

Zastosowanie technik chromatograficznych do analizy barwników azowych i produktów ich rozkładu w produktach konsumenckich

Małgorzata MOŚCIPAN*, Magdalena ZARĘBSKA, Renata KULESZA – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 3, 135–143

Tkaniny

Informacje na temat najwcześniejszych wyrobów włókienniczych sięgają okresu neolitu (ok. 5000 r. p.n.e.), a ich przykłady, głównie w postaci relikwii ludu starożytnego, odnaleziono w Afryce i Peru. Forma ówczesnych tkanin znacznie odbiegała od współczesnej. Początkowo splatano ze sobą trawy, pasy zwierzęcych skór, pnączy czy gałęzi, tworząc plecionki o niewielkich wymiarach. Pierwsze dowody na istnienie cienkich lnianych, bawełnianych, wełnianych i jedwabnych tkanin znaleziono w Egipcie w okresie Starożytności (ok. XXVII–XXII w. p.n.e.), głównie w postaci malowideł i wzorników o produkcji i wykorzystaniu lnu przez starożytnych Egipcjan [1].

Ludy starożytne używały chemikaliów, by uwydatnić kolor włókna: ponadto stosowano barwniki w celach dekoracyjnych, co miało znaczącą rolę w społeczeństwie. Skóry zwierząt stanowiące ochronę przed ciepłem, zimnem i deszczem noszono bezpośrednio, bądź przetwarzano stosując barwniki naturalne zarówno pochodzenia roślinnego (np. indygo, kurkuma, marzanna), jak i zwierzęcego (np. koszenila, purpura tyryjska). Barwniki naturalne odznaczają się pięknymi barwami, a wiele z nich wykazuje bardzo wysoką trwałość na działanie światła, czego dowodem są np. stare dywany i gobeliny, których barwa przetrwała wiele wieków nie ulegając zniszczeniu [1].

Druga połowa XIX w. wsparta rewolucją przemysłową w Europie i poza nią, staje się momentem przełomowym w obszarze komercjalizacji barwników syntetycznych. Pierwsze barwniki syntetyczne fuksyna (otrzymana w 1855 r. przez J. Natansoną) i moweina (otrzymana w 1856 r. przez W. Perkiną podczas prac nad chininą), spowodowały rozwój najliczniejszej grupy barwników syntetycznych, już trzy lata później nazwanych barwnikami azowymi dzięki odkryciu w 1858 r. przez P.J. Greissa związków diazowych [2].

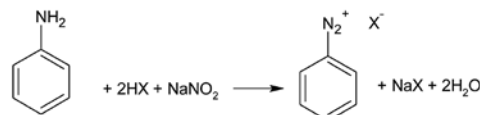
Obecnie stosuje się prawie wyłącznie tańsze i łatwiejsze w użyciu barwniki syntetyczne. Ponad 3/4 produkcji barwników zużywa przemysł włókienniczy, ponadto: skórzany, papierniczy, tworzyw sztucznych, poligraficzny, kosmetyczny i budowlany. Barwniki wykorzystuje się też w chemii analitycznej jako wskaźniki.

Barwniki azowe

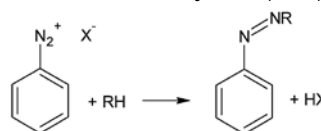
Barwniki azowe stanowią liczną grupę syntetycznych barwników organicznych, charakteryzujących się obecnością chromoforowego ugrupowania azowego ($-N=N-$). W strukturze cząsteczki obecna jest jedna lub więcej grup azowych (zazwyczaj 1–4) przyłączonych z jednej strony do pierścienia aromatycznego (benzenu lub naftalenu) i często modyfikowanego następującymi grupami funkcyjnymi: aminową ($-NH_2$), hydroksylową ($-OH$), metylową ($-CH_3$) lub sulfonową ($-SO_3H$), a z drugiej – do fragmentu aromatycznego, cyklicznego, heterocyklicznego bądź alifatycznego. Zalety, takie jak prostota otrzymywania, stabilność chemiczna i szeroka paleta dostępnych kolorów, decydują o wszechstronności zastosowań tych barwników. Są one wy-

korzystywane w przemyśle włókienniczym, skórzany, jako pigmenty do produkcji lakierów, farb oraz kosmetyków, tworzyw, produktów spożywczych, olei i materiałów papierniczych. Obecnie stosowanych jest ponad 3000 różnorodnych barwników azowych, które stanowią ok. 65% rynku barwników i pigmentów. Światowe zużycie tych substancji sięga 700 tys. t rocznie i tylko w przemyśle włókienniczym wykorzystuje się 2/3 światowej produkcji [2–4].

Barwniki azowe powstają w reakcji sprzęgania soli dwuazoniowych z fenolami bądź aminami aromatycznymi (Rys. 1).



gdzie: X to m.in. Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻, BF₄⁻



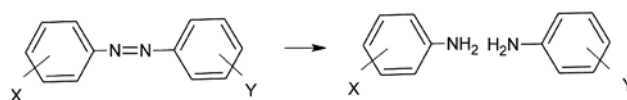
Rys. 1. Schemat syntezy związków azowych

Barwniki azowe dostępne na rynku sprzedawane są w postaci past, proszków i w formie ciekłej, a ich stężenia wahają się w granicach 6–100% [2].

Podział barwników azowych obejmuje m.in. następujące klasy:

- kwasowe: anionowe barwniki rozpuszczalne w wodzie, zawierające jedną lub więcej grup sulfonowych lub karboksylowych, stosowane do barwienia nylonu, jedwabiu, modyfikowanych włókien akrylowych, wełny, papieru, żywności i kosmetyków
- zasadowe: barwniki rozpuszczalne w wodzie, które znalazły zastosowanie do barwienia modyfikowanych poliestrów, akrylanów, nylonu i papieru
- bezpośrednio: związki anionowe, rozpuszczalne w wodzie w obecności elektrolitów, stosowane do barwienia włókien celulozowych i poliamidowych, nylonu, skóry i papieru
- reaktywne: zdolne do trwałego wiązania się z barwionym włóknem, dzięki obecności w cząsteczkach grup aktywnych, mogących reagować z grupami aminowymi wełny, jedwabiu i włókien poliamidowych lub grupami hydroksylowymi celulozy.

Barwniki azowe są stosunkowo odporne na degradację w warunkach tlenowych, natomiast w warunkach beztlenowych mogą rozkładać się do amin aromatycznych, na skutek redukcyjnego rozszczepienia ugrupowania azowego (Rys. 2).



Rys. 2. Schemat rozkładu barwników azowych do amin aromatycznych

Autor do korespondencji:

Dr Małgorzata MOŚCIPAN, e-mail: moscipan.m@icso.com.pl

Zgodnie z aneksem VII do rozporządzenia REACH [5] zastępującym dyrektywę 2002/61/EC [6], w krajach Unii Europejskiej obowiązuje lista zawierająca wykaz 22 amin aromatycznych (zestawionych w Tab. 1) pochodzących z rozkładu barwników azowych, których obecność, ze względu na ich właściwości rakotwórcze, powinna być stale monitorowana. Wykrywalna ilość tych analitów w gotowych produktach, lub ich barwionych fragmentach, wchodzących w bezpośredni kontakt ze skórą i ustami, nie powinna przekraczać 30 ppm.

Tablica I

Lista amin aromatycznych ujętych w aneksie VII do rozporządzenia REACH [5]

Nr	Amina aromatyczna	CAS	Wzór strukturalny
1	4-aminodifenyl	92-67-1	
2	Benzydyna	92-87-5	
3	4-chloro-o-toluidyna	95-69-2	
4	2-naftyloamina	91-59-8	
5	4-amino-2',3-dimetyloazobenzen	97-56-3	
6	2-amino-4-nitrotoluen	99-55-8	
7	4-chloroanilina	106-47-8	
8	2,4-diaminoanizol	615-05-4	
9	4,4'-diaminodifenylometan	101-77-9	
10	3,3'-dichlorobenzzydyna	91-94-1	
11	3,3'-dimethoxybenzydyna	119-90-4	
12	3,3'-dimetylobenzzydyna	119-93-7	
13	3,3'-dimetylo-4,4'-diaminodifenylometan	838-88-0	
14	4-krezydyna	120-71-8	
15	4,4'-metyleno-bis-(2-chloroanilina)	101-14-4	

16	4,4'-oksydianilina	101-80-4	
17	4,4'-tiodianilina	139-65-1	
18	2-aminotoluen	95-53-4	
19	2,4-diaminotoluen	95-80-7	
20	2,4,5-trimetyloanilina	137-17-7	
21	2-metoksyanilina	90-04-0	
22	4-aminoazobenzen	60-09-3	

Właściwości rakotwórcze amin aromatycznych po raz pierwszy zostały opisane przez niemieckiego lekarza Ludwiga Rena, który zaobserwował zwiększoną zachorowalność na choroby nowotworowe (rak pęcherza moczowego) u mężczyzn zatrudnionych przy produkcji barwników i długotrwale narażonych na działanie dużych ilości aniliny [3].

Niektóre barwniki azowe, po zredukowaniu ugrupowania azowego, a więc po przekształceniu do odpowiednich amin aromatycznych, wykazują aktywność biologiczną i właściwości mutagenne. Aminy te zazwyczaj są bardziej toksyczne od wyjściowych związków, o czym decydują ich właściwości fizykochemiczne. Wpływ tych amin na organizmy żywe jest ściśle związany z charakterem i pozycją podstawnika przyłączonego do fragmentu aromatycznego cząsteczki. Zgodnie z regulacjami Unii Europejskiej [6], barwniki azowe charakteryzują się niską toksycznością ostrą – LD₅₀ w zakresie 250–2000 mg/kg masy ciała. Niektóre z nich, należące do grupy kwasowych, zasadowych lub bezpośrednich barwników azowych, mogą być bardzo toksyczne w stosunku do organizmów wodnych, natomiast reaktywne barwniki azowe wykazują toksyczność tylko w stężeniach powyżej 100 mg/dm³ [4].

Przygotowanie próbki do badań

Oznaczanie zawartości barwników azowych w próbkach produktów konsumenckich może wymagać zastosowania kilku następujących po sobie etapów obejmujących: proces redukcji, ekstrakcji, oczyszczenia ekstraktu, a następnie oznaczenia jakościowego i ilościowego z zastosowaniem technik instrumentalnych.

Do redukcji związków azowych zdecydowanie najczęściej stosowany jest ditionin sodu [7 ÷ 10]. M.C. Garrigós i współpracownicy dokonali oceny wpływu szeregu parametrów na proces redukcji (ilość zastosowanego odczynnika redukującego, temperatura i czas trwania redukcji). Następnie opracowaną metodę wykorzystali do redukcji 9 barwników azowych stosowanych do produkcji zabawek [8]. Innymi stosowanymi reduktorami są tlenek cyny (II) [11], pył cynkowy w obecności mrówczanu amonu lub kwasu mrówkowego [12].

Kolejnym etapem, obejmującym przygotowanie próbki przed oznaczeniem analitów, jest ich ekstrakcja z matrycy. Do ekstrakcji amin aromatycznych powstałych z redukcji barwników, stosuje się takie metody jak: ekstrakcja rozpuszczalnikiem [7], ekstrakcja wspomagana mikrofalami (MAE) [9, 13], ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym (SFE) [9, 13], ekstrakcja w aparacie Soxhleta [13], przyspieszona ekstrakcja rozpuszczalnikiem (ASE) [14, 15] (głównie do próbek stałych i półstałych) oraz ekstrakcja do fazy stałej (dla próbek ciekłych) [16, 17].

Do ekstrakcji amin powstałych po redukcji komercyjnie dostępnych barwników wykorzystano octan etylu [7], natomiast do wydzielania analitów z farb do włosów zastosowano dichlorometan [18]. Sparr Eskillson i współpracownicy porównali efektywność dwóch metod ekstrakcji amin aromatycznych: ekstrakcji metanolem wspomaganą mikrofalami i ekstrakcji dwutlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym. Dla obu metod uzyskano, odpowiednio, następujące wartości odzysku analitów 62% i 60% z próbek skór [9]. M.C. Garrigós i współpracownicy również badali wpływ opisanych powyżej metod ekstrakcji oraz ekstrakcję w aparacie Soxhleta na efektywność wydzielania trzech barwników (Solvent Yellow 14, Solvent Red 24 i Disperse Red 1) z próbek polichloroku winylu wzbogacanych tymi barwnikami. Procedury zoptymalizowali pod kątem doboru szeregu parametrów i porównali pod kątem powtarzalności, selektywności i odzysku. Najwyższe wartości odzysku uzyskano dla ekstrakcji wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym. Autorzy przedstawili również optymalizację ekstrakcji dwutlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym i zastosowanie opracowanej metody do wydzielania wybranych amin aromatycznych (4-chloro-o-toluidyny, β -naftyloaminy, 4-aminobifenylu, benzydyny) z farb do malowania palcami, przeznaczonych dla dzieci [19, 20].

Firma Dionex przedstawiła notę aplikacyjną dotyczącą przyspieszonej ekstrakcji rozpuszczalnikiem, umożliwiającą ekstrakcję barwników z jednoczesną ich redukcją za pomocą ditioninu sodu do odpowiednich amin aromatycznych. Metoda ta służyła wydzielaniu analitów z wyrobów tekstylnych. Procedura zawiera szczegółowy opis stosowanych do ekstrakcji i rozdzielania chromatograficznego parametrów [14]. Aplikację tę zastosowali J. Paterson i współpracownicy do oznaczania 22 amin aromatycznych z próbek tekstylnych, wykorzystując do oznaczeń HPLC z detektorem UV i MSQ Plus [15].

Oznaczanie barwników azowych i amin aromatycznych

Oznaczenie wybranych amin aromatycznych powstałych z rozkładu barwników azowych stanowi ważny element kontroli bezpieczeństwa w przemyśle wykorzystującym te barwniki. Wiele europejskich i międzynarodowych regulacji (REACH, GB i KC MARK) [21] ściśle ogranicza ich obecność i nierzadko wymaga, by analizę zawartości amin aromatycznych prowadzić przy użyciu co najmniej dwóch niezależnych metod chromatograficznych, w celu uniknięcia błędnej identyfikacji, która może wynikać z obecności izomerów strukturalnych bądź innych zakłóceń związanych ze składem matrycy. Do oznaczania śladowych ilości barwników azowych, oraz powstałych w wyniku ich degradacji amin aromatycznych z różnorodnych matryc, stosowane są techniki analityczne, takie jak chromatografia cienkowarstwowa (TLC) [22, 23], chromatografia gazowa (GC) [7, 16, 17, 22, 24 ÷ 30] oraz wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) [8, 9, 18, 22, 31 ÷ 35] z różnymi typami detektorów. Podczas gdy TLC i GC wykorzystywane są głównie w analizie jakościowej, to HPLC znalazła zastosowanie do oznaczeń ilościowych analitów.

W literaturze dostępne są przykłady oznaczania amin aromatycznych w różnego typu matrycach: w próbkach środowiskowych (woda, ścieki, gleba, osady) [16, 17, 27 ÷ 29], biologicznych [36] i żywności

[35, 37], natomiast tylko nieliczne przykłady odnoszą się do oznaczeń omawianej grupy substancji w próbkach wyrobów konsumenckich [13, 20, 22, 26, 28].

Chromatografia gazowa

W oznaczaniu, zarówno wolnych amin jak i amin uzyskanych po uprzedniej degradacji związków azowych, znalazła zastosowanie chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC-MS). Technika ta pozwala na oznaczenie badanych związków, jednak metoda często nie jest wystarczająco selektywna w przypadku równoczesnego oznaczenia szerokiej gamy analitów. Ponadto istnieje konieczność derywatywacji próbki w celu uzyskania zarówno niższych wartości granicy wykrywalności jak i lepszego rozdzielania chromatograficznego. Jako czynniki derywatywujące stosuje się bezwodnik kwasu heptafluoromasłowego (HFBA) [24] oraz bezwodnik kwasu pentafluoropropionowego (PFPA) [25]. Procedurę oznaczenia 73 pierwszo- i drugorzędowych amin aromatycznych, stanowiących alkil-, chloro- i nitro-pochodne aniliny, benzydyny, aminonaftalenu oraz aminobifenylu przedstawili M. Lango i A. Cavallaro. Aminy analizowano metodą chromatografii gazowej z pułapką jonową sprzężoną ze spektrometrem masowym, stosując do derywatywacji HFBA. Uzyskane niskie wartości granic wykrywalności mieściły się w przedziale 0,01–66,3 pg, a opracowaną metodę zastosowano do oznaczenia analitów z próbek zanieczyszczonych wód podziemnych [24]. M.S. Narveker i A.K. Srivastava do derywatywacji próbek zawierających 20 amin aromatycznych wykorzystywali benzenosulfochlorek, chlorek acetylu i chlorek dansylu, jednak dopiero zastosowanie PFPA pozwoliło uzyskać pochodne analitów z wysoką wydajnością. Opracowana metoda posłużyła do oznaczenia izomerów chloroaniliny w próbkach komercyjnie dostępnych barwników [25].

S.W. Oh i współpracownicy przedstawili metodę analizy amin aromatycznych, powstałych po redukcji barwników za pomocą ditioninu sodu [7]. Do rozdzielania analitów po redukcji wykorzystano chromatografię cienkowarstwową, a uzyskane ekstrakty oznaczano metodą GC-MS. 2-naftyloaminę, 2,4-toluenodiaminę, 4,4'-diaminodifenylometan, 4-aminofenol i benzydynamę wykryto w barwnikach w ilościach powyżej 50 mg/kg barwnika i powyżej 5 mg/kg barwionych produktów.

A. Plum i współpracownicy opisali szybką i prostą metodę bezpośredniej analizy 21 amin aromatycznych metodą pirolitycznej chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas. Opisana technika nie wymagała zastosowania żadnych wstępnych etapów przygotowania próbek. W badanych próbkach tkanin (bawełna, wełna, syntetyczna skóra, poliamid) wykryto obecność 2-naftyloaminy, benzydyny, 3,3-dimetylobenzydyny, 4-aminodifenylu w zakresie stężeń 5–700 ng/mg próbki [26].

Wysokosprawna chromatografia cieczowa

Wysokosprawna chromatografia cieczowa jest zdecydowanie najczęściej stosowaną techniką używaną do oznaczania omawianej grupy związków chemicznych. Wykorzystanie HPLC umożliwia analizę jakościową i ilościową, z zastosowaniem różnego typu kolumn chromatograficznych i programów gradientowych, opartych na zastosowaniu jako fazy ruchomej mieszaniny wody/buforu i metanolu/acetonytrylu.

M.C. Garrigós i współpracownicy przedstawili metodę oznaczania 22 amin aromatycznych za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem spektrofotometrycznym stosując mieszaninę metanolu i buforu fosforanowego w programie gradientowym jako fazę ruchomą. Metodę tę zastosowano do oznaczeń amin powstałych po redukcji barwników wykorzystywanych przy produkcji zabawek. Dokonano również doboru parametrów procesu redukcji pod kątem temperatury reakcji, czasu jej trwania oraz ilości wykorzystanego czynnika redukującego (ditioninu sodu) [8].

Tablica 2

Metody oznaczania amin aromatycznych powstałych z rozkładu barwników azowych w wyrobach użytkowych

Analit (Nr kolejny z Tab. 1)	Matryca	Przygotowanie próbki	Detekcja	Pozycja literaturowa
(1–22)	Tekstyli	Ekstrakcja w chlorobenzenie i/lub redukcja ditioninem sodu	TLC, HPLC-DAD, HPLC-MS, GC-FID, GC-MS, CE	[22]
2,5-dimetyloanilina (1–20)	Tekstyli (bawełna, wełna, syntetyczna skóra, poliamid)	Brak etapu przygotowania próbki, bezpośrednia analiza	Py-GC-MS	[26]
(3,4,6,7,18,19,21) i ich pochodne	Barwniki	Test no. 35LMBG, metoda no. B82.02–2 (1996) derywatyżacja za pomocą bezwodnika kwasu pentafluoropropionowego	GC-MS	[25]
(2,7,10–12,18)	Skóry	MAE, SFE	HPLC-DAD	[16]
(1,2,4,6,7,9–12,14–16,18,21)	Farby do włosów	Ekstrakcja rozpuszczalnikiem	HPLC-ED	[28]
(1–20)	Barwniki, barwione produkty (tkaniny, skóry)	Redukcja za pomocą ditioninu sodu	GC-MS	[7]
1,4-fenylenodi-amina, anilina, 2,4-dimetyloanilina, 2,6-dimetyloanilina (1–22)	Tekstyli, skóra	Procedura ISO 14362-1:2012 procedura ISO 17234-1:2010 i 17234-2:2010	HPLC-MS (QQQ)	[31]
Solvent Yellow 14, Solvent Red 24, Disperse Red 1	Polichlorek winylu	Ekstrakcja rozpuszczalnikiem w aparacie Soxhleta, MAE, SFE	HPLC-UV	[13]
(1–4)	Farby do malowania palcami	SFE	GC	[20]
(1–22)	Tekstyli	ASE z bezpośrednią redukcją ditioninem sodu	HPLC-UV HPLC-MS	[14]
(1–22)	Tekstyli	ASE z bezpośrednią redukcją ditioninem sodu	HPLC-UV/ MSQ Plus Detector	[15]

Mieszaninę metanolu i buforu fosforanowego jako fazy ruchomej wykorzystano również do oznaczenia o-toluidyny, 4-chloroaniliny, benzydyny, 3,3'-dimetylobenzydyny, 3,3'-dimetoksybenzydyny i 3,3'-dichlorobenzydyny powstałych z rozkładu następujących barwników azowych: acid red 035, acid orange 031, acid black 077, acid black 209, direct blue 015 i direct red 061. Ekstrakcję analitów z próbek skór prowadzono dwoma metodami – za pomocą ekstrakcji wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym (MAE) oraz ekstrakcji dwutlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym (SFE). Druga z zaproponowanych metod okazała się skuteczniejsza, dając wyższe wartości odzysku badanych związków [9].

Metodę wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją elektrochemiczną przedstawili T.M. Lizer i M.V. Boldrin Zanoni. Do rozdziału 16 amin aromatycznych wykorzystano jako fazę ruchomą mieszaninę metanolu i cieczy jonowej BMIm[NTf2], uzyskując wartości odzysku w zakresie 95–103%. Zoptymalizowaną metodę zastosowano do oznaczenia amin z próbek farb do włosów, stosując uprzednio ekstrakcję dichlorometanem [18].

W Tablicy 2 zestawiono występujące w wyrobach tekstylnych aminy aromatyczne, które oznaczano technikami wysokosprawnej chromatografii cieczowej oraz chromatografii gazowej, po wcześniejszym etapie przygotowania próbki (derywatyżacja, ekstrakcja, redukcja).

Podsumowanie

Najbardziej odpowiednią techniką analityczną pozwalającą na oznaczenie barwników azowych oraz amin aromatycznych w produktach konsumenckich jest wysokosprawna chromatografia cieczowa. Cechuje się ona zarówno etapem szybkiego przygotowania próbki do badań (ASE) bez konieczności wstępnej derywatyżacji, jak i szybkiej analizy (kilkanaście minut) przy jednoczesnym wysokim odzysku oraz niskich granicach oznaczalności oznaczanych barwników azowych i amin aromatycznych.

Literatura

1. <http://archeology.about.com/od/textiles/qt/Textile-History.html>, 07.01.2015.
2. Chudgar R.J., Kirk-Othmer J.O.: *Encyclopedia of Chemical Technology*. Azo Dyes. 2003, 9, 349–430.
3. Alström L.-H.: *Determination of banned azo dyes in consumer goods*. Trends in Analytical Chemistry 2005, 24(1), 49–56.
4. Ventura-Camargo B.d.C.: *Azo dyes: characterization and toxicity – a review*. Textiles and Light Industrial Science and Technology 2013, 2(2), 85–103.
5. Rozporządzenie Komisji (WE) NR 552/2009 z dnia 22 czerwca 2009 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) w odniesieniu do załącznika XVII.
6. Dyrektywa 2002/61/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 19 lipca 2002 r. zmieniająca po raz dziewiętnasty dyrektywę Rady 76/769/WEG odnoszącą się do ograniczeń we wprowadzaniu do obrotu i stosowaniu niektórych substancji i preparatów niebezpiecznych (barwniki azowe).
7. Oh S.W.: *Detection of carcinogenic amines from dyestuffs or dyed substrates*. Dyes and Pigments 1997, 33(2), 119–135.
8. Garrigós M.C.: *Determination of aromatic amines formed from azo colorants in toy products*. Journal of Chromatography A 2002, 976, 309–317.
9. Eskillson C.S.: *Harmful azo colorants in leather. Determination based on their cleavage and extraction of corresponding carcinogenic amines using modern extraction techniques*. Journal of Chromatography A 2002, 955, 215–227.
10. Puntener A.: *Side reaction from the reduction of azo dyes with dithionite*. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists 1996, 80(1), 1–5.
11. Pindar A.G.: *Identification by thin-layer chromatography of dyestuff based on benzidine, o-tolidine and o-dianisidine in consumer fabric dye products*. Analyst 1984, 109, 1101–1102.
12. Gowda S., Gowda C.: *Reductive cleavage of azo compounds catalyzed by commercial zinc dust using ammonium formate and formic acid*. Tetrahedron Letters 2002, 1329–1331.
13. Garrigós M.C.: *Optimization of the extraction of azo colorants used in toy products*. Journal of Chromatography A 2002, 963, 427–433.
14. http://www.dionex.com/en-us/webdocs/67364-AN360_UltiMate3000_AzoDyes_Textiles_05June08_LPN2007_01.pdf, 08.01.2015.
15. <http://www.chromatographyonline.com/rapid-determination-azo-dyes-textile-samples-using-dionex-ase-and-u3000-hplc-uv-instruments-msq-pl-0?rel=canonical>, 07.01.2015.
16. van Doorn H.: *Solid phase microextraction with pH adjustment for the determination of aromatic acids and bases in water*. Journal of Chromatography A 1998, 829, 223–233.
17. Schmidt T.C.: *Gas chromatographic determination of aromatic amines in water samples after solid-phase extraction and derivatization with iodine*. Journal of Chromatography A 1998, 81, 161–172.
18. Lizer T.M.: *Effect of ionic liquid on the determination of aromatic amines as contaminants in hair dyes by liquid chromatography coupled to electrochemical detection*. Molecules 2012, 17, 7961–7979.
19. Garrigós M.C.: *Optimization of parameters for the analysis of aromatic amines in finger-paints*. Journal of Chromatography A 2000, 896, 291–298.
20. Garrigós M.C.: *Determination of some aromatic amines in finger-paints for children's use by supercritical fluid extraction combined with gas chromatography*. Journal of Chromatography A 1998, 819, 258–266.

21. GB/T 17592-2011, Textiles – Determination of the banned azo colourants.
22. PN-EN 14362-1 Tekstylija. Metody oznaczania niektórych amin aromatycznych powstałych z barwników azowych. Część I: Wykrywanie zastosowania niektórych barwników azowych dostępnymi metodą z ekstrakcją i bez ekstrakcji włókien.
23. Franc J.: *Thin-layer chromatography analysis of aromatic amines and their derivatives after reaction with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene*. Journal of Chromatography A 1979, 170, 89–97.
24. Lango M.: *Determination of aromatic amine at trace levels by derivatization with heptafluorobutyric anhydride and gas-chromatography – electron capture negative ion chemical ionization mass spectrometry*. Journal of Chromatography A 1996, 753, 91–100.
25. Narvekar M.S.: *Separation of banned amine isomers in relation to German Ban on azo dyes by derivatization on GC-MS*. Chromatographia 2002, 55, 729–735.
26. Plum A.: *Rapid qualitative pyrolysis GC-MS analysis of carcinogenic aromatic amines from dyed textiles*. Chromatographia 2003, 57, S243-S248.
27. Chiavari G.: *Gas chromatographic analysis of aromatic amines as N-permethylated derivatives*. Journal of Chromatography A 1981, 206, 55–61.
28. Scarping G., Dalene M.: *Trace analysis of amines and isocyanates using glass capillary gas chromatography and selective detection. II. Determination of aromatic amines as perfluoro fatty acid amines using nitrogen-selective detection*. Journal of Chromatography A 1983, 270, 207–218.
29. Kijima K., Dalene M.: *Determination of aromatic amines as their N-dimethylthiophosphoryl derivatives by gas chromatography with flame photometric detection*. Journal of Chromatography A 1996, 738, 83–90.
30. Brede C., Herikstad H.: *Determination of primary aromatic amines in water food stimulant using solid-phase analytical derivatization followed by gas chromatography coupled with mass spectrometry*. Journal of Chromatography A 2003, 983, 35–42.
31. <http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5991-5169EN.pdf>, 08.01.2015.
32. al., M.B.e.: *New methodology for a selective on-line monitoring of some polar priority industrial chemicals in waste water*. Waste Management 1999, 19, 171–180.
33. Zhu L., Lee H.K.: *Liquid-liquid microextraction of aromatic amines from water samples combined with high-performance liquid chromatography*. Journal of Chromatography A 2002, 963, 231–237.
34. Husge A.G.: *HPLC analysis of benzidines and other amines with amperometric detection*. Hewlett Packard Application Note, publication number 12-5952-1549, 1990.
35. Pais P.: *Chromatographic and related techniques for determination of aromatic heterocyclic amines in food*. Journal of Chromatography A 2000, 747, 39–169.
36. al., K.R.e.: *Determination three carcinogenic aromatic amines in urine of smokers and nonsmokers*. Journal of Analytical Toxicology 2006, 30, 189–195.
37. al., F.C.t.: *Development and in house validation of a liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry method for the simultaneous determination of Sudan I, Sudan II, Sudan III, Sudan IV in hot chilli products*. Journal of Chromatography A 2004, 1042(1-2), 123–130.

Mgr inż. Magdalena ZARĘBSKA jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach (2004). Zainteresowania naukowe: analityka w kontroli jakości i ochronie środowiska, biodegradacja, chromatografia cieczowa, metrologia. Obecnie jest asystentem w laboratorium chromatografii cieczowej Zakładu Analitycznego w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu.

e-mail: zarebska.m@icso.com.pl, tel: 77 487 3492

Dr inż. Renata KULESZA jest absolwentką Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej (1992). Doktorat na Politechnice Krakowskiej, Wydział Inżynierii Środowiska (2003). Obecnie jest kierownikiem Zakładu Analitycznego w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu. Zainteresowania naukowe: analityka chemiczna, inżynieria i ochrona środowiska, technologia chemiczna, bezpieczeństwo produktowe, zarządzanie projektami innowacyjnymi. Jest autorką 6 rozdziałów w monografiach, 11 artykułów w prasie naukowo-technicznej i 42 referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych. Współautorka 3 zgłoszeń patentowych.

e-mail: kulesza.r@icso.com.pl, tel: 77 487 3568

Dr Małgorzata MOŚCIPAN jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego (2009). Doktorat na Środowiskowym Studium Doktoranckim Uniwersytetu Opolskiego i Politechniki Wrocławskiej (2013). Zainteresowania naukowe: analityka środowiska, agrobiokemia, synteza związków. Obecnie jest asystentem w laboratorium chromatografii cieczowej Zakładu Analitycznego w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu

e-mail: moscipan.m@icso.com.pl, tel: 77 487 3492

Aktualności z firm

News from the Companies

Zmarł prof. Jerzy Kroh, twórca łódzkiej szkoły chemii radiacyjnej

Zmarł prof. Jerzy Kroh, twórca łódzkiej szkoły chemii radiacyjnej, były rektor Politechniki Łódzkiej, b. wiceprezydent Łodzi i członek rzeczywisty PAN. Jak podkreśla w swoim komunikacie Politechnika Łódzka, z nazwiskiem prof. Kroha wiążą się fundamentalne prace z dziedziny solwatacji elektronów oraz efektów tunelowych w chemii radiacyjnej. Profesor był autorem lub współautorem ponad 380 publikacji, podręczników i monografii z chemii fizycznej i radiacyjnej. Wypromował 29 doktorów. Posiadał cztery doktoraty *honoris causa*: Uniwersytetów w Strathclyde i Leeds w Wielkiej Brytanii, Uniwersytetu w Pawii we Włoszech oraz swojej macierzystej uczelni w Łodzi. Prof. Kroh był laureatem wielu nagród i wyróżnień, w tym japońskiego Orderu Srebrnej i Złotej Gwiazdy oraz Krzyża Komandorskiego Orderu Odrodzenia Polski. Był, członkiem honorowym Polskiego Towarzystwa Badań Radiacyjnych i Royal Society of Edinburgh. (kk) (<http://naukawpolsce.pap.pl/>, 17.02.2016)

RYNEK

LANXESS tworzy spółkę joint venture ARLANXEO

Koncern LANXESS, producent specjalistycznych środków chemicznych, oraz Saudi Aramco ogłosiły, że ich nowa spółka *joint venture* produkująca kauczuk syntetyczny będzie nosić nazwę ARLANXEO.

Nowa nazwa i logo łączą w sobie elementy nazw i logo obydwu partnerów. Logo spółki uzupełnia hasło „Performance Elastomers” wskazujące obszar działalności nowego podmiotu. Siedziba ARLANXEO będzie się mieścić w Holandii. Obaj partnerzy powołają wkrótce zarząd nowej spółki. Każdy z partnerów będzie dysponował równą liczbą przedstawicieli we władzach spółki. Stanowisko prezesa obejmie przedstawiciel koncernu LANXESS, stanowisko dyrektora finansowego – przedstawiciel Saudi Aramco. (kk)

(Komunikat prasowy LANXESS, 5.03.2016)

Dokończenie na stronie 146