



Zastosowanie 1-(2-metoksyfenylo)piperazyny do oznaczania diizocyjanianu 1,5-naftalenu w powietrzu metodą chromatografii cieczowej¹

Application of 1-(2-methoxyphenyl)piperazine for the determination of 1,5-naphthyl diisocyanate in air by liquid chromatography

JOANNA KOWALSKA

<https://orcid.org/0000-0002-1431-3089>

e-mail: jokow@ciop.pl

MAŁGORZATA SZEWCZYŃSKA

<https://orcid.org/0000-0003-3319-3024>

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw, Poland

Numer CAS: 75-12-7

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki oznaczania diizocyjanianu 1,5-naftalenu (NDI) w powietrzu na stanowiskach pracy. Pobieranie próbek powietrza polegało na zatrzymywaniu obecnej w nim substancji przy użyciu filtra z włókna szklanego uprzednio impregnowanego 1-(2-metoksyfenylo)piperazyną (MoPP). Po wymyciu produktu reakcji NDI z MoPP z filtra za pomocą acetonitrylu otrzymane roztwory analizowano z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją diodową lub fluorescencyjną. Najniższe stężenie diizocyjanianu 1,5-naftalenu, wyrażone jako NCO, możliwe do oznaczenia opracowaną metodą, wynosiło 0,00006 mg NCO/m³ (dla próbki powietrza o objętości 240 l). Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia związane ze zdrowiem oraz bezpieczeństwem i higieną pracy, będące przedmiotem badań w obszarze nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: diizocyjanian, derywatyzacja, chromatografia cieczowa, powietrze na stanowiskach pracy, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Abstract

The article presents the results of determining 1,5-naphthyl diisocyanate (NDI) in workplace air. Air sampling consisted of trapping the substance present in the air on a glass fiber filter impregnated with 1-(2-methoxyphenyl)piperazine (MoPP). After elution of the NDI reaction product with MoPP from the filter with acetonitrile, the obtained solutions were analysed with liquid chromatograph with diode and fluorescence detectors. The lowest concentration of 1,5-naphthyl diisocyanate

¹ Zrealizowano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Projekt nr III.PN.02 pt: „Opracowanie 9 nowych metod oznaczania szkodliwych substancji chemicznych dla potrzeb oceny środowiska pracy”. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

te, calculated as NCO, that can be determined by the presented method was 0.00006 mg NCO /m³ (for an air sample of 240 l). This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: diisocyanate, derivatization, liquid chromatography, workplace air, health sciences, environmental engineering.

Adres do korespondencji/Contact details: Joanna Kowalska, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: jokow@ciop.pl

WPROWADZENIE

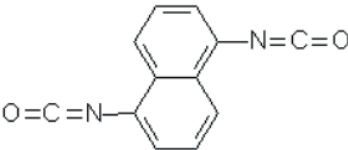
Diizocyjanian 1,5-naftalenu (NDI), (CAS 3173-72-6) jest łatwopalną substancją stałą, występującą w postaci kryształów o barwie od białej do jasnożółtej. Właściwości fizykochemiczne tej substancji zestawiono w tabeli 1.

Diizocyjanian 1,5-naftalenu jest zarejestrowany zgodnie z rozporządzeniem REACH (Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006). W Europie odnotowano 4 aktywne zgłoszenia substancji (3 z Niemiec oraz 1 z Austrii). Substancja ta jest produkowana i/lub importowana na obszar Europejskiego Obszaru Gospodarczego w ilości od ≥ 1 000 000 do < 10 000 000 ton rocznie (ECHA 2025).

Diizocyjanian 1,5-naftalenu posiada zharmonizowaną klasyfikację w Unii Europejskiej. Substancja została zaklasyfikowana jako działająca toksycznie na narządy docelowe (działanie drażniące na drogi oddechowe), kategoria zagrożenia 3; jako działająca żrąco/drażniąco na skórę, kategoria zagrożenia 2, a w przypadku stosowania w postaci rozdrobnionej wykazuje ostrą toksyczność (po narażeniu inhalacyjnym), kategoria zagrożenia 2 (Rozporządzenie (WE) nr 1272/2008). W związku z tym przypisano jej następujące zwroty określające rodzaj zagrożenia dla zdrowia:

- H330: Wdychanie grozi śmiercią
- H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych

Tabela 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne diizocyjanianu 1,5-naftalenu (NDI), (ECHA 2025; GESTIS 2025; PubChem 2025)
Table 1. Selected physicochemical properties of 1,5-naphthalene diisocyanate (NDI), 1,5-naphthyl diisocyanate (ECHA 2025; GESTIS 2025; PubChem 2025)

Nazwa	Diizocyjanian 1,5-naftalenu
Wzór sumaryczny	C ₁₂ H ₆ N ₂ O ₂
Wzór strukturalny	
Numer w rejestrze CAS	3173-72-6
Masa molowa	210,19 g/mol
Stan skupienia	ciało stałe; kryształy o barwie białej do jasnożółtej (płatki)
Gęstość (w temp. 20°C)	1,41 g/ml
Temperatura topnienia	127 ÷ 132°C
Prężność pary	0,001 ÷ 0,952 Pa (25 ÷ 79,6°C)
Temperatura zapłonu	660°C
Temperatura rozkładu	200°C
Rozpuszczalność w wodzie (w temp. 20°C)	praktycznie nierozpuszczalny, 0,035 mg/ml
Synonimy:	1,5-diisocyanatonaphthalene; 1,5-naphthalene diisocyanate; naphthalene 1,5,-diisocyanate; naphthylene-1,5-diisocyanate; isocyanic acid, 1,5-naphthylene ester

- H315: Działa drażniąco na skórę
- H319: Działa drażniąco na oczy
- H334: Może powodować objawy alergii, astmy lub trudności w oddychaniu w następstwie wdychania
- H317: Może powodować reakcję alergiczną skóry
- H412: Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Wdychanie diizocyjanianu 1,5-naftalenu może zachodzić w trzech postaciach (GESTIS 2025):

- w postaci unoszącego się pyłu powstającego podczas procesów produkcyjnych, pakowania oraz dalszego przetwarzania;
- w postaci aerozolu krystalicznego powstającego w wyniku krystalizacji par diizocyjanianu 1,5-naftalenu z podgrzanej substancji w trakcie produkcji poliuretanów;
- w postaci par zależnych od warunków klimatycznych panujących w pomieszczeniu, zazwyczaj przy stężeniach zbliżonych do 0,05 mg/m³.

Diizocyjanian 1,5-naftalenu należy do licznej grupy diizocyjanianów – związków chemicznych zawierających w cząsteczce dwie grupy funkcyjne izocyjanianowe –N=C=O (NCO), zbudowane z atomów azotu, węgla i tlenu. Grupy izocyjanianowe charakteryzują się wysoką reaktywnością, wynikającą z obecności dwóch skumulowanych wiązań podwójnych. Diizocyjaniany stanowią kluczowe surowce w produkcji materiałów poliuretanowych, takich jak pianki, powłoki, kleje, uszczelniacze oraz elastomery.

Elastomery poliuretanowe otrzymuje się podobnie jak inne poliuretany, w wyniku reakcji diizocyjanianów z oligomerycznymi diolami (tzw. oligomerolami) oraz małowcząsteczkowymi przedłużaczami łańcucha. Do surowców oligomerycznych należą m.in. poliestry, polietera oraz poliwęglanodiol, a także inne związki zakończone grupami wodorotlenowymi. Pianki poliuretanowe PUR, charakteryzujące się odpornością chemiczną oraz odpornością na wilgoć i wodę, znajdują zastosowanie jako materiały izolacyjne m.in. w budownictwie, włókiennictwie, motoryzacji oraz sprzęcie gospodarstwa domowego (ECHA 2020; 2025; Szymańska i in. 2025).

Diizocyjanian 1,5-naftalenu jest wykorzystywany przede wszystkim do wytwarzania pianek

poliuretanowych. Narażenie na tę substancję może występować m.in. podczas produkcji sztywnych pianek PUR na bazie NDI lub mieszanin NDI z MDI (Sennbro i in. 2006; Sepai, Sabbioni 2017).

Dotychczas w Polsce nie ustalono wartości dopuszczalnej stężenia diizocyjanianu 1,5-naftalenu w powietrzu na stanowiskach pracy. Natomiast zgodnie z rozporządzeniem z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy obowiązują wartości dopuszczalne dla dziewięciu substancji oraz mieszanin diizocyjanianów (Rozporządzenie... 2018):

- diizocyjanian heksano-1,6-diolu [822-06-0] (HDI),
- diizocyjanian 2,2'-metylenodifenylu [2536-05-2] (2,2'-MDI),
- diizocyjanian 2,4'-metylenodifenylu [5873-54-1] (2,4'-MDI),
- diizocyjanian metylenodifenylu – mieszanina izomerów [26447-40-5] (MDI),
- diizocyjanian tolueno-2,4-diolu [584-84-9] (2,4'-TDI),
- diizocyjanian tolueno-2,6-diolu [91-08-7] (2,6'-TDI),
- diizocyjanian toluenodiolu – mieszanina izomerów (2,4- i 2,6-) [26471-62-5] (TDI),
- izocyjanian 3-izocyjanianometylo-3,5,5-trimetylocykloheksylu [4098-71-9] (IPDI),
- metylenobis(fenylizocyjanian) [101-68-8] (4,4'-MDI).

Zgodnie z rozporządzeniem REACH (WE nr 1907/2006) zarejestrowano 19 odrębnych substancji należących do grupy diizocyjanianów. Narażenie na diizocyjaniany ma najczęściej charakter mieszany, tj. obejmuje jednocześnie narażenie na kilka związków z tej grupy. Niekorzystne skutki zdrowotne wynikają przede wszystkim z obecności wspólnej grupy funkcyjnej – NCO, charakterystycznej dla wszystkich diizocyjanianów.

Cztery spośród diizocyjanianów – 2,4-TDI, 2,6-TDI, 4,4'-MDI oraz HDI – stanowią łącznie około 94% diizocyjanianów produkowanych w Europie lub importowanych do Europy (Szymańska i in. 2025).

Ze względu na szkodliwe działanie diizocyjanianów na układ oddechowy, w tym możliwość wystąpienia astmy zawodowej, a także ich właściwości uczulające, w dyrektywie 2024/869 zalecono

ustanowienie dla wszystkich diizocyjanianów dopuszczalnej wartości narażenia zawodowego na poziomie $6 \mu\text{g NCO}/\text{m}^3$ oraz dopuszczalnej wartości krótkoterminowego narażenia wynoszącej $12 \mu\text{g NCO}/\text{m}^3$. Wskaźnik NCO odnosi się do izocyjanianowych grup funkcyjnych obecnych w cząsteczkach diizocyjanianów. Ponadto zalecono przypisanie tym związkom notacji dotyczącej wchłaniania przez skórę oraz działania uczulającego na skórę i układ oddechowy.

W związku z postanowieniami dyrektywy 2024/869, w dniu 5 czerwca 2025 r. odbyło się 111. posiedzenie Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynn timer Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy. Podczas posiedzenia omawiano propozycje wartości dopuszczalnych stężeń diizocyjanianów, wyrażonych w przeliczeniu na NCO. Komisja przyjęła wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla diizocyjanianów na poziomie $0,006 \text{ mg NCO}/\text{m}^3$ oraz najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSch) na poziomie $0,012 \text{ mg NCO}/\text{m}^3$. Jednocześnie, zgodnie z zaleceniami dyrektywy 2024/869, przyjęto okres przejściowy obowiązujący do 31 grudnia 2028 r., w którym stosowane będą wartości: $\text{NDS} = 0,010 \text{ mg NCO}/\text{m}^3$ oraz $\text{NDSch} = 0,020 \text{ mg NCO}/\text{m}^3$.

Oznaczanie stężeń diizocyjanianów w powietrzu na stanowiskach pracy jest prowadzone od wielu lat. Zazwyczaj oznaczane są diizocyjaniany najczęściej wykorzystywane w procesach technologicznych, tj. HDI, MDI, 2,4-TDI, 2,6-TDI, IPDI, NDI (Bekki i in. 2020; Brzeźnicki, Bonczarowska 2015; Huuskonen i in. 2023; Jones i in. 2017; Rother, Schlüter 2021; Sennbro i in. 2004; Spence, Plehiers 2022).

Ze względu na stosunkowo niskie stężenia izocyjanianów, często występujących jako złożone mieszaniny, podczas pobierania próbek powietrza wymagany jest etap ich wzbogacania. Ze względu na wysoką reaktywność izocyjanianów proces wzbogacania i derywatyzacji (tworzenia pochodnej) zazwyczaj przebiega jednocześnie. W ciągu ostatnich 30 lat wprowadzono szeroką gamę środków derywatyzujących. Odczynn timer derywatyzujące powinny charakteryzować się wysoką stabilnością oraz dużą reaktywnością wobec izocyjanianów. Powinny reagować z diizocyjanianami w sposób ilościowy, a jednocześnie zapewniać wysoką czułość oznaczeń (Gugłya 2000; Henneken i in. 2007;

Jankowski i in. 2017; McConnachie, Johnson 2023; Selvakumar i in. 2022).

Odczynn timer derywatyzujące wykorzystywane przez różnych badaczy oraz zalecane w metodach do oznaczania diizocyjanianów w powietrzu obejmują m.in.:

- 1-(2-pirydylo)piperazynę (2-PP), (ASTM D5836-20; Bonczarowska, Brzeźnicki 2016; Brzeźnicki, Bonczarowska 2015; Brzeźnicki, Bonczarowska 2020; OSHA PV2046; OSHA 5002),
- 9-(N-metyloaminometylo)antracen (MAMA), (ASTM D5932-20; ASTM D6562-20),
- 1-(2-metoksyfenylo)piperazynę (2-MP), w sprawozdaniu oznaczona skrótem MoPP (ASTM D6561-20; HSE 2015; NIOSH 5521; White 2006; White i in. 2012),
- 1-(9-antracenylo)metylo)piperazynę (MAP), (ISO 17735 2019; NIOSH 5525),
- tryptaminę (NIOSH 5522),
- dibutyloaminę (Bekki i in. 2020; Gylestam i in. 2014; ISO 17734-1 2013; Karlsson i in. 2022).

Spośród wielu wykorzystywanych odczynników derywatyzujących żaden nie został dotychczas uznany za standard w analizie izocyjanianów w powietrzu. Do oznaczeń ilościowych powstałych pochodnych wykorzystuje się techniki analityczne oparte na specjalistycznej aparaturze pomiarowej, m.in. kolorymetrii, chromatografii gazowej (GC) i chromatografii cieczowej (HPLC), (ECHA 2020; Henneken i in. 2007; McConnachie, Johnson 2023; Selvakumar i in. 2022).

Mimo dostępności metod opisanych w normach oraz literaturze naukowej przestrzeganie dopuszczalnej wartości narażenia zawodowego dla diizocyjanianów, wynoszącej $6 \mu\text{g NCO}/\text{m}^3$, oraz dopuszczalnej wartości krótkoterminowego narażenia wynoszącej $12 \mu\text{g NCO}/\text{m}^3$, może stanowić istotne wyzwanie.

Obecnie w handlu dostępne są jedynie certyfikowane materiały odniesienia pochodnych czterech diizocyjanianów z 1-(2-pirydylo)piperazyną, tj. HDI, 2,4-TDI, 2,6-TDI oraz 4,4'-MDI.

Próby otrzymania laboratoryjnej pochodnej NDI z 2-PP nie powiodły się. W niniejszej pracy do oznaczania NDI zastosowano 1-(2-metoksyfenylo)piperazynę jako odczynnik derywatyzujący, ze względu na prosty sposób otrzymywania pochodnych (HSE 2015; ISO 16702 2007; Streicher i in.

1996), dostępność odczynnika MoPP oraz lepszą oznaczalność pochodnych MoPP w porównaniu z pochodnymi 2-PP.

Oznaczenie stężenia diizocyjanianów, wyrażonego w przeliczeniu na grupę NCO, wymaga zastosowania następującego wzoru:

$$C_{\text{NCO}} = C_{\text{DI}} \frac{2 \cdot M_{\text{NCO}}}{M_{\text{DI}}}$$

gdzie:

- C_{NCO} – stężenie NCO,
- C_{DI} – stężenie diizocyjanianu lub pochodnej diizocyjanianu,
- 2 – liczba grup NCO w cząsteczce związku,
- M_{NCO} – masa molowa grupy NCO, 42 g/mol,
- M_{DI} – masa molowa diizocyjanianu lub pochodnej diizocyjanianu, g/mol.

Dla diizocyjanianu 1,5-naftalenu, gdzie M_{NDI} – masa molowa NDI wynosi 210,2 g/mol i $M_{\text{NDI-MoPP}}$ – masa molowa produktu reakcji diizocyjanianu 1,5-naftalenu (NDI) z MoPP (NDI-MoPP) wynosi 594,7 g/mol, zastosowano następujące współczynniki przeliczeniowe:

$$C_{\text{NCO}} = 0,4 \times C_{\text{NDI}},$$

$$C_{\text{NCO}} = 0,14 \times C_{\text{NDI-MoPP}}$$

Opierając się na danych literaturowych, przeprowadzono badania doświadczalne w celu opracowania metody oznaczania stężenia diizocyjanianu 1,5-naftalenu w powietrzu na stanowiskach pracy. Po przeliczeniu wyników na zawartość grupy NCO metoda ta umożliwia porównanie narażenia z nowymi wartościami dopuszczalnymi, tj. NDS i NDSch. W celu potwierdzenia przydatności metody do zamierzonego zastosowania przeprowadzono jej pełną walidację.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Aparatura i sprzęt

W badaniach zastosowano chromatograf cieczowy firmy Agilent Technologies (Niemcy), seria 1200, sprzężony z detektorem fluorescencyjnym (FLD) i detektorem absorpcyjnym w zakresie UV-VIS z matrycą fotodiodową (DAD – Diod Array Detector). Sterowanie procesem oznaczania oraz zbieranie danych realizowano za pomocą

oprogramowania ChemStation. Kolumnę chromatograficzną Ultra C18 o wymiarach 250 x 4,6 mm i $d_p = 5 \mu\text{m}$ wykorzystano do rozdzielania mieszanin wprowadzanych do chromatografu (Restek USA).

Podczas pobierania próbek powietrza stosowano aspiratory GilAir Plus (Sensidyne, USA). Próbki do analizy przygotowano, używając wytrząsarki mechanicznej do przeprowadzenia desorpcji analitu z sorbentów typ WL-2000 (JWElectronic, Polska). Ponadto użyto wagi analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA).

Odczynniki i materiały

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki: diizocyjanian 1,5-naftalenu 97% (NDI) (Fluorochem, Wielka Brytania), diizocyjanian tolueno-2,4-diylu (2,4-TDI) (Aldrich, USA), diizocyjanian tolueno-2,6-diylu (2,6-TDI) (Aldrich, USA), diizocyjanian 4,4-metylenodicykloheksylu (4,4'-HMDI) (Supelco, USA), siarczan sodu bezwodny (JTBaker, Holandia, do osuszania toluenu), octan amonu (Merck, Niemcy), kwas octowy lodowaty (POCH, Polska), acetonitryl (Merck, Niemcy), toluen (JTBaker, Holandia), metanol (Aldrich, Francja), 1-(2-metoksyfenylo)piperazyna 1-(2-metoksyfenyl)piperazine (MoPP) o zawartości masowej >98% (Sigma-Aldrich, Chiny) oraz woda wysokiej czystości uzyskana z aparatu Milli-Q (Millipore, USA).

Podczas badań stosowano odczynniki o czystości do HPLC. Roztwór octanu amonu o stężeniu 0,01 mol/l przygotowano w następujący sposób: odważono 0,77 g octanu amonu na wadze analitycznej, przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 1000 ml i rozpuszczono w wodzie o czystości do HPLC. Następnie roztwór doprowadzono do pH 5 przy użyciu kwasu octowego. Otrzymany roztwór buforowy (bufor amonowy) stanowił składnik fazy ruchomej stosowanej w chromatografii cieczowej.

Do pobierania próbek powietrza zastosowano przygotowane w laboratorium filtry z włókna szklanego (GF/A) o średnicy 25 mm i wielkości porów $0,7 \mu\text{m}$ (Whatman, Chiny), impregnowane 200 μl roztworu MoPP w toluenie o stężeniu 10 mg/ml na filtr.

Zsyntezowano także oddzielnie pochodne diizocyjanianów z MoPP (Streicher i in. 1996) w następujący sposób: do 20 ml roztworu MoPP w toluenie (o stężeniu 10 mg/ml) dodawano w ciągu 5 min 10 ml roztworu zawierającego

diizocyjanian (2,4-TDI, 2,6-TDI, HMDI, NDI), odpowiadający ilości 0,5 mmola (w miligramach), w toluenie. Roztwór mieszało przez 1 h w temperaturze pokojowej, co doprowadziło do wytrącenia osadu, a następnie umieszczono go w zamrażarce na 45 min w celu przyspieszenia całkowitego wytrącenia produktu. Mieszaninę przefiltrowano przez sączi jakościowe z bibuły o średniej szybkości sączenia, a zebrany osad kilkakrotnie przemyto małymi ilościami zimnego toluenu w celu usunięcia nadmiaru odczynnika MoPP. Ślady rozpuszczalnika odparowano pod próżnią.

W celu otrzymania pochodnej NDI, 20 ml roztworu MoPP w toluenie (o stężeniu 10 mg/ml) zmieszano z 105 mg NDI rozpuszczonymi w 10 ml toluenu.

Ustalenie parametrów oznaczania chromatograficznego

W badaniach przyjęto podstawowe parametry opisane w metodzie MDHS 25/4 (HSE 2015) oraz parametry wyznaczone eksperymentalnie podczas oznaczania diizocyjanianu 1,5-naftalenu metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej, po jego przekształceniu w pochodną w wyniku reakcji z MoPP.

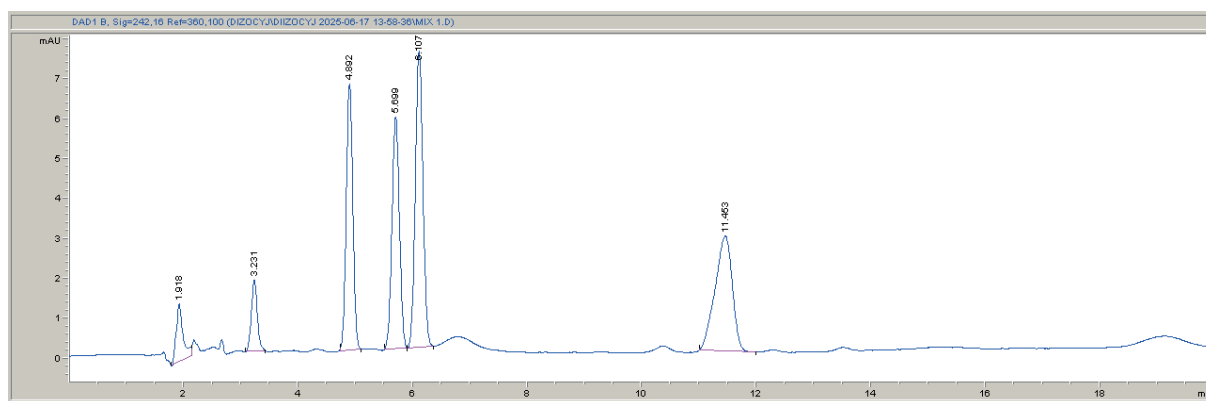
Obie przywołane metody zalecają wybranie składu fazy ruchomej (mieszaniny acetonitrylu z roztworem buforowym) w zależności od rodzaju oznaczanych diizocyjanianów lub izocyjanianów

w badanym powietrzu. Wzrost udziału acetonitrylu w fazie ruchomej przyspiesza elucję pików. Zaleca się wybór między „wolną” fazą ruchomą (45% acetonitrylu: 55% roztworu buforowego) a „szybką” fazą ruchomą (60% acetonitrylu: 40% roztworu buforowego).

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono następujące warunki oznaczania chromatograficznego dla produktu reakcji NDI z MoPP w obecności 2,6-TDI – MoPP, 2,4-TDI – MoPP i HMDI – MoPP:

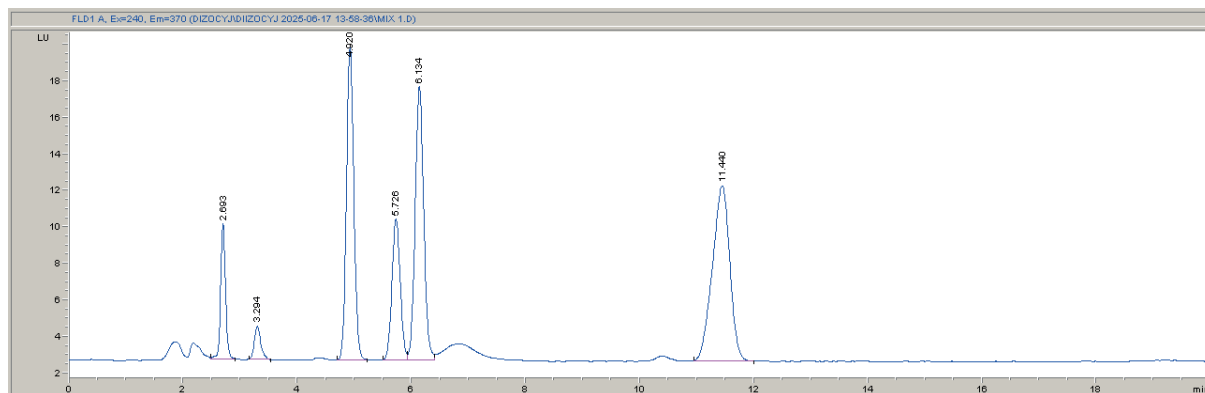
- kolumna z fazą oktadecylową Ultra C18, długość 25 cm, średnica wewnętrzna 4,6 mm, uziarnienie 5 μ m
- temperatura kolumny 23°C
- faza ruchoma (acetonitryl: bufor amonowy) 60: 40
- natężenie przepływu fazy ruchomej 1 ml/min
- długość fali analitycznej detektora DAD 242 nm
- długość fali analitycznej detektora FLD wzbudzenie 240 nm; emisja 370 nm
- objętość próbki 20 μ l.

Takie warunki umożliwiły oznaczanie produktu reakcji NDI z MoPP w obecności innych substancji (ryc. 1 i 2) przy optymalnych parametrach detektorów DAD i FLD.



Rycina 1. Chromatogram roztworu zawierającego produkty reakcji diizocyjanianów z 1-(2-metoksyfenylo)piperazyną (MoPP): 2,6-TDI – MoPP ($t_R = 4,9$ min), NDI – MoPP ($t_R = 5,7$ min), 2,4-TDI – MoPP ($t_R = 6,1$ min), HMDI – MoPP ($t_R = 11,4$ min). Kolumna Ultra C18, detektor DAD

Figure 1. Chromatogram of a solution containing the reaction products of diisocyanates with 1-(2-methoxyphenyl)piperazine (MoPP): 2,6-TDI – MoPP ($t_R = 4,9$ min), NDI – MoPP ($t_R = 5,7$ min), 2,4-TDI – MoPP ($t_R = 6,1$ min), HMDI – MoPP ($t_R = 11,4$ min). Ultra C18 column, DAD



Rycina 2. Chromatogram roztworu zawierającego produkty reakcji diizocyjanianów z 1-(2-metoksyfenylo)piperazyną (MoPP): 2,6-TDI – MoPP ($t_R = 4,9$ min), NDI – MoPP ($t_R = 5,7$ min), 2,4-TDI – MoPP ($t_R = 6,1$ min), HMDI – MoPP ($t_R = 11,4$ min). Kolumna Ultra C18, detektor FLD
Figure 2. Chromatogram of a solution containing the reaction products of diisocyanates with 1-(2-methoxyphenyl)piperazine (MoPP): 2,6-TDI – MoPP ($t_R = 4,9$ min), NDI – MoPP ($t_R = 5,7$ min), 2,4-TDI – MoPP ($t_R = 6,1$ min), HMDI – MoPP ($t_R = 11,4$ min). Ultra C18 column, FLD

Sprawdzenie warunków pobierania próbek powietrza

Do pobierania próbek w celu oznaczania diizocyjanianów w badanym powietrzu norma ISO 16702 (2007) i metoda MDHS 25/4 (HSE 2015) zalecają wykorzystanie filtrów pokrytych MoPP lub zestawu składającego się z filtra impregnowanego MoPP umieszczonego przed płuczką z roztworem MoPP (do zbierania cząstek i par).

Korzystając ze wskazówek zawartych w piśmiennictwie, przeprowadzono badanie oznaczania diizocyjanianu 1,5-naftalenu jako pochodnej NDI-MoPP. Na cztery filtry pokryte MoPP naniesiono po 100 μ l roztworu NDI w acetonitrylu o stężeniu 0,074 mg/ml (7,4 μ g NDI, 2,96 μ g NCO). Po odparowaniu rozpuszczalnika dwa z filtrów umieszczono w oprawkach. Złożono dwa układy, z których każdy składał się z oprawki z filtrem (z MoPP i NDI) połączonej szeregowo z płuczką bełkotkową wypełnioną 5 ml roztworu MoPP w toluenie o stężeniu 0,05 mg/ml oraz pompą ssącą, której strumień objętości regulowano i kontrolowano za pomocą rotametu. Przez każdy układ przepuszczono 240 litrów powietrza ze strumieniem objętości 1 l/min. W trakcie 4-godzinnego badania, co ok. 45 min, uzupełniano płuczki roztworem MoPP (o stężeniu 0,05 mg/ml) do objętości 5 ml. Zgodnie z zaleceniami metody MDHS 25/4 (HSE 2015) dotyczącymi transportu próbek powietrza pobranych na filtry impregnowane odczynnikami derywatyzującym, po zakończeniu pochłaniania filtry wyjęto z oprawek i zalano 2 ml acetonitrylu. Pozostałe dwa filtry z naniesionym NDI, przez które nie przepuszczano powietrza (próbki

odniesienia), również zalano 2 ml ACN. Zamknięte naczynka (kolby stożkowe) z filtrami i acetonitrylem, a także zabezpieczone przed parowaniem roztwory z płuczek, pozostawiono do następnego dnia w warunkach laboratoryjnych, osłonięte jedynie przed światłem. Następnego dnia roztwory poddano analizie chromatograficznej.

Wyniki przedstawione w tabeli 2 wskazują, że NDI zatrzymuje się na filtrze (>98%) i reaguje z MoPP, tworząc pochodną. Uzyskane wyniki wykazały przydatność wykorzystania filtra impregnowanego MoPP do pobierania próbek powietrza w celu oceny narażenia na diizocyjanian 1,5-naftalenu.

Kalibracja aparatury pomiarowej

Zakres pomiarowy metody ustalono przy następujących założeniach:

- objętość próbki powietrza pobranej do oceny zgodności z wartością NDS: 240 l (0,24 m³),
- objętość próbki powietrza pobranej do oceny zgodności z wartością NDSch: 15 l (0,015 m³),
- zakres stężeń NCO co najmniej: 0,1 ÷ 2-krotności wartości NDS, tj. 0,6 ÷ 12 μ g NCO/m³ i 0,5 ÷ 2-krotności wartości NDSch, tj. 6 ÷ 24 NCO μ g/m³
- objętość acetonitrylu stosowanego do odzysku analitu z filtra: 2 ml.

Ze względu na wieloetapowy sposób postępowania z czynnikiem szkodliwym (diizocyjanianem 1,5-naftalenu) obecnym w powietrzu na stanowisku pracy (przed oznaczeniem chromatograficznym) przyjęto, że krzywa kalibracyjna będzie przygotowywana poprzez nanoszenie roztworów

Tabela 2. Wyniki badań pochłaniania diizocyjanianu 1,5-naftalenu (NDI) z wykorzystaniem płuczki z roztworem MoPP połączonej z filtrem z włókna szklanego pokrytym MoPP. Kolumna Ultra C18, temperatura kolumny 23°C, detektor FLD

Table 2. Results of 1,5-naphthyl diisocyanate (NDI) absorption tests using impinger (with MoPP solution) with MoPP-coated fiberglass filter in series. Ultra C18 column, column temperature 23°C, FLD

Numer układu	Strumień objętości powietrza, l/min	Czas pochłaniania, min	Przybliżone stężenie w roztworze, µg NCO/ml	Powierzchnia pików NDI-MoPP w roztworach	
				filtr	płuczka
1 – porównawczy	–	–	1,48	827,6	–
				846,6	–
2 – porównawczy	–	–	1,48	882,1	–
				863,1	–
1	1	240	1,48	840,4	1,77
				826,6	1,55
2	1	240	1,48	856,4	nw
				846,1	nw

Objaśnienie: nw – nie wykryto.

wzorcowych o wzrastających stężeniach na filtry z włókna szklanego pokryte odczynnikiem derywatyzującym – MoPP. Przy takim sposobie sporządzania krzywej kalibracyjnej nie ma potrzeby wyznaczania wydajności odzysku. Ewentualne straty substancji wynikające z kolejnych etapów przygotowania próbki do analizy będą identyczne zarówno w przypadku badanej próbki, jak i przy sporządzaniu krzywej wzorcowej.

Krzywą kalibracyjną uzyskano po naniesieniu na siedem impregnowanych filtrów kolejno 0,035 µg; 0,353 µg; 0,846 µg; 1,763 µg; 3,526 µg; 5,360 µg i 7,052 µg NDI (roztwory w acetonitrylu). Po wyschnięciu filtry, pojedynczo umieszczone w kolbach stożkowych, zalano 2 ml acetonitrylu i pozostawiono do następnego dnia w temperaturze pokojowej, chroniąc przed światłem. Rano kolby wytrząsano przez 30 min, a roztwory z nad filtrów przepuszczano przez filtry strzykawkowe, po czym poddano analizie chromatograficznej. Uzyskano liniową odpowiedź detektorów DAD i FLD w zależności od stężenia grupy NCO (ryc. 3).

Zgodnie z zaleceniami metody MDHS 25/4 (HSE 2015) sporządzono także krzywe kalibracyjne, nanosząc w laboratorium pochodną NDI-MoPP, zsyntezowaną zgodnie z procedurą opisaną przez Streichera i in. (1996). Oznaczanie kalibracyjne wykonywano przy użyciu roztworów wzorcowych NDI-MoPP w acetonitrylu. Zakres stężeń roztworów wzorcowych wynosił 0,05 ÷ 9,98 µg/ml, co odpowiada 0,007 ÷ 1,397 µg NCO/ml po przeliczeniu.

Użycie 2 ml rozpuszczalnika do odzysku przy pobraniu 240 l powietrza do analizy pozwala oznaczyć stężenia grupy NCO w zakresie od 0,00006 mg NCO/m³ (0,06 µg NCO/m³) do 0,01164 mg NCO/m³ (11,64 µg NCO/m³).

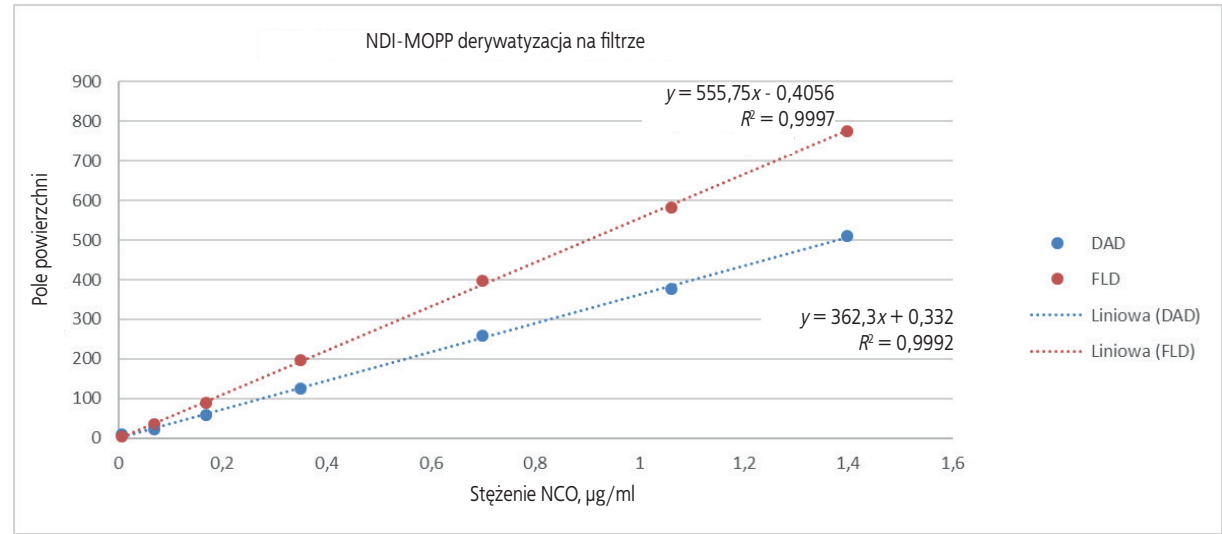
Dla 2 ml roztworu do odzysku i 15 l analizowanego powietrza otrzymano zakres stężeń od 0,00093 mg NCO/m³ (0,93 µg NCO/m³) do 0,1863 mg NCO/m³ (186,3 µg NCO/m³).

Krzywą kalibracyjną przygotowano poprzez naniesienie na siedem impregnowanych filtrów kolejno po 150 µl każdego z siedmiu roztworów roboczych NDI-MoPP w acetonitrylu o stężeniach: 0,665 µg/ml; 6,65 µg/ml; 15,96 µg/ml; 33,25 µg/ml; 66,50 µg/ml; 101,08 i 133,00 µg/ml. Przygotowano trzy serie po sześć filtrów. Roztwory robocze uzyskano przez rozcieńczenie roztworu wzorcowego NDI-MoPP o stężeniu 0,14 mg w 1 ml acetonitrylu.

Po wyschnięciu filtry, pojedynczo umieszczone w kolbach stożkowych, zalano 2 ml acetonitrylu i pozostawiono do następnego dnia w temperaturze pokojowej, chroniąc przed światłem. Rano kolby wytrząsano przez 30 min. Roztwory z nad filtrów przepuszczano przez filtry strzykawkowe i tak uzyskane roztwory poddawano analizie chromatograficznej. Dla każdego z roztworów przeprowadzono po dwa niezależne oznaczenia, a uzyskane wyniki (pola powierzchni pików chromatograficznych) uśredniono. Następnie zbadano zależność między polem powierzchni pików chromatograficznych a stężeniem grupy NCO dla danego związku.

Wyniki oznaczeń kalibracyjnych, uzyskane przy zastosowaniu detektorów DAD i FLD, przedstawiono w tabelach 2 i 3. Przebieg krzywych kalibracyjnych przedstawiono na rycinie 4. Uzyskane krzywe kalibracyjne wykazywały liniową zależność. Uzyskane liniowe odpowiedzi detektorów DAD i FLD w zależności od stężenia NDI (oraz po przeliczeniu na stężenie grupy NCO),

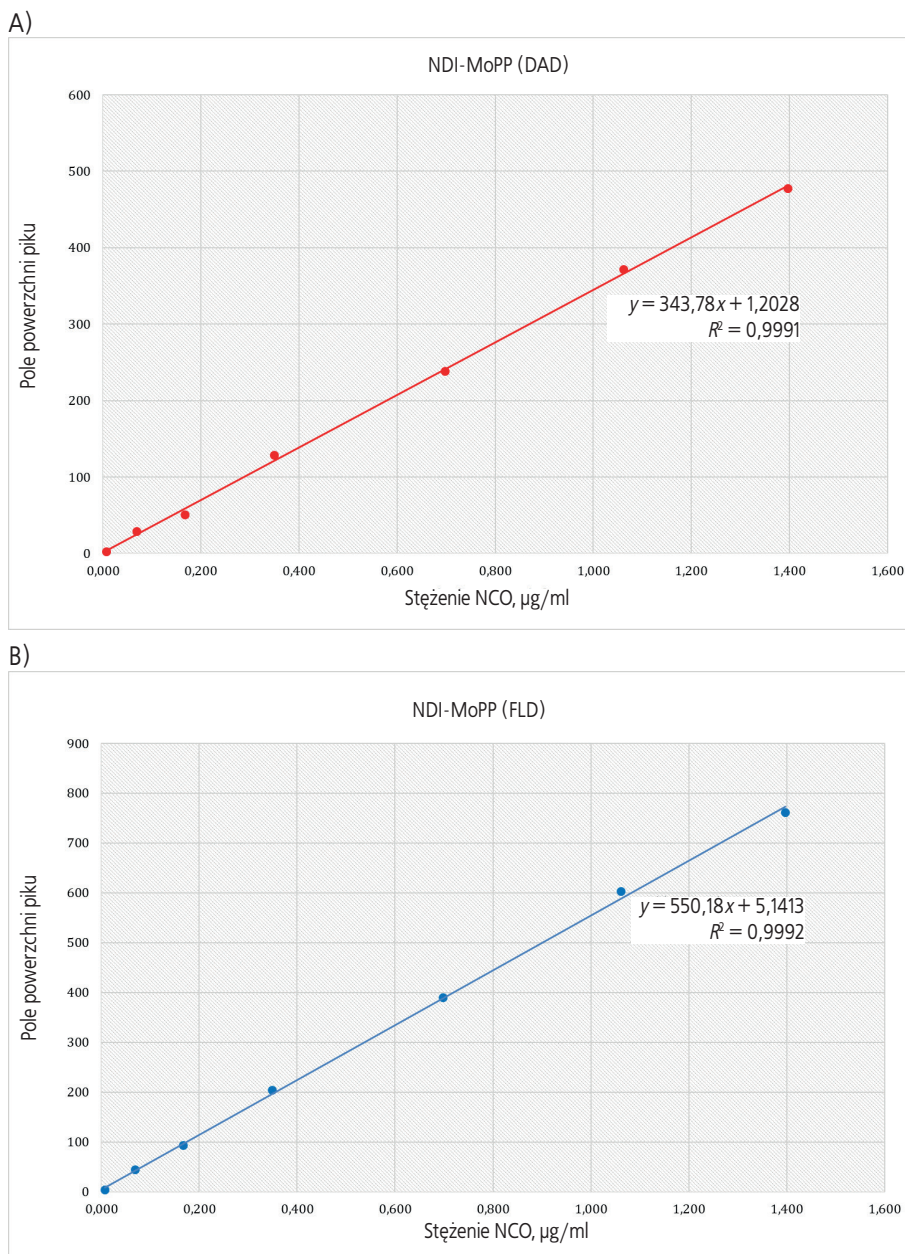
(ryc. 3) były porównywalne z krzywymi kalibracyjnymi otrzymanymi na podstawie analiz rozтворów pochodnej NDI-MoPP przygotowanej w acetonitrylu. Do dalszych badań laboratoryjnych prowadzonych w celu wyznaczenia parametrów walidacyjnych metody wykorzystano pochodną zsyntezowaną w laboratorium.



Rycina 3. Wykres zależności powierzchni pików produktu reakcji diizocyjanianu 1,5-naftalenu (NDI) z MoPP na filtrach od stężenia grupy NCO. Kolumna Ultra C18, temperatura kolumny 23 °C, HPLC, detektor DAD i FLD
Figure 3. Graph of the dependence of peak areas of the 1,5-naphthyl diisocyanate (NDI) reaction product with MoPP on filters on the concentration of the NCO group. Ultra C18 column, column temperature 23°C, HPLC, DAD and FLD detectors

Tabela 3. Wyniki precyzji (powtarzalności) oznaczeń diizocyjanianu 1,5-naftalenu (NDI), w przeliczeniu na NCO. Kolumna Ultra C18, HPLC, detektor A) DAD i B) FLD
Table 3. Results of precision (repeatability) of determinations of 1,5-naphthyl diisocyanate (NDI), calculated as NCO. Ultra C18 column, HPLC, A) DAD, B) FLD

Numer serii	Stężenie, µg NCO/ml	Średnia powierzchnia pików (<i>n</i> = 8)	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności, %	Średni współczynnik zmienności dla zakresu, %
DAD					
1	0,07	32,08	1,52	4,74	4,96
2	0,70	259,61	13,73	5,29	
3	1,4	488,95	23,68	4,84	
FLD					
1	0,07	44,64	3,38	7,57	6,02
2	0,70	419,47	29,10	6,94	
3	1,4	767,66	13,81	1,8	



Rycina 4. Wykres zależności powierzchni pików pochodnej NDI-MoPP, naniesionej na impregnowany filtr, od stężenia grupy NCO. Kolumna Ultra C18, HPLC, detektor A) DAD i B) FLD

Figure 4. Graph of the dependence of the peak area of the derivative applied to the impregnated filter on the concentration of the NCO group. Ultra C18 column, HPLC, A) DAD, B) FLD

Precyzja

W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano trzy serie po osiem filtrów z MoPP, na które naniesiono po 150 µl roztworów o stężeniach pochodnej: 6,65 µg/ml (seria I), 66,50 µg/ml (seria II) i 133,00 µg/ml (seria III). Po wyschnięciu filtry przygotowano do analizy chromatograficznej w sposób identyczny jak przy przygotowaniu krzywych kalibracyjnych.

Wykonano pomiary chromatograficzne, po dwa z każdego roztworu, w warunkach identycznych jak przy wykonaniu oznaczeń kalibracyjnych. Na podstawie odczytanych powierzchni pików uzyskanych na chromatogramach obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Wyniki badań precyzji przedstawiono w tabeli 3.

Współczynniki zmienności dla zakresu pomiarowego wyniosły odpowiednio 4,96% i 6,02%, co świadczy o dobrej precyzji oznaczeń.

Badanie trwałości roztworów

Zgodnie z zaleceniami metody MDHS 25/4 (HSE 2015), po pobraniu próbek powietrza przez filtry impregnowane odczynnikiem derywatyzującym, filtry należy wyjąć z oprawek, umieścić w szklanych naczynkach, zalać odpowiednią ilością rozpuszczalnika i przewieźć do laboratorium. Ten sposób transportu podyktowany jest tym, że gdyby na któreś miejsca filtra dostały się cząsteczki stałego diizocyjanianu w ilości większej niż ilość naniesionego tam odczynnika derywatyzującego, to przeniesienie próbki do roztworu umożliwi przereagowanie całej zatrzymanej ilości diizocyjanianu.

Do badania trwałości roztworów pozostawiono w warunkach laboratoryjnych roztwory pochodnej NDI-MoPP w acetonitrylu o stężeniach 0,07 µg NCO/ml i 0,7 µg NCO/ml, wybrane spośród roztworów przygotowanych do wyznaczenia krzywych kalibracyjnych. Wyniki badań trwałości roztworów po 1, 3 i 6 dniach przechowywania w temperaturze pokojowej i bez dostępu światła przedstawiono w tabeli 4. Próbkę powietrza w postaci roztworów pobranych znad filtra za pomocą 2 ml acetonitrylu przechowywano w temperaturze pokojowej i bez dostępu światła przez 3 dni.

Tabela 4. Wyniki badań trwałości roztworów pochodnej diizocyjanianu 1,5-naftalenu (NDI) w acetonitrylu, przechowywanych w laboratorium. Kolumna Ultra C18, HPLC, detektor DAD

Table 4. Results of the stability tests of 1,5-naphthyl diisocyanate (NDI) derivative solutions in acetonitrile stored in the laboratory. Ultra C18 column, HPLC, DAD

Stężenie NCO, µg/ml	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Zmiana powierzchni po przechowywaniu w chłodziarce, %
0,07	0	26,2 27,1 28,1	27,13	0,90	0
0,7	0	250,10 250,60 256,00	252,23	3,27	0
0,07	1	27,1 26,1 25,3	26,17	0,90	-3,56
0,7	1	243,70 250,20 243,10	245,67	3,94	-2,60
0,07	3	25,1 26,1 26,9	26,03	0,90	-4,05
0,7	3	241,20 238,50 245,10	241,60	3,32	-4,22
0,07	6	24,7 23,5 23,8	24,0	1,34	-8,28
0,7	6	231,20 221,00 243,10	231,77	11,06	-8,11

Dane walidacyjne metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482:2021. Granicę wykrywalności (LOD) oraz granicę oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analizy ślepych próbek, czyli roztworów otrzymanych z nad impregnowanych filtrów MoPP po wytrząsaniu z 2 ml acetonitrylu. Do obliczenia LOD i LOQ wykorzystano wyliczoną wartość standardowego odchylenia próbek oraz współczynnik nachylenia krzywej kalibracyjnej. Granice te przedstawiono w tabeli 5.

Uzyskano następujące dane walidacyjne metody oznaczania diizocyjanianu 1,5-naftalenu, przeliczonego na stężenie grupy NCO:

- zakres pomiarowy
0,007 ÷ 1,397 µg NCO/ml
(0,00006 ÷ 0,01164 mg NCO/m³
dla próbki powietrza 240 l)
- granica wykrywalności:
LOD = 1,1 ng NCO/ml (HPLC-DAD);
LOD = 0,7 ng NCO /ml (HPLC-FLD)
- granica oznaczalności:
LOQ = 3,2 ng NCO /ml (HPLC-DAD);
LOQ = 2,2 ng NCO /ml (HPLC-FLD)
- względna niepewność złożona 14,6 %;
- względna niepewność rozszerzona
(dla poziomu ufności 95%
i współczynnika rozszerzenia k = 2) 29,2%.

Opracowana metoda spełnia wymagania stawiane procedurom oznaczania stężeń substancji w powietrzu na stanowiskach pracy.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań ustalono warunki oznaczania diizocyjanianu 1,5-naftalenu (NDI), przeliczonego na stężenie grupy NCO, w powietrzu na stanowiskach pracy. Filtry z włókna szklanego pokryte 1-(2-metoksyfenylo)-piperazyną zapewniają ilościowe wyodrębnienie diizocyjanianu 1,5-naftalenu z badanego powietrza. Uzyskaną pochodną oznacza się ilościowo przy użyciu wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem diodowym lub fluorescencyjnym. Opracowana metoda umożliwia oznaczanie diizocyjanianu 1,5-naftalenu, w przeliczeniu na grupę NCO, na poziomie 1/100 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) i może być stosowana do oceny narażenia zawodowego na stanowiskach pracy. Walidacja metody potwierdziła jej przydatność do zamierzonego zastosowania.

Procedura analityczna oznaczania diizocyjanianu 1,5-naftalenu, przeliczonego na grupę NCO, w powietrzu została zamieszczona w załączniku do artykułu.

Tabela 5. Granice wykrywalności (LOD) oraz oznaczalności (LOQ) opracowanej metody
Table 5. The determined limits of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) of the method

Detektor (metoda HPLC)	DAD	FLD
Odchylenie standardowe wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych, S_0	0,1092	0,1193
Równanie krzywej kalibracji: $y = bx + a$	$y = 343,48x + 1,2$	$y = 550,18x + 5,14$
Współczynnik kierunkowy krzywej kalibracji, b	343,48	550,18
Granica wykrywalności, LOD, ng NCO/ml	1,05	0,72
Granica oznaczalności, LOQ, ng NCO/ml	3,15	2,15

PIŚMIENNICTWO

ASTM D5836-20 (2020). Standard test method for determination of 2,4-toluene diisocyanate (2,4-TDI) and 2,6-toluene diisocyanate (2,6-TDI) in workplace atmospheres (1-2 PP Method). ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

ASTM D5932-20 (2020). Standard test method for determination of 2,4-toluene diisocyanate (2,4-TDI) and 2,6-toluene diisocyanate (2,6-TDI) in air (with 9-(N-methylaminomethyl) anthracene method) (MAMA) in the workplace. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

ASTM D6562-20 (2020). Standard test method for determination of gaseous hexamethylene diisocyanate (HDI) in air with 9-(N-methylaminomethyl) anthracene method (MAMA) in the workplace. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

ASTM D6561-20 (2020). Standard test method for determination of aerosol monomeric and oligomeric hexamethylene diisocyanate (HDI) in air with (methoxy-2-phenyl-1) piperazine (MOPIP) in the workplace. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

Bekki K., Uchiyama S., Kunugita N. (2020). A novel analytical method for simple and low-cost detection of isocyanates in ambient air. *Anal. Bioanal. Chem.* 412, 103–111. DOI: 10.1007/s00216-019-02210-5.

Bonczarowska M., Brzeźnicki S. (2016). Toluilenodiizocyjanian. Oznaczanie izomerów toluilenodiizocyjanianu metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej. *Podst. Met. Oceny Środow. Pr.* 1(87), 123–130. DOI: 10.5604/1231868X.1200152.

Brzeźnicki S., Bonczarowska M. (2015). Occupational exposure to selected isocyanates in Polish industry. *Med. Pr.* 66(3), 291–301. DOI: 10.13075/mp.5893.00020.

Brzeźnicki S., Bonczarowska M. (2020). Izocyjanian 3-izocyjanianometylo-3,5,5-trimetylocykloheksylu. Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej. *Podst. Met. Oceny Środow. Pr.* 2(104), 95–110. DOI: 10.5604/01.3001.0014.2005

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2024/869 z dnia 13 marca 2024 r. w sprawie zmiany dyrektywy 2004/37/WE Parlamentu Europejskiego i Rady i dyrektywy Rady 98/24/WE w odniesieniu do wartości dopuszczalnych dla ołowiu i jego związków nieorganicznych oraz dla diizocyjanianów *Dz. Urz. UE L* z 19.03.2024.

ECHA, European Chemicals Agency (2020). ECHA/RAC/A77-O-0000006826-64-01/F Committee for Risk Assessment RAC. Opinion on scientific evaluation of occupational exposure limits for Diisocyanates. ANNEX 1 in support of the Committee for Risk Assessment (RAC) for evaluation of limit values for diisocyanates at the workplace. ECHA Telakkakatu 6, P.O.Box 400, FI-00121 Helsinki, Finland.

ECHA, European Chemicals Agency (2025). 1,5-Naphthylene diisocyanate. Brief Profile - Last updated: 06/06/2025. <https://echa.europa.eu/pl/brief-profile/-/briefprofile/100.019.675> [dostęp: 23.06.2025].

Gagne S., Aubin S., Richard L. (2019). Determination of isocyanates in workplace air. IRSST Analytical Method MA-376. <https://canadacommons.ca/artifacts/28232221/analytical-method/29132074/> [dostęp: 23.06.2025].

GESTIS, Substance database (2025). 1,5-Naphthylene diisocyanate. <https://gestis-database.dguv.de/data?name=034160> [dostęp: 23.06.2025].

Guglya E.B. (2000). Determination of isocyanates in air. *J. Anal. Chem.* 55(6), 508–529.

Gylestam D., Riddar J.B., Karlsson D. i in. (2014). Dry sampling of gas-phase isocyanates and isocyanate aerosols from thermal degradation of polyurethane. *Ann. Occup. Hyg.* 58(1), 28–49. DOI: 10.1093/annhyg/met046.

Henneken H., Vogel M., Karst U. (2007). Determination of airborne isocyanates. *Anal. Bioanal. Chem.* 387, 219–236. DOI: 10.1007/s00216-006-0901-8.

HSE (2015). MDHS 25/4 Organic isocyanates in air. Methods for the Determination of Hazardous Substances. Methods for the determination of hazardous substances (MDHS). Published by the Health and Safety Executive. First published 12/14, wersja 03/15. Health and Safety Executive. <https://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs25-4.pdf> [dostęp: 23.06.2025].

Huuskonen P., Porras S.P., Scholten B. i in. (2023). Occupational exposure and health impact assessment of diisocyanates in finland. *Toxics.* 11(3), 229. DOI: 10.3390/toxics11030229.

ISO 16702:2007 Workplace air quality — Determination of total organic isocyanate groups in air using 1-(2-methoxyphenyl) piperazine and liquid chromatography.

ISO 17734-1:2013 Determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry. Part 1: Isocyanates using dibutylamine derivatives.

ISO 17735:2019 Workplace atmospheres — Determination of total isocyanate groups in air using 1-(9-anthracenylmethyl) piperazine (MAP) reagent and liquid chromatography.

Jankowski M.J., Olsen R., Thomassen Y. i in. (2017). Comparison of air samplers for determination of isocyanic acid and applicability for work environment exposure assessment. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 19, 1075. DOI: 10.1039/c7em00174f.

Jones K., Johnson P.D., Baldwin P.E.J. i in. (2017). Exposure to diisocyanates and their corresponding diamines in seven different workplaces. *Ann. Work Expo. Health* 61(3), 383–393. DOI: 10.1093/annweh/wxx006.

Karlsson D., Merz T., Nuthmann V. (2022). Emission of methylene diphenyl diisocyanate and methylene dianiline during use of cure-in-place methylene diphenyl diisocyanate-based consumer products. *Toxicol. Ind. Health* 38(9), 643–652. DOI: 10.1177/07482337221079433.

- McConnachie G., Johnson P. (2023). Total reactive isocyanate group (TRIG). Measurement: A Commentary. *Ann. Work. Expo. Health* 6;67(5), 553-558. DOI: 10.1093/annweh/wxad007.
- NIOSH 5521, Issue 2 (1994) Isocyanates monomeric. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition.
- NIOSH 5522, Issue 2 (1998) Isocyanates. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition.
- NIOSH 5525, Issue 1 (2003) Isocyanates total (MAP). NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition.
- OSHA 5002 (2021). Organic vapor sampling group 3 (OVSG-3), diisocyanate analytes collected on coated glass fiber filters. Method Development Team Industrial Hygiene Chemistry Division OSHA Salt Lake Technical Center Sandy UT 84070-6406.
- OSHA PV2046 (1993). 1,5-Naphthalene diisocyanate (NDI). Organic Service Branch II OSHA Salt Lake Technical Center Salt Lake City, UT 84115-1802.
- PN-EN 482:2021 Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania stężeń czynników chemicznych – Podstawowe wymagania dotyczące parametrów procedur.
- PubChem (open chemistry database at the National Institutes of Health (NIH)) (2025). 1,5-Naphthalene diisocyanate. National Library of Medicine 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD 18503. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/18503>, [dostęp: 23.06.2025].
- Rother D., Schlüter U. (2021). Occupational exposure to diisocyanates in the European Union. *Ann. Work. Expo. Health* 9;65(8), 893-907. DOI: 10.1093/annweh/wxab021. Erratum in: *Ann. Work. Expo. Health* 2023 Jul 6;67(6), 799. DOI: 10.1093/annweh/wxad027.
- 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 2018 poz. 1286, ze zm.
- Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) i utworzenia Europejskiej Agencji Chemicznych, 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 dyrektywę Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/ WE i 2000/21/WE. Dz. Urz. UE L 2006.396.1 z 30.12.2006 r.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. Dz. Urz. UE L 353 z 31.12.2008 r.
- Selvakumar S., Karunakaran V.S., Krishna S.R. (2022). Detection techniques for air-borne isocyanates based on fluorescent derivatizing agents. *Environ. Sci.: Atmos.* 2, 1249–1258. DOI: 10.1039/D2EA00098A.
- Sennbro C.J., Ekman J., Lindh C.H. i in. (2004). Determination of isocyanates in air using 1-(2-methoxyphenyl)piperazine-impregnated filters: long-term sampling performance and field comparison with impingers with dibutylamine. *Ann. Occup. Hyg.* 48(5), 415–24. DOI: 10.1093/annhyg/meh035.
- Sennbro C.J., Lindh C.H., Mattsson C. i in. (2006). Biological monitoring of exposure to 1,5-naphthalene diisocyanate and 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 79(8), 647–53. DOI: 10.1007/s00420-006-0096-5.
- Sepai O., Sabbioni G. (2017). Albumin adducts and urinary metabolites resulting from occupational exposure to 1,5-naphthalene diisocyanate. *Int. J. of Occup. Med. Environ. Health* 30(4), 579–591. DOI: 10.13075/ijom.1896.00863.
- Spence M.W., Plehiers P.M. (2022). A brief overview of properties and reactions of diisocyanates. *Toxicol. Ind. Health* 38(9), 495-499. DOI: 10.1177/07482337221090709.
- Streicher R.P., Arnold J.E., Ernst M. K. i in. (1996). Development of a Novel Derivatization Reagent for the Sampling and Analysis of Total Isocyanate Group in Air and Comparison of its Performance with that of Several Established Reagents. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 57(10), 905–913. DOI: 10.1080/15428119691014413.
- Szymańska J., Buchajzer E., Frydrych B. (2025). Diizocyjaniany w przeliczeniu na NCO. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podst. Met. Oceny Środow. Pr.* 3(125), 5–73. DOI: 10.54215/PiMOSP/1.125.2025.
- White J. (2006). MDHS 25 revisited; development of MDHS 25/3, the determination of organic isocyanates in air. *Ann. Occup. Hyg.* 50(1), 15–27. DOI: 10.1093/annhyg/mei036.
- White J., Johnson P., Pengelly I. i in. (2012). MDHS 25 revisited: part 2, modified sampling and analytical procedures applied to HDI-based isocyanates. *Ann. Occup. Hyg.* 56(4), 466–80. DOI: 10.1093/annhyg/mer114.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA DIIZOCYJANIANU 1,5-NAFTALENU (W PRZELICZENIU NA NCO) NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości diizocyjanianu 1,5-naftalenu (CAS 3173-72-6), w przeliczeniu na grupę NCO, w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną i fluorescencyjną. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie diizocyjanianu 1,5-naftalenu (CAS 3173-72-6), w przeliczeniu na grupę NCO, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w normie, wynosi 0,00006 mg NCO/m³ (dla próbki powietrza o objętości 240 l).

2. Powołania normatywne

PN-Z-04008-7 Ochrona czystości powietrza — Pobieranie próbek — Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Terminy i definicje

W niniejszym dokumencie nie wymieniono terminów ani definicji.

4. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr z włókna szklanego pokryty 1-(2-metoksyfenylo)piperazyną, ekstrakcji powstałej pochodnej diizocyjanianu 1,5-naftalenu acetonitrylem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

5. Postanowienia ogólne

5.1. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć przy użyciu wagi analitycznej z działką elementarną co najmniej 0,000 2 g.

5.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności, podczas których stosuje się rozpuszczalniki organiczne, należy wykonywać przy użyciu środków ochrony indywidualnej oraz pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym. Pozostałe po analizie roztwory odczynników należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji uprawnionym instytucjom.

6. Odczynniki, roztwory i materiały

Stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a., o ile nie zaznaczono inaczej, oraz wodę destylowaną o czystości do HPLC, zwaną w dalszej części normy wodą.

6.1. Acetonitryl o czystości do HPLC

6.2. Toluen o czystości do HPLC

6.3. Diizocyjanian 1,5-naftalenu

6.4. 1-(2-Metoksyfenylo)piperazyna (1,2- MoPP) o zawartości masowej >98%

6.5. Siarczan sodu bezwodny (do osuszania toluenu)

6.6. Toluen osuszony

6.7. Octan amonu

6.8. Kwas octowy lodowaty

6.9. Bufor amonowy

Stosować bufor amonowy przygotowany w następujący sposób: odważyć około 0,77 g octanu amonu i przenieść do kolby miarowej o pojemności 1000 ml, uzupełnić kolbę wodą i dokładnie wymieszać zawartość. Następnie dodać odpowiednią ilość kwasu octowego zgodnie z punktem 6.8, tak aby uzyskać roztwór o wartości pH = 5.

6.10. Roztwór pokrywający

Stosować roztwór 1-(2-metoksyfenylo)piperazyny w toluenie wg punktu 6.6, do impregnowania filtrów GF/A. Roztwór przygotowuje się w następujący sposób: do kolby o objętości 25 ml odważyć 0,25 g 1,2-MoPP, uzupełnić do kreski toluenem wg punktu 6.6. Roztwór przechowywać

w temperaturze pokojowej; jego trwałość wynosi tydzień. Zawartość 1-(2-metoksyfenilo)piperazyny w 1 ml tak przygotowanego roztworu wynosi około 10 mg.

6.11. Filtry z włókna szklanego

Filtry z włókna szklanego o średnicy 25 mm i średnicy porów $0,7\ \mu\text{m}$ przygotowano w następujący sposób: na filtry nanieść 0,2 ml roztworu pokrywającego wg punktu 6.10. Pozostawić je do wyschnięcia w eksykatorze. Suche filtry pokryte 1-(2-metoksyfenilo)piperazyną umieścić w szczelnie zamkniętym pojemniku, chroniąc przed światłem. Filtry zachowują trwałość co najmniej tydzień.

6.12. Pochodna diizocyjanianu 1,5-naftalenu

Rozpuścić 105 mg diizocyjanianu 1,5-naftalenu w 10 ml toluenu wg punktu 6.6. Roztwór powoli dodawać do 20 ml roztworu pokrywającego wg punktu 6.10. Otrzymany roztwór mieszać przez około 60 min, a następnie umieścić w zamrażarce na 45 min. Powstały osad przefiltrować przez filtr bibułowy, przemyć kilkakrotnie małymi ilościami zimnego toluenu i wysuszyć pod próżnią. Otrzymaną pochodną przechowywać w szczelnie zamkniętym pojemniku. W razie konieczności powstały osad rozpuścić ponownie w możliwie najmniejszej ilości dichlorometanu i poddać ponownej rekrytalizacji w toluenie.

Tak przygotowaną pochodną diizocyjanianu 1,5-naftalenu przechowywać w szczelnie zamkniętym pojemniku w temperaturze pokojowej; trwałość wynosi do miesiąca.

6.13. Roztwór wzorcowy podstawowy pochodnej diizocyjanianu 1,5-naftalenu

Do kolby pomiarowej o pojemności 20 ml odważyć 2,7 mg pochodnej diizocyjanianu 1,5-naftalenu. Pochodną rozpuścić w acetonitrylu. Jeden mililitr tak przygotowanego roztworu zawiera 0,135 mg pochodnej diizocyjanianu 1,5-naftalenu, co odpowiada stężeniu 0,0189 mg NCO/ml. Roztwór przygotowywać bezpośrednio przed oznaczaniem.

6.14. Roztwory wzorcowe robocze

Do 7 kolb pomiarowych o pojemności 1 ml odmierzyc następujące objętości roztworu wzorcowego podstawowego pochodnej diizocyjanianu 1,5-naftalenu wg punktu 6.13, w mililitrach: 0,005; 0,05; 0,12; 0,25; 0,5; 0,76 i 1. Kolby uzupełnić acetonitrylem. Jeden mililitr tak przygotowanych roztworów zawiera odpowiednio w mikrogramach grupy NCO: 0,0945; 0,945; 2,268; 4,725; 9,450; 14,364 i 18,900. Roztwory przygotowywać bezpośrednio przed oznaczaniem.

7. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosuje się standardową aparaturę laboratoryjną, w tym szczególnie sprzęt wymieniony poniżej.

7.1. Chromatograf cieczowy

Chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym lub fluorescencyjnym.

7.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie pochodnej diizocyjanianu 1,5-naftalenu w obecności innych substancji występujących w badanym powietrzu, np. kolumna o długości 250 mm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, wypełniona fazą oktadecylową o uziarnieniu $5\ \mu\text{m}$ (np. ULTRA C18).

7.3. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości, zgodnie z rozdziałem 8.

7.4. Oprawki

Oprawki na filtry o średnicy 25 mm, dostępne w handlu i stosowane zgodnie z instrukcją producenta.

7.5. Pipety

Pipety do cieczy automatyczne nastawne o pojemnościach $0,005 \div 5\ \text{ml}$.

7.6. Kolby pomiarowe

Kolby pomiarowe o pojemnościach: 1 ml; 20 ml i 1000 ml.

7.7. Naczynka szklane

Naczynka szklane o pojemnościach 2 ml i 5 ml.

7.8. Filtry strzykawkowe

Filtry strzykawkowe o średnicy 13 mm, z membraną z poli(tetrafluoroetylenem) o średnicy porów $0,45\ \mu\text{m}$.

7.9. Eksykator

7.10. Wytrząsarka

Wytrząsarka mechaniczna.

7.11. Filtry bibułowe

8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami normy PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek powietrza przez filtr wg punktu 6.11, umieszczony w oprawce wg punktu 7.4, przepuścić do 240 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 1 l/min. Bezpośrednio po pobraniu próbek filtr przenieść do naczynka i dodać 2 ml acetonitrylu. Tak przygotowane próbki przechowywać w temperaturze pokojowej,

zabezpieczone przed światłem; ich trwałość wynosi do 3 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielenie pochodnej diizocyjanianu 1,5-naftalenu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 6.2 przykładowe warunki oznaczania są następujące:

- faza ruchoma
(acetonitryl:
bufor amonowy
wg punktu 6.9) 60: 40 (faza szybka) lub
45: 55 (faza wolna)
- temperatura
kolumny 25°C
- strumień
objętości
fazy ruchomej 1 ml/min
- długość fali
analitycznej
detektora
spektrofotometrycznego 242 nm
- długość fali
analitycznej
detektora
fluorescencyjnego:
 - wzbudzenie 240 nm
 - emisja 370 nm
- dozowanie
próbki 20 µl.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowania

Na siedem filtrów wg punktu 6.12 nanieść po 150 µl roztworów wzorcowych pochodnej diizocyjanianu 1,5-naftalenu wg punktu 6.14. Na filtr będący próbką zerową nanieść 150 µl acetonitrylu. Masa NCO naniesionego na filtry wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 0; 0,01418; 14175; 0,3402; 0,70875; 1,4175; 2,1546; 2,8350. Po odparowaniu rozpuszczalnika filtry przenieść do naczynek wg punktu 7.7. Do każdego naczynka dodać po 2 ml acetonitrylu i wytrząsać przez 30 min. Uzyskane ekstrakty przesączyć przez filtry strzykawkowe wg punktu 7.8. Roztwory poddać analizie chromatograficznej

w warunkach określonych w rozdziale 9. Z każdego roztworu wykonać dwukrotny pomiar. Różnica między poszczególnymi wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Sporządzić wykres krzywej wzorcowania, odkładając na osi odciętych stężenie grupy NCO, w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – średnie pola powierzchni piku pochodnej diizocyjanianu 1,5-naftalenu.

11. Wykonanie oznaczania

Naczynko z filtrem i 2 ml acetonitrylu wytrząsać przez 30 min. Ekstrakt przesączyć przez filtr strzykawkowy wg punktu 7.8. Uzyskany roztwór poddać analizie chromatograficznej w warunkach określonych w rozdziale 9. Stężenie grupy NCO w badanym roztworze, w mikrogramach na mililitr, odczytać z wykresu krzywej wzorcowania.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie grupy NCO (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{c \cdot 2}{V}$$

w którym:

- c – stężenie grupy NCO, w mikrogramach na mililitr w badanym roztworze, odczytana z wykresu krzywej wzorcowania, w mikrogramach na mililitr,
- 2 – ilość rozpuszczalnika użyta do ekstrakcji, w mililitrach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach.

Jeśli przepisy krajowe tego wymagają, wynik oznaczania stężenia substancji, w miligramach na metr sześcienny, sprowadzić do określonych warunków odniesienia, np. temperatury 20°C i ciśnienia 101,3 kPa.