

OZNACZANIE STĘŻEŃ FENYLO(2-NAFTYLO)AMINY W POWIETRZU ŚRODOWISKA PRACY TECHNIKĄ HPLC-FLD

DETERMINATION OF PHENYL(2-NAPHTHYL)AMINE CONCENTRATIONS
IN THE WORKING ENVIRONMENT AIR USING HPLC-FLD TECHNIQUE

Anna Jeżewska, Dorota Kondej

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy / Central Institute for Labour Protection – National Research Institute,
Warsaw, Poland
Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych / Department of Chemical, Aerosol and Biological Hazards

STRESZCZENIE

Wstęp: Fenylo(2-naftylo)amina (FNA) to palne ciało stałe o charakterystycznym zapachu. Stosuje się ją m.in. w produkcji farb i barwników, a także jako przeciwutleniacz w przetwórstwie gumy, środek smarny do silników samochodowych oraz w płynach hamulcowych, olejach itp. W Unii Europejskiej FNA sklasyfikowano jako substancję rakotwórczą kat. 2. W Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla FNA wynosi 0,02 mg/m³. Celem tej pracy było opracowanie nowej metody oznaczania FNA, która umożliwi jej oznaczenie w środowisku pracy w zakresie stężeń 0,1–2 wartości NDS. **Materiał i metody:** Metoda polega na zatrzymaniu FNA na filtrze celulozowym, odzysku substancji za pomocą metanolu i analizie otrzymanego roztworu z zastosowaniem wysokosprawnego chromatografu ciekłego z detektorem fluorescencyjnym. **Wyniki:** Opracowana metoda umożliwia oznaczenie FNA w zakresie stężeń 2–40 µg/m³. Granica wykrywalności (*limit of detection* – LOD) wynosi 0,23 ng/l, a granica oznaczalności (*limit of quantification* – LOQ) – 0,69 ng/l. **Wnioski:** Metoda spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 i może być stosowana do oznaczania stężeń FNA w powietrzu na stanowiskach pracy. Med. Pr. 2022;73(1):25–31

Słowa kluczowe: metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, HPLC, inżynieria środowiska, nauki o zdrowiu, N-fenylo-2-naftyloamina

ABSTRACT

Background: Phenyl(2-naphthyl)amine (FNA) is a flammable solid with a characteristic odor. FNA is used, among others, in the production of paints and dyes, and as an antioxidant in rubber processing, lubricant for automobile engines, in brake fluids, oils, etc. In the European Union, FNA is classified as a category 2 carcinogen. In Poland, the value of the maximum admissible concentration (MAC) for FNA is 0.02 mg/m³. The aim of this study was to develop a new method for the determination of FNA, which will allow for the determination of this substance in the working environment within the concentration range of 0.1–2 of MAC value. **Material and Methods:** The method is based on the retention of FNA on a cellulose filter, recovery of the substance with methanol and analysis of the solution thus obtained using a high-performance liquid chromatograph with a fluorescence detector. **Results:** The developed method enables the determination of FNA in the concentration range 2–40 µg/m³. The limit of detection (LOD) is 0.23 ng/l and the limit of quantification (LOQ) is 0.69 ng/l. **Conclusions:** The method complies with the requirements of the European Standard PN-EN 482 and can be used to determine FNA concentrations in the workplaces air. Med Pr. 2022;73(1):25–31

Key words: determination method, workplace air, HPLC, environmental engineering, health sciences, N-phenyl-2-naphtylamine

Autorka do korespondencji / Corresponding author: Dorota Kondej, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: dokon@ciop.pl

Nadesłano: 2 czerwca 2021, zatwierdzono: 27 października 2021

WSTĘP

Fenylo(2-naftylo)amina (FNA) to palne ciało stałe o charakterystycznym zapachu, nierozpuszczalne w wodzie. Rozproszona w powietrzu w postaci drobnego pyłu tworzy mieszaninę wybuchową. Reaguje z utleniaczami, a także rozkłada się podczas spalania, wydzielając toksyczne i żrące dymy. Właściwości fizykochemiczne FNA przedstawiono w tabeli 1 [1–3].

Fenylo(2-naftylo)aminę otrzymuje się w wyniku kondensacji 2-naftolu i aniliny w obecności katalizatora. Stosuje się ją w przetwórstwie gumy (jako przeciwutleniacz), w przemyśle farb i barwników (barwnik lub pigment, np. leków, wyrobów włókienniczych, środków higieny osobistej, kosmetyków, tuszów do tatuażu, farb do włosów, barwników spożywczych i farb drukarskich), w przemyśle związanym z komputerami, wytwarzaniem maszyn do produkcji cementu lub żywności, maszyn lotniczych, urządzeń elektrycznych, opakowań do żywności, talerzy papierowych, sztućców, drobnych urządzeń, takich jak piekarniki, oraz jako środek smarny do silników samochodowych, a także w płynach hamulcowych i olejach [3].

Narażenie zawodowe na FNA występuje głównie przez układ oddechowy i skórę [4–6]. W wyniku zatrucia ostrego FNA w postaci pyłu może wystąpić kaszel,

zaczerwienienie spojówek, łzawienie oczu, ból głowy, duszności, zaburzenia świadomości, utrata przytomności i zgon. Ponadto FNA cechuje się działaniem metemoglobinotwórczym, co wskazuje na ryzyko wystąpienia sinoniebieskiego zabarwienia błon śluzowych i skóry. Skażenie oczu substancją stałą lub pyłami może spowodować zaczerwienienie spojówek, łzawienie i ból oczu. Skażenie skóry może wywołać jej swędzenie i zaczerwienienie. Przypadkowe połknięcie może powodować wymioty, ból brzucha i biegunkę. W wyniku przewlekłego zatrucia FNA mogą wystąpić zmiany uczuleniowe skóry, nadwrażliwość na promienie słoneczne lub nadmierne rogowacenie naskórka [1].

Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (International Agency for Research on Cancer) sklasyfikowała FNA jako czynnik rakotwórczy (grupa 3; nieklasyfikowany jako rakotwórczy dla ludzi) z powodu niewystarczających dowodów na rakotwórczość u ludzi, a także ze względu na ograniczone dowody rakotwórczości u zwierząt [7]. Wyniki badań epidemiologicznych nadal nie są jednoznaczne w odniesieniu do ryzyka rakotwórczego FNA u ludzi [8,9].

W Unii Europejskiej FNA sklasyfikowano jako substancję rakotwórczą kat. 2. Substancji tej przypisano następujące zwroty określające rodzaj zagrożenia [10]:

Tabela 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne fenylo(2-naftylo)aminy (FNA) [1–3]

Table 1. Selected physicochemical properties of phenyl(2-naphthyl)amine (FNA) [1–3]

Parametr Parameter	Właściwości fizykochemiczne FNA Chemical and physical properties of FNA
Nr CAS / CAS No.	135-88-6
Postać / Form	ciało stałe / solid
Masa molowa / Molecular weight	219,3 g/mol
Temperatura topnienia / Melting point	107–108°C
Temperatura wrzenia / Boiling point	395,5°C
Temperatura zapłonu / Flash point	powyżej 100°C / above 100°C
Gęstość / Density	1,2 g/cm ³
Gęstość par względem powietrza (powietrze = 1) / Relative vapor density (air = 1)	brak danych / data not available
Prężność par / Vapor pressure	20 hPa (235°C)
Współczynnik podziału oktanol/woda (log P _{ow}) / Octanol/water partition coefficient (log P)	4,38
Rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych / Solubility in organic solvents	rozpuszcza się w: acetonie (640 g/l), etanolu (50 g/l), benzenu (27 g/l) / dissolved in: acetone (640 g/l), ethanol (50 g/l), benzene (27 g/l)
Rozpuszczalność w wodzie / Solubility in water	nie rozpuszcza się / not dissolved
Synonimy / Synonyms	N-2-naftyloanilina / N-2-naphthylaniline N-fenylo-2-naftyloamina / N-phenyl-2-naphthylamine 2-anilinonaftalen / 2-anilinonaphthalene 2-naftylofenyloamina / phenyl-2-naphthylamine

- H351: podejrzewa się, że powoduje raka,
- H319: działa drażniąco na oczy,
- H315: działa drażniąco na skórę,
- H317: może powodować reakcję alergiczną skóry,
- H411: działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

W Polsce ustalona dla FNA wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) w powietrzu środowiska pracy wynosi $0,02 \text{ mg/m}^3$ [11].

W światowej literaturze opisano metody oznaczania FNA w mieszkankach gumowych [12,13] i nieliczne metody oznaczania stężeń FNA w powietrzu na stanowiskach pracy. Jedną z nich opracowano w Occupational Safety and Health Administration (OSHA) [14]. Polega ona na przepuszczeniu 240 l powietrza zawierającego FNA przez 2 połączone szeregowo filtry z włókna szklanego, z naniesionym kwasem *L*-askorbinowym (witaminą C), wmywaniu FNA z filtrów metanolem i oznaczaniem uzyskanego roztworu z zastosowaniem wysokosprawnego chromatografu cieczowego z detektorem fluorescencyjnym (HPLC-FLD). Granica wykrywalności FNA wynosi 27 ng/m^3 .

W polskiej literaturze opisano metodę oznaczania FNA wg Polskiej Normy PN-Z-04177-02:1987 [15]. Polega ona na reakcji FNA z chlorkiem *p*-nitrobenzenodiazoniowym i powstaniu czerwonego barwnika azowego. Zawartość FNA określano metodą kolorymetryczną. Metody tej nie należy stosować w przypadku obecności amin aromatycznych, np. 1- i 2-naftyloaminy. Oznaczalność tej metody wynosi $0,01 \text{ mg/m}^3$, co uniemożliwia spełnienie wymagań normy PN-EN 482 w odniesieniu do wymaganego zakresu pomiarowego dla czynników oznaczanych w powietrzu środowiska pracy. Norma ta została wycofana ze zbioru Polskich Norm i dlatego wynikła potrzeba opracowania nowej metody oznaczania FNA, która umożliwi oznaczenie tej substancji w środowisku pracy w zakresie stężeń $2\text{--}40 \text{ }\mu\text{g/m}^3$, zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN 482 [16].

MATERIAŁ I METODY

W badaniach stosowano:

- chromatograf cieczowy firmy Agilent Technologies seria 1200 z detektorem fluorescencyjnym (FLD) z automatycznym podajnikiem próbek, z możliwością dozowania próbki w zakresie $1\text{--}100 \text{ }\mu\text{l}$ i oprogramowaniem Chemstation sterującym oraz zbierającym dane,

- kolumnę chromatograficzną Allure AK o długości 200 mm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, o uziarnieniu $5 \text{ }\mu\text{m}$ (Restek, USA),
- aspiratory do pobierania próbek powietrza: Gilian LFS (Sensidyne, USA) [zakres pracy: $1\text{--}350 \text{ ml/min}$ ($0,06\text{--}21 \text{ l/godz.}$)] i GilAir plus (Sensidyne, USA) [zakres pracy: $20\text{--}5000 \text{ ml/min}$ ($1,2\text{--}300 \text{ l/godz.}$)],
- wytrząsarkę mechaniczną WL-2000 (JWElectronic, Polska),
- wagę analityczną Sartorius BP221S (Sartorius Corporation, USA),
- eksykator szafkowy serii EKS (WSL, Polska),
- chłodziarko-zamrażarkę ARDO CO23B-2H (Merloni Indesit, Polska).

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki: FNA, 1-naftyloaminę, 2-naftyloaminę, 2-naftol, anilinę (Sigma-Aldrich, Niemcy) i metanol (Honeywell, USA).

Do pobierania próbek powietrza stosowano filtry z włókna szklanego o średnicy 37 mm [Whatman GF/A (Whatman, Wielka Brytania)], filtry polipropylenowe FIPRO-37 o średnicy 37 mm (Instytut Włókiennictwa, Polska) i filtry celulozowe o średnicy 37 mm sporządzone z bibuły filtracyjnej jakościowej o średniej szybkości sączenia 75 g/m^2 (Chemland, Polska) umieszczone w oprawkach do filtrów o średnicy 37 mm (SKC, USA).

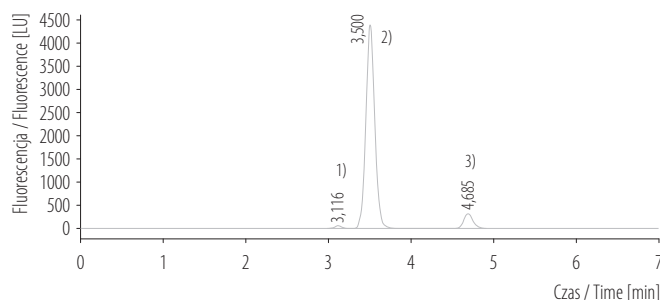
WYNIKI

Warunki chromatograficznego oznaczania

Badania prowadzono, stosując kolumnę Allure AK ($200 \times 4,6 \text{ mm}$, $5 \text{ }\mu\text{m}$) w temperaturze 23°C , z metanolem (100%) jako fazą ruchomą. Natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej wynosiło $0,8 \text{ ml/min}$. Objętość dozowanej próbki wynosiła $10 \text{ }\mu\text{l}$. Do detekcji stosowano detektor FLD przy długość fali wzbudzenia $\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$ i emisji $\lambda_{\text{em}} = 410 \text{ nm}$. Takie warunki umożliwiły oznaczenie FNA w obecności 1- i 2-naftyloaminy, 2-naftolu i aniliny, czyli substancji, które mogą współwystępować z FNA w środowisku pracy (rycina 1).

Badania warunków pobierania próbek powietrza

Wstępne badania w celu wybrania najlepszego filtra do zatrzymania FNA z powietrza przeprowadzono, stosując filtry z włókna szklanego, polipropylenowe i celulozowe. Odzysk analitu z filtrów przeprowadzono za pomocą 3 ml metanolu. Okazało się, że najodpowiedniejsze do pobierania powietrza zawierającego FNA są filtry celulozowe – średnia wartość współczynnika odzysku FNA wyniosła dla nich 1. Następnie przeprowadzono badania, stosując 2 filtry celulozowe o średnicy



Rycina 1. Chromatogram roztworu wzorcowego fenyl(2-naftylo)aminy (FNA) w metanolu, w obecności substancji współwystępujących: 1) anilina, 2) 2-naftol, 2-naftyloamina, 1-naftyloamina, 3) fenyl(2-naftylo)amina

Figure 1. Chromatogram of standard solution of phenyl(2-naphthyl)amine (FNA) in methanol in the presence of co-occurring substances: 1) aniline, 2) 2-naphthol, 2-naphthylamine, 1-naphthylamine, 3) phenyl(2-naphthyl)amine

37 mm połączone szeregowo (I filtr z naniesioną FNA w ilości $0,2 \text{ mg/m}^3$, odpowiadającej wartości 10 NDS, II filtr – zabezpieczający bez FNA) oraz aspiratora do pobierania próbek powietrza o regulowanym i kontrolowanym za pomocą rotametu strumieniu objętości powietrza. Przez taki układ przepuszczano 240 l powietrza ze strumieniem objętości: 120 l/godz., 60 l/godz. i 40 l/godz. Po pobraniu próbki powietrza przeprowadzono badanie odzysku FNA oddzielnie z I i II filtra. W roztworach uzyskanych po ekstrakcji 2 filtrów nie stwierdzono obecności FNA, dlatego w dalszych badaniach stosowano 1 filtr celulozowy.

Badania stopnia odzysku

Do określenia stopnia odzysku FNA z filtrów celulozowych wykonano badania dla 3 stężeń w zakresie pomiarowym $2\text{--}40 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ (odpowiednio, $0,16\text{--}3,2 \text{ }\mu\text{g/ml}$ dla próbki powietrza 240 l i 3 ml metanolu stosowanego do ekstrakcji). Badania przeprowadzono w następujący sposób: na 6 filtrów naniesiono po 5 μl , 50 μl i 100 μl roztworu FNA w metanolu o stężeniu $96 \text{ }\mu\text{g/ml}$. Filtry z naniesioną substancją umieszczono w oprawkach, które połączono z aspiratorami o regulowanym

i kontrolowanym za pomocą rotametu strumieniu objętości powietrza. Przez filtry przepuszczano 240 l czystego powietrza ze strumieniem objętości 40 l/godz. Po pobraniu próbki powietrza filtry przeniesiono do kolb i przeprowadzono odzysk metanolem (3 ml), wstrząsając kolbami przez 30 min. Tak uzyskane roztwory oznaczano chromatograficznie. Średni współczynnik odzysku dla FNA wyniósł 0,89. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Kalibracja i precyzja

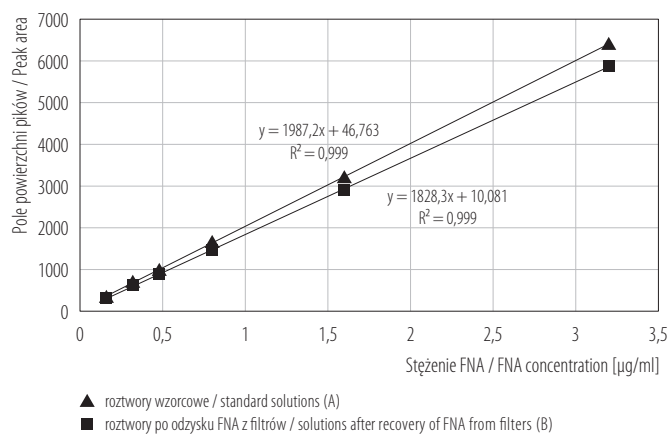
Ocenę precyzji oznaczeń kalibracyjnych wykonano dla 6 serii roztworów. Każda seria składała się z 3 roztworów wzorcowych o stężeniach wynoszących kolejno: $0,16 \text{ }\mu\text{g/ml}$, $0,32 \text{ }\mu\text{g/ml}$, $0,48 \text{ }\mu\text{g/ml}$, $0,8 \text{ }\mu\text{g/ml}$, $1,6 \text{ }\mu\text{g/ml}$ i $3,2 \text{ }\mu\text{g/ml}$ FNA w metanolu, które poddano oznaczeniu chromatograficznemu (rycina 2, krzywa A). Krzywa wzorcowa ma charakter liniowy w badanym zakresie stężeń, zależności te zostały opisane równaniem $y = 1987,2x + 46,763$. W badanym przypadku współczynnik korelacji wynosi $r = 1$.

Drugą krzywą (rycina 2, krzywa B) uzyskano po naniesieniu na 3 filtry kolejno po: 5 μl , 10 μl , 15 μl , 25 μl , 50 μl i 100 μl (3 serie kalibracyjne) roztworu wzorcowego FNA w metanolu o stężeniu $96 \text{ }\mu\text{g/ml}$ i pozostawieniu do następnego dnia. Następnie do kolb z filtrami dodano po 3 ml metanolu i wytrząsano przez 30 min. Uzyskane w ten sposób roztwory oznaczano chromatograficznie. Współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej wynosi $r = 0,9999$.

Przy takim sposobie przeprowadzania kalibracji (krzywa kalibracji sporządzana na filtrach) nie ma potrzeby wyznaczania wydajności odzysku, ponieważ filtry z FNA pobraną na stanowiskach pracy są poddawane takiej samej procedurze przygotowania do analizy jak filtry z substancją naniesioną w laboratorium do sporządzenia krzywej wzorcowej. Możliwe straty substancji wynikające z przygotowania próbki do analizy

Tabela 2. Badania odzysku fenyl(2-naftylo)aminy (FNA) z filtra celulozowego
Table 2. Tests of recovery of phenyl(2-naphthyl)amine (FNA) from cellulose filter

Masa FNA naniesiona na filtr FNA mass applied on the filter [μg]	Średnia powierzchnia pików z roztworów po odzysku Average peak area of recovered solutions	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych Average peak area of the comparative solutions	Średni współczynnik odzysku Average recovery coefficient
0,48	277,0	313,0	0,88
4,8	2626,1	2902,0	0,90
9,6	5228,8	5870,0	0,89



Rycina 2. Wykres zależności powierzchni pików fenilo(2-naftylo)aminy (FNA) od jej stężenia w roztworach wzorcowych (A) i w roztworach uzyskanych po odzysku substancji z filtrów (B)
Figure 2. A graph of phenyl(2-naphthyl)amine (FNA) peak area dependence on its concentration in the standard solutions (A) and in the solutions obtained after recovery of the substance from the filters (B)

będą jednakowe zarówno w przypadku badanej próbki, jak i przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. W takiej sytuacji stopień odzysku może zostać pominięty w obliczeniach.

Do oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano 3 serie po 8 roztworów roboczych o stężeniach: 0,16 µg/ml, 1,6 µg/ml i 3,2 µg/ml. Wykonano po 2 pomiary chromatograficzne z każdego roztworu w warunkach identycznych jak przy wykonaniu oznaczeń kalibracyjnych. Wartości charakteryzujące precyzję oznaczeń kalibracyjnych zestawiono w tabeli 3. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynoszą, odpowiednio: 1,05%, 0,8% i 1,06%.

Badanie trwałości próbek

Trwałość pobranych próbek powietrza badano po 1 dniu oraz 3, 7 i 9 dniach przechowywania w laboratorium i w zamrażalniku chłodziarki. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 4. Próbki niezależnie od sposobu przechowywania zachowują trwałość przez 9 dni.

Tabela 4. Wyniki badania trwałości próbek zawierających fenilo(2-naftylo)aminę przechowywane w szafce w laboratorium i w zamrażalniku chłodziarki

Table 4. Results of the stability test of samples containing phenyl (2-naphthyl)amine stored in a laboratory locker and in a freezer

Zmienna Variable	Średnie pole powierzchni pików Average peak area	Wartość z 2 filtrów 2-Filter value (M±SD)
Filtr przechowywany w szafce / Filter stored in a locker		
1 dzień / day		2614,25±4,60
filtr / filter 1	2617,50	
filtr / filter 2	2611,00	
3 dni / days		2682,00±49,64
filtr / filter 1	2717,10	
filtr / filter 2	2646,90	
7 dni / days		2672,13±46,35
filtr / filter 1	2704,90	
filtr / filter 2	2639,35	
9 dni / days		2643,00±0,07
filtr / filter 1	2642,95	
filtr / filter 2	2643,05	
Filtr przechowywany w zamrażalniku chłodziarki / Filter stored in a freezer		
1 dzień / day		2633,40±10,89
filtr / filter 1	2625,70	
filtr / filter 2	2641,10	
3 dni / days		2606,45±20,08
filtr / filter 1	2592,25	
filtr / filter 2	2620,65	
7 dni / days		2645,00±25,24
filtr / filter 1	2662,85	
filtr / filter 2	2627,15	
9 dni / days		2644,38±25,63
filtr / filter 1	2626,25	
filtr / filter 2	2662,50	

Tabela 3. Parametry charakteryzujące precyzję oznaczeń chromatograficznych

Table 3. Parameters characterizing the precision of chromatographic determination

Parametr Parameter	Seria pomiarowa Measurement serie		
	I	II	III
Stężenie roztworów / Concentration of the solutions [µg/ml]	0,16	1,6	3,2
Średnia powierzchnia pików / Average value of peak area	342,53	3342,56	6651,61
Odchylenie standardowe / Standard deviation	3,59	26,63	70,52
Współczynnik zmienności / Coefficient of variation [%]	1,05	0,80	1,06

Walidacja

Granice wykrywalności i oznaczalności wyznaczono na podstawie wyników analizy 3 ślepych prób. Granicę wykrywalności obliczono na podstawie wartości odchylenia standardowego „s₀” zbioru sygnałów dla ślepej próby i kąta nachylenia krzywej kalibracji – współczynnika kierunkowego „b” krzywej kalibracji o równaniu $y = bx + a$ (rycina 2). Do obliczenia wartości granicy wykrywalności (*limit of detection* – LOD) wykorzystano zależność:

$$\text{LOD} = \frac{3,3 \times s_0}{b} \quad (1)$$

gdzie:

b – współczynnik nachylenia krzywej kalibracji,

s₀ – odchylenie standardowe 3 serii ślepych prób.

W celu obliczenia odchylenia standardowego wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych przeprowadzono 10 niezależnych pomiarów powierzchni pików o czasie retencji FNA dla 3 niezależnie przygotowanych ślepych prób (próbka przygotowana w identyczny sposób jak próbka rzeczywista, bez substancji).

Granica oznaczalności (*limit of quantification* – LOQ) jest wielokrotnością wyznaczonej wartości granicy wykrywalności (LOD) i obliczono ją ze wzoru:

$$\text{LOQ} = 3 \times \text{LOD} \quad (2)$$

Dane walidacyjne uzyskane na podstawie przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli 5. Dla badań w zakresie pomiarowym: 0,16–3,2 µg/ml (2–40 µg/m³

dla próbki powietrza 240 l) niepewność rozszerzona wynosi 22%.

OMÓWIENIE

W toku badań nad metodą oznaczania FNA w powietrzu środowiska pracy dobrano warunki oznaczania chromatograficznego. Kolumna Allure AK o długości 200 mm umożliwia oznaczanie FNA w obecności substancji, które mogą współwystępować w środowisku pracy, takich jak 1- i 2-naftyloamina, 2-naftol i anilina. Ustalono warunki pobierania próbek powietrza. Filtr celulozowy okazał się odpowiednim medium do zatrzymania FNA z powietrza, a metanol – rozpuszczalnikiem do ekstrakcji substancji z filtrów. Sporządzenie krzywej kalibracji z naniesieniem substancji na filtry eliminuje konieczność wyznaczania współczynnika odzysku, a tym samym skraca czas analizy. Metoda umożliwia oznaczanie FNA w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń 2–40 µg/m³, tj. 0,1–2 wartości NDS.

WNIOSKI

Opracowana metoda oznaczania FNA polega na zatrzymaniu zawartej w powietrzu substancji na filtrze celulozowym, jej odzysku z filtra metanolem i analizie chromatograficznej uzyskanego roztworu. Wyznaczone parametry walidacyjne potwierdzają przydatność metody do oznaczania stężeń FNA w powietrzu na stanowiskach pracy. Metoda może być wykorzystana do oceny narażenia zawodowego.

Tabela 5. Parametry charakteryzujące metodę oznaczania fenyl(2-naftylo)aminy
Table 5. Parameters characterizing the method for the determination of phenyl(2-naphthyl)amine

Parametr walidacyjny Validation parameter	Dla krzywej kalibracji uzyskanej z roztworów wzorcowych For the calibration curve obtained from standard solutions	Dla krzywej kalibracji z roztworów po odzysku z filtrów For the calibration curve of solutions after recovery from filters
Równanie krzywej kalibracji / Calibration curve equation	$y = 1987,2x + 46,76$	$y = 1828,3x + 10,08$
Granica wykrywalności / Limit of detection [ng/ml]	0,21	0,23
Granica oznaczalności / Limit of quantitation [ng/ml]	0,63	0,69
Całkowita precyzja badania / Overall precision of examination [%]	5,09	5,09
Względna niepewność całkowita / Relative total uncertainty [%]	11	11
Niepewność rozszerzona / Relative expanded uncertainty [%]	22	22

PIŚMIENNICTWO

1. Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy [Internet]. Warszawa: Instytut; 2021 [cited 2021 Jan 18]. Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych CHEMPYŁ. Available from: https://www.ciop.pl/CIOPPortalWAR/appmanager/ciop/pl?_nfpb=true&_pageLabel=P13800141641345795944292.
2. International Chemical Safety Cards. ICSC Database [Internet]. Geneva: International Labour Organization; 2018 [cited 2021 Jan 18]. N-2-naftyloanilina, ICSC:0542. Available from: https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0542&p_version=2&p_lang=pl.
3. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database [Internet]. Bethesda: Center; 2021 [cited 2021 Jan 18]. N-Phenyl-2-naphthylamine, CID=8679. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N-Phenyl-2-naphthylamine>.
4. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. The rubber industry. International Agency for Research on Cancer, Lyon: 1982. Vol. 28, p. 269.
5. Marek EM, Koslitz S, Weiss T, Fartasch M, Schlüter G, Käferlein HU, et al. Quantification of N-phenyl-2-naphthylamine by gas chromatography and isotope-dilution mass spectrometry and its percutaneous absorption ex vivo under workplace conditions. *Arch Toxicol.* 2017;91:3587–3596. <https://doi.org/10.1007/s00204-017-2046-2>.
6. Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance [Internet]. Sankt Augustin: The Institute; 2021 [cited 2021 Jan 18]. GESTIS Substance database. Available from: <https://gestis-database.dguv.de/data?name=019480>.
7. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. N-Phenyl-2-naphthylamine. International Agency for Research on Cancer, Lyon: 1987. Suppl 7, p. 318.
8. Sorahan T. Bladder cancer risks in workers manufacturing chemicals for the rubber industry. *Occup Med.* 2008;58:496–501. <https://doi.org/10.1093/occmed/kqn104>.
9. Sorahan T, Hamilton L, Jackson JR. A further cohort study of workers employed at a factory manufacturing chemicals for the rubber industry, with special reference to the chemicals 2-mercaptobenzothiazole (MBT), aniline, phenyl- β -naphthylamine and o-toluidine. *Occup Environ Med.* 2000;57:106–115. <https://doi.org/10.1136/oem.57.2.106>.
10. Rozporządzenie Komisji (UE) nr 2018/669 z dnia 16 kwietnia 2018 r. zmieniające, w celu dostosowania do postępu naukowo-technicznego, rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin. *DzU* z 2018 r., L 115/1.
11. Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. *DzU* z 2018 r., poz. 1286.
12. Moldovan Z, Stoica C, Hillebrand M, Alexandrescu L, Macovescu G. Spectrofluorimetric determination of phenyl- β -naphthylamine used as rubber antioxidant. *Anal Bioanal. Chem.* 2005;381:1381–1386. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2938-x>.
13. Moldovan Z, Alexandrescu L. Derivative spectrophotometry in the determination of phenyl- β -naphthylamine used as an antioxidant in rubber mixtures. *Anal Bioanal. Chem.* 2002;374:46–50. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1297-8>.
14. Occupational Safety and Health Administration [Internet]. Washington: United States Department of Labor; 1992 [cited 2021 Jan 18]. N-Phenyl-1-Naphthylamine/N-Phenyl-2-Naphthylamine. Method 96. Available from: <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org096/org096.html>.
15. PN-Z-04177-02:1987. Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości N-fenylonaftyloamin – Oznaczanie N-fenyl(2-naftylo)aminy na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny; 1987.
16. PN-EN 482+A1:2016. Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny; 2016.