

## REZORCYNOL – METODA OZNACZANIA W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

RESORCINOL – DETERMINATION METHOD IN THE WORKPLACE AIR

Anna Jeżewska, Dorota Kondej

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:** Rezorcynol (1,3-dihydroksybenzen) to białe ciało stałe stosowane w przemyśle gumowym, farmaceutycznym, kosmetycznym, farb oraz lakierów i in. Jest to substancja szkodliwa, drażniąca, methemoglobinotwórcza i hemolityczna. Może wywołać uszkodzenie nerek i wątroby. Celem pracy było opracowanie metody oznaczania rezorcynolu w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi oznaczanie jego stężeń w zakresie 0,1–2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia. **Materiał i metody:** Metoda polega na zatrzymaniu zawartego w powietrzu rezorcynolu na filtrze celulozowym, ekstrakcji wodnym roztworem metanolu i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Badania wykonano z wykorzystaniem chromatografu cieczowego serii 1200 firmy Agilent Technologies z detektorem diodowym. Oznaczenia prowadzono z zastosowaniem kolumny Allure Basix (250 × 4,6 mm, uziarnienie: 5 μm). Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. **Wyniki:** Opracowana metoda umożliwia oznaczanie rezorcynolu w powietrzu środowiska pracy w zakresie stężeń 4,5–90 mg/m<sup>3</sup>. Granica wykrywalności wynosi 0,087 μg/ml, precyzja – 5,16%, a względna niepewność rozszerzona pomiaru – 22,6%. Opisywana metoda umożliwia selektywne oznaczanie rezorcynolu w powietrzu na stanowiskach pracy w obecności 1,2-dihydroksybenzenu, 1,4-dihydroksybenzenu, benzenu i fenolu. **Wnioski:** Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 i może być wykorzystywana przez laboratoria higieny pracy do wykonywania pomiarów zawartości rezorcynolu w powietrzu na stanowiskach pracy w celu oceny narażenia pracowników na tę substancję. Med. Pr. 2022;73(2):135–142

**Słowa kluczowe:** metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, inżynieria środowiska, nauki o zdrowiu, rezorcynol, rezorcyna

### ABSTRACT

**Background:** Resorcinol (1,3-dihydroxybenzene) is a white solid used in rubber, pharmaceuticals, cosmetics, paints and varnishes and other industries. Resorcinol is a harmful, irritant, methemoglobin-forming and hemolytic substance. It can cause kidney and liver damage. The aim of the study was to develop a method for the determination of resorcinol in the workplace air, which would enable the determination of its concentrations in the range 0.1–2 of the MAC (maximum allowable concentration) value. **Material and Methods:** The method relies on passing the test air containing resorcinol through a cellulose filter, extraction with aqueous methanol solution and chromatographic analysis of the obtained solution. The tests were performed using a liquid chromatograph (HPLC) 1200 series of Agilent Technologies with a diode array detector (DAD). The determinations were carried out using an Allure Basix column (250 × 4.6 mm, 5 μm granulation). The procedure was validated according to European Standard PN-EN 482. **Results:** The developed method allows the determination of resorcinol in the workplace air in the concentration range of 4.5–90 mg/m<sup>3</sup>. The limit of detection is 0.087 μg/ml, the precision 5.16% and the relative expanded uncertainty 22.6%. The method described enables selective determination of resorcinol in workplace air in the presence of 1,2-dihydroxybenzene, 1,4-dihydroxybenzene, benzene and phenol. **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 resorcinol in workplace air to assess workers' exposure to this substance. Med Pr. 2022;73(2):135–42

**Key words:** determination method, workplace air, environmental engineering, health sciences, resorcinol, resorcine

Autorka do korespondencji / Corresponding author: Dorota Kondej, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: dokon@ciop.pl  
Nadesłano: 28 maja 2021, zatwierdzono: 17 lutego 2022

## WSTĘP

Rezorcynol, znany jako rezorcyna, to białe, różowiejące pod wpływem światła ciało stałe o nieprzyjemnym słodkawym zapachu. Jest substancją higroskopijną, dobrze rozpuszczalną w wodzie, etanolu, benzenie i acetonie, oraz łatwopalną. Jeśli występuje w postaci bardzo drobnego pyłu rozproszonego w powietrzu lub w obecności źródła zapłonu (płomienia, iskry, wyładowania elektrostatycznego itp.), powoduje ryzyko wybuchu. Masa molowa rezorcynolu wynosi 110,1 g/mol, temperatura topnienia to 110°C, a temperatura wrzenia: 277°C. W temperaturze 20°C prężność jego par wynosi 0,01 Pa [1–3].

Rezorcynol otrzymuje się w wyniku reakcji benzenu z kwasem siarkowym. Powstały kwas 1,3-benzenodisulfonowy jest przekształcany w sól sodową poprzez działanie siarczynu sodu. W drugim etapie sól sodowa jest podgrzewana do 350°C w obecności wodorotlenku sodu, w czego wyniku powstaje rezorcynian sodu i siarczan(IV) sodu. Po obróbce kwasem siarkowym i ekstrakcji otrzymuje się rezorcynol [4].

Rezorcynol jest stosowany w przemyśle gumowym (jako czynnik wiążący składniki gumy), farmaceutycznym (np. jako składnik leków o silnym działaniu keratolitycznym w terapii przeciwtrądzikowej), kosmetycznym (jako składnik preparatów do włosów, takich jak farby czy płyny do układania, a także balsamów do opalania lub innych roztworów stosowanych w zabiegach kosmetycznych). Ponadto wykorzystuje się go w produkcji klejów i środków wiążących (w farbach, piasku itp.), jako dodatek do produktów wspomagających utwardzanie (w farbach i lakierach, tworzywach sztucznych itp.) oraz w materiałach budowlanych (materiałach podłogowych, izolacjach, powłokach, płytkach, drewnie, szkłe itp.).

Do narażenia zawodowego na rezorcynol dochodzi przez układ oddechowy, przewód pokarmowy i skórę, a także w wyniku kontaktu ze skórą produktów zawierających tę substancję. Narażenie może wystąpić również w wyniku wdychania dymu drzewnego i papierosowego [3].

W przypadku ostrego zatrucia rezorcynolem w postaci pyłu może pojawiać się kaszel, łzawienie i zaczerwienienie spojówek. Pary roztworów wodnych zawierających rezorcynol działają drażniąco lub żrąco na błony śluzowe górnych dróg oddechowych i oczu. Skażenie skóry roztworami wodnymi, nawet rozcieńczonymi (2–5%), powoduje miejscowe zaczerwienienie, świąd, obrzęk, pęcherze i głęboką martwicę. W przypadku

działań większych stężeń mogą wystąpić: niepokój psychoruchowy, sinoniebieskie zabarwienie błon śluzowych, warg oraz skóry (co wskazuje na methemoglobinemię), a także duszność, senność, zaburzenia świadomości, utrata przytomności, drgawki i zgon. Następstwem zatrucia jest ciężkie uszkodzenie wątroby i nerek. Skażenie oczu roztworem zawierającym rezorcynol może wywołać ból, łzawienie, zaczerwienienie spojówek, a nawet uszkodzenie rogówki. Narażenie drogą pokarmową na omawianą substancję wywołuje takie objawy jak mdłości, wymioty, sinoniebieskie zabarwienie skóry i błon śluzowych, drgawki i utrata przytomności. W wyniku zatrucia przewlekłego lub powtarzającego się kontaktu z nieosłoniętą skórą rezorcynol wywołuje zmiany zapalne z rumieniem i pękaniem skóry [1].

Rezorcynol to substancja szkodliwa, drażniąca, methemoglobinotwórcza i hemolityczna. Może uszkadzać nerki i wątrobę [1]. W Unii Europejskiej przypisano mu następujące zwroty określające rodzaj zagrożenia [5]:

- H302: działa szkodliwie po połknięciu,
- H319: działa drażniąco na oczy,
- H315: działa drażniąco na skórę,
- H400: działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.

Obowiązujące w Polsce wartości normatywów higienicznych dla rezorcynolu wynoszą: najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) – 45 mg/m<sup>3</sup>, najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSch) – 90 mg/m<sup>3</sup> [6].

Rezorcynol oznaczano chromatograficznie w produktach [7] oraz w powietrzu atmosferycznym [8,9] i stanowisk pracy [10,11]. Amerykańska agencja OSHA (Occupational Safety and Health Administration) opracowała metodę oznaczania rezorcynolu w powietrzu na stanowiskach pracy [10]. W tej metodzie przez próbnik OVS-7 zawierający filtr z włókna szklanego i 2 warstwy żywicy XAD-7 (270/140 mg) przepuszcza się 60 l powietrza, dokonuje się desorpcji metanolem i tak uzyskany roztwór poddaje się analizie w chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (*gas chromatography-flame ionization detector* – GC-FID). Granica wykrywalności wynosi 8 µg na próbkę.

Metoda opracowana w Polsce polega na absorpcji rezorcynolu w wodnym roztworze etanolu znajdującym się w płucce bełkotkowej i oznaczaniu zaabsorbowanej substancji z zastosowaniem wysokosprawnego chromatografu cieczowego połączonego z detektorem spektrofotometrycznym, jednocześnie wykorzystuje się długość fali 280 nm [11]. Zakres krzywej wzorcowej wynosi 0,022–0,360 mg/ml, co

odpowiada zawartości rezorcynolu w powietrzu 11,25–135,0 mg/m<sup>3</sup> przy pobraniu próbki wynoszącej 60 l. Metoda ta nie spełnia wymagań stawianych procedurom analitycznego oznaczania wg normy PN-EN 482 [12].

Celem niniejszej pracy badawczej było opracowanie nowej, poddanej pełnej walidacji metody oznaczania rezorcynolu w środowisku pracy dla stężeń w przedziale 4,5–90 mg/m<sup>3</sup>, czyli 0,1–2 wartości NDS zgodnie z normą PN-EN 482 [12].

## MATERIAŁ I METODY

W badaniach stosowano:

- chromatograf cieczerw (Agilent Technologies, Niemcy) seria 1200 z detektorem diodowym (*diode array detector* – DAD) z automatycznym podajnikiem próbek, możliwością dozowania próbki w zakresie 1–100 µl i oprogramowaniem Chemstation sterującym oraz zbierającym dane;
- kolumnę chromatograficzną Allure Basix o długości 25 cm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, o uziarnieniu wynoszącym 5 µm (Restek, USA);
- aspiratory do pobierania próbek powietrza: Gilian LFS [(Sensidyne, USA), zakres pracy: 1–350 ml/min (0,06–21 l/h)] i GilAir plus [(Sensidyne, USA), zakres pracy: 20–5000 ml/min (1,2–300 l/h)];
- wytrząsarkę mechaniczną do przeprowadzenia ekstrakcji analitów z sorbentów WL-2000 (JWElectronic, Polska);
- wagę analityczną Sartorius BP221S (Sartorius Corporation, USA) do odważania wzorców;
- chłodziarko-zamrażarkę ARDO CO23B-2H (Merloni Indesit, Polska) do przechowywania roztworów i próbek.

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki: 1,2-dihydroksybenzen, 1,4-dihydroksybenzen, rezorcynol, benzen, fenol (Sigma-Aldrich, Niemcy), metanol (Honeywell, USA), wodę o czystości wymaganej do wysokosprawnej chromatografii ciecowej (*high-performance liquid chromatography* – HPLC) przygotowywaną w aparacie MiliQu (Millipore, USA).

Próbki powietrza pobierano z wykorzystaniem filtrów polipropylenowych FIPRO-37 (Instytut Włókiennictwa, Polska) i filtrów celulozowych wykonanych z bibuły filtracyjnej jakościowej o średniej szybkości sączenia 75 g/m<sup>2</sup> (Chemland, Polska). Oba typy filtrów miały średnicę 37 mm i zostały umieszczone w oprawkach do filtrów o średnicy 37 mm (SKC, USA).

## WYNIKI

### Ustalenie warunków oznaczania

Wstępne wyniki badań pozwoliły zdecydować, że rezorcynol będzie oznaczany z wykorzystaniem HPLC-DAD w następujących warunkach oznaczania:

- kolumna Allure Basix: 250 × 4,6 mm; dp = 5 µm,
- faza ruchoma: metanol:woda 5:95 (v/v),
- strumień objętości fazy ruchomej: 1 ml/min,
- temperatura kolumny: 23°C,
- długość fali analitycznej DAD: 274 nm,
- dozowanie próbki: 5 µl.

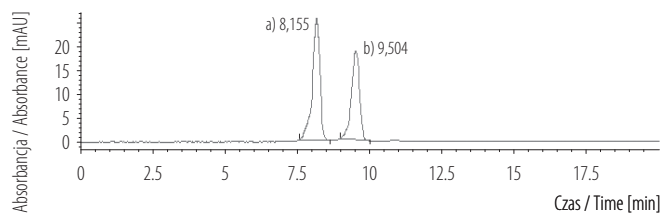
W przedstawionych warunkach rezorcynol można oznaczać w obecności benzenu, fenolu, 1,2-dihydroksybenzenu i 1,4-dihydroksybenzenu (rycina 1).

### Badanie warunków pobierania próbek powietrza

W celu wybrania najodpowiedniejszego filtra stosowanego przy pobieraniu próbek powietrza zawierającego rezorcynol przeprowadzono wstępne badania odzysku rezorcynolu z filtrów polipropylenowych i celulozowych. Jako rozpuszczalniki do wymywania rezorcynolu z filtrów stosowano wodę i roztwór metanolu w wodzie o składzie fazy ruchomej do chromatografu.

Badania przeprowadzono w następujących krokach: na filtry naniesiono po 50 µl roztworu rezorcynolu w metanolu o stężeniu 54 mg/ml, a po ich wyschnięciu rezorcynol wymywano z nich wodą (10 ml). Roztwory uzyskane po odzysku rezorcynolu z filtrów oznaczano chromatograficznie we wcześniej ustalonych warunkach. Rezorcynol oznaczono także w roztworach porównawczych, sporządzonych w taki sam sposób, ale bez filtra. Średnia wartość współczynnika odzysku rezorcynolu dla filtrów polipropylenowych wyniosła 0,66, a dla filtrów celulozowych – 0,98. W kolejnych badaniach rezorcynol z filtrów celulozowych wymywano roztworem o składzie fazy ruchomej do chromatografu. Średnia wartość współczynnika odzysku rezorcynolu wyniosła 1,00. Z tego względu w dalszych badaniach stosowano filtry celulozowe, a do odzysku – roztwór metanolu w wodzie o składzie fazy ruchomej do chromatografu.

Następnie przeprowadzono badania pobierania próbek powietrza zawierającego rezorcynol z zastosowaniem 2 połączonych szeregowo filtrów celulozowych o średnicy 37 mm (na pierwszy filtr naniesiono analit w ilości odpowiadającej ok. 4 NDS, a drugi filtr, zabezpieczający, był bez analitu) oraz aspiratora do pobierania próbek powietrza o strumieniu objętości powietrza regulowanym i kontrolowanym za pomocą rotametu. Sześćdziesiąt



HPLC-DAD,  $\lambda = 274$  nm.

Kolumna Allure Basix (250 mm), temperatura kolumny 23°C, faza ruchoma: metanol:woda (5:95, v/v), natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej przez kolumnę 1 ml/min: a) 1,2-dihydroksybenzen i 1,4-dihydroksybenzen ( $t_R = 8,155$  min), b) rezorcynol ( $t_R = 9,504$  min) / Allure Basix column (250 mm), column temperature 23°C, mobile phase: methanol:water (5:95, v/v), mobile phase flow rate through the column 1 ml/min: a) 1,2-dihydroxybenzene and 1,4-dihydroxybenzene ( $t_R = 8.155$  min), b) resorcinol ( $t_R = 9.504$  min).

**Rycina 1.** Chromatogram roztworu wzorcowego rezorcynolu w metanolu, w obecności benzenu, fenolu, 1,2-dihydroksybenzen i 1,4-dihydroksybenzen

**Figure 1.** Chromatogram of standard solution of resorcinol in methanol in the presence of 1,2-dihydroxybenzene and 1,4-dihydroxybenzene

litrów powietrza przepuszczano przez układ ze strumieniem objętości 30 l/h. Po pobraniu próbki powietrza przeprowadzono wymywanie rezorcynolu oddzielnie z pierwszego i drugiego filtra. Uzyskane roztwory oznaczano chromatograficznie we wcześniej opisanych warunkach. W roztworach uzyskanych w wyniku wymywania drugich filtrów nie stwierdzono rezorcynolu. Na tej podstawie stwierdzono, że 1 filtr celulozowy wystarcza do zapewnienia ilościowego wyodrębnienia rezorcynolu z pobranych próbek powietrza.

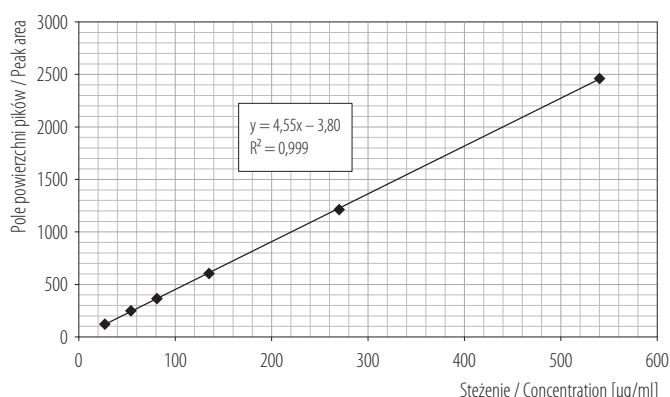
### Badanie stopnia odzysku

Stopień odzysku rezorcynolu z filtrów celulozowych określono na podstawie następujących badań: roztwór rezorcynolu w metanolu o stężeniu 54 mg/ml naniesiono na 6 filtrów w ilościach: 5  $\mu$ l, 50  $\mu$ l i 100  $\mu$ l. Filtry pozostawiono do wysuszenia. Następnie 60 l powietrza przepuszczono przez filtry ze strumieniem objętości 10 l/h i przeprowadzono odzysk rezorcynolu za pomocą 10 ml rozpuszczalnika (metanol:woda, 5:95, v/v).

**Tabela 1.** Badania odzysku rezorcynolu z filtra celulozowego\*  
**Table 1.** Tests of recovery of resorcinol from cellulose filter\*

| Masa rezorcynolu<br>naniesiona na filtr<br>Resorcinol mass<br>applied on the filter | Średnia powierzchnia pików<br>Average peak area  |   | Średni współczynnik odzysku<br>Average recovery coefficient |
|---|--|---|---|
|   | z roztworów po odzysku<br>of recovered solutions | z roztworów porównawczych<br>of the comparative solutions |   |
| 0,27 mg   | 117,1  | 115,5   | 1,01  |
| 2,7 mg  | 1221,5   | 1210,1  | 1,01  |
| 5,4 mg  | 2404,7   | 2431,0  | 0,99  |

\* HPLC-DAD, kolumna / column Allure Basix,  $\lambda = 274$  nm.



HPLC-DAD, kolumna / column Allure Basix,  $\lambda = 274$  nm.

**Rycina 2.** Zależność powierzchni pików od stężenia rezorcynolu w roztworach wzorcowych

**Figure 2.** Resorcinol peak area dependence on its concentration in the standard solutions

Po 15-minutowym wytrząsaniu roztwory znad filtra oznaczano chromatograficznie. Wykonano także oznaczanie rezorcynolu w roztworach porównawczych. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Średnia wartość współczynnika odzysku dla 3 badanych stężeń rezorcynolu wyniosła 1,00.

### Kalibracja i precyzja

Do wykonania oznaczenia kalibracyjnego wykorzystano roztwory rezorcynolu w roztworze metanolu w wodzie. Użyto roztworów wzorcowych o zakresie stężeń 27–540  $\mu$ g/ml. W celu wykonania oznaczeń kalibracyjnych analizie chromatograficznej w omówionych wcześniej warunkach poddano po 3 serie przygotowanych roztworów. Na rycinie 2 przedstawiono wykresy wpływu stężeń rezorcynolu w roztworach wzorcowych na powierzchnię pików rezorcynolu.

Dla krzywej kalibracji opisanej przez równanie  $y = bx + a$  współczynnik nachylenia  $b$ , określający czułość metody, wynosi 4,55, a współczynnik korelacji  $r$ , charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, wynosi 1.

**Tabela 2.** Precyzja oznaczeń kalibracyjnych rezorcynolu  
**Table 2.** Precision of calibration determinations of resorcinol

| Parametr<br>Parameter   | Oznaczenie kalibracyjne<br>Calibration determination |               |               |
|---|--|---------------|---------------|
|   | I  | II            | III           |
| Stężenie roztworu / Concentration of the solution [µg/ml]   | 27   | 270           | 540           |
| Powierzchnia piku / Peak area (M ±SD)   | 124,18±2,28  | 1217,42±11,14 | 2424,92±19,38 |
| Współczynnik zmienności / Coefficient of variation [%]  | 1,84   | 0,92          | 0,80          |
| Średnia precyzja – średni współczynnik zmienności dla zakresu pomiarowego /<br>Mean precision – mean coefficient of variation for the measurement range [%] |  | 1,27          |               |

HPLC-DAD, kolumna / column Allure Basix, λ = 274 nm.

I, II, III – seria pomiarów / measurement serie (N = 8).

**Tabela 3.** Trwałość próbek przechowywanych w chłodziarce i szafce laboratoryjnej\*  
**Table 3.** Stability of samples stored in the refrigerator and in the laboratory cabinet\*

| Czas przechowywania<br>Storage time | Filtry<br>Filters   |   |  |   |
|-------------------------------------|---|---|--|---|
|                                     | przechowywane w chłodziarce<br>stored in the refrigerator |   | przechowywane w szafce<br>stored in the cabinet        |   |
|                                     | średnie pole<br>powierzchni pików<br>average peak area    | wartość z 2 filtrów<br>2-filter value<br>(M±SD) | średnie pole<br>powierzchni pików<br>average peak area | wartość z 2 filtrów<br>2-filter value<br>(M±SD) |
| 1. dzień / day                      |   | 1231,20±0,4                                     |  | 1228,53±3,8                                     |
| filtr / filter I                    | 1231,50   |   | 1225,85  |   |
| filtr / filter II                   | 1230,90   |   | 1231,20  |   |
| 2. dzień / day                      |   | 1233,90±2,5                                     |  | 1230,33±6,3                                     |
| filtr / filter I                    | 1235,65   |   | 1225,85  |   |
| filtr / filter II                   | 1232,15   |   | 1234,80  |   |
| 5. dzień / day                      |   | 1230,70±7,6                                     |  | 1221,30±5,4                                     |
| filtr / filter I                    | 1236,05   |   | 1225,10  |   |
| filtr / filter II                   | 1225,35   |   | 1217,50  |   |
| 7. dzień / day                      |   | 1266,55±8,3                                     |  | 1260,35±7,5                                     |
| filtr / filter I                    | 1272,40   |   | 1255,05  |   |
| filtr / filter II                   | 1260,70   |   | 1265,65  |   |

\* HPLC-DAD, kolumna / column Allure Basix, λ = 274 nm.

Badanie precyzji oznaczeń kalibracyjnych wykonano, wykorzystując 3 serie roztworów roboczych o stężeniach: 27 µg/ml, 270 µg/ml i 540 µg/ml, każda po 8 roztworów. Serie poddano analizie chromatograficznej. W tabeli 2 zebrano wartości określające precyzję oznaczeń kalibracyjnych uzyskane podczas badania.

Dla kolejnych poziomów stężenia otrzymane współczynniki zmienności wyniosły, odpowiednio: 1,84%, 0,92% i 0,80%.

### Badanie trwałości próbek

W celu określenia trwałości pobranych próbek powietrza przechowywano je w chłodziarce i w szafce laboratoryjnej (w temp. 20±0,1°C), z zabezpieczeniem przed dostępem światła. Badanie trwałości odbyło się po 1 dniu oraz 2, 5 i 7 dniach.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3. Dowodzą one, że próbki zabezpieczone przed dostępem światła są trwałe przez 7 dni niezależnie od sposobu ich przechowywania.



**Tabela 4.** Wyznaczanie granicy wykrywalności rezorcynolu dla wartości parametrów regresyjnych krzywej wzorcowej\*  
**Table 4.** Determination of the limit of detection of resorcinol for regression parameter values of standard curve\*

| Parametr<br>Parameter  | Powierzchnia piku chromatograficznego<br>o czasie retencji rezorcynolu<br>Peak area with resorcinol retention time |                                  |                                    |
|--|--|----------------------------------|------------------------------------|
|  | I seria prób<br>sample serie I   | II seria prób<br>sample serie II | III seria prób<br>sample serie III |
| Próba [nr] / Sample [No.]  |  |                                  |                                    |
| 1  | 1,9  | 1,1                              | 1,6                                |
| 2  | 1,6  | 1,1                              | 1,4                                |
| 3  | 1,9  | 1,1                              | 1,4                                |
| 4  | 2,0  | 1,2                              | 1,5                                |
| 5  | 2,0  | 1,3                              | 1,4                                |
| 6  | 1,6  | 1,3                              | 1,5                                |
| 7  | 1,9  | 1,3                              | 1,4                                |
| 8  | 2,0  | 1,3                              | 1,3                                |
| 9  | 2,0  | 1,4                              | 1,5                                |
| 10   | 2,0  | 1,3                              | 1,3                                |
| Odchylenie standardowe wyników uzyskanych dla serii ślepych prób / Standard deviation of the results obtained for series of blank samples                                    | 0,160  | 0,107                            | 0,095                              |
| Średnia z odchyłeń standardowych wyników uzyskanych dla 3 serii ślepych prób / Average of the standard deviations of the results obtained for 3 series of blank samples (So) |  | 0,121                            |                                    |
| Równanie krzywej kalibracji / Equation of calibration curve ( $y = bx + a$ )   |  | $y = 4,55x - 3,8$                |                                    |
| Współczynnik kierunkowy krzywej kalibracji / Direction coefficient of the calibration curve (b)  |  | 4,55                             |                                    |
| Granica wykrywalności / Limit of detection [ $\mu\text{g/ml}$ ]  |  | 0,087                            |                                    |

\* HPLC-DAD, kolumna / column Allure Basix,  $\lambda = 274$  nm.

### Cechy charakterystyczne metody

Metoda została poddana walidacji przeprowadzonej zgodnie z wytycznymi, jakie znajdują się w normie PN-EN 482 [12]. Wyniki analizy dla 3 ślepych prób pozwoliły wyznaczyć granicę wykrywalności. Wyniki wyznaczania tego parametru dla wartości parametrów regresyjnych krzywej wzorcowej przedstawiono w tabeli 4.

Cechy charakterystyczne metody, które poddano walidacji, przedstawiono w tabeli 5. Wartość względnej niepewności złożonej obejmuje pobieranie próbek i analizę laboratoryjną. Składowa wynikająca z niepewności pobierania próbek uwzględnia warunki techniczne pobierania próbek powietrza. W budżecie niepewności analizy laboratoryjnej uwzględniono niepewność: funkcji kalibracji, precyzji oraz wynikającą z wyznaczenia współczynnika odzysku.

### OMÓWIENIE

Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na opracowanie nowej metody oznaczania rezorcynolu w powietrzu na stanowiskach pracy z wykorzystaniem HPLC-DAD.

Określono następujący sposób pobierania próbek powietrza:

- filtry celulozowe zapewniają właściwe dla nowej metody ilościowe wyodrębnienie rezorcynolu z próbek badanego powietrza,
  - zabezpieczone przed dostępem światła próbki przechowywane w laboratorium w temperaturze  $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$  lub w chłodziarce są trwałe przez 7 dni. Zdefiniowano parametry chromatograficznego oznaczania:
    - do oznaczania wybrano kolumnę Allure Basix o długości 250 mm, ponieważ w tym typie kolumny możliwe było rozdzielenie rezorcynolu od 1,2-dihydroksybenzenu, 1,4-dihydroksybenzenu, benzeno i fenolu,
    - określono skład fazy ruchomej: metanol:woda,
    - dobrano najlepszą długość fali detektora diodowego ( $\lambda = 274$  nm) do oznaczania rezorcynolu.
- Wyznaczono następujące parametry walidacyjne:
- określono zakres pomiarowy metody 0,1–2 wartości NDS,

**Tabela 5.** Cechy charakterystyczne metody oznaczania rezorcynolu  
**Table 5.** Characteristics of the method for determination of resorcinol

| Parametr<br>Parameter   | Rezorcynol<br>Resorcinol |
|---|--------------------------|
| Zakres pomiarowy / Measurement range [mg/m <sup>3</sup> ]   | 4,5–90                   |
| Objętość pobranego powietrza do wyznaczenia zgodności warunków pracy / Sampled air volume to determine compliance of working conditions [1] |                          |
| z wartością NDS / to MAC value  | 60                       |
| z wartością NDSch / to MAC(STEL) value  | 6                        |
| Zakres krzywej kalibracji / Range of calibration curve [µg/ml]  | 27–540                   |
| Granica wykrywalności / Limit of detection [µg/ml]  | 0,087                    |
| Precyzja / Precision [%]  | 5,2                      |
| Względna niepewność złożona / Relative combined uncertainty [%]   | 11,3                     |
| Względna niepewność rozszerzona / Relative expanded uncertainty (współczynnik rozszerzenia / coverage factor k = 2) [%]                     | 22,6                     |

NDS / MAC – najwyższe dopuszczalne stężenie / maximum admissible concentration, NDSch / MAC(STEL) – najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe / maximum admissible short-term concentration.

- otrzymane krzywe kalibracyjne cechuje wartość współczynnika korelacji  $r = 1$ ; tak wysoka wartość oznacza liniowość wskazań detektora chromatografu cieczowego,
- wyznaczono granicę wykrywalności,
- wyznaczono współczynniki odzysku rezorcynolu z filtrów na 3 poziomach stężeń,
- wyznaczono precyzję, względną niepewność złożoną i względną niepewność rozszerzoną pomiaru,
- walidacja metody wykazała jej przydatność do zamierzonego zastosowania.

## WNIOSKI

W artykule opisano nową metodę oznaczania rezorcynolu zawartego w powietrzu na stanowiskach pracy przy wykorzystaniu HPLC-DAD. W badaniach zgodnie z tą metodą rezorcynol zawarty w powietrzu zatrzymuje się na filtrze celulozowym, dokonuje się ekstrakcji wodnym roztworem metanolu, a następnie uzyskany w ten sposób roztwór poddaje się analizie chromatograficznej.

Przedstawiona w artykule nowo opracowana metoda umożliwi oznaczanie rezorcynolu o stężeniach w zakresie 4,5–90 mg/m<sup>3</sup>, tj. 0,1–2 wartości NDS. Opisana metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością oznaczania oraz spełnia wymagania odnośnie do granicznej wartości względnej niepewności rozszerzonej, zawartej w normie europejskiej PN-EN 482 [12]. Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że niniejsza metoda może być wykorzystywana

przy ocenie narażenia pracowników na rezorcynol występujący w powietrzu na stanowiskach pracy.

## PIŚMIENNICTWO

1. Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych CHEMPYL [Internet]. Warszawa: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy [cited 2021 Jan 13]. Available from: [https://www.ciop.pl/CIOPPortalWAR/appmanager/ciop/pl?\\_nfpb=true&\\_pageLabel=P13800141641345795944292](https://www.ciop.pl/CIOPPortalWAR/appmanager/ciop/pl?_nfpb=true&_pageLabel=P13800141641345795944292).
2. Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance GESTIS Substance database [Internet]. The Institute [cited 2021 Jan 13]. Available from: <https://gestis-database.dguv.de/data?name=010390>.
3. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Resorcinol, CID=5054 [Internet]. The Center [cited 2021 Jan 13]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Resorcinol>.
4. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4th ed. Vol. 1. John Wiley and Sons, New York; 1995. p. 998.
5. 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.
6. 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.

7. De AK, Chowdhury PP, Chattapadhyay S. Quantitative analysis of resorcinol from marketed hair tonic using liquid chromatographic technique. *Int Sch Res Notices*. 2014; 632591. <https://doi.org/10.1155/2014/632591>.
8. Pistonesi M, Centurión ME, Pereyra M, Lista AG, Band BSF. Synchronous fluorescence for simultaneous determination of hydroquinone and resorcinol in air samples. *Anal Bioanal Chem*. 2004;378(6):1648–1651. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2413-0>.
9. Pistonesi MF, Di Nezio MS, Centurion ME, Palomeque ME, Lista AG, Band BSF. Determination of phenol, resorcinol and hydroquinone in air samples by synchronous fluorescence using partialleast-squares (PLS). *Talanta*. 2006;69(5):1265–1268. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.12.050>.
10. Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Resorcinol. Method PV2053 [Internet]. United States [cited 2021 Jan 13]. Available from: <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2053/2053.html>.
11. Kurpiewska J. Rezorcyna. *Podst. Metod. Ocen. Środ. Pr.* 1997;17:113–116.
12. PN-EN 482+A1:2016 *Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych*. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny; 2016.