

# LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Chem. Listy 93, 138-141 (1999)

## STANOVENIE 2-NAFTYLAMÍNU V ODPADOVÝCH PLYNOCH METÓDOU HPLC POMOCOU DETEKTORA S DIÓDOVÝM POEOM A ELEKTROCHEMICKÝM DETEKTOROM

JOZEF LEHOTAY<sup>a</sup>, FRANTIŠEK HALMO<sup>b</sup>,  
DRAHOMÍR OKTAVEC<sup>a</sup> a MIROSLAV  
LACUŠKA<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Katedra analytickej chémie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37, Bratislava, Slovenská republika, <sup>b</sup>Výskumný ústav pre petrochémiu, Nábřežná 4, 971 04 Prievidza, Slovenská republika, <sup>c</sup>Slovenská agentura životného prostredia, Hanulova 9A, 844 40 Bratislava, Slovenská republika

Došlo dňa 16.II.1998

### Úvod

2-Naftylamín patrí do skupiny organických látok, ktoré majú toxický charakter pre zdravie človeka. V Slovenskej republike patrí do 1. podskupiny karcinogénnych látok a z tohoto dôvodu je potrebné venovať pozornosť jeho možnému výskytu v životnom prostredí<sup>1</sup>. Kontrola životného prostredia často predpokladá prítomnosť i ďalších látok, a z tohoto dôvodu je nutné minimalizovať možné interferencie pri stanovení 2-naftylamínu. Použitie HPLC metódy je veľmi výhodné, nakoľko možno využiť selektivitu separačného procesu v spojení so selektivitou detekcie.

2-Naftylamín sa môže vyskytovať v malých množstvách v odpadových plynoch z prípravy vulkanizácie gumárnských výrobkov obsahujúcich 1-fenyl-2-naftylamín, môže sa tiež nachádzať v odpadových plynoch z rôznych spaľovní a v odpadových plynoch z kaučukového priemyslu.

V literatúre sa opisuje najčastejšie stanovenie 2-naftylamínu v absorpčných roztokoch pomocou plynovej chromatografie s použitím rôznych detektorov. Všeobecné výhody použitia separačnej techniky pri stanovení až 150 organických látok v odpadových plynoch, ktoré sú zdraviu

škodlivé popísal James so spolpr.<sup>2,3</sup> Hlavné išlo o spojenie GC-MS, GC-FID a HPLC-UV. Priame stanovenie aromatických amínov v odpadových plynoch z kaučukového priemyslu pomocou plynovej chromatografie s N-selektívnym detektorom vypracoval Dalene so spolpr.<sup>4</sup> Detekčný limit bol 10-20 pg. Na stopovú analýzu možno využiť i derivatizáciu s perfluoromastnými kyselinami a vzniknuté amidy stanoviť pomocou kapilárnej plynovej chromatografie<sup>5,6</sup>. 2-Naftylamín možno stanoviť i spektrofotometricky po reakcii s 1,2-naftochinón-4-sulfonátom sodným pri pH 5. Metóda sa využila i na stanovenie ďalších aromatických amínov v priemyselných odpadových plynoch<sup>7</sup>. Semikvantitatívne možno 2-naftylamín zistiť pomocou filtračného papiera, ktorý je impregnovaný kyslým roztokom benzidínu<sup>8</sup>. Detekčný limit bol 80 ng. Vo väčšine prác sa 2-naftylamín kvantitatívne absorboval v kyslých roztokoch.

Úlohou predkladanej práce je vypracovať spohľadlivú analytickú metódu, ktorá umožňuje stanovenie 2-naftylamínu v stopových koncentráciách v odpadových plynoch a zároveň znižuje pravdepodobnosť interferencie s inými prítomnými látkami vo vzorke pri stanovení na minimum.

### Experimentálna časť

Pri odbere vzoriek odpadových plynov sa použili nasledujúce zariadenia:

- odberová sonda (rúrka z nerezu), dĺžka 200-500 mm, priemer 5 mm, podľa potreby vyhríevaná na zabránenie kondenzácii pár;
- špirálové mikroabsorbéry, objem 5-10 ml;
- plynomer, typ PL 01;
- sušička plnená silikagélom;
- barometer na meranie tlaku vzduchu na odberovom mieste;
- teplomer na meranie teploty odpadového plynu v hlavnom prúde a v plynomery.

Časť odpadového plynu sa odsávala z hlavného prúdu pomocou sondy cez dvojicu špirálových absorbérov, ktoré boli naplnené 5 ml 0,1 M roztoku kyseliny chlorovodíkovej. Za absorbérmi sa umiestnila sušička. Odpadový plyn sa odsával membránovým čerpadlom rýchlosťou 0,5-0,8 l.min<sup>-1</sup> podľa rýchlosti hlavného prúdu (izokinetický odber). Objem odobraného plynu sa meral plynomerom. Celkový

objem odobranej vzorky bol 10 až 30 litrov. Po ukončení odberu vzorky sa absorbéry vzduchotesne uzavreli.

Stanovenie 2-naftylamínu v absorpčnom roztoku sa robilo pomocou kvapalinového chromatografu, ktorý sa skladal z nasledujúcich častí:

- vysokotlaková pumpa Model 501 (Waters);
- dávkovacie zariadenie (Valco USA);
- elektrochemický ampérmetrický detektor Model 460 (Waters);
- UV detektor s diódovým polom Model 990 (Waters);
- PC NEC („work station“);
- chromatografická kolona Separon SGX C18, 5  $\mu\text{m}$  častice, vnútorný priemer 3,3 mm, dĺžka 150 mm (Tessek Praha).

V práci sa použil pH-meter so sklenenou a kalomelovou elektrodou. Použité rozpúšťadlá boli redestilované (metanol, voda). Na stanovenie sa použil štandard 2-naftylamínu p.a. čistoty, ktorý sa rozpustil v metanole.

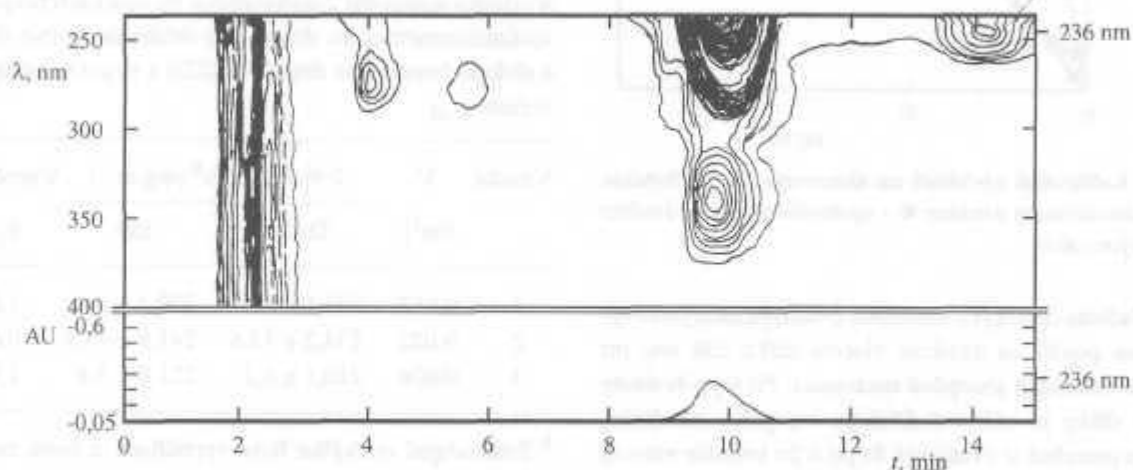
Zo známeho objemu absorpčného roztoku sa odpipetovalo 20 ml. Do odpipetovaného roztoku sa pridalo 1,95 ml 1 M roztoku hydroxidu sodného. pH roztoku sa upravilo na hodnotu 7,5 pomocou titrácie s 0,1 M roztokom hydroxidu sodného. Kontrola pH sa robila pH-metrom so sklenenou a kalomelovou elektrodou. Roztok sa kvantitatívne preniesol do 25 ml odmernej banky a redestilovanou vodou sa doplnil po značku. Takto pripravený roztok sa priamo dávkoval do chromatografickej kolony pomocou 3-cestného ventilu (objem 10  $\mu\text{l}$ ).

Na separáciu a stanovenie 2-naftylamínu sa použila chromatografická kolona s chemicky viazanou fázou typu C18. Mobilnou fázou bol 60 %-ný roztok metanolu vo vode. Prietok mobilnej fázy bol 0,5 ml.min<sup>-1</sup>. Detekcia

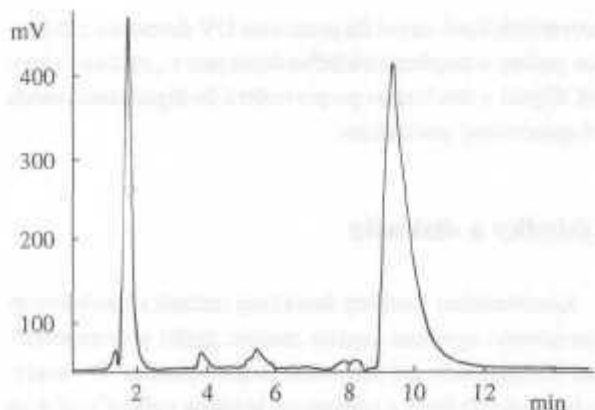
eluovaných látok sa robila pomocou UV detektora s diódovým polom a ampérmetrického detektora v „on line“ zapojení. Signál z detektorov po prevedení do digitálneho módu bol spracovaný počítačom.

## Výsledky a diskusia

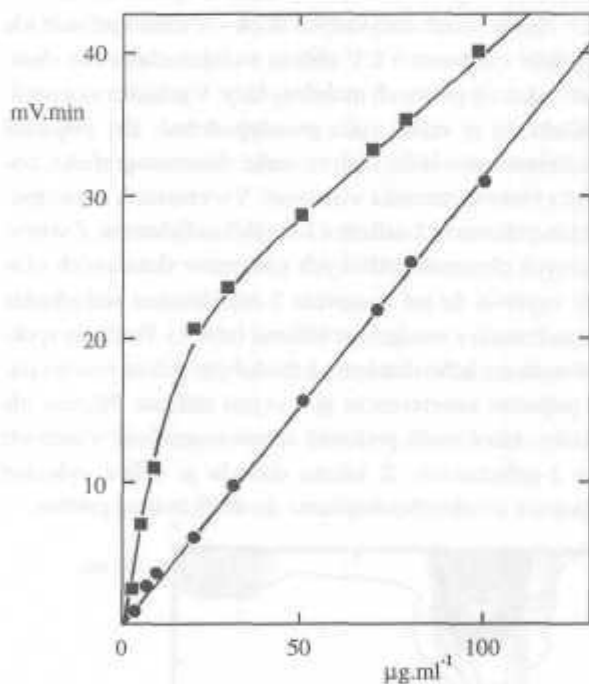
Kombináciou vhodnej detekčnej techniky a selektivity separačného systému možno značne znížiť pravdepodobnosť interferencie pri stanovení 2-naftylamínu. Pri analýzach toxických látok v súčasnosti je snaha vylúčiť možnosti interferencie pri stanovení, nakoľko interferencie môžu spôsobovať systematickú chybu analýzy a z hľadiska legislatívy a normatívnosti postupu by mohli vzniknúť úvahy o správnosti výsledku. Použitie dvoch detektorov, pracujúcich na roznych princípoch môže poskytnúť dve nezávislé informácie o vlastnostiach eluovaných látok - v tomto prípade ide o optické vlastnosti v UV oblasti a elektrochemické vlastnosti v danom prostredí mobilnej fázy. Vychádza sa z predpokladu, že je veľmi málo pravdepodobné, aby prípadné interferujúce látky mali rovnaké chromatografické, optické a elektrochemické vlastnosti. Vo vzorkách sa predpokladala prítomnosť 2-naftolu a 1-fenyl-2-naftylamínu. Z vrstevnicových chromatografických záznamov skúmaných vzoriek vyplýva, že pri stanovení 2-naftylamínu nedochádza k interferencii s uvedenými látkami (obr. 1). Použitím spektrofotometrického detektora s diódovým polom možno zistiť prípadnú interferenciu aj s inými látkami. Hlavne ide o látky, ktoré majú podobné chromatografické vlastnosti ako 2-naftylamínu. Z tohoto dôvodu je veľmi výhodné zapojenie uvedeného detektora do detekčného systému.



Obr. 1. Vrstevnicový chromatografický záznam a chromatogram pri 236 nm vzorky 3. Elučný čas 2-naftylamínu 9,7 min. Separačné podmienky: kolona Separon SGX C18 (5  $\mu\text{m}$  častice), mobilná fáza - 60 % metanolu vo vode, prietok 0,5 ml.min<sup>-1</sup>



Obr. 2. Chromatografický záznam vzorky 3. Elektrochemická detekcia, potenciál elektródy + 0,7 V. Elučný čas naftylamínu 9,3 min. Separčné podmienky: kolóna Separon SGX C18 (5  $\mu\text{m}$  častice), mobilná fáza - 60 % metanolu vo vode, prietok 0,5 ml.min<sup>-1</sup>



Obr. 3. Kalibračné závislosti na stanovenie 2-naftylamínu; • - elektrochemický detektor; • - spektrofotometrický detektor s diódovým polom

Z hľadiska optických vlastností 2-naftylamínu je najvhodnejšie použiť na detekciu vlnovú dĺžku 236 nm, pri ktorej sa nachádza absorpčné maximum. Pri tejto hodnote vlnovej dĺžky je citlivosť detekcie najvyššia, na druhej strane je potrebné si uvedomiť, že pri tejto hodnote vlnovej dĺžky absorbujú väčšina organických látok a z tohoto dôvodu je potrebné venovať pozornosť novej interferencii.

Druhým detektorom, ktorý možno použiť na stopovú analýzu 2-naftylamínu, je ampérmetrický detektor. Polarizáciou jednej elektródy pomocou konštantného potenciálu + 0,7 V dochádza k anodickej oxidácii 2-naftylamínu. Táto hodnota potenciálu sa nachádza nad polvlnovým potenciálom 2-naftylamínu v uvedenom prostredí. Vyššiu hodnotu potenciálu sa neodporúča použiť z dôvodov vyššej novej pravdepodobnosti interferencie s inými látkami, ktoré pri vyššom vloženom potenciáli môžu byť elektrochemicky aktívne. Pri znížení hodnoty polarizačného potenciálu o 0,1 V je 2-naftylamín elektrochemicky inaktívny a na chromatografickom zázname nebude detegovateľný. Tuto skutočnosť možno tiež využiť pri skúmaní novej interferencii. Zhodnosť výsledkov stanovení vypočítaných z oboch chromatografických záznamov prakticky vylučuje možnosť novej interferencie. Chromatografický záznam z elektrochemického detektora vzorky č. 3 je na obr. 3.

Kvantitatívna analýza sa robila na základe merania plochy pík 2-naftylamínu pomocou integrátora. Množstvo stanovovanej zložky sa zistilo pomocou kalibračnej priamky (závislosť plochy pík štandardných roztokov od dávkovaného množstva do chromatografickej kolóny - obr. 3). Z kalibračných závislostí vyplýva, že spektrofotometrický detektor s diódovým polom možno použiť v rozsahu koncentrácie od 1  $\mu\text{g.ml}^{-1}$  do 100  $\mu\text{g.ml}^{-1}$ , kde závislosť je lineárna. Elektrochemický detektor sa odporúča použiť na stanovenie 2-naftylamínu do 1  $\mu\text{g.ml}^{-1}$ , pri vyšších koncentráciách sa mení smernica kalibračnej závislosti a v prípade použitia elektrochemického detektora pri vyšších koncentráciách je nutné túto skutočnosť zohľadniť.

Tabuľka I

Výsledky stanovení 2-naftylamínu vo vzorkách pri použití spektrofotometrického detektora s diódovým polom (DAD) a elektrochemického detektora (ED) s vypočítanými hodnotami  $t_{0,05}$

Vzorka	V [m <sup>3</sup> ]	2-Naftylamín <sup>b</sup> [mg.m <sup>-3</sup> ]		Vypočítané <sup>c</sup> $t_{0,05}$
		DAD	ED	
1	0,012	321,1 ± 6,0	330,1 ± 5,4	1,6
2	0,022	234,2 ± 12,6	241,9 ± 11,5	0,63
3	0,028	210,1 ± 6,1	221,9 ± 5,8	1,99

<sup>b</sup> Smerodajná odchýlka bola vypočítaná z troch meraní, objem odobraného odpadového plynu bol prepočítaný na štandardné podmienky, <sup>c</sup> kritická hodnota  $t_{4,0,05} = 2,78$

V tabulke I sú uvedené výsledky analýz troch vzoriek s hodnotami smerodajných odchýliek, ktoré sa vypočítali z troch meraní i s vypočítanými hodnotami  $t_{\alpha}$ . Zhodnosť výsledkov sa testovala pomocou Studentovho testu, na hladine významnosti  $\alpha = 0,05$ . Vypočítané hodnoty  $t_{0,5}$  boli menšie ako kritická hodnota  $t_{4;0,05}$ , čo dokazuje zhodnosť výsledkov stanovení pri použití oboch detektorov. Objem odobraných odpadových plynov je potrebné zvolit' tak, aby koncentrácia 2-naftylamínu v absorpčnom roztoku bola v rozsahu od  $1 \mu\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  do  $100 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  pre UV detektor, alebo od  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  do  $1 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  pre elektrochemický detektor. Medza stanovenia v prípade spektrofotometrického detektora bola 50 ng 2-naftylamínu v 1 ml a 10 ng 2-naftylamínu v 1 ml pri použití elektrochemického detektora. Pri týchto množstvách nadávkovania, výška píku 2-naftylamínubola 5x väčšia ako šum základnej línie. Medza stanovenia celej metódy (včítanie odberu) závisí od odobraného objemu odpadného plynu, ktorý bol prepustený cez absorpčný roztok.

## Záver

Metódu vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie možno použiť na stopovú analýzu 2-naftylamínu v odpadových plynoch po absorpcii v kyslom roztoku. Zapojenie spektrofotometrického detektora s diodovým polom a elektrochemického detektora v „on line“ usporiadaní umožňuje získať dva nezávislé výsledky pri jednom chromatografickom meraní. Zhodnosť výsledkov poukazuje na ich správnosť a prakticky vylučuje možnosť interferencie s inými látkami, ktorá by sa mohla vyskytnúť pri stanovení.

## LITERATÚRA

- Zoznam znečisťujúcich látok, pre ktoré sa určujú limity znečisťovania, Zbierka zákonov č. 92/1996, príloha číslo 1.
- James R. H., Adams R. E., Finkel J. M., Miller H. C., Johnson L. D.: APCA Annu. Meet. 77th (Vol. 1), 84-18.5, 1984, st. 25.
- James R. H., Adams R. E., Finkel J. M., Miller H. C., Johnson L. D.: J. Air Pollut. Control Assoc. 35, 959 (1985).
- Dalene M., Skarping G.: J. Chromatogr. 331, 321 (1983).
- Skarping G., Renman L., Dalene M.: J. Chromatogr. 270, 207 (1983).
- Skarping G., Renman L., Smith B. E. F.: J. Chromatogr. 267, 315 (1983).
- Jeník J.: Sb. Ved. prác, VŠCHT Pardubice 40, 133 (1979).
- Pinches M. A., Walker R. F.: Ann. Occup. Hyg. 23, 335(1980).

**J. Lehotay<sup>a</sup>, F. Halmo<sup>b</sup>, D. Oktavec<sup>a</sup>, and M. Lacuška<sup>c</sup>** (<sup>a</sup>Department of Analytical Chemistry, Slovak Technical University, Bratislava, <sup>b</sup>Research Institute of Petrochemistry, Prievidza, <sup>c</sup>Slovak Agency for Environmental Research, Bratislava, Slovak Republic): **Determination of 2-Naphthylamine in Waste Gas Using HPLC with Diode Array (DAD) and Electrochemical Detectors (ED)**

A simple HPLC method has been developed for the separation and determination of tracelevel 2-naphthylamine in waste gas. Sample collection was performed directly in a sorption solution containing  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  hydrochloric acid. The separation was achieved on a  $150 \times 3.3 \text{ mm}$  column filled with Separon SGX C18,  $d_p = 5 \mu\text{m}$ . To enhance the selectivity of the method two detectors, diode array (DAD) and electrochemical (ED) in a line system were used. The method permits the measurement of naphthylamine in samples with detection limit 50 ng in 1ml of the sorption solution for DAD and 10 ng in 1ml of the sorption solution for ED. The limit of determination depends on the volume of sampling of waste gas.