

mgr inż. ANNA JEŻEWSKA¹
prof. dr. hab. BOGUSŁAW
BUSZEWSKI²

¹Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa

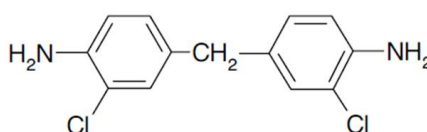
ul. Czerniakowska 16

²Uniwersytet Mikołaja Kopernika
87-100 Toruń

ul. Gagarina 7/11

2,2'-Dichloro-4,4'- -metylenodianilina – metoda oznaczania

Numer CAS: 101-14-4



Słowa kluczowe: 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianilina, MOCA, 4,4'-metylenobis(2-chloroanilina), metoda chromatografii cieczowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: 4,4'-methylenobis(2-chloroaniline), MOCA, MBOCA, determination method, workplace air, liquid chromatographic analysis.

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza zawierającego 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianilinę przez filtr z włókna szklanego z naniesionym kwasem siarkowym i wymyciu osadzonej na filtrze substancji wodą. Po derywatywacji chlorkiem 3,5-dinitrobenzoilu, 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianilina analizowana jest w postaci pochodnej metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

Oznaczalność metody wynosi 2 µg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

2,2'-Dichloro-4,4'-metylenodianilina (MOCA) jest krystalicznym ciałem stałym. Otrzymywana jest w wyniku reakcji 2-chloroaniliny z formaldehydem.

MOCA jest stosowana jako czynnik wulkanizujący elastomerów poliuretanowych i żywic epoksydowych, głównie do produkcji podeszew obuwia sportowego, butów narciarskich, kółek do łyżworolek itp. MOCA jest także używana do wytwarzania materiałów stosowanych do produkcji wysokiej jakości specjalistycznych wyrobów zewnętrznych przystosowanych do dowolnych warunków atmosferycznych, np. zabezpieczeń w przemyśle samolotowym, zabezpieczeń pokryć dachowych i uszczelnień drewna.

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.) MOCA jest sklasyfikowana jako substancja rakotwórcza kategorii 2. – może powodować raka. Substancja szkodliwa – działa szkodliwie po połknięciu. Substancja niebezpieczna dla środowiska – działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) podana w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. (DzU 217, poz. 1833 ze zmianami) dla MOCA wynosi 0,02 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 2,2'-dichloro-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 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliny, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 2 µg/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 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianilinę przez filtr z włókna szklanego z naniesionym kwasem siarkowym i wymyciu osadzonej na filtrze substancji wodą. Po derywatywacji chlorkiem 3,5-dinitrobenzoilu, 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianilina analizowana jest w postaci pochodnej 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 według punktu 4.1.

5.2. Chlorek 3,5-dinitrobenzoilu

Stosować chlorek 3,5-dinitrobenzoilu według punktu 4.1.

5.3. 2,2'-Dichloro-4,4'-metylenodianilina

Stosować 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianilinę według punktu 4.1.

5.4. Kwas siarkowy

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

5.5. Metanol

Stosować metanol według punktu 4.1.

5.6. Toluen

Stosować toluen według punktu 4.1.

5.7. Wodorotlenek sodu

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

5.8. Roztwór wzorcowy podstawowy 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliny

Odważyć około 10 mg 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliny według punktu 5.3. i przenieść do kolby pomiarowej z ciemnego szkła o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski metanolem według punktu 5.5. i zawartość dokładnie wymieszać. Stężenie 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliny w tak przygotowanym roztworze wynosi 1 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały co najmniej 7 dni.

5.9. Roztwór wzorcowy pośredni 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliny

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml przenieść 200 µl roztworu wzorcowego podstawowego według punktu 5.8. uzupełnić do kreski metanolem według punktu 5.5. i zawartość dokładnie wymieszać. Stężenie 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliny w tak przygotowanym roztworze wynosi 20 µg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały co najmniej 7 dni.

5.10. Roztwory wzorcowe robocze 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliny

Na sześć filtrów przygotowanych według punktu 5.12. umieszczonych w kolbach stożkowych o pojemności 25 ml według punktu 6.5. wnieść roztwór wzorcowy pośredni według punktu 5.9. w ilości: 10; 15; 25; 50; 100 i 200 µl. Filtry pozostawić do wyschnięcia. Następnie dodać po 2 ml wody, kolby zamknąć i pozostawić na około 1 h. Dodać 2 ml wodorotlenku sodu według punktu 5.7., 1 ml toluenu według punktu 5.6. i pozostawić kolby na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Po tym czasie roztwory z nad filtrów przenieść do probówek według punktu 6.7. Po osiągnięciu stanu równowagi między fazą wodną i toluenową pobrać za pomocą mikrostrzykawki według punktu 6.3. 0,5 ml warstwy toluenowej i przenieść do naczynek według punktu 6.8. Do każdego naczynka dodać 20 µl roztworu chlorku 3,5-dinitrobenzoilu w toluenie według punktu 5.11. i umieścić je w łaźni wodnej według punktu 6.9. w temperaturze 80 °C na 15 min. Po tym czasie odparować toluen w strumieniu azotu według punktu 5.13., a suchą pozostałość rozpuścić w 0,5 ml acetonitrylu według punktu 5.1. W 1 ml tak uzyskanego roztworu znajduje się odpowiednio: 0,2; 0,3; 0,5; 1; 2 i 4 µg 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliny.

Roztwory przechowywane w chłodziarce są trwałe co najmniej 7 dni.

5.11. Roztwór chlorku 3,5-dinitrobenzoilu

Odważyć około 10 mg chlorku 3,5-dinitrobenzoilu według punktu 5.2. i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski toluenem według punktu 5.6. i zawartość dokładnie wymieszać. Stężenie chlorku 3,5-dinitrobenzoilu w tak przygotowanym roztworze wynosi 1 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały co najmniej 3 dni.

5.12. Filtry

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

5.13. Azot

Stosować azot analizowany jako czysty.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf cieczowy

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

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliny od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę stalową z fazą oktadecylową o długości 25 cm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, o uziarnieniu 5 μ m, z przedkolumną.

6.3. Mikrostrzykawki do cieczy

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności 10 ÷ 1000 μ l.

6.4. Pipety szklane

Stosować pipety do cieczy o pojemności 2 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 według punktu 7.

6.7. Probówki

Stosować probówki o średnicy około 1 cm, o pojemności powyżej 5 ml.

6.8. Naczynka

Stosować naczynka o pojemności około 2 ml z nakrętką (np.: takie jak do automatycznego podajnika próbek chromatografu).

6.9. Łaźnia wodna

Stosować łaźnię wodną z termostatem.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez dwa filtry według punktu 5.12. umieszczone w oprawce i połą-

czone szeregowo 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

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział 2,2'-dichloro-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: acetonitryl: woda | 70: 30 |
| – strumień objętości fazy ruchomej | 1 ml/min |
| – temperatura kolumny | 23 °C |
| – długość fali analitycznej | |
| detektora spektrofotometrycznego | 210 lub 232 nm |
| – dozowanie próbki | 20 µl. |

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 20 µl roztworów wzorcowych roboczych według punktu 5.10. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ± 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliny w próbce w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików pochodnej 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliny. Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza każdy filtr przenieść do oddzielnej kolby według punktu 6.5. Następnie tak postępować jak przy sporządzaniu roztworów wzorcowych roboczych według punktu 5.10. i krzywej wzorcowej według punktu 9.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 2,2'-dichloro-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 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliny w roztworze uzyskanym po odzysku z nad pierwszego filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

m_2 – masa 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliny w roztworze uzyskanym po odzysku z nad 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 $1 \div 100 \mu\text{l}$ i oprogramowaniem Chemstation sterującym oraz zbierającym dane.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– zakres pomiarowy	$0,2 \div 4 \mu\text{g/ml}$ ($2 \div 40 \mu\text{g/m}^3$ dla próbki powietrza 100 litrów)
– granica wykrywalności, x_{gw}	0,79 ng/ml
– granica oznaczalności, x_{ozn}	2,38 ng/ml
– współczynnik korelacji, R	0,9997
– całkowita precyzja badania, V_c	5,61%
– względna niepewność całkowita	11,22%.

ANNA JEŻEWSKA, BOGUSŁAW BUSZEWSKI

4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline) – determination method

Abstract

The method is based on the chemisorption of 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline) on the glass fiber filter treated with sulphuric acid, followed by extraction of amine with water. Quantitation is performed by analyzing the 3,5-dinitrobenzoyl chloride derivatives of the 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline) by HPLC with DAD detection.

The working range is 2 to $40 \mu\text{g/m}^3$ for a 100-L air sample.