

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

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

ul. Czerniakowska 16

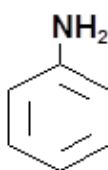
²Uniwersytet Mikołaja Kopernika

87-100 Toruń

ul. Gagarina 7/11

Anilina

– metoda oznaczania



Numer CAS: 62-53-3

Słowa kluczowe: anilina, metoda analityczna, metoda chromatografii cieczowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: aniline, a determination method, workplace air, liquid chromatographic analysis.

Metoda polega na adsorpcji par aniliny na żywicy XAD-7 pokrytej kwasem fosforowym(V), zmiany środowiska na zasadowe za pomocą roztworu wodorotlenku potasu w metanolu i analizie otrzymanego roztworu metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

Oznaczalność metody wynosi 0,194 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Anilina jest bezbarwną, oleistą cieczą o charakterystycznym zapachu, która na powietrzu i pod wpływem światła brązowieje. Anilina jest trudno rozpuszczalna w wodzie (około 36 g/l w temp. 20 °C), natomiast dobrze rozpuszcza się w alkoholu, benzenie i w większości rozpuszczalników organicznych. Jest stosowana w przemyśle: chemicznym (izocyjaniany), farmaceutycznym, gumowym, rolniczym (herbicydy, fungicydy) i barwiarskim, a także do produkcji farb, żywic, pigmentów i in. Anilina może powstawać w zakładach karbonizujących węgiel jako produkt rozkładu w odlewniach oraz podczas wulkanizacji gumy. Anilinę stosuje się głównie do produkcji 4,4'-metylenodianiliny – surowca do wytwarzania poliuretanów i do produkcji takich substancji dla przemysłu gumowego, jak: 2-merkaptobenzotiazol, 1,3-difenyloguanidyna, difenyloamina i in. Narażenie zawodowe występuje podczas produkcji, transportu i stosowania aniliny.

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi (rozporządzenie WE 1272/2008) anilina została sklasyfikowana jako: substancja rakotwórcza kategoria 2. (podejrzewa się, że powoduje raka), mutagenna kategoria 2. (podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne), wykazująca toksyczność ostrą (działa toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu), o działaniu toksycznym na narządy docelowe po narażeniu powtarzanym (powoduje uszkodzenie narządów podczas narażenia długotrwałego lub powtarzanego), o działaniu drażniącym na oczy i uczulającym na skórę (powoduje poważne uszkodzenie oczu, może powodować reakcję alergiczną skóry). Działa toksycznie w następstwie wdychania.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości aniliny w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem diodowym.

Najmniejsze stężenie aniliny, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,194 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 par aniliny na żywicy XAD-7 pokrytej kwasem fosforowym(V), zmiany środowiska na zasadowe za pomocą roztworu wodorotlenku potasu w metanolu 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 wodą 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 sprawnie 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. Anilina

Stosować anilinę wg punktu 4.1.

5.3. Kwas fosforowy(V)

Stosować kwas fosforowy(V) 85-procentowy wg punktu 4.1.

5.4. Metanol

Stosować metanol wg punktu 4.1.

5.5. Roztwór wodorotlenku potasu w metanolu

Stosować roztwór wodorotlenku potasu w metanolu o stężeniu 1 mol/l.

5.6. Wodorofosforan disodu

Stosować wodorofosforan disodu bezwodny wg punktu 4.1.

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy aniliny

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml dodać 23 μ l (około 23 mg) aniliny wg punktu 5.2., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładne stężenie roztworu.

5.8. Roztwory wzorcowe robocze aniliny

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 2 ml odmierzyć kolejno: 1; 2; 4; 6; 10, i 20 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7., uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.4. i wymieszać. Zawartość aniliny w mikrogramach w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 1,15; 2,3; 4,6; 6,9; 11,5 i 23 μ g.

Roztwory przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej 7 dni.

5.9. Bufor fosforanowy do fazy ruchomej

Odważyć około 7,1 g wodorofosforanu disodu wg punktu 5.6. i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 1000 ml, uzupełnić do kreski wodą i zawartość dokładnie wymieszać. Następnie dodać taką ilość kwasu fosforowego(V) wg punktu 5.3., aby uzyskać roztwór o wartości pH = 7.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem diodowym, pętlą dozowniczą o pojemności 10 μ l i z elektronicznym integratorem.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział aniliny od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę stalową z fazą oktadecylową o długości 250 mm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, o uziarnieniu 5 μ m z przedkolumną.

6.3. Strzykawki do cieczy

Stosować strzykawki do cieczy o pojemności 5 ÷ 1000 μ l.

6.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami wyposażonymi w zawory i uszczelki silikonowe, co umożliwi pobieranie roztworu bez otwierania naczynka.

6.5. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu rurki szklane wypełnione dwiema (80 i 40 mg) warstwami żywicy XAD-7, rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym, z naniesionym kwasem fosforowym(V) w ilości 10%. Każdą używaną partię rurek należy zbadać zgodnie z punktem 11., ustalając współczynnik desorpcji dla aniliny.

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 zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 6.5. przepuścić do 6 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości, nie większym niż 6 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 aniliny 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: metanol: acetonitryl: bufor fosforanowy wg punktu 5.10.	5: 30: 6 (v/v)
– strumień objętości fazy ruchomej	1 ml/min
– temperatura kolumny	23 °C
– długość fali analitycznej detektora diodowego	234 nm
– dozowanie próbki	10 µl.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 10 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.8. 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 aniliny w mikrogramach w 1 ml roztworów wzorcowych, 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 przesypać oddzielnie każdą warstwę żywicy z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.4. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml desorbentu wg punktu 5.5., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartością co

pewien czas. Następnie pobrać po 10 µl roztworu z nad dłuższej warstwy sorbentu i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików aniliny wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Zawartość aniliny w próbce w mikrogramach odczytać z wykresu krzywej wzorcowej. W taki sam sposób wykonać oznaczanie aniliny w roztworze z nad krótszej warstwy sorbentu. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.4. przesypać dłuższą (80 mg) warstwę żywicy z rurki pochłaniającej wg punktu 6.5. Następnie dodać po 5 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko żywicę. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml desorbentu wg punktu 5.5. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml metanolu wg punktu 5.4. po 5 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7. Oznaczanie badanej substancji wykonać według punktu 10.

Współczynnik desorpcji dla aniliny (d) obliczyć na podstawie wzoru:

$$d = \frac{P_d - P_o}{P_p},$$

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików aniliny na chromatogramach roztworów po desorpcji,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji aniliny na chromatogramach roztworu kontrolnego,
- P_p – średnia powierzchnia pików aniliny na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla aniliny (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii rurek pochłaniających.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie aniliny (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{m_1 + m_2}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

- m_1 – masa aniliny w roztworze z nad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

m_2 – masa aniliny w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w litrach,

d – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczonego zgodnie z punktem 11.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf cieczowy firmy Agilent Technologies seria 1200 z detektorem diodowym (DAD) umożliwiającym oznaczanie przy długości fali 190 ÷ 950 nm, z automatycznym podajnikiem próbek, z dozowaniem próbki w zakresie 1 ÷ 100 μ l i oprogramowaniem Chemstation sterującym oraz zbierającym dane. Dobry rozdział analitów można również uzyskać, stosując kolumnę Allure Basix o długości 250 mm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm i o uziarnieniu 5 μ m z przedkolumną.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 1,164 ÷ 23,28 μ g/ml (0,194 ÷ 3,88 mg/m^3 dla próbki powietrza 6 l)
- granica wykrywalności, LOD 0,18 ng/ml
- granica oznaczalności, LOQ 0,54 ng/ml
- współczynnik korelacji, R 0,9999
- całkowita precyzja badania 5,50%
- względna niepewność całkowita 11,3%
- niepewność rozszerzona 22,6%.

ANNA JEŻEWSKA, BOGUSŁAW BUSZEWSKI

Aniline – a determination method

A b s t r a c t

This method is based on the adsorption of aniline vapors on XAD-7 resin treated with phosphoric acid, followed by desorption of the aniline derivative with 1 mL of KOH in methanol. The obtained solution is analyzed by HPLC with DAD detection.

The working range is 0.194 to 3.88 mg/m^3 for a 6 l air sample.