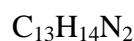


mgr inż. KRYSZYNA
WRÓBLEWSKA-JAKUBOWSKA
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
90-950 Łódź
ul. św. Teresy 8

4,4'-Metylenodianilina

– metoda oznaczania

Numer CAS: 101-77-9



Słowa kluczowe: 4,4'-metylenodianilina, analiza powietrza, stanowisko pracy, HPLC.

Key words: 4,4'-methylenodianiline, air analysis, workplace, HPLC.

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości 4,4'-metylenodianiliny (MDA) w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr polipropylenowy FIPRO, ekstrakcji substancji za pomocą mieszaniny chloroform-metanol i oznaczaniu techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną (UV).

Oznaczalność metody wynosi 0,02 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

4,4'-Metylenodianilina (4,4'-diaminodifenylometan, MDA) jest substancją stałą, krystaliczną, barwy bladożółtej lub białej. Słabo rozpuszczalna w wodzie (0,1 g/100 g) dobrze rozpuszczalna w etanolu, chloroformie i acetonie. MDA jest substancją silnie utleniającą. Powstaje w wyniku reakcji kondensacji formaldehydu z aniliną w obecności kwasu jako katalizatora.

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne 4,4'-metylenodianiliny:

– masa cząsteczkowa	198,26
– temperatura wrzenia	398 ÷ 399 °C
– temperatura topnienia	91,5 ÷ 92 °C
– prężność par (w temp. 197 °C)	1,3 hPa
– gęstość par (powietrze = 1)	6,8
– gęstość (woda = 1)	1,1.

4,4'-Metylenodianilina stosowana jest głównie do produkcji poliuretanów, poliamidów, poliestrów i barwników azowych. Wykorzystywana jest również jako preparat zapobiegający korozji żelaza w środowisku kwaśnym, do wulkanizacji gumy neoprenowej oraz jest składnikiem kremów do układania włosów.

4,4'-Metylenodianilina dobrze wchłania się do organizmu przez drogi oddechowe, przewód pokarmowy i skórę. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) uznała ten związek za czynnik przypuszczalnie rakotwórczy dla ludzi (grupa 2B).

4,4'-Metylenodianilina znajduje się w wykazie substancji niebezpiecznych i oznakowana jest jako substancja toksyczna (działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu, zagraża powstawaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia człowieka, może powodować raka), a także jako substancja niebezpieczna dla środowiska.

W Polsce nie ustalono dotychczas wartości normatywu higienicznego dla 4,4'-metylenodianiliny. Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN w 2003 r. zaproponował przyjęcie dla 4,4'-metylenodianiliny wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) wynoszącej $0,08 \text{ mg/m}^3$, natomiast wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) nie ustalono.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości 4,4'-metylenodianiliny (MDA) w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 4,4'-metylenodianiliny, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi $0,02 \text{ mg/m}^3$.

2. Norma powołana

PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr polipropylenowy FIPRO, ekstrakcji pochłoniętego związku za pomocą mieszaniny chloroform-metanol i oznaczeniu otrzymanego roztworu techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną (UV).

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Jeżeli nie podano inaczej, do analizy należy stosować odczynniki i substancje wzorcowe o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

4.2. Dokładność ważenia

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

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się utylizacją.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Chloroform do HPLC

Stosować według rozdziału 4.

5.2. n-Heptan do HPLC

Stosować wg rozdziału 4.

5.3. Metanol do HPLC

Stosować wg rozdziału 4.

5.4. 4,4'-Metylenodianilina

Stosować wg rozdziału 4.

5.5. Mieszanina chloroform i metanol

Zmieszać ze sobą chloroform wg punktu 5.1. i metanol wg punktu 5.3. w stosunku 4: 1 (v/v).

5.6. Mieszanina n-heptan, chloroform i metanol

Zmieszać ze sobą n-heptan wg punktu 5.2., chloroform wg punktu 5.1. i metanol wg punktu 5.3. w stosunku 62,5: 30: 7,5 (v/v).

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy 4,4'-metylenodianiliny

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć około 20 mg 4,4'-metylenodianiliny, kolbę dopełnić do kreski mieszaniną chloroformu i metanolu wg punktu 5.5. i jej zawartość wymieszać. Obliczyć zawartość 4,4'-metylenodianiliny w 1 ml roztworu.

5.8. Roztwór wzorcowy pośredni 4,4'-metylenodianiliny

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć taką objętość roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7., aby po dopełnieniu do kreski mieszaniną wg punktu 5.5. otrzymać roztwór o zawartości 8 µg w 1 ml.

Roztwory wzorcowe przygotowane wg punktów 5.7. i 5.8., szczelnie zamknięte i przechowywane w chłodziarce, zachowują trwałość przez 14 dni.

5.9. Roztwory wzorcowe robocze 4,4'-metylenodianiliny

Do pięciu wialek o pojemności około 2 ml wg punktu 6.6. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.8., w mikrolitrach: 25; 50; 100; 200 i 300, następnie dopełnić mieszaniną chloroform-metanol wg punktu 5.5. do 1 ml i wymieszać. Zawartość 4,4'-metylenodianiliny w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi, w mikrogramach: 0,2; 0,4; 0,8; 1,6 i 2,4. Roztwory należy przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym (UV), pętlą dozującą o pojemności 10 µl i integratorem.

6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności, w mililitrach: 10 i 250.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną stalową wypełnioną żelem krzemionkowym zapewniającą rozdział 4,4'-metylenodianiliny od innych substancji współwystępujących.

6.4. Filtry

Stosować filtry polipropylenowe o średnicy 25 mm (np. FIPRO-25). Używaną partię filtrów zbadać chromatograficznie, aby stwierdzić, czy nie zawiera substancji przeszkadzających w oznaczaniu oraz wyznaczyć współczynnik odzysku wg rozdziału 11.

6.5. Pompa

Stosować pompę ssącą, umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze strumieniem objętości 10 l/h.

6.6. Wialki

Stosować wialki o pojemności około 2 i 4 ml.

6.7. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki o pojemności: 25; 100 i 250 μ l.

7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-7:200/Az1:2004. Przy pobieraniu próbek indywidualnych należy przez filtry przepuścić około 20 l powietrza, ze strumieniem objętości 10 l/h. Filtry z pobranymi próbkami powietrza należy przechowywać w chłodziarce. Próbki powietrza przechowywane w szczelnie zamkniętych pojemnikach są trwałe przez 14 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać skład fazy ruchomej wg punktu 5.6., aby zapewnić rozdział 4,4'-metylenodianiliny od substancji współwystępujących. Poniżej podano przykładowe warunki rozdziału dla kolumny chromatograficznej wg punktu 6.3.

Warunki pracy chromatografu cieczowego:

- faza stacjonarna – Spherisorb
- faza ruchoma – n-heptan – chloroform – metanol
- strumień objętości – 0,4 ml/min
- temperatura kolumny – 20 °C
- długość fali analitycznej – 245 nm (UV)
- objętość próbki – 10 μ l.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Za pomocą mikrostrzykawki o pojemności 25 μ l wprowadzić do pętli dozującej chromatografu wg punktu 6.1. roztwory wzorcowe robocze wg punktu 5.9. i badać chromatograficznie wg rozdziału 8. Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczenie każdego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnię pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości 4,4'-metylenodianiliny w 1 ml roztworu, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza filtr polipropylenowy wg punktu 6.4. przenieść do wialki o pojemności 4 ml wg punktu 6.6., dodać 2 ml mieszaniny wg punktu 5.5. i pozostawić na

30 min, wstrząsając co pewien czas zawartością. Następnie wprowadzić do pętli dozującej chromatografu badaną próbkę i wykonać analizę chromatograficzną w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg rozdziału 9. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnię pików wg wskazań integratora lub raportów komputerowych i obliczyć średnią arytmetyczną. Zawartość 4,4'-metylenodianiliny w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej.

11. Wyznaczanie współczynnika odzysku

Na sześć filtrów wg punktu 6.4. nanieść po 100 µl roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.8. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą sam filtr. Pozostawić do następnego dnia. Następnie filtry umieścić w wialkach, dodać po 2 ml mieszaniny chloroform-metanol wg punktu 5.5. i tak postępować jak z próbkami badanymi wg rozdziału 10. Jednocześnie wykonać oznaczenie co najmniej trzech roztworów porównawczych, przygotowanych przez wprowadzenie 50 µl roztworu wzorcowego wg punktu 5.8. do wialek zawierających po 1 ml mieszaniny wg punktu 5.5.

Współczynnik odzysku dla 4,4'-metylenodianiliny (w) obliczyć na podstawie wzoru:

$$w = \frac{2(P_f - P_k)}{P_p},$$

w którym:

- P_f – średnia powierzchnia pików 4,4'-metylenodianiliny z chromatogramów roztworu znad filtra, wg wskazań integratora
- P_k – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 4,4'-metylenodianiliny z chromatogramów roztworu kontrolnego, wg wskazań integratora
- P_p – średnia powierzchnia pików 4,4'-metylenodianiliny z chromatogramów roztworu porównawczego, wg wskazań integratora.

Następnie należy obliczyć średnią wartość współczynnika odzysku 4,4'-metylenodianiliny (\bar{w}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (w).

Współczynnik odzysku należy zawsze wyznaczać w wypadku nowej partii filtrów polipropylenowych.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 4,4'-metylenodianiliny (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{2 \cdot m}{V \cdot \bar{w}},$$

w którym:

- m – masa 4,4'-metylenodianiliny odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- V – objętość przepuszczonego powietrza, w litrach
- 2 – całkowita objętość roztworu próbki, w mililitrach
- \bar{w} – średnia wartość współczynnika odzysku wyznaczona wg rozdziału 11.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf cieczowy firmy Varian wyposażony w detektor spektrofotometryczny (UV).

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: $0,2 \div 2,4 \mu\text{g/ml}$ ($0,02 \div 0,24 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza 20 l)
- granica wykrywalności: $0,0098 \mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego: $X_{\text{ozn}} = 0,0327 \mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej: $r = 0,9998$
- całkowita precyzja badania: $V_c = 2,57\%$
- niepewność całkowita metody: 15,31.

KRYSTYNA WRÓBLEWSKA-JAKUBOWSKA

4,4'-Methylenodiamine – determination method

A b s t r a c t

Air samples are collected by drawing a known volume of air through polypropylene filters. The filters are transferred into vials and the substance is extracted with 2 ml of a chloroform-methanol (4:1) mixture. The obtained extracts are analyzed by high performance liquid chromatography with ultraviolet detection.

The working range of the analytical method is $0.2 \div 2.4 \mu\text{g/ml}$ ($0.02 \div 0.24 \text{ mg/m}^3$ for 20 l of air sample).