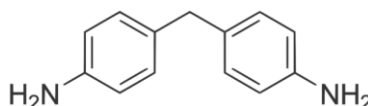


mgr inż. ANNA JEŻEWSKA¹
prof. dr hab. BOGUSŁAW BUSZEWSKI²
¹Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16
²Uniwersytet Mikołaja Kopernika
87-100 Toruń
ul. Gagarina 7/11

4,4'-Metylenodianilina

– metoda oznaczania



Numer CAS: 101-77-9

Słowa kluczowe: 4,4'-metylenodianilina, MDA, metoda analityczna, metoda chromatografii cieczowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: 4,4'-methylenedianiline, a determination method, workplace air, liquid chromatographic analysis.

Metoda polega na adsorpcji 4,4'-metylenodianiliny na filtr z włókna szklanego, z naniesionym kwasem siarkowym, odzysku substancji za pomocą wody i wodorotlenku sodu, ekstrakcji do fazy stałej w celu wzbogacenia analitu oraz wymiany rozpuszczalnika na metanol i analizie otrzymanego roztworu metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

Oznaczalność metody wynosi 0,008 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

4,4'-Metylenodianilina jest krystalicznym ciałem stałym otrzymywanym w wyniku reakcji aniliny z formaldehydem w obecności katalizatora. Substancja jest stosowana głównie jako półprodukt do produkcji 4,4'-metylenobis (fenyloizocyanianu, MDI), który z kolei służy do produkcji poliuretanu oraz polimerów specjalnego przeznaczenia. Ponadto 4,4'-metylenodianilina jest stosowana jako utwardzacz w żywicach epoksydowych oraz klejach.

Zgodnie z rozporządzeniem WE nr 1272/2008 4,4'-metylenodianilina jest substancją: rakotwórczą (kategoria 1.B), mutagenną (kategoria 2.), wykazującą działanie toksyczne na narządy docelowe po narażeniu jednorazowym oraz powtarzanym i substancją o działaniu uczulającym na skórę. 4,4'-Metylenodianilina może powodować raka, podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne oraz powoduje uszkodzenie narządów po narażeniu długotrwałym lub powtarzanym. Może powodować także reakcję alergiczną skóry.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) podana w rozporządzeniu ministra gospodarki i pracy z dnia 10 października 2005 r. (DzU 212, poz. 1769) zmieniającym rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. (DzU 217, poz. 1833 ze zm.) dla 4,4'-metylenodianiliny wynosi 0,08 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 4,4'-metylenodianiliny w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 4,4'-metylenodianiliny, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,008 mg/m³.

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 4,4'-metylenodianiliny na filtr z włókna szklanego, z naniesionym kwasem siarkowym, odzysku substancji za pomocą wody i wodorotlenku sodu, ekstrakcji do fazy stałej w celu wzbogacenia analitu oraz wymiany rozpuszczalnika na metanol i następnie analizie otrzymanego roztworu metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

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

4.2. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.3. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

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 ich unieszkodliwianiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Acetonitryl

Stosować acetonitryl wg punktu 4.1.

5.2. 4,4'-Metylenodianilina

Stosować 4,4'-metylenodianilinę wg punktu 4.1.

5.3. Kwas siarkowy

Stosować roztwór kwasu siarkowego o stężeniu 0,26 mol/l.

5.4. Metanol

Stosować metanol wg punktu 4.1.

5.5. Wodorotlenek sodu

Stosować wodorotlenek sodu o stężeniu 0,135 mmol/l.

5.6. Wodorotlenek sodu

Stosować wodorotlenek sodu o stężeniu 0,135 mol/l.

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy 4,4'-metylenodianiliny

Odważyć około 16 mg 4,4'-metylenodianiliny wg punktu 5.2. i przenieść do kolby pomiarowej z ciemnego szkła o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.4. i zawartość dokładnie wymieszać. Stężenie 4,4'-metylenodianiliny w tak przygotowanym roztworze wynosi 1,6 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały co najmniej 2 tygodnie.

5.8. Roztwór wzorcowy pośredni 4,4'-metylenodianiliny

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml przenieść 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7., uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.4. i zawartość dokładnie wymieszać. Stężenie 4,4'-metylenodianiliny w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,16 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały co najmniej 2 tygodnie.

5.9. Roztwory wzorcowe robocze 4,4'-metylenodianiliny

Na sześć filtrów wg punktu 5.10. umieszczonych w kolbach stożkowych o pojemności 25 ml wg punktu 6.5. nanieść roztwór wzorcowy pośredni wg punktu 5.8. odpowiednio w ilości: 5; 10; 15; 25; 50 i 100 µl. Filtry pozostawić do wyschnięcia. Następnie dodać po 2 ml wody, kolby zamknąć i pozostawić przez około 1 h. Dodać 3 ml wodorotlenku sodu wg punktu 5.6. i pozostawić kolby przez 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas. Po tym czasie roztwory z nad filtrów przenieść na wcześniej kondycjonowane kolumny wg punktu 5.11. – 1 ml metanolu wg punktu 5.4. i 1 ml wodorotlenku sodu wg punktu 5.5. Po sorpcji analitu złożyć przemyć 1 ml wody i suszyć co najmniej 5 min pod próżnią wg punktu 6.7. Po tym czasie desorbować analit ze złoża 1 ml metanolu wg punktu 5.4. W 1 ml tak uzyskanego roztworu znajduje się odpowiednio: 0,8; 1,6; 2,4; 4; 8 i 16 µg 4,4'-metylenodianiliny.

Roztwory szczelnie zamknięte przechowywane w chłodziarce są trwałe co najmniej 2 tygodnie.

5.10. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 37 mm. Na filtry nanosić po 0,5 ml kwasu siarkowego wg punktu 5.3. i pozostawić do wyschnięcia. Suche filtry przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

5.11. Kolumny do ekstrakcji, do fazy stałej

Stosować dostępne w handlu kolumny do ekstrakcji, do fazy stałej o pojemności 1 ml wypełnione 30 mg warstwą sorbentu (kopolimer *N*-winylopirolidonu i diwinylobenzenu).

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym, z możliwością dozowania próbki o pojemności 20 μl i z elektronicznym integratorem.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział 4,4'-metylenodianiliny od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę stalową z fazą okta-decyłową o długości 25 cm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, o uziarnieniu 5 μm .

6.3. Mikrostrzykawki do cieczy

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności 5 ÷ 2500 μl .

6.4. Pipety szklane

Stosować pipety do cieczy o pojemności 5 ml.

6.5. Kolby stożkowe

Stosować wyposażone w korki kolby stożkowe o pojemności 25 ml.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.7. Zestaw próżniowy do ekstrakcji

Stosować zestaw próżniowy do ekstrakcji, do fazy stałej.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zasadą zawartą w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez dwa filtry wg punktu 5.10., połączone szeregowo i umieszczone w oprawce, należy przepuścić do 100 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości, nie większym niż 20 l/h. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe co najmniej 7 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział 4,4'-metylenodianiliny od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w punkcie 6.2. przykładowe warunki wykonania oznaczania są następujące:

– faza ruchoma: woda: metanol: acetonitryl	50: 15: 35
– strumień objętości fazy ruchomej	1 ml/min
– temperatura kolumny	23 °C
– długość fali analitycznej detektora spektrofotometrycznego	242 nm
– dozowanie próbki	20 μl .

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 20 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.9. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość 4,4'-metylenodianiliny w próbce w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza każdy filtr przenieść do oddzielnej kolby wg punktu 6.5. Następnie tak postępować jak przy sporządzaniu roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.9. i krzywej wzorcowej wg punktu 9.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

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

$$X = \frac{(m_1 + m_2)}{V},$$

w którym:

m_1 – masa 4,4'-metylenodianiliny w roztworze uzyskanym po odzysku/desorpcji znad pierwszego filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

m_2 – masa 4,4'-metylenodianiliny w roztworze uzyskanym po odzysku/desorpcji znad drugiego filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

V – objętość przepuszczonego powietrza przez filtr, w litrach.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf cieczowy firmy Agilent Technologies seria 1200 z detektorem diodowym (DAD), z automatycznym podajnikiem próbek, z dozowaniem próbki w zakresie $1 \div 100$ µl i oprogramowaniem Chemstation sterującym oraz zbierającym dane. Do ekstrakcji, do fazy stałej stosowano dostępne w handlu kolumny Oasis™ HLB firmy Waters.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– zakres pomiarowy	0,8 ÷ 16 µg/ml (0,008 ÷ 0,16 mg/m ³ dla próbki powietrza 100 l)
– granica wykrywalności, x_{gw}	3,3 ng/ml
– granica oznaczalności, x_{ozn}	9,9 ng/ml

- współczynnik korelacji, R 0,9997
- całkowita precyzja badania, V_c 6,24%
- względna niepewność całkowita 13,5%.

ANNA JEŻEWSKA, BOGUSŁAW BUSZEWSKI

4,4'-Methylenedianiline - a determination method

A b s t r a c t

This method is based on the chemisorption of 4,4'-methylenedianiline (MDA) on a glass fiber filter treated with sulphuric acid, followed by extraction of MDA sulphate with water and NaOH solution. MDA is eluted from SPE cartridge using 1 mL of methanol. The obtained solution is analyzed with HPLC with DAD detection.

The working range is 0.008 to 0.16 mg/m³ for a 100 l air sample.