniesionym kwasem siarkowym oraz acetonitryl, jako rozpuszczalnik do desorpcji. Kwas siarkowy zabezpiecza hydrochinon przed utlenianiem do *p*-benzochinonu. Przeprowadzono wstępne badania stopnia desorpcji hydrochinonu z żelazem krzemionkowym z naniesionym kwasem siarkowym. W pięciu naczynkach do desorpcji umieszczono warstwę żelazem krzemionkowym (150 mg) i naniesiono na żel 5 μl roztworu hydrochinonu w acetonitrylu o stężeniu 4 mg/ml. Naczynka pozostawiono do następnego dnia. Następnie do naczynka dodano po 2 ml acetonitrylu i intensywnie wytrząsano przez 30 min. Roztwory porównawcze przygotowano w identyczny sposób, ale bez

żelazem krzemionkowym, dodając dodatkowo 2 ml roztworu kwasu siarkowego w acetonitrylu (0,2%, v/v). Współczynnik desorpcji wyniósł 0,95.

Następnie przeprowadzono badania sorpcji hydrochinonu z powietrza. Do rurek (na włókno szklane poprzedzające pierwszą warstwę żelazem krzemionkowym) wprowadzono za pomocą strzykawki po 3 i 5 μl roztworu hydrochinonu w acetonitrylu o stężeniu 40 mg/ml i przepuszczano 20 l powietrza ze strumieniem objętości 56 ml/min (3,3 l/h). Na kolejną rurkę naniesiono 5 μl roztworu hydrochinonu w acetonitrylu o stężeniu 4 mg/ml i przepuszczano 2 l powietrza przez 15 minut ze strumieniem objętości 133 ml/min (8 l/h). Kolejną próbkę pobierano znad czystej substancji. Przez rurkę przepuszczano 20 l powietrza ze strumieniem objętości 56 ml/min. Próbkę desorbowano acetonitrylem (2 ml) z włókna szklanego znajdującego się: przed pierwszą warstwą żelazem, z pierwszej warstwy żelazem i z drugiej warstwy żelazem

krzemionkowego. Badania wykazały, że znaczna ilość hydrochinonu zatrzymuje się na włóknie szklanym umieszczonym przed pierwszą warstwą żelu krzemionkowego. Druga warstwa

żelu nie zawierała badanej substancji. Przykładowe wyniki badań adsorpcji hydrochinonu na żelu krzemionkowym z naniesionym kwasem siarkowym przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.

Przykładowe wyniki adsorpcji hydrochinonu na żelu krzemionkowym z naniesionym kwasem siarkowym

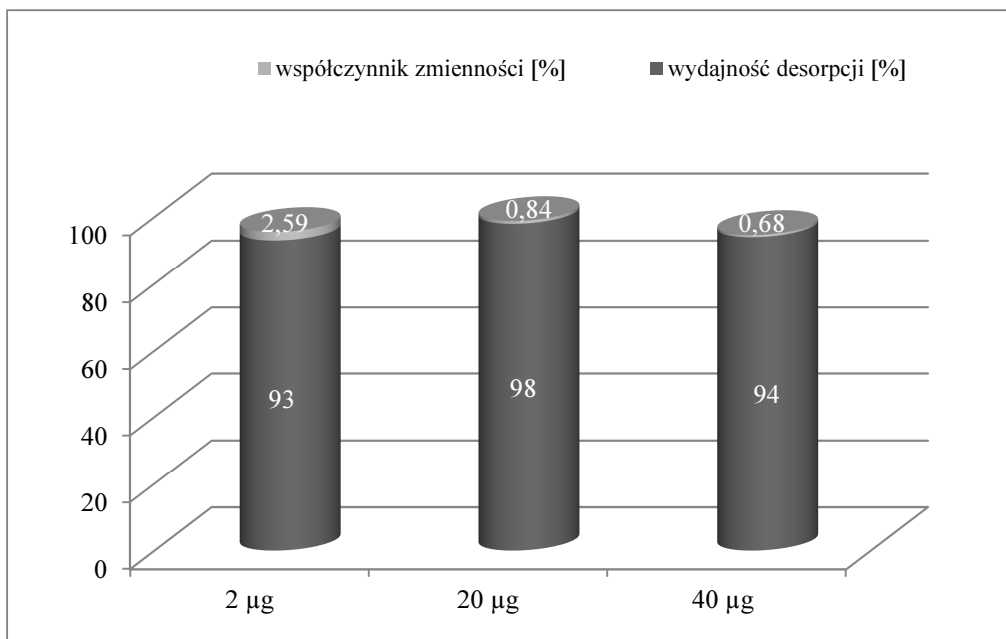
Strumień objętości pochłanianego powietrza, ml/min	Czas pochłaniania, min	Przybliżone stężenie substancji w powietrzu, mg/m ³	Powierzchnia pików hydrochinonu w roztworach po desorpcji		
			włókno szklane	I warstwa	II warstwa
56	360	6	1711,9	54	n.w.
56	360	10	4520,1	48	n.w.
133	15	20	309,9	16,8	n.w.
56	360	1,7	438,6	66,7	n.w.

Objaśnienia:
n.w. – nie wykryto.

Na podstawie uzyskanych wyników badań ustalono, że rurka adsorpcyjna zawierająca żel krzemionkowy z naniesionym kwasem siarkowym zapewnia ilościowe wyodrębnienie hydrochinonu z powietrza, natomiast acetonitryl jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do desorpcji hydrochinonu z włókna szklanego i żelu krzemionkowego z naniesionym kwasem siarkowym.

Aby potwierdzić poprawność ustalonych warunków przeprowadzono badanie stopnia desorpcji hydrochinonu dla trzech stężeń zakresu pomiarowego. Do sześciu rurek adsorpcyjnych na włókno szklane, znajdujące się przed pierwszą warstwą żelu, naniesiono po 2 µl roztworu do desorpcji hydrochinonu w acetonitrylu o stężeniu 1 mg/ml. Do następnych sześciu rurek naniesiono po 5 µl roztworu do

desorpcji hydrochinonu w acetonitrylu o stężeniu 4 mg/ml. Do kolejnych sześciu rurek naniesiono po 10 µl tego samego roztworu. Przez rurki przepuszczono 20 l powietrza ze strumieniem objętości 56 ml/min. Próbkę desorbowano (2 ml acetonitrylu) z włókna szklanego razem z pierwszą warstwą żelu i osobno z drugiej warstwy żelu. Uzyskane po desorpcji roztwory oznaczano chromatograficznie. Druga warstwa żelu nie zawierała badanej substancji. Sporządzono również roztwory porównawcze o stężeniach: 1; 10 i 20 µg/ml hydrochinonu w roztworze kwasu siarkowego w acetonitrylu (0,2%, v/v), które porównywano z odpowiadającymi im roztworami uzyskanymi po desorpcji. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 3. Średni współczynnik desorpcji wynosi 0,95.

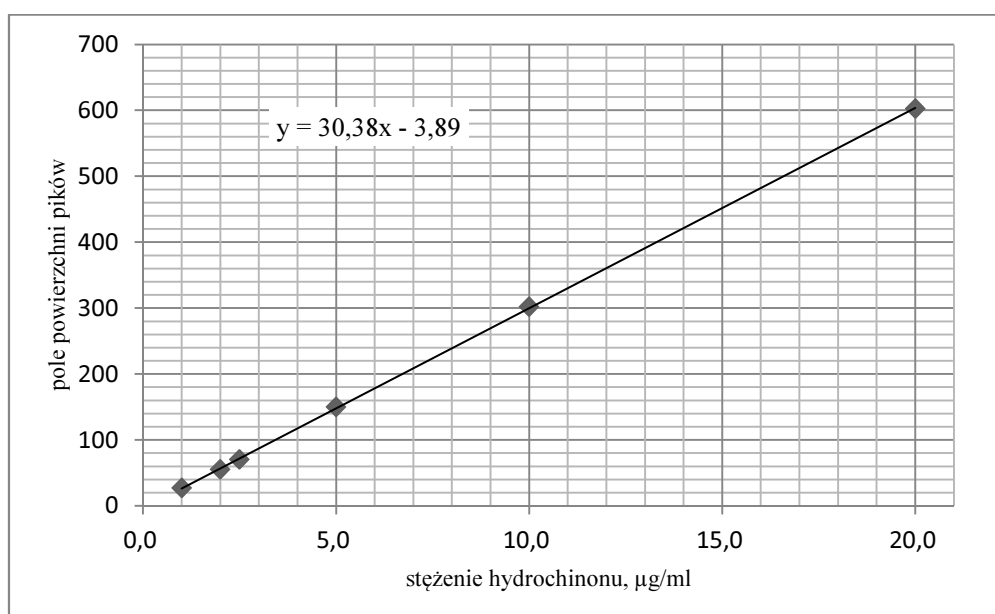


Rys. 3. Desorpcja hydrochinonu z żelu krzemionkowego z naniesionym kwasem siarkowym za pomocą acetonitrylu ($n = 6$ dla każdego poziomu stężeń)

Kalibracja

Oznaczenia kalibracyjne wykonano dla trzech serii roztworów. Każda seria składała się z sześciu roztworów roboczych o stężeniach w zakresie $1 \div 20 \mu\text{g/ml}$ HQ w roztworze kwasu siarkowego w acetonitrylu (0,2%, v/v). Do chromatografu wprowadzano po 20 μl roz-

tworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Wyniki przedstawiono graficznie na rysunku 4. Współczynnik nachylenia „b” krzywej kalibracji o równaniu $y = bx + a$ charakteryzujący czułość metody wynosi 30,38. Współczynnik korelacji R charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej dla hydrochinonu wynosi 1.



Rys. 4. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia hydrochinonu w roztworach kalibracyjnych

Precyzja

Ocenę precyzji oznaczeń kalibracyjnych wykonano dla trzech serii roztworów sporządzonych z jednego roztworu podstawowego hydrochinonu w roztworze kwasu siarkowego w acetonitrylu o stężeniu 0,1 mg/ml. Z tego roztworu wykonano trzy serie po osiem roztworów o stężeniach: 1; 10 i 20 µg/ml. Na podstawie pól powierzchni pików uzyskanych po analizie chromatograficznej, obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Wartości charakteryzujące precyzję oznaczeń kalibracyjnych, tj. współczynniki zmienności

dla kolejnych poziomów stężenia wyniosły odpowiednio: 1,16; 1,95 i 0,62%.

Badanie trwałości roztworów i próbek

Celem zbadania trwałości roztworów pozostawiono w chłodziarce trzy roztwory, które sporządzono do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej o stężeniu 10 µg/ml (co odpowiada wartości 1 NDS). Roztwory analizowano chromatograficznie po 2 i 7 dniach. Wyniki przedstawiono w tabeli 2. Roztwory przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez co najmniej 7 dni.

Tabela 2.

Wyniki badania trwałości roztworów o stężeniu 10 µg/ml hydrochinonu w roztworze kwasu siarkowego w acetonitrylu

Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności, %
0	284,65 293,90 288,4	288,98	2,65	0,92
2	285,9 293,5 286,6	288,67	0,49	0,17
7	283,9 294,6 287,7	288,73	2,69	0,93

Trwałość pobranych próbek powietrza badano, w zależności od czasu ich przechowywania, w następujący sposób: do ośmiu rurek adsorpcyjnych na włókno szklane umieszczone przed 150 mg warstwą żelu krzemionkowego nanoszono po 5 µl roztworu hydrochinonu w acetonitrylu o stężeniu 4 mg/ml, co odpowiadało

20 µg hydrochinonu. Przez rurki przepuszczono 20 l powietrza ze strumieniem objętości 56 ml/min. Dwie próbki analizowano bezpośrednio po pobraniu próbek powietrza oraz po: jednym, dwóch, trzech i sześciu dniach przechowywania w ekscytorze. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3.

Wyniki badania trwałości próbek powietrza zawierających 20 µg hydrochinonu

Numer rurki	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności, %
1 2	0	317,50 319,10	318,30	1,13	0,36
1 2	1	298,20 305,60	301,90	5,23	1,73

cd. tab. 3.

Numer rurki	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności, %
1	2	268,05	274,25	8,77	3,20
2		280,45			
1	3	255,95	264,93	12,69	4,79
2		273,90			
1	6	257,65	252,33	7,53	2,98
2		247,00			

Z przeprowadzonych badań wynika, że pobrane próbki powietrza są trwale nie dłużej niż dzień. Aby zwiększyć ich trwałość należy po pobraniu próbki powietrza przesypać sorbenty do naczynek do desorpcji i dodać 2 ml acetonitrylu. Po 30-minutowym wytrząsaniu zlać roztwór z żelu do walek. Tak zabezpieczone próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość do 7 dni.

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482:2012E.

Granice wykrywalności (LOD) oraz granicę oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analizy trzech ślepych prób. Uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: $1 \div 20 \mu\text{g/ml}$ ($0,1 \div 2 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza 20 l)
- granica wykrywalności, LOD $3,5 \text{ ng/ml}$
- granica oznaczalności, LOQ $10,4 \text{ ng/ml}$
- całkowita precyzja badania, V_c $5,18\%$
- względna niepewność całkowita $11,31\%$.

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników badań ustalono warunki oznaczania hydrochinonu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń $0,1 \div 2 \text{ mg/m}^3$ metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem diodowym. Zastosowanie kolumny wypełnionej fazą oktadecylową o długości 250 mm umożliwia selektywne oznaczanie hydrochinonu w obecności: kwasu siarkowego, *p*-benzochinonu, aniliny i fenolu.

Rurki adsorpcyjne zawierające żel krzemionkowy z naniesionym kwasem siarkowym zapewniają ilościowe wyodrębnienie hydrochinonu z powietrza. Acetonitryl jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do desorpcji hy-

drochinonu z żelu krzemionkowego z naniesionym kwasem siarkowym. Współczynnik desorpcji wynosi 0,95.

Opracowana metoda oznaczania stężeń hydrochinonu może być wykorzystywana przez środowiskowe 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 ryzyka zawodowego stwarzanego przez tę substancję.

Opracowaną metodę oznaczania hydrochinonu w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

PIŚMIENNICTWO

- CHEMPYL (2014) Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. Warszawa, CIOP-PIB.
- Eide M.E. (1992) Sampling and analytical methods. Hydroquinone. Method no. PV2094. OSHA, Occupational Safety & Health Administration. Salt Lake City. Revised: march 1994.
- GESTIS (2014) Substance database. BG Institute for Occupational Safety and Health, Sankt Augustin, Germany.
- HSE (2007) Methods for the determination of hazardous substances. MDHS 98/2. Hydroquinone in air. Laboratory method using high performance liquid chromatography. Health and Safety Executive. Sudbury, UK.
- IARC (1999) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to man. Geneva. World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 15, sup. 7, vol. 71.
- Levin J.O. (1988) High performance liquid chromatographic determination of hydroquinone in air as benzoquinone, using combined oxidizing filter and XAD-2 adsorbent preconcentration. *Chemosphere* 17(4), 671–679.
- PN-EN 482:2012E Powietrze na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.
- PN-Z-04308:2002 Ochrona czystości powietrza. Oznaczanie hydrochinonu na stanowiskach pracy metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.
- Politowicz M. (1998) Hydrochinon. *PiMOŚP* 19, 91–95.
- 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.
- Scobbie E., Groves J.A. (1999) Determination of hydroquinone in air by high performance liquid chromatography. *Ann. Occup. Hyg.* 43(2), 131–41.
- Sitarek K. (2008) Hydrochinon. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *PiMOŚP* 2(56), 107–128.
- Smith J. (1984) Hydroquinone. Method 5004. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Fourth Edition. Cincinnati, OH. National Institute for Occupational Safety and Health. Issue 2, dated 15 August 1994.
- Suresh S., Srivastava V.C., Mishra I.M. (2012) Adsorption of catechol, resorcinol, hydroquinone, and their derivatives: a review. *International Journal of Energy and Environmental Engineering* 3:32, 1–19.
- TOXNET (2014) Toxicology Data Network. Hazardous Substances Data Bank (HSDB). Hydroquinone. U.S. National Library of Medicine. National Institutes of Health, Bethesda, USA.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwane rozporządzeniem GHS). *Dz. Urz. UE* z dnia 31.12.2008 r. (L 353).

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA HYDROCHINONU

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczenia zawartości hydrochinonu (nr CAS: 123-31-9) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem spektrofotometrycznym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie hydrochinonu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczenia opisanych w procedurze, wynosi $0,1 \text{ mg/m}^3$.

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: adsorpcji hydrochinonu na włóknie szklanym i żelu krzemionkowym z naniesionym kwasem siarkowym, desorpcji acetonitrylem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a. oraz wodę destylowaną o czystości do HPLC, zwaną w dalszej części procedury wodą.

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do $0,0002 \text{ g}$.

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

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

4.1. Acetonitryl

4.2. Hydrochinon

4.3. Kwas siarkowy w acetonitrylu, roztwór o ułamku objętościowym 0,2%

4.4. Roztwór wzorcowy podstawowy hydrochinonu

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 100 ml odważyć 10 mg hydrochinonu wg punktu 4.2., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 4.3. i dokładnie wymieszać. Stężenie hydrochinonu w tak przygotowanym roztworze wynosi $0,1 \text{ mg/ml}$.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość co najmniej siedem dni.

4.5. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0,125; 0,25; 0,5; 1 i 2 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 4.4., uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 4.3. i wymieszać. Zawartość hydrochinonu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 1; 1,25; 2,5; 5; 10 i $20 \mu\text{g}$.

Roztwory przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość co najmniej przez 7 dni.

4.6. Roztwór do wyznaczenia współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 5 ml odważyć 20 mg hydrochinonu wg punktu 4.2., zważyć, uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 4.1. i dokładnie wymieszać. Stężenie hydrochinonu w tak przygotowanym roztworze wynosi 4 mg/ml .

4.7. Rurki adsorpcyjne

Stosować rurki szklane zawierające dwie warstwy żelu krzemionkowego z naniesionym

kwasem siarkowym (150 i 75 mg), rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz wymieniony niżej:

5.1. Chromatograf cieczowy

Chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca selektywne oznaczanie hydrochinonu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu (np. kolumna o długości 250 mm, o średnicy wewnętrznej 4,6 mm wypełniona fazą oktadecylową o uziarnieniu 5 μ m).

5.3. Strzykawki do cieczy

Strzykawki do cieczy o pojemności 5 ÷ 2,5 ml.

5.4. Naczynka do desorpcji

Naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawory umożliwiające pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

5.5. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 6.

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę adsorpcyjną wg punktu 4.7. przepuścić do 20 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 8 l/h.

Pobrane próbki zachowują trwałość przez dzień.

Aby zwiększyć trwałość próbek należy po pobraniu próbek powietrza przesyłać oddzielnie każdą warstwę żelu krzemionkowego z rurki adsorpcyjnej do naczynek wg punktu

5.4., dodając do dłuższej warstwy żelu również włókno szklane znajdujące się przed tą warstwą. Dodać strzykawką wg punktu 5.3. po 2 ml acetonitrylu wg punktu 4.1. i naczynka szczelnie zamknąć. Po przywiezieniu próbek do laboratorium i intensywnym wytrząsaniu przez 30 min, roztwór z nad żelu przelać do pustych naczynek.

Tak zabezpieczone próbki przechowywane w chłodziarce, zachowują trwałość co najmniej siedem dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział hydrochinonu od substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 5.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- faza ruchoma: acetonitryl: woda 50: 50
- natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej 1 ml/min
- długość fali analitycznej detektora 290 nm
- objętość próbki 20 μ l.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 20 μ l roztworów wzorcowych roboczych hydrochinonu wg punktu 4.5. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie hydrochinonu w mikrogramach na mililitr,

a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

9. Wykonanie oznaczania

Z naczynek zawierających próbki wg punktu 6. pobrać po 20 μl roztworu uzyskanego znad włókna szklanego i dłużej warstwy żelu, następnie badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików hydrochinonu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie hydrochinonu w roztworze uzyskanym znad krótszej warstwy żelu. Ilość substancji oznaczonej w roztworze znad krótszej warstwy żelu nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w roztworze znad włókna i dłuższej warstwy żelu. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

10. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 5.4. przesypać dłuższą warstwę żelu krzemionkowego i włókno szklane z rurki adsorpcyjnej wg punktu 4.7. Następnie dodać po 5 μl roztworu do desorpcji wg punktu 4.6.

W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko pierwszą warstwę żelu i włókno szklane. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką wg punktu 5.3. po 2 ml acetonitrylu wg punktu 4.1. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając intensywnie co pewien czas ich zawartością. Jednocześnie wyko-

nać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 2 ml acetonitrylu wg punktu 4.1. po 5 μl roztworu do desorpcji wg punktu 4.6. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7.

Współczynnik desorpcji dla hydrochinonu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików hydrochinonu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji hydrochinonu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia pików hydrochinonu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla hydrochinonu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii sorbentów.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie hydrochinonu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{2 \cdot (c_1 + c_2)}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

c_1 – stężenie hydrochinonu w roztworze znad włókna szklanego i pierwszej warstwy żelu odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

c_2 – stężenie hydrochinonu w roztworze
znad drugiej warstwy żelu odczytane
z krzywej wzorcowej, w mikrograma-
mach na mililitr,

V – objętość powietrza przepuszczonego
przez rurkę adsorpcyjną, w litrach,

\bar{d} – średnia wartość współczynnika de-
sorpcji wyznaczana zgodnie z punk-
tem 10.,

2 – ilość rozpuszczalnika stosowanego do
desorpcji, w mililitrach.