

# REACH – zastosowanie metod spektroskopowych

Barbara Krzysiak-Warzała, Izabela Semeniuk, Renata Kulesza\*

Dnia 1 czerwca 2007 r. weszło w życie Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielenia zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE (Dz.U. L 396 z 30.12.2006, str. 1-794). W przypadku gdy substancja jest produkowana/importowana w ilości jednej tony rocznie lub większej, wytwórcy/importerzy tej substancji są zobowiązani do zbierania informacji o właściwościach substancji chemicznej, wyszczególnienia zidentyfikowanych zastosowań tej substancji i podania wytycznych dotyczących bezpieczeństwa

jej wykorzystania. W celu zarejestrowania substancji informacja ta musi być dostarczona Europejskiej Agencji Chemikaliów ECHA [1]. Także producenci i importerzy wyrobów mają w pewnych okolicznościach obowiązek przedstawienia Agencji informacji o określonych substancjach w ich wyrobach w celu zarejestrowania lub zgłoszenia tych substancji. Zgłoszenie jest wymagane m.in. w przypadku substancji wzbudzających szczególnie duże obawy (SVHC) zawartych w wyrobach w stężeniu powyżej 0,1% (wag.) [2,3]. Aby potwierdzić strukturę przypisaną danej substancji należy podać stosowne dane spektralne. Przedłożenie stosownych danych spektralnych jest obowiązkiem osoby rejestrującej. Stosuje się jedną metodę spektroskopową lub kilka takich metod odpowiadających określonej klasie substancji (UV/VIS, IR, nuklearny rezonans magnetyczny, widmo masowe).

Na etapie rejestracji substancji z widmem IR należy podać następujące informacje: tożsamość substancji; ośrodek; zakres; wyniki (należy wskazać główne maksima istotne dla identyfikacji substancji np. interpretacja obszaru daktyloskopowego) [1].

Celem pracy było zarówno wykonanie dla wybranych substancji pomiarów spektralnych zgodnych z wymaganiami rejestracji REACH, jak i weryfikacja możliwości wykorzystania metod spektroskopowych w badaniach skringingowych na zawartość w wyrobach tekstylnych substancji z listy SVHC.

## Część eksperymentalna

Do badań wytypowano 2 substancje (tabela 1). Przedmiotem badań wyrobów tekstylnych była odzież: próbka TEX/3 (rajstopy dziecięce) oraz próbka TEX/6 (bluzka damska). Próbki wyrobów poddano mieleniu kriogenicznemu w młynku kriogenicznym typ 6770, firmy SPEX SamplePrep.

Dokonano charakterystyki substancji i wyrobów przy użyciu spektroskopii w podczerwieni FTIR. Aparatura wykorzystana w badaniach FTIR: spektrometr FT-IR Nicolet 6700 z oprogramowaniem Omnic firmy Thermo, prasa hydrauliczna firmy Specac. Badane próbki substancji i wyrobów zmielono, wymieszano z bromkiem potasu (KBr) w stosunku ok. 3:100, rozcieńczono w młynku agatowym i formowano pastylki przy użyciu prasy hydraulicznej. Dla otrzymanych pastylek rejestrowano widma transmisyjne w zakresie liczb falowych 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  przy rozdzielczości 4  $\text{cm}^{-1}$  i 16 skanach.

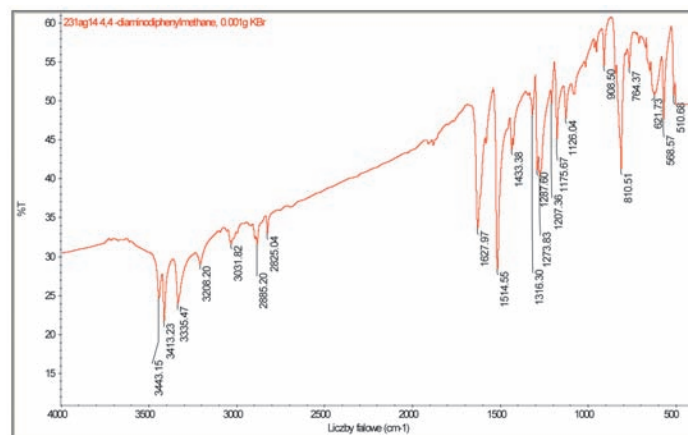
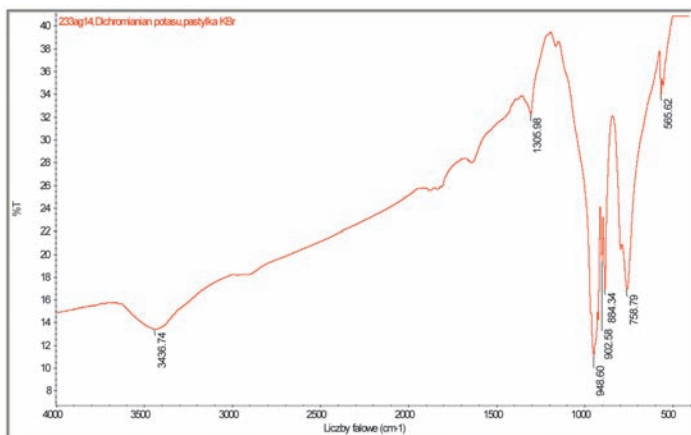
Dodatkowo w analizie wyrobów wykorzystano technikę MALDI [4,5]. Aparatura wykorzystana w badaniach MALDI: Spektrometr mas typu MALDI-TOF/TOF Autoflex speed firmy Bruker, płytka Maldi typ ground steel firmy Bruker. Jako matrycę stosowano kwas 2,5-dihydroksybenzoowy (prod. Bruker).

## Wyniki

Na rysunkach 1 i 2 zamieszczono widmo FTIR badanych substancji. Tabela 2 zawiera wymagane informacje, jakie należy wraz z widmem FTIR przedstawić Agencji ECHA przy rejestracji substancji.

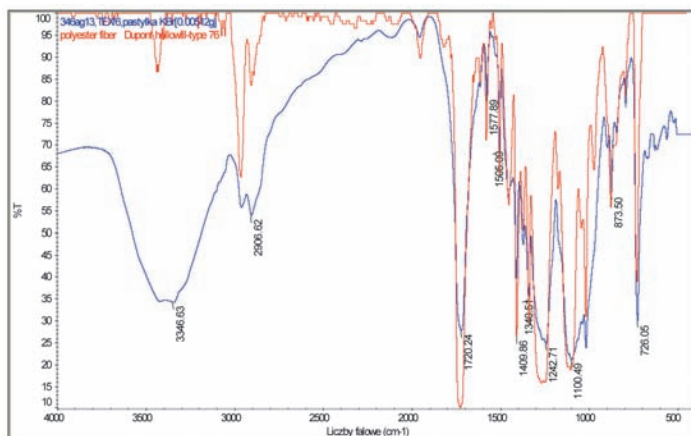
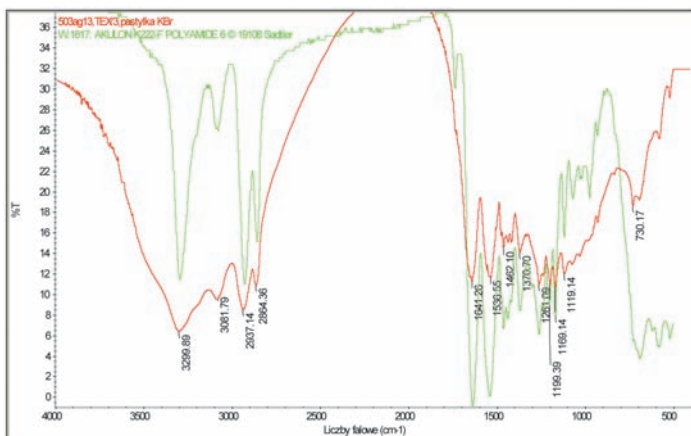
Tabela 1. Charakterystyka stosowanych substancji

Lp.	Nazwa substancji	Numer CAS Numer WE	Możliwe zastosowania substancji w wyrobach tekstylnych	Lista SVHC – numer decyzji
1	Dichromian potasu	7778-50-9 231-906-6	zaprawa do utrwalenia barwnika w przemyśle włókienniczym	ED/30/2010
2	4,4'-Diaminodifenylometan (MDA)	101-77-9 202-974-4	barwnik azowy w przemyśle odzieżowym	ED/67/2008



Rys. 1. Widmo FTIR dichromianu potasu

Rys. 2. Widmo FTIR 4, 4'-diaminodifenylometanu



Rys. 3. Widma FTIR: a) TEX/3 (czerwone), b) Poliamid 6 (zielone)

Rys. 4. Widma FTIR: a) TEX/6 (niebieskie), b) Włókno poliestrowe (czerwone)

Tabela 2. Charakterystyka stosowanych substancji do rejestracji REACH

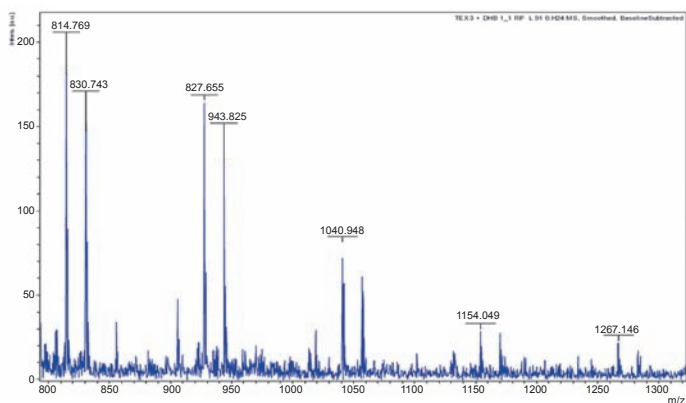
Lp.	Wymagany opis	Dichromian potasu	4,4'-Diaminodifenylometan (MDA)
1	Tożsamość substancji	<chem>[O-]C1([O-])OCr(O)(O)OC1([O-])[O-].[K+].[K+]</chem>	<chem>Nc1ccc(cc1)Cc2ccc(N)cc2</chem>
2	Ośrodek	KBr	KBr
3	Zakres	4000 - 400 cm <sup>-1</sup>	4000 - 400 cm <sup>-1</sup>
4	Główne maksima	950 - 900 cm <sup>-1</sup> (Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> )	3443 i 3413 cm <sup>-1</sup> (ν <sub>N-H</sub> ), 1630 cm <sup>-1</sup> (δ <sub>N-H</sub> ), 810 cm <sup>-1</sup> (δ <sub>C-H</sub> )

Tabela 3. Charakterystyka pasm w widmach FTIR badanych wyrobów

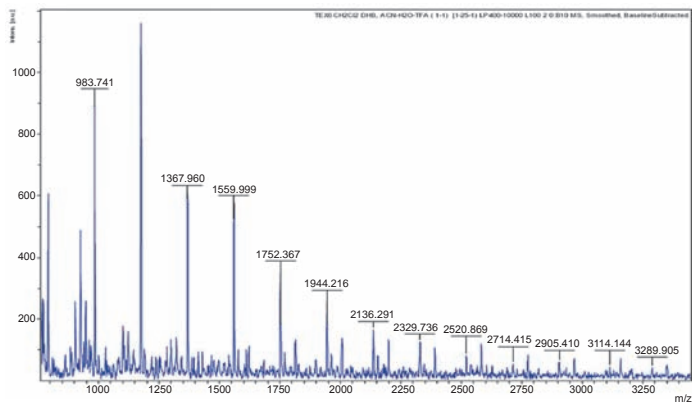
Lp.	Wyrób TEX/3		Wyrób TEX/6	
	Liczba falowa, cm <sup>-1</sup>	Ugrupowanie	Liczba falowa, cm <sup>-1</sup>	Ugrupowanie
1	ok. 3300, 3080	-NH	ok. 3400	-OH, -NH
2	2937, 2884	-CH <sub>2</sub>	2960, 2910	-CH <sub>3</sub>
3	1640	-C=O	1720	-C=O, estry aromatyczne
4	1540	-NH, C-N	1600, 1500	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
5	-	-	1243, 1100	C-O, estry aromatyczne

Na rysunkach 3 i 4 zamieszczono widma FTIR badanych wyrobów. Otrzymane widma porównano z odpowiednimi widmami wzorcowymi z biblioteki Sadtler.

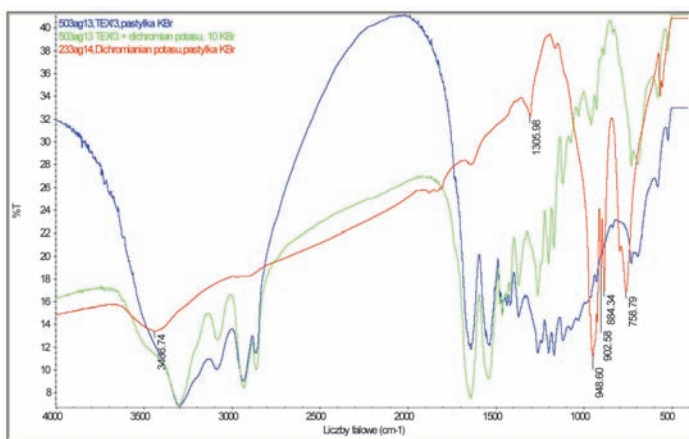
Tabela 3 przedstawia charakterystykę pasm w otrzymanych widmach. Na rysunkach 5 i 6 zamieszczono widma MALDI badanych wyrobów. W widmie Maldy wyrobu TEX/3 widoczne są piki masowe oddalone od siebie o 113 m/z. Ustalona struktura włókien: Nylon 6 [-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CO-], jest zgodna z propozycją biblioteki w badaniach FTIR. W widmie Maldy



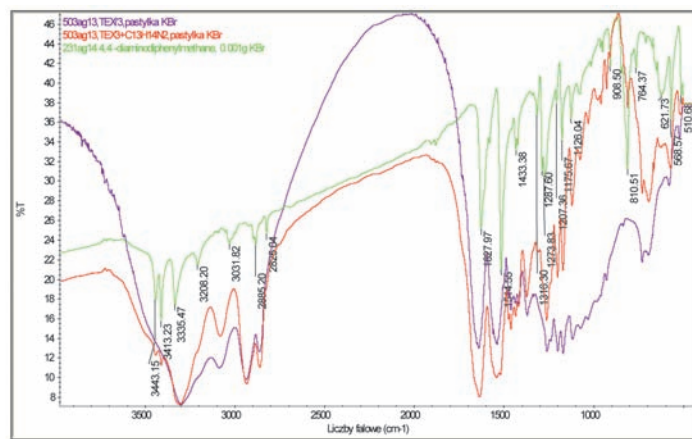
Rys. 5. Widmo MALDI wyrobu TEX/3



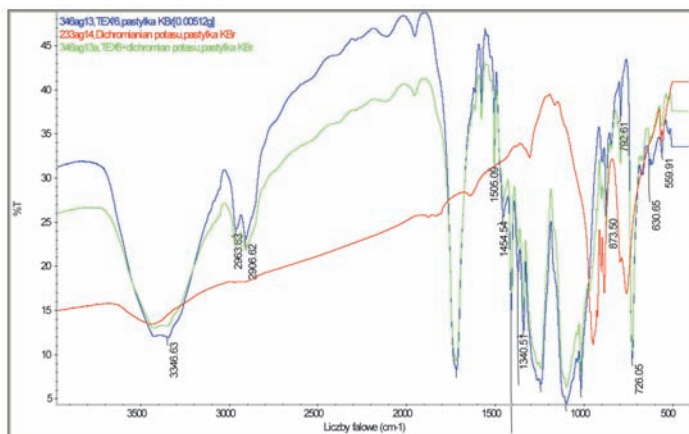
Rys. 6. Widmo MALDI wyrobu TEX/6



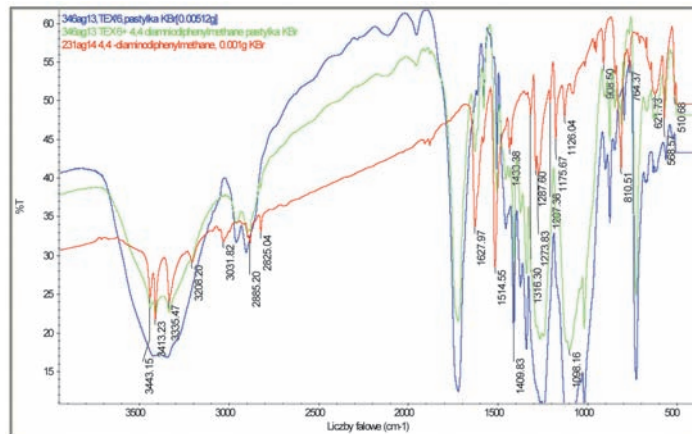
Rys. 7. Widma FTIR: a) TEX/3 (niebieskie), b) TEX/3 + dichromian potasu (zielone), c) dichromian potasu (czerwone)



Rys. 8. Widma FTIR: a) TEX/3 (fioletowe), b) TEX/3 + 4, 4'-diaminodifenylometan (czerwone), c) 4, 4'-diaminodifenylometan (zielone)



Rys. 9. Widma FTIR: a) TEX/6 (niebieskie), b) TEX/6 + dichromian potasu (zielone), c) dichromian potasu (czerwone)



Rys. 10. Widma FTIR: a) TEX/6 (niebieskie), b) TEX/6 + 4, 4'-diaminodifenylometanu (zielone), c) 4, 4'-diaminodifenylometan (czerwone)





wyrobu TEX/6 widoczne są piki masowe oddalone od siebie o 192 m/z. Ustalona struktura włókien: poli(tereftalan etylenowy)  $[-C(O)-C_6H_4-C(O)O-(CH_2)_2-O-]$ , jest zgodna z propozycją biblioteki w badaniach FTIR. Na rysunkach 7-10 zamieszczono nałożone widma FTIR wyrobów, wyrobów z dodatkiem substancji i substancji.

### Wnioski

Dla wybranych substancji SVHC wykonano pomiar spektralny FTIR zgodny z wymaganiami rejestracji REACH. Ustalono możliwość wykorzystania techniki FTIR w badaniach skринingowych na zawartość w wyrobach tekstylnych substancji z listy SVHC. Na tle widm analizowanych wyrobów widoczne są pasma pochodzące od analizowanych substancji dichromianu potasu ( $Cr_2O_7^{2-}$ , 950-900  $cm^{-1}$ )

oraz 4,4'-diaminodifenylometanu (3443 i 3413  $cm^{-1}$  ( $\nu_{N-H}$ ), 1630  $cm^{-1}$  ( $\delta_{N-H}$ ), 810  $cm^{-1}$  ( $\delta_{C-H}$ ).

### Literatura

- [1] Wytyczne RIP 3.10 „Identyfikacja i nazewnictwo substancji w REACH”, <http://echa.europa.eu>.
- [2] Wytyczne RIP 3.8 „Substancje w wyrobach”, <http://echa.europa.eu>.
- [3] Lista kandydacka substancji SVHC, <http://echa.europa.eu>.
- [4] F.D. Munteanu, N.Dinca, A. Cavaco-Paulo, *Applications of Mass Spectrometry in Life Safety*, 13 (2008) 193.
- [5] G. Montaudo, F. Samperi, M.S. Montaudo, *Progress in Polymer Science*, 31 (2006) 277.

\* Barbara Krzysiak-Warzała, Izabela Semeniuk, Renata Kulesza, ICSO „Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle

Dokończenie ze str. 16.

[5] Martin J. Forrest, *Food Contact Materials - Rubbers, Silicones, Coatings and Inks*, ISBN:978-1-84735-141-8, Smithers Rapra Publishing, 2009, rozdział 3.

[6] Guideline for hygienic assessment of elastomers in contact with drinking water. Elastomer Guideline, <http://www.umweltbundesamt.de/en/topics/water/drinking-water/drinking-water-distribution-guidelines-evaluation>.

Temat został przedstawiony w postaci wykładu na VII

Ogólnopolskim Sympozjum „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, 10-12 czerwca 2014, Lublin oraz w monografii „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości” pod red. Z. Hubicki, Lublin, 2014.

\* Emilia Fornal, *Pracownia Zastosowań Metod Separacji i Spektroskopii, Interdyscyplinarne Centrum Badań Naukowych, Katolicki Uniwersytet Lubelski Jana Pawła II*, e-mail: [efornal@poczta.onet.pl](mailto:efornal@poczta.onet.pl)



## najwyższa jakość sprzętu, obsługi i serwisu



**NOWOŚĆ!!!** Konferencje i warsztaty szkoleniowe

### WYPOSAŻAMY I OBSŁUGUJEMY LABORATORIA W BRANŻACH:

- Tworzywa sztuczne;
- Przemysł metalurgiczny;
- Przemysł petrochemiczny;
- Przemysł chemiczny;
- Farmacja i kosmetyka;
- Przemysł spożywczy;
- Przemysł paszowy;
- Badanie środowiska;
- Biologia/biotechnologia;
- Mikrobiologia;
- Jednostki naukowo-badawcze.

DONSERV ul. Michała Spisaka 31, 02-495 Warszawa

☎ 22 863-19-30, fax: 22 863-19-33

@ info@donserv.pl

[www.donserv.pl](http://www.donserv.pl)