Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2026, nr 3(129), s. 135–148 DOI: 10.54215/PiMOSP/4.129.2026
Nadesłano: 24.11.2025 r.
Przyjęto do druku: 14.07.2026 r.
https://www.ciop.pl/pimosp_strona PRACA ORYGINALNA

Oznaczanie *p*-benzochinonu w powietrzu na stanowiskach pracy metodą chromatografii cieczowej z detektorem spektrofotometrycznym[1]

Determination of *p*-benzoquinone in workplace air with high performance liquid chromatography with spectrophotometric detection

WIOLETTA MYSUR
https://orcid.org/0009-0009-3664-2279
AGATA CIEMCIOCH
https://orcid.org/0009-0004-4880-9180
MARZENA BONCZAROWSKA
https://orcid.org/0000-0003-3612-0656
e-mail: marzena.bonczarowska@imp.lodz.pl
SŁAWOMIR BRZEŹNICKI
https://orcid.org/0000-0002-0542-8538

Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. Jerzego Nofera w Łodzi
Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland

Numer CAS: 106-51-4

Streszczenie

p-Benzochinon (BQ) występuje w postaci krystalicznej jako żółte, jednoskośne słupki o charakterystycznym zapachu przypominającym chlor. Otrzymywanie BQ odbywa się w wyniku utleniania hydrochinonu lub aniliny. Stosuje się go jako środek garbujący w przemyśle garbarskim, jako utleniacz w procesach wywoływania i utrwalania fotografii oraz jako półprodukt w syntezie pestycydów, barwników, polimerów i leków. Wykazuje szczególnie silne działanie drażniące na oczy i skórę, powodując różnego rodzaju zmiany i uszkodzenia tkanek. Badania nie wykazały mutagennego działania tego związku. Celem pracy było opracowanie odpowiednio czułej i selektywnej metody oznaczania BQ w powietrzu na stanowiskach pracy, umożliwiającej pomiar jego stężenia, a następnie ocenę narażenia zawodowego. Metoda ta polega na zatrzymaniu BQ na rurce wypełnionej żelem krzemionkowym nasączonym kwasem siarkowym, następnie ekstrakcji związku z żelu za pomocą acetonitrylu i oznaczeniu badanej substancji metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną (UV-VIS). Opisana metoda pozwala na oznaczenie BQ w zakresie stężeń 0,1 ÷ 2 µg/ml, a zależność wskazań detektora UV-VIS od stężenia BQ ma charakter liniowy (r = 0,999). Zaproponowany sposób pobierania próbek i ekstrakcji BQ z żelu zapewnia wysoki odzysk analitu (średnia dla trzech stężeń wynosi 97,4%). Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i umożliwia selektywne oznaczenie BQ w obecności związków o podobnej budowie. Została ona zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

[1] Zrealizowano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy", finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Projekt nr III.PN.05 pt.: „Opracowanie metod oznaczania 12 szkodliwych substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy do oceny narażenia zawodowego". Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy, będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: *p*-benzochinon, metoda analityczna, metoda chromatografii cieczowej, detekcja spektrofotometryczna, nauka o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Abstract

p-Benzoquinone (BQ) occurs in a crystalline form as yellow monoclinic columns with a noticeable odor resembling the smell of chlorine. It is obtained during the oxidation reaction of hydroquinone or aniline. It is used as a tanning agent in the tanning industry, as an oxidizing agent in the development and fixation of photographs in the photographic industry and as an intermediate in the production of pesticides, dyes, polymers and pharmaceuticals. BQ is particularly irritating to eyes and skin, causing various lesions and damage. Scientific research have not shown any mutagenic effects of this compound. The aim of this work was to develop a sensitive and selective method for determining *p*-benzoquinone in workplace air. This method would enable the measurement of this compound's concentration and subsequently allow for an assessment of occupational exposure. The developed method involves trapping BQ in a tube filled with silica gel impregnated with sulfuric acid, then extracting the compound from the gel using acetonitrile, and determining the test substance using high-performance liquid chromatography with spectrophotometric detection (UV-VIS). The described method allows for the determination of BQ in the concentration range of 0.1–2 μg/ml, and the dependence of the UV-VIS detector readings on the p-benzoquinone concentration is linear (r=0.999). The proposed method of sampling and extracting BQ from the gel allows for high analyte recovery (the average for three concentrations is 97.4%). The method is precise and allows for the selective determination of BQ with compounds of similar structure. The developed method for determining p-benzoquinone in workplace air has been written in the form of an analytical procedure, which is included in the Appendix. The thematic scope of the article includes the issues of health and safety and hygiene of the working environment being the subject of research in health sciences and environmental engineering.

Keywords: *p*-benzoquinone, analytical method, liquid chromatography method, spectrophotometric detection, health sciences, environmental engineering.

Adres do korespondencji/Contact details: Wioletta Mysur, Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. Jerzego Nofera, 91-348 Łódź, ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8, e-mail: wioletta.mysur@imp.lodz.pl

WPROWADZENIE

p-Benzochinon (BQ, numer CAS: 106-51-4) jest substancją organiczną – nienasyconym, cyklicznym diketonem – należącą do grupy chinonów. Występuje w postaci krystalicznej jako żółte, jednoskośne słupki o zapachu przypominającym chlor. BQ dobrze rozpuszcza się w gorącej wodzie oraz w rozpuszczalnikach organicznych. Powstaje w wyniku utleniania hydrochinonu lub aniliny. Znajduje zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, między innymi w przemyśle garbarskim jako środek garbujący oraz w przemyśle fotograficznym jako utleniacz wykorzystywany w procesach wywoływania i utrwalania zdjęć. Ponadto stanowi ważny półprodukt w syntezie pestycydów, barwników, polimerów oraz leków (*Can* i in. 2010; *Piotrowski, Szymańska* 2000).

Narażenie na działanie BQ może występować nie tylko w wyżej wymienionych sektorach przemysłu, lecz także w środowisku, np. w wyniku ekspozycji na ścieki odprowadzane przez zakłady produkcyjne (*Akyol* 2019).

Badania nad toksycznością BQ wykazały jego negatywny wpływ na zdrowie ludzkie, a w szczególności na oczy i skórę. Miejscowe działanie tego związku na skórę powoduje powstawanie zmian skórnych, takich jak obrzęki, grudki, pęcherze, a także odbarwienia i rumienie. Długotrwały kontakt z tą substancją może również być przyczyną powstawania martwicy skóry. Pary BQ powodują zaburzenia widzenia, owrzodzenie rogówki i powstawanie na niej przebarwień (*Akyol* 2019; *Piotrowski, Szymańska* 2000).

Badania przeprowadzone na zwierzętach wykazały negatywny wpływ BQ na nerki oraz jego ostrą toksyczność po ekspozycji drogą pokarmową. Nie wykazano natomiast wpływu działania BQ prowadzącego do powstawanie mutagennych zmian w organizmie (PubChem 2025).

W Unii Europejskiej BQ posiada zharmonizowaną klasyfikację; określoną w tabeli 3 załącznika VI do

rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 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 (Rozporządzenie... 2008). Klasyfikację i oznakowanie BQ przedstawiono w tabeli 1.

W Polsce wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) oraz najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) dla BQ wynoszą odpowiednio 0,1 mg/m^3 i 0,4 mg/m^3 (Rozporządzenie... 1998).

Opisana w czasopiśmie „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy" metoda oznaczania tego związku w powietrzu środowiska pracy (*Madej* 1997) umożliwia oznaczenie stężenia BQ na poziomie 0,025 mg/m^3, czyli 1/4 wartości NDS, i nie spełnia obecnie obowiązujących wymagań dotyczących metod oznaczania szkodliwych substancji chemicznych w środowisku pracy, określonych w normie PN-EN 482.

Celem pracy było opracowanie odpowiednio czułej i selektywnej metody oznaczania BQ w powietrzu na stanowiskach pracy, umożliwiającej pomiar stężenia tego związku zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 482 oraz ocenę narażenia zawodowego.

Założenia opracowanej metody

W powietrzu BQ oznacza się z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem masowym (*Sousa* i in. 2015), chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną (*Jeżewska, Woźnica* 2014; *Madej* 1997; *Qiao i in*. 2012) lub technik sprzężonych z tandemową spektrometrią mas (*Pei* i in. 2018; *Wnorowski, Charland* 2017).

Do pobierania próbek powietrza w celu oznaczania BQ dotychczas stosowano płuczki wypełnione roztworem 1,4-dioksanu (*Madej* 1997) lub żywicę XAD-2 (NIOSH 1977). W badaniach dotyczących oznaczania chinonów w powietrzu środowiskowym, ze względu na konieczność pobierania dużych objętości powietrza, wykorzystywano zestawy złożone z filtrów oraz płytek z naniesioną żywicą (*Sousa* i in. 2016) lub z filtrów i krążków z pianki poliuretanowej (*Wnorowski, Charland* 2017).

Na podstawie danych literaturowych oraz własnych doświadczeń związanych z oznaczaniem chinonów zdecydowano o zastosowaniu do pobierania próbek powietrza rurek sorpcyjnych wypełnionych żelem krzemionkowym nasączonym kwasem siarkowym. BQ ekstrahowano z żelu acetonitrylem, a następnie oznaczano metodą HPLC z zastosowaniem powszechnie stosowanych kolumn analitycznych wypełnionych złożem typu C-18 i detekcją spektrofotometryczną.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Przy opracowaniu metody oznaczania *p*-benzochinonu (BQ) w powietrzu przyjęto następujące założenia:

- pobór dwóch próbek powietrza w czasie jednej zmiany roboczej
- objętość pobranego powietrza 20 l

Tabela 1. Klasyfikacja i oznakowanie *p*-benzochinonu (BQ) zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 (CLP)
Table 1. Classification and labelling of *p*-benzoquinone (BQ) according to Regulation of the European Parliament and of the Council No 1272/2008 (CLP)

Klasa zagrożenia i kody kategorii	Kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia
Acute Tox. 3*, inhal. – toksyczność ostra, kat. zagrożenia 3 – droga oddechowa	H331: Działa toksycznie w następstwie wdychania
Acute Tox. 3*, oral – toksyczność ostra, kat.zagrożenia 3 – droga pokarmowa	H301: Działa toksycznie po połknięciu
Eye Irrit. 2 – poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy, kat. zagrożenia 2	H319: Działa drażniąco na oczy
STOT SE 3 – działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe, kat. zagrożenia 3	H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych
Skin Irrit. 2 – działanie żrące/drażniące na skórę, kat. zagrożenia 2	H315: Działa drażniąco na skórę
Aquatic Acute 1 – stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego – zagrożenie ostre, kat. zagrożenia 1	H400: Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne

– zakres pomiarowy 0,2 ÷ 4 µg/rurkę (0,1 ÷ 2 µg/ml), co dla próbki powietrza 20 l odpowiada zakresowi stężeń od 0,01 mg/m^3 do 0,2 mg/m^3 (1/10 ÷ 2NDS).

Aparatura, odczynniki i materiały

Do badań wykorzystano aspiratory indywidualne EHA Air 350, a także chromatograf cieczowy firmy Waters Acquity Arc LC System, wyposażony w poczwórny system pomp wysokociśnieniowych, detektor spektrofotometryczny Waters 2489, termostat kolumny analitycznej, automatyczny dozownik próbek oraz komputer z programem sterowania i akwizycji danych. Zatosowano kolumnę analityczną Waters SunFire (250 x 3 mm), wypełnioną złożem typu C18 o średnicy ziaren 5 µm, a także mieszadło mechaniczne i wagę analityczną.

Do badań wykorzystano naczynka szklane o pojemności 2 ml i 4 ml, kolby miarowe o pojemności: 1 ml, 2 ml i 5 ml, pipety automatyczne nastawne o pojemności 0,01 ÷ 0,1 ml i 0,1 ÷ 1 ml, filtry strzykawkowe z membraną PTFE o średnicy 13 mm i średnicy porów 0,45 µm, a także rurki szklane wypełnione żelem krzemionkowym pokryte kwasem siarkowym (SKC Treated Silica Gel).

Stosowano następujące czynniki: acetonitryl (ACN) o czystości do HPLC (J.T. Baker), *p*-benzochinon (CRM – Supelco) oraz wodę dejonizowaną o czystości do HPLC, uzyskiwaną przy użyciu stacji Hydrolab.

Dobór optymalnych warunków analizy chromatograficznej techniką HPLC-UV-VIS

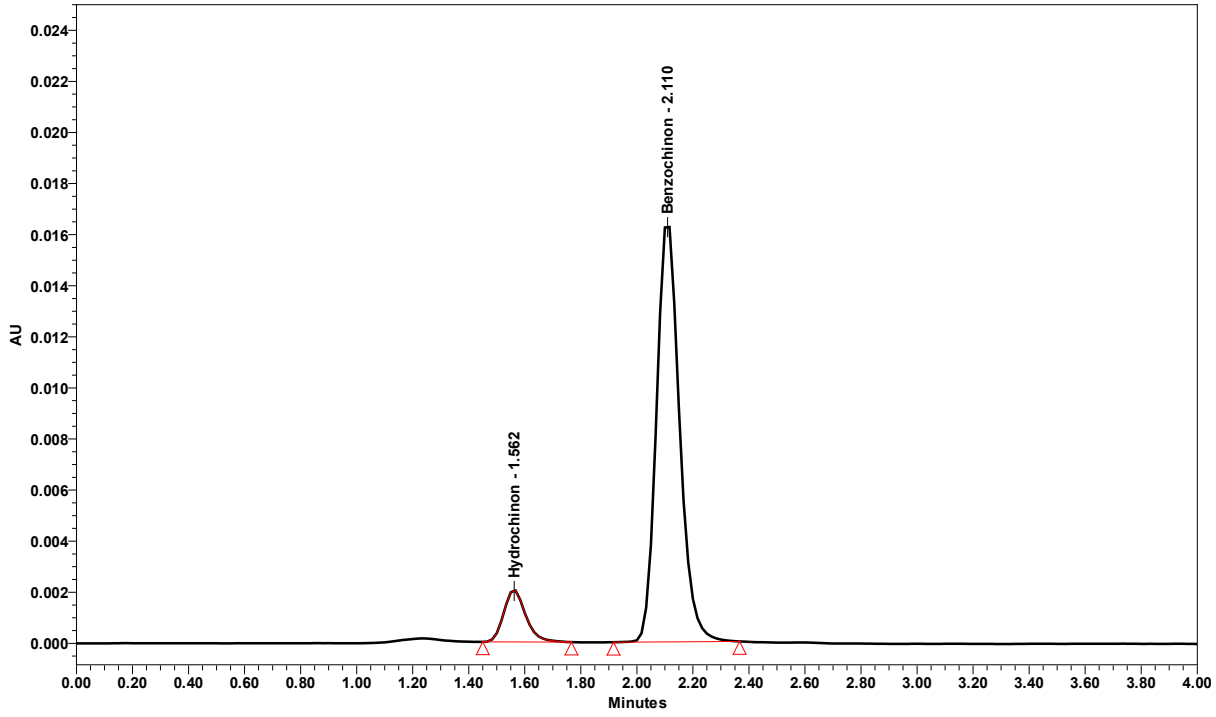
Badania dotyczące doboru optymalnych warunków analizy BQ przeprowadzono z zastosowaniem kolumny Waters SunFire (250 x 3 mm), wypełnionej złożem typu C18 o średnicy ziaren 5 µm, z elucją mieszaniną wody i acetonitrylu o stałym składzie (elucja izokratyczna). Długość fali analitycznej stosowanej do oznaczania BQ (254 nm) przyjęto na podstawie danych literaturowych (*Madej* 1997).

W celu sprawdzenia możliwości selektywnego oznaczenia BQ przygotowano mieszaninę badanej substancji i hydrochinonu w acetonitrylu, którą w ilości 0,01 ml naniesiono na 150 mg żelu krzemionkowego nasączonego roztworem kwasu siarkowego. Po odparowaniu rozpuszczalnika dodano 2 ml acetonitrylu i poddano ekstrakcji (30 min) przy użyciu mieszadła mechanicznego. Oczyszczony ekstrakt przesączono przez filtr strzykawkowy z membraną PTFE o średnicy porów 0,45 µm, a następnie przeniesiono do naczynek o pojemności 2 ml i poddano analizie chromatograficznej.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że opracowane parametry analizy chromatograficznej umożliwiają selektywne oznaczenie BQ w obecności innych substancji o podobnej budowie chemicznej. Optymalne warunki pracy zestawu HPLC-UV-VIS stosowanego podczas opracowywania metody podano w tabeli 2, a przykładowy chromatogram mieszaniny hydrochinonu i BQ przedstawiono na rycinie 1.

Tabela 2. Warunki pracy chromatografu cieczowego z detektorem UV-VIS
Table 2. Working conditions of a liquid chromatograph and UV-VIS detector

Kolumna analityczna Waters Sun Fire 250 mm x 3 mm x 5 µm		
Faza ruchoma	woda (%) A	acetonitryl (%) B
Program izokratycznie (v:v)	50	50
Natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej	0,8 ml/min	
Temperatura kolumny	25°C	
Objętość próbki (µl)	2	
Detektor UV-VIS	λ = 254 nm	



Rycina 1. Chromatogram mieszaniny hydrochinonu (czas retencji 1,562 min) *p*-benzochinonu (BQ) (czas retencji 2,110 min). Detektor UV-VIS, λ = 254 nm
Figure 1. Chromatogram of a mixture of hydroquinone (retention time 1,562 min) and *p*-benzoquinone (BQ) (retention time 2,110 min). UV-VIS detector, λ=254 nm

Badanie zakresu stosowania i liniowości metody analitycznej

W celu określenia zakresu roboczego metody oznaczania BQ przygotowano trzy serie po osiem rurek wypełnionych żelem krzemionkowym nasączonym kwasem siarkowym. Na żel krzemionkowy naniesiono po 0,01 ml acetonitrylowych roztworów wzorcowych BQ o stężeniach: 20 µg/ml; 40 µg/ml; 80 µg/ml; 100 µg/ml; 200 µg/ml; 300 µg/ml i 400 µg/ml. Na ósmą rurkę jako ślepą próbkę naniesiono 0,01 ml acetonitrylu. Po dokładnym odparowaniu rozpuszczalnika żel krzemionkowy przeniesiono do naczynek o pojemności 4 ml, dodano 2 ml acetonitrylu i poddano 30-minutowemu wymywaniu przy użyciu mieszadła mechanicznego. Po oczyszczeniu ekstraktów za pomocą filtrów strzykawkowych (membrana PTFE, średnica porów 0,45 µm) do naczynek o pojemności 2 ml przeniesiono po 1 ml ekstraktu i poddano analizie chromatograficznej. Zawartość BQ w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosiła: 0,1 µg; 0,2 µg; 0,4 µg; 0,5 µg; 1 µg; 1,5 µg; 2 µg oraz 0 µg w próbce ślepej.

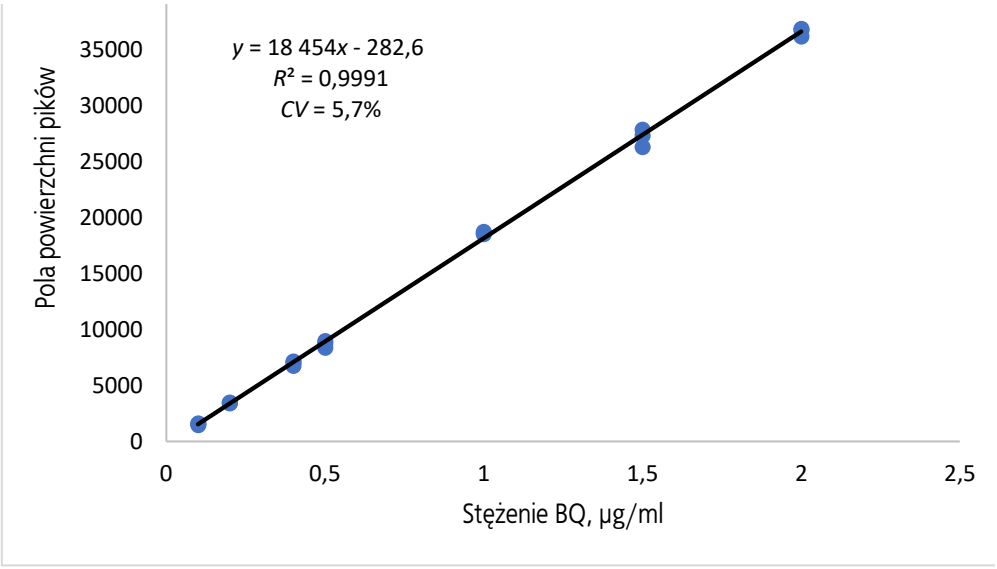
Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3 i na rycinie 2. Na podstawie uzyskanych danych stwierdzono, że zależność odpowiedzi detektora od stężenia BQ ma charakter liniowy w zakresie 0,2 ÷ 4 µg/rurkę (0,1 ÷ 2 µg/ml), co dla próbki powietrza o objętości 20 l odpowiada zakresowi stężeń 0,01 ÷ 0,2 mg/m^3 (1/10 ÷ 2 NDS). Zależność tę opisuje równanie $y = 18454x - 282{,}6$. Wyrażony w procentach współczynnik zmienności (*CV*) dla trzech serii kalibracyjnych wynosi 5,7%, a współczynnik regresji $r = 0{,}9991$.

Badanie warunków pobierania próbek powietrza

W celu zbadania wpływu założonych warunków pobierania próbek powietrza na zatrzymanie BQ na rurkach wypełnionych żelem krzemionkowym impregnowanym kwasem siarkowym przygotowano trzy serie po sześć rurek. Na każdą rurkę naniesiono po 0,01 ml roztworów wzorcowych BQ o stężeniach: 20 µg/ml; 100 µg/ml i 400 µg/ml, odpowiadających zakresowi stężeń badanej metody 1/10 ÷ 2 wartości NDS.

Tabela 3. Wyniki wzorcowania *p*-benzochinonu (BQ) na rurkach sorpcyjnych wypełnionych żelem krzemionkowym nasączonym kwasem siarkowym
Table 3. Linearity testing of *p*-benzoquinone (BQ) on a tube filled with silica gel impregnated with sulfuric acid

Stężenie BQ, µg/ml	Pole powierzchni piku (PPP)	Średnia PPP	Odchylenie standardowe, *SD*	Współczynnik zmienności, *CV*, %
0,1	1474; 1631; 1596	1567,0	82,4	5,3
0,2	3490; 3489; 3417	3465,3	41,9	1,2
0,4	7087; 7157; 6790	7011,3	194,8	2,8
0,5	9000; 8767; 8396	8721,0	304,6	3,5
1	18 541; 18 764; 18 638	18 647,7	111,8	0,6
1,5	27 330; 26 320; 27 866	27 172,0	785,0	2,9
2	36 901; 36 765; 36 203	36 623,0	370,0	1,0



Rycina 2. Krzywa wzorcowa *p*-benzochinonu (BQ) w zakresie stężeń 0,1 ÷ 2 µg/ml. Detektor UV-VIS, λ = 254 nm
Figure 2. Calibration curve for *p*-benzoquinone (BQ) in the range 0.1–2 µg/ml. UV-VIS detector, λ = 254 nm

Po odparowaniu rozpuszczalnika rurki połączono za pomocą wężyka z aspiratorem indywidualnym i przepuszczono przez nie 20 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 111 ml/min. Po 3 h żel krzemionkowy z rurki przeniesiono do naczynek szklanych o pojemności 4 ml i poddano 30-minutowej ekstrakcji za pomocą 2 ml acetonitrylu z zastosowaniem mieszadła mechanicznego. Ekstrakty przesączono przez filtry strzykawkowe z PTFE, a następnie z każdego roztworu do naczynek pojemności o 2 ml przeniesiono po 1 ml ekstraktu i poddano analizie chromatograficznej w ustalonych wcześniej warunkach. Wartości pól powierzchni pików badanego związku uzyskane podczas analizy ekstraktów porównano z wynikami analiz ekstraktów z żelu krzemionkowego, na który naniesiono roztwory wzorcowe BQ o takich samych stężeniach, przez który nie przepuszczano powietrza przez rurki. Roztwory kontrolne poddano takiej samej procedurze analitycznej jak próbki badane.

Wyniki badań dotyczących warunków pobierania próbek powietrza przedstawiono w tabeli 4. Przyjęty sposób pobierania próbek powietrza nie powoduje istotnych strat analitu. Średnie wartości wydajności ekstrakcji BQ z rurek wypełnionych żelem krzemionkowym nasączonym kwasem siarkowym, przez które przepuszczono 20 l powietrza, dla trzech analizowanych zawartości BQ na żelu (0,2 µg; 1 µg i 4 µg) wynoszą odpowiednio: 96,2% (*SD* – 5,2); 92,4% (*SD* – 4,9) i 91,3% (*SD* – 5,3). Średnia wartość współczynnika wydajności ekstrakcji dla trzech stężeń wynosi 93,3% (*SD* – 5,3).

Tabela 4. Badanie warunków pobierania próbek powietrza do oznaczania *p*-benzochinonu (BQ) z zastosowaniem rurek wypełnionych żelem krzemionkowym nasączonym kwasem siarkowym
Table 4. Investigation of air sampling conditions for *p*-benzoquinone (BQ) determinations on a tube filled with silica gel impregnated with sulfuric acid

Medium pochłaniające	Zawartość BQ na żelu, µg	Pole powierzchni piku		Wydajność ekstrakcji, %	Średnia wartość współczynnika wydajności ekstrakcji, %
		roztwór kontrolny	roztwór po desorpcji		
Rurka wypełniona żelem krzemionkowym nasączona kwasem siarkowym	0,2	1720 1869 1705	1787 1734 1719 1639 1542 1764	101,3 98,3 97,4 92,9 87,4 100,0 *SD* 5,2 *CV* 5,4%	96,2
	1	9186 9181 9285	8135 8276 7962 8765 9056 8911	88,3 89,8 86,4 95,1 98,2 96,7 *SD* 4,9 *CV* 5,3%	92,4
	4	37 758 38 241 37 900	31 174 36 019 33 824 35 801 36 639 34 428	82,1 94,9 89,1 94,3 96,5 90,7 *SD* 5,3 *CV* 5,8%	91,3
Średni współczynnik odzysku, Śr, %		93,3			
Odchylenie standardowe, *SD*		5,3			
Współczynnik zmienności, *CV*, %		5,7			

Wyznaczanie granic wykrywalności i oznaczalności metody

Badanie granicy wykrywalności i oznaczalności BQ przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w opracowaniu *Dobeckiego* (*Dobecki* 2000).

Przygotowano dwadzieścia roztworów BQ w acetonitrylu o stężeniu 0,04 µg/ml, które następnie poddano analizie chromatograficznej.

Wyniki analizy dotyczącej wyznaczania granicy wykrywalności (LOD) i granicy oznaczalności (LOQ) BQ z zastosowaniem techniki HPLC-UV-VIS przedstawiono w tabeli 5. Obliczono wartość średnią oraz odchylenie standardowe pól powierzchni pików uzyskanych podczas analizy dwudziestu roztworów BQ o stężeniu 0,04 µg/ml. Uwzględniając współczynnik nachylenia krzywej wzorcowej, obliczono granicę wykrywalności i granicę oznaczałności metody. Obliczone wartości wynoszą odpowiednio 0,0053 µg/ml i 0,0177 µg/ml.

Badanie precyzji metody oznaczania *p*-benzochinonu w powietrzu

W celu zbadania zgodności wyników przy wielokrotnym powtarzaniu oznaczenia przygotowano trzy serie po dziesięć rurek wypełnionych żelem krzemionkowym nasączonym kwasem siarkowym, na które naniesiono po 0,01 ml roztworów wzorcowych BQ o stężeniach odpowiadających zakresowi badanej metody (1/10 ÷ 2 wartości NDS), tj.: 20 µg/ml; 100 µg/ml i 400 µg/ml. Po 30-minutowej ekstrakcji za pomocą 2 ml acetonitrylu z zastosowaniem mieszadła mechanicznego uzyskane ekstrakty przepuszczano przez filtry strzykawkowe z membraną z PTFE, a następnie poddano analizie chromatograficznej.

Wyniki badań precyzji oznaczeń BQ przedstawiono w tabeli 6. Wskazują one, że przyjęte warunki wykonania analizy umożliwiają precyzyjne oznaczanie stężeń BQ w powietrzu. Wartości średnie oznaczonych stężeń BQ oraz współczynniki zmienności (*CV*) uzyskanych wyników dla stężeń: 0,1 µg/ml, 0,5 µg/ml i 2 µg/ml wynoszą odpowiednio: 0,1 (*CV* = 6,7%); 0,5 (*CV* = 3,9%) i 1,8 (*CV* = 7,5%).

Tabela 5. Wyznaczanie granic wykrywalności (GW) i oznaczalności (GO)
Table 5. Determination of the detection (LOD) and quantification limit (LOQ)

Wyznaczone prametry / Wartości sygnału		
	365 390 388 417 447 428 342 381 329 426	394 403 422 427 388 369 432 433 367 371
Średnie pole powierzchni, $n = 20$	395,9	
Odchylenie standardowe, *S*	32,7	
Współczynnik zmienności, *CV*, %	8,3	
Granica wykrywalności (GW), µg/ml	0,0053	
Granica oznaczalności (GO), µg/ml	0,0177	

Tabela 6. Wyniki badania precyzji metody oznaczania *p*-benzochinonu (BQ)
Table 6. Results of the precision study of the method for determining *p*-benzoquinone (BQ)

Nr analizy	Stężenie BQ, µg/ml					
	zakładane	oznaczone	zakładane	oznaczone	zakładane	oznaczone
1	0,1	0,08	0,5	0,47	2	1,62
2		0,09		0,46		1,62
3		0,08		0,48		1,68
4		0,08		0,46		1,91
4		0,09		0,48		1,94
6		0,10		0,48		1,95
7		0,09		0,48		1,94
8		0,08		0,48		1,76
9		0,09		0,47		1,85
10		0,09		0,42		1,72
Średnia	0,1		0,5		1,8	
SD	0,01		0,02		0,1	
CV, %	6,7		3,9		7,5	

Badanie trwałości próbek *p*-benzochinonu pobranych na rurki wypełnione żelem krzemionkowym nasączonym kwasem siarkowym

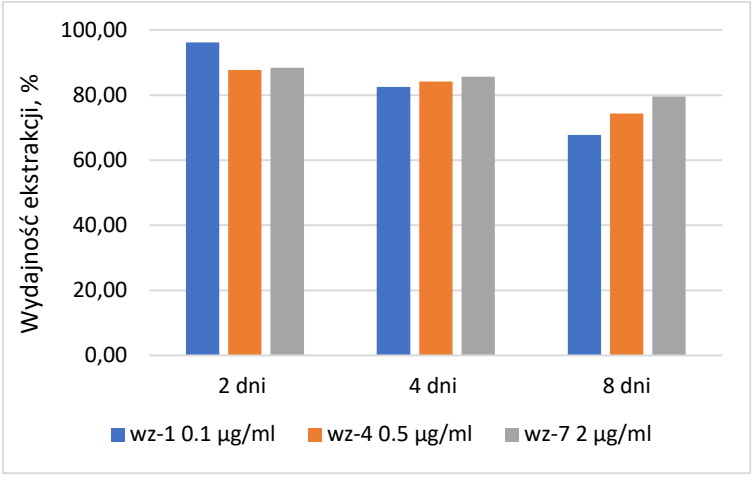
W celu zbadania trwałości próbek powietrza zawierających BQ, pobranych na żel krzemionkowy nasączony kwasem siarkowym, przygotowano trzy serie po osiemnaście rurek wypełnionych żelem krzemionkowym. Na rurki naniesiono po 0,01 ml roztworów wzorcowych BQ o stężeniach: 20 µg/ml; 100 µg/ml i 400 µg/ml. Po odparowaniu rozpuszczalnika próbki przeniesiono do naczynek szklanych o pojemności 4 ml, szczelnie zamknięto i umieszczono w chłodziarce. Po 2, 4 i 8 dniach przechowywania sześć próbek żelu krzemionkowego z każdego stężenia poddano ekstrakcji za pomocą 2 ml acetonitrylu i mieszadła mechanicznego. Ekstrakty przesączono przez filtry strzykawkowe z PTFE, a następnie przeniesiono do naczynek o pojemności 2 ml i poddano analizie chromatograficznej Wartości pól powierzchni pików badanego związku w ekstraktach porównano z wynikami analiz ekstraktów wzorców BQ o takich samych stężeniach, przygotowanych w dniu wykonania analizy.

Wyniki badań warunków przechowywania pobranych próbek BQ przedstawiono na rycinie 3. Uzyskane wyniki wskazują, że próbki BQ pobrane na żel krzemionkowy nasączony roztworem kwasu siarkowego i przechowywane w chłodziarce są trwałe maksymalnie przez 2 dni. Po tym czasie średni współczynnik wydajności ekstrakcji (dla 3 stężeń BQ) wynosi 90,8 % (*SD* – 4,7). Po 4 i 8 dniach przechowywania średnie wartości współczynnika wydajności ekstrakcji dla trzech badanych stężeń BQ wynosiły odpowiednio 84,1% (*SD* – 1,6) i 73,9% (*SD* – 5,9) co wskazuje na krótką trwałość próbek BQ przechowywanych na żelu.

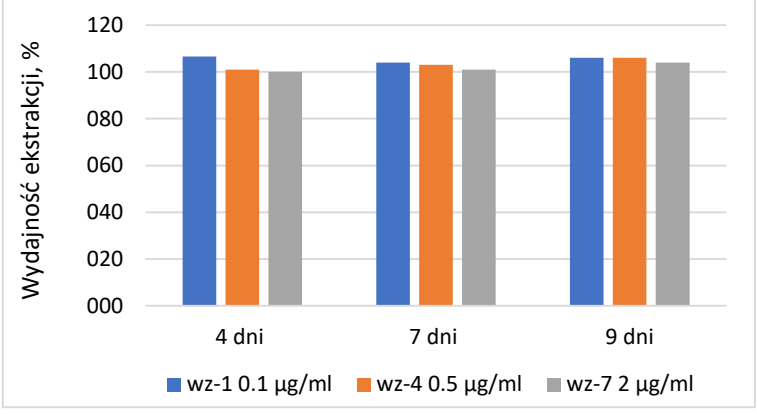
Badanie trwałości próbek *p*-benzochinonu pobranych na rurki wypełnione żelem krzemionkowym nasączonym kwasem siarkowym i poddanych ekstrakcji

Z uwagi na krótki okres trwałości próbek BQ na żelu krzemionkowym nasączonym kwasem siarkowym wykonano dodatkowe badania oceny trwałości próbek poddanych ekstrakcji bezpośrednio po pobraniu powietrza. W tym celu przygotowano trzy serie po dziewięć rurek wypełnionych żelem krzemionkowym nasączonym kwasem siarkowym, na które naniesiono po 0,01 ml roztworów wzorcowych BQ o stężeniach: 20 µg/ml; 100 µg/ml i 400 µg/ml. Po odparowaniu rozpuszczalnika próbki przeniesiono do naczynek szklanych o pojemności 4 ml i poddawano ekstrakcji za pomocą 2 ml acetonitrylu. Następnie naczynka szczelnie zamknięto i umieszczono w chłodziarce. Po 4, 7 i 9 dniach przechowywania trzy próbki ekstraktów z każdego stężenia przesączono przez filtry strzykawkowe z PTFE, po czym każdy ekstrakt przeniesiono do naczynek o pojemności 2 ml i poddano analizie chromatograficznej Wartości pól powierzchni pików badanego związku w ekstraktach porównano z wynikami analiz ekstraktów wzorców BQ o takich samych stężeniach, przygotowanych w dniu analizy.

Wyniki badań przedstawiono na rycinie 4. Wskazują one, że ekstrakcja próbek BQ pobranych na żel krzemionkowy nasączony kwasem siarkowym, wykonana bezpośrednio po pobieraniu próbek, pozwala na znaczne wydłużenie ich trwałości. Średnie wartości współczynnika wydajności ekstrakcji dla próbek o stężeniach BQ wynoszących 0,1 µg/ml;



Rycina 3. Badanie trwałości próbek *p*-benzochinonu (BQ) przechowywanych w chłodziarce
Figure 3. Studies of the persistence of *p*-benzoquinone (BQ) samples stored in a refrigerator



Rycina 4. Badanie trwałości wyekstrahowanych próbek *p*-benzochinonu (BQ) przechowywanych w chłodziarce
Figure 4. Studies of the persistence of extracted *p*-benzoquinone (BQ) samples stored in a refrigerator

0,5 µg/ml i 2 µg/ml, po 9 dniach przechowywania w chłodziarce, wynosiły odpowiednio: 106%, 106% i 104% (średnia: 105,6%; *SD* – 1,5).

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482:2021-08. Wyznaczono następujące parametry walidacyjne:

- zakres pomiarowy 0,1÷ 2 µg/ml (0,01 ÷ 0,2 mg/m^3 dla próbki powietrza 20 l i 2 ml roztworu użytego do ekstrakcji)
- granica wykrywalności 0,0053 µg/ml
- granica oznaczalności 0,0177 µg/ml
- współczynnik korelacji r = 0,9991
- niepewność rozszerzona metody 27,54%.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania *p*-benzochinonu (BQ) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną UVVIS. Wskazania detektora spektrofotometrycznego w funkcji stężenia BQ w badanym zakresie stężeń (0,1 ÷ 2 µg/ml) mają charakter liniowy. Próbki powietrza do oznaczeń BQ można pobierać, stosując rurkę szklaną wypełnioną żelem krzemionkowym nasączonym kwasem siarkowym. Zatrzymany na żelu krzemionkowym związek należy ekstrahować 2 ml acetonitrylu. Próbki pobrane na żel krzemionkowy przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 2 dni, natomiast gdy próbki zostaną zalane acetonirylem bezpośrednio po pobraniu, zachowują trwałość do 9 dni w chłodziarce. Metoda, w wersji przedstawionej w załączniku, umożliwia oznaczanie BQ w powietrzu na stanowiskach pracy w stężeniach od 0,01 mg/m^3, czyli 0,1 obowiązującej wartości NDS.

Zaproponowana metodyka umożliwia selektywne oznaczanie BQ w obecności hydrochinonu.

PIŚMIENNICTWO

Akyol A. (2019). Toxicity assessment and degradation of benzoquinone by ZnO photocatalytic oxidation proces, Desalination and Water Treatment, 137 202–211. DOI: 10.5004/dwt.2019.23353.

Can O.T., Bayramoglu M. (2010). The effect of process conditions on the treatment of benzoquinone solution by electrocoagulation, J. Hazard. Mater., 173 731–736. DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.08.146.

Dobecki M. (2000). Walidacja metod badań chemicznych i pyłowych zanieczyszczeń powietrza na stanowiskach pracy. Podst. Met. Oceny Srodow. Pr. 3(25), 5–14.

Jeżewska A., Woźnica A. (2014). Hydrochinon. Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy, Podst. Met. Oceny Srodow. Pr. 3(81), s. 57–70.

Madej M. (1997). *p*-Benzochinon. Podst. Met. Oceny Srodow. Pr. z.17, s. 13–16.

NIOSH (1977). National Institute for Occupational Safety and Health. Manual of Analytical Methods. Second edition. Method S181: Quinone.

Pei J., Wang Y., Yu K. (2018). Sensitive Determination of Quinones by High-Performance Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-Tandem Mass Spectrometry with Methanol Derivatization.. Anal Sci. 2018;34 (3):335-340. DOI:10.2116/analsci.34.335.

Piotrowski J.K, Szymańska J. (2000). *p*-Benzochinon. Dokumantacja proponowanych poziomów narażanie zawodowego, Podst. Met. Oceny Srodow. Pr. 4(26), s. 23–34

PN-EN 482: 2021-08 Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania stężenia czynników chemicznych – Podstawowe wymagania dotyczące parametrów procedur.

PubChem (2025). National Library of Medicine. Quinone. Compound summary https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4650 [dostęp: 27.10.2025].

Qiao J-Q., Yuan N., Tang C-J. i in. (2012). Determination of catalytic oxidation products of phenol by RP-HPLC, Res Chem Intermed 38:549–558. DOI:10.1007/s11164-011-0370-3.

Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 17 czerwca 1998 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 1998 Nr 79, poz. 513.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji,

oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. Dz. Urz. UE L 353 z 31.12.2008.

Sousa E.T., Cardoso M.P, Silva L.A. i in. (2015) Direct determination of quinones in fine atmospheric particulate matter by GC–MS, Microchemical Journal. DOI:10.1016/j.microc.2014.07.013.

Sousa E.T., Wilson A., Lopes W.A. i in. (2016). Sources, formation, reactivity and determination of quinones in the atmosphere. Quim. Nova, Vol. XY, No. 00, 1-10, DOI:10.5935/0100-4042.20160034.

Wnorowski A., Charland J-P. (2017) Profiling quinones in ambient air samples collected from the Athabasca region (Canada). Chemosphere, 189, 55–66.

ZAŁĄCZNIK

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA *p*-BENZOCHINONU NA STANOWISKACH PRACY METODĄ WYSOKOSPRAWNEJ CHROMATOGRAFII CIECZOWEJ Z DETEKCJĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze przedstawiono metodę oznaczania *p*-benzochinonu (numer CAS: 106-51-4) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną UV-VIS. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarno-higienicznych. Najmniejsze stężenie *p*-benzochinonu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,1 mg/m^3.

2. Powołania normatywne

Do stosowania niniejszej procedury są niezbędne podane niżej dokumenty, które w całości lub w części zostały w nim normatywnie powołane. W przypadku powołań datowanych ma zastosowanie wyłącznie wydanie cytowane. W przypadku powołań niedatowanych stosuje się ostatnie wydanie dokumentu powołanego (łącznie ze zmianami).

PN-Z-04008-7 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Terminy i definicje

W niniejszym dokumencie nie wymieniono terminów i definicji.

4. Zasada metody

Metody polega na zatrzymaniu obecnego w badanym powietrzu *p*-benzochinonu na żelu krzemionkowym nasączonym kwasem siarkowym, ekstrakcji zatrzymanego na żelu związku za pomocą acetonitrylu, a następnie analizy otrzymanego roztworu za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną.

5. Postanowienia ogólne

5.1. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie ważyć z użyciem wagi analitycznej z działką elementarną co najmniej 0,0002 g.

5.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać z użyciem środków ochrony indywidualnej, pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji uprawnionym instytucjom.

6. Odczynniki i materiały

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

6.1. *p*-Benzochinon

Stosować certyfikowany materiał odniesienia (CRM).

6.2. Acetonitryl

Acetonitryl o czystości do HPLC.

6.3. Woda destylowana

Stosować wodę destylowaną o czystości do HPLC.

6.4. Roztwór wzorcowy podstawowy *p*-benzochinonu

Do kolby pomiarowej o pojemności 5 ml wg punktu 7.4 odważyć około 3 mg *p*-benzochinonu wg punktu 6.1. Substancję rozpuścić w acetonitrylu wg punktu 6.2, dokładnie wymieszać i uzupełnić acetonitrylem do kreski. Obliczyć stężenie *p*-benzochinonu w 1 ml roztworu.

6.5. Roztwór wzorcowy pośredni *p*-benzochinonu

Do kolby pomiarowej o pojemności 5 ml wg punktu 7.4 odmierzyć pipetą wg punktu 7.6 taką ilość roztworu wzorcowego podstawowego *p*-benzochinonu

wg punktu 6.4, aby końcowe stężenie *p*-benzochinonu wynosiło 400 µg/ml. Kolbę uzupełnić do kreski acetonitrylem.

6.6. Roztwory wzorcowe robocze

Do siedmiu kolb pomiarowych o pojemności 1 ml odmierzyć za pomocą pipet wg punktu 7.6 następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego *p*-benzochinonu wg punktu 6.5 w mililitrach: 0,05; 0,1; 0,2; 0,25; 0,5; 0,75; 1. Kolby uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 6.2. Stężenie *p*-benzochinonu w tak przygotowanych roztworach wynosi, w mikrogramach na mililitr, odpowiednio: 20; 40; 80; 100; 200; 300; 400.

Roztwory wzorcowe przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość do 7 dni.

7. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

7.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy sprzężony z detektorem spektrofotometrycznym.

7.2. Rurki sorpcyjne

Stosować dostępne w handlu rurki do pobierania próbek powietrza, wypełnione dwiema warstwami żelu krzemionkowego nasączonego kwasem siarkowy (150/75 mg).

7.3. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie *p*-benzochinonu w obecności innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna analityczna wypełniona żelem krzemionkowym modyfikowanym grupą oktadecylową o średnicy ziaren 5 µm, długości 250 mm i średnicy wewnętrznej 3 mm.

7.4. Kolby pomiarowe

Kolby pomiarowe o pojemności 1 ml i 5 ml.

7.5. Naczynka

Naczynka szklane zamykane ml o pojemności 2 i 4 ml.

7.6. Pipety

Pipety automatyczne nastawne o pojemności: 0,010 ÷ 0,1 ml i 0,1 ÷ 1 ml.

7.7. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobranie próbki powietrza ze stałym strumieniem objętości w zakresie od 10 ml/min do 350 ml/min.

7.8. Mieszadło mechaniczne

7.9. Filtry strzykawkowe

Filtry strzykawkowe z politetrafluoroetylenu.

8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbki powietrza za pomocą pompy ssącej wg punktu 7.7, przepuścić przez rurkę szklaną wg punktu 7.2 do 20 l powietrza ze stałym strumieniem objętości nieprzekraczającym 0,111 l/min.

Próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 2 dni.

Trwałość próbek można wydłużyć, poddając je ekstrakcji zgodnie z rozdziałem 11 bezpośrednio po pobraniu.

Wyekstrahowane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość do 9 dni.

9. Warunki pracy chromatografu cieczowego z detektorem spektrofotometrycznym

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać oddzielenie *p*-benzochinonu od innych substancji występujących w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 7.3 optymalne warunki wykonania oznaczania przedstawiono w tabeli.

Tabela. Warunki pracy chromatografu cieczowego z detektorem UV-VIS
Table. Working conditions of a liquid chromatograph and UV-VIS detector

Kolumna analityczna Waters Sun Fire 250 mm x 3 mm x 5 µm		
Faza ruchoma	woda	acetonitryl
Program izokratycznie (*v: v*)	50	50
Natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej	0,8 ml/min	
Temperatura kolumny	25°C	
Objętość próbki	2 µl	
Detektor UV-VIS o długości fali λ	λ = 254 nm	

Dopuszcza się stosowanie innych kolumn chromatograficznych lub faz ruchomych o innym składzie, zapewniających możliwość selektywnego oznaczania *p*-benzochinonu.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowania

Na siedem rurek sorbentowych wg punktu 7.2 za pomocą pipet automatycznych wg punktu 7.6 nanieść po 0,01 ml roztworów wzorcowych roboczych *p*-benzochinonu wg punktu 6.6 na żel.

Po odparowaniu rozpuszczalnika zawartość rurki przenieść do naczynek o pojemności 4 ml wg punktu 7.5. Do każdego naczynka dodać 2 ml acetonitrylu wg punktu 6.2 i przeprowadzić ekstrakcję przez 30 min przy użyciu mieszadła mechanicznego wg punktu 7.8. Zawartość *p*-benzochinonu w 1 ml tak uzyskanych roztworów wynosi, w mikrogramach, odpowiednio: 0,2; 0,5; 0,8; 1; 2; 3; 4; oraz 0 μg w ślepej próbce. Ekstrakty przesączyć za pomocą filtrów strzykawkowych wg punktu 7.9. Następnie przenieść je do naczynek o pojemności 2 ml wg punktu 7.5 i wykonać analizę chromatograficzną w warunkach określonych w rozdziale 9. Sporządzić wykres krzywej wzorcowania, odkładając na osi odciętych zawartość *p*-benzochinonu, w mikrogramach w 1 ml otrzymanych roztworów, a na osi rzędnych – średnie wartości pola powierzchni piku.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie wykresu krzywej wzorcowania.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbek powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę żelu krzemionkowego nasączonego kwasem siarkowym do naczynek o pojemności 4 ml wg punktu 7.5, dodać 2 ml acetonitrylu wg punktu 6.2 i przeprowadzić ekstrakcję przez 30 min przy użyciu mieszadła mechanicznego wg punktu 7.8. Ekstrakty przesączyć za pomocą filtrów strzykawkowych wg punktu 7.9. Do naczynek o pojemności 2 ml wg punktu 7.5 przenieść 1 ml ekstraktu. Wykonać analizę chromatograficzną w warunkach określonych w rozdziale 9.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie *p*-benzochinonu (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, zgodnie ze wzorem:

$$X = \frac{C}{V} \cdot 2$$

w którym:

- C – zawartość *p*-benzochinonu w 1 ml roztworu po ekstrakcji, odczytana z krzywej wzorcowania, w mikrogramach;
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę, w litrach;
- 2 – ilość roztworu zużyta do ekstrakcji.