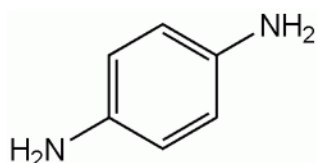


mgr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

1,4-Fenylendiamina

– metoda oznaczania

Numer CAS: 106-50-3



Słowa kluczowe: 1,4-fenylendiamina, metoda analityczna, metoda chromatografii cieczowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: phenylenediamine, determination method, workplace air, liquid chromatographic analysis.

Metoda polega na pobieraniu zawartej w powietrzu 1,4-fenylendiaminy na filtr z włókna szklanego z naniesionym kwasem siarkowym, wymyciu osadzonej na filtrze substancji wodnym roztworem kwasu wersenowego i analizie otrzymanego roztworu metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

Oznaczalność metody wynosi 0,01 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

1,4-Fenylendiamina jest krystalicznym ciałem stałym o barwie od białej do różowej, ciemniejącym na powietrzu. Otrzymywana jest przez redukcję 1,4-dinitrobenzenu lub 1,4-dinitroaniliny. Rozpuszcza się w metanolu, etanolu i eterze dietylowym. Jest trudno rozpuszczalna w wodzie. Stosowana jest jako wywoływacz fotograficzny, barwnik do tkanin, futer, skór i włosów, przyspieszacz wulkanizacji w przemyśle gumowym, substancja do syntezy innych związków organicznych. Najczęściej stosowana jest do produkcji farb do włosów.

Narażenie zawodowe na 1,4-fenylendiaminę dotyczy osób zatrudnionych przy jej produkcji, a przede wszystkim wszędzie tam, gdzie jest stosowana. Narażenie na astmę zawodową zaobserwowano u osób zatrudnionych przy barwieniu skór. Alergie zawodowe występują u fryzjerów, mechaników, pracowników drukarni oraz pracowników przemysłu tekstylnego.

Zgodnie z rozporządzeniem ministra zdrowia z dnia 28 września 2005 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem (DzU nr 201, poz. 1674 wraz z załącznikiem wydanym dnia 14 października 2005 r.) 1,4-fenylendiamina jest sklasyfikowana jako substancja toksyczna, drażniąca i niebezpieczna dla środowiska. Działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu. Działa drażniąco na oczy. Może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą. Działa toksycznie na organizmy wodne. Może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń podane w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 30 sierpnia 2007 r. (DzU nr 161, poz. 1142) zmieniającym rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. (DzU 217, poz. 1833) dla 1,4-fenylendiaminy wynoszą: NDS – 0,1 mg/m³ i NDSh – 0,3 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 1,4-fenylendiaminy w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem spektrofotometrycznym.

Najmniejsze stężenie 1,4-fenylendiaminy, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,01 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 przepuszczeniu badanego powietrza zawierającego 1,4-fenylendiaminę przez filtr z włókna szklanego z naniesionym kwasem siarkowym, wymyciu osadzonej na filtrze substancji roztworem kwasu wersenowego w wodzie i 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, w dalszej części procedury wodą.

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 spraw-
nie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

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

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Acetonitryl

Stosować acetonitryl wg punktu 4.1.

5.2. 1,4-fenylendiamina

Stosować 1,4-fenylendiaminę wg punktu 4.1.

5.3. Kwas ortofosforowy

Stosować kwas ortofosforowy 85-procentowy wg punktu 4.1.

5.4. Kwas siarkowy

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

5.5. Kwas wersenowy (kwas etylenodiaminotetraoctowy)

Stosować roztwór kwasu wersenowego w wodzie o stężeniu 0,1 mg/ml.

5.6. Metanol

Stosować metanol wg punktu 4.1.

5.7. Wodorofosforan disodu

Stosować wodorofosforan disodu bezwodny wg punktu 4.1.

5.8. Roztwór wzorcowy podstawowy 1,4-fenylendiaminy

Odważyć około 30 mg 1,4-fenylendiaminy wg punktu 5.2. i przenieść do kolby pomia-
rowej o pojemności 50 ml, uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.6. i zawartość do-
kładnie wymieszać. Stężenie 1,4-fenylendiaminy w tak przygotowanym roztworze wynosi
0,6 mg/ml.

Roztwór należy przygotować bezpośrednio przed użyciem.

5.9. Roztwory wzorcowe robocze 1,4-fenylendiaminy

Na sześć filtrów wg punktu 5.11. umieszczonych w kolbach stożkowych o pojemności
25 ml wg punktu 6.5. nanieść roztwór wzorcowy podstawowy wg punktu 5.8. w ilości:
10; 20; 30; 50; 100 i 300 μ l. Filtry pozostawić do wyschnięcia. Następnie dodać po 5 ml roz-
tworu wg punktu 5.5., kolby zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien
czas ich zawartością. W 1 ml tak uzyskanego roztworu znajduje się odpowiednio: 1,2;
2,4; 3,6; 6; 12 i 36 μ g 1,4-fenylendiaminy.

Roztwory przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej 1 dzień.

5.10. Bufor fosforanowy do fazy ruchomej

Odważyć około 7,1 g wodorofosforanu disodu wg punktu 5.7. i przenieść do kolby po-
miarowej o pojemności 1000 ml, uzupełnić do kreski wodą i zawartość dokładnie wy-
mieszać. Następnie dodać taką ilość kwasu ortofosforowego wg punktu 5.3., aby uzy-
skać roztwór o wartości pH = 7.

5.11. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 37 mm. Na filtry nanosić po 0,5 ml kwa-
su siarkowego wg punktu 5.4. i pozostawić do wyschnięcia. Suche filtry przechowywać
w szczelnie zamkniętym naczyniu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym, pętlą dozowniczą o pojemności 10 µl i z elektronicznym integratorem.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział 1,4-fenylendiaminy od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę stałą z fazą oktadecylową o długości 15 cm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, o uziarnieniu 5 µm.

6.3. Mikrostrzykawki do cieczy

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności 10 ÷ 500 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.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez 2 filtry wg punktu 5.11. połączone szeregowo umieszczone w oprawce, należy przepuścić do 600 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 200 l/h. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe co najmniej 7 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział 1,4-fenylendiaminy od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu.

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

| | | | |
|--|-----------------------------------|-------------|----------|
| – faza ruchoma | bufor fosforanowy wg punktu 5.10. | acetonitryl | 95 : 5 |
| – strumień objętości fazy ruchomej | | | 1 ml/min |
| – temperatura kolumny | | | 20 °C |
| – długość fali analitycznej detektora spektrofotometrycznego | | | 240 nm |
| – dozowanie próbek | | | 10 µl. |

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 10 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 1,4-fenylenodiaminy 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 dodać za pomocą pipety wg punktu 6.4. po 5 ml roztworu wg punktu 5.5., kolby zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 10 μ l roztworu znad filtra i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 1,4-fenylenodiaminy wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Zawartość 1,4-fenylenodiaminy w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej, w mikrogramach.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 1,4-fenylenodiaminy (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{5 \cdot (c_1 + c_2)}{V},$$

w którym:

- c_1 – stężenie 1,4-fenylenodiaminy w roztworze uzyskanym po wymyciu znad pierwszego filtra odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr
- c_2 – stężenie 1,4-fenylenodiaminy w roztworze uzyskanym po wymyciu znad drugiego filtra odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr
- V – objętość przepuszczonego powietrza przez filtr, w litrach
- 5 – objętość roztworu potrzebna do wymycia 1,4-fenylenodiaminy z filtra, w mililitrach.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf cieczowy firmy Agilent Technologies seria 1200 z detektorem diodowym (DAD) umożliwiającym oznaczanie przy długości fali od 190 nm do 950 nm, z automatycznym podajnikiem próbek, z dozowaniem próbki w zakresie $1 \div 100 \mu$ l i oprogramowaniem Chemstation sterującym oraz zbierającym dane.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy $1,2 \div 36 \mu\text{g/ml}$ ($0,01 \div 0,3 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza 600 l)

| | |
|---|------------|
| – granica wykrywalności, x_{gw} | 2,04 ng/ml |
| – granica oznaczania ilościowego, x_{ozn} | 6,81 ng/ml |
| – współczynnik korelacji, R | 1 |
| – całkowita precyzja badania, V_c | 5,51% |
| – niepewność metody | 12,81%. |

ANNA JEŻEWSKA

***p*-Phenylenediamine – determination method**

A b s t r a c t

This method is based on the chemisorption of *p*-phenylenediamine on a glass fiber filter treated with sulphuric acid and extraction of *p*-phenylenediamine sulphate with the EDTA solution. The obtained solution is analyzed with HPLC with UV detection.

The working range is 0.01 to 0.3 mg/m³ for a 600-L air sample.