

LEONARD SZCZEPKOWSKI<sup>1),\*</sup>, STANISŁAW HERNACKI<sup>2)</sup>, LESZEK GAJZLER<sup>3)</sup>

## Oznaczanie śladowych ilości amin aromatycznych w spienionych poliuretanach

**Streszczenie** – Opracowano prostą metodę oznaczania śladowych ilości amin aromatycznych w elastycznych piankach poliuretanowych, za pomocą zmodyfikowanej techniki wysokosprawnej chromatografii cienkowarstwowej HP TLC. Dzięki modyfikacjom uzyskano znaczne obniżenie progu wykrywalności, udoskonalenie zaś metody rozdzielania pozwoliło na zwiększenie jej dokładności i czułości. Metodę można wykorzystać do analizy składu wyrobów poliuretanowych.

**Słowa kluczowe:** pianki poliuretanowe, aminy aromatyczne, metody oznaczania.

### DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF AROMATIC AMINES IN FOAMED POLYURETHANES

**Summary** – On the base of modified High Performance Thin Layer Chromatography a simple method to determine trace amounts of aromatic amines in flexible polyurethane foams was elaborated. As a result of the modification the detection threshold was substantially lowered and improvement of the separation method allowed increasing its accuracy and sensitivity. The method can be used to analyze the composition of polyurethane products.

**Keywords:** polyurethane foams, aromatic amines, determination methods.

Aminy aromatyczne stanowią podstawowy surowiec w syntezie aromatycznych izocyjanianów a te z kolei, w połączeniu z polioliolami, służą do otrzymywania poliuretanów (PUR). Teoretycznie zatem tworzywa poliuretanowe nie powinny zawierać amin. W rzeczywistości jest niestety inaczej, przy czym problem jest ważny, gdyż aminy aromatyczne są umieszczone na liście środków potencjalnie kancerogennych. Istotną więc staje się analiza źródeł występowania i powstawania tych związków. Prawdopodobną przyczyną tworzenia się amin jest termiczny rozkład poliuretanu do wyjściowych izocyjanianów i polioli oraz dość szybka hydroliza izocyjanianów, w obecności wody dodawanej w procesie wytwarzania pianek, do wyjściowych amin aromatycznych. Oba zjawiska mogą zachodzić w syntezie poliuretanów [1–3]. Do najważniejszych czynników wpływających na proces hydrolizy i obecność w piance poliuretanowej amin, zalicza się: duży nadmiar wody w procesach spieniania, wysoką temperaturę wewnątrz bloków pianki (dochodzącą nawet do ok. 150 °C), długi czas chłodzenia bloków pianki poliuretanowej (nawet do 72 h), duże wymiary bloków (długość nawet do 60 m), stosowanie nadmiaru izocyjanianów

do otrzymywania poliuretanów, słabe przewodnictwo cieplne poliuretanów komórkowych, wykorzystywanie amin aromatycznych jako przedłużaczy łańcuchów (elastomery), działanie płynów fizjologicznych, obecność w końcowych wyrobach katalizatorów aminowych, związków cynowych, bądź silikonów, ułatwiających rozkład poliuretanów także w toku użytkowania [4].

Wymienione zjawiska występują zarówno w trakcie syntezy, jak i stosowania poliuretanów. Niepokojące okazały się wyniki badań moczu pracowników zatrudnionych przy produkcji elastycznych pianek poliuretanowych, wykryto u nich bowiem śladowe ilości amin aromatycznych [5–7]. Świadczyło to o tym, że pracownicy wdychali obecny w powietrzu izocyjanian, który ulegał w organizmie metabolicznej przemianie do aminy, wydalanej następnie przez nerki.

Badano również degradację w płynach fizjologicznych, poliuretanowych implantów piersi kobiecych i potwierdzono obecność amin aromatycznych jako rezultat takiej degradacji. Proces przebiegał z szybkością 4,6 ppm amin/dzień, co szacunkowo odpowiada degradacji 0,8 % mas. PUR w implantach piersi na rok [8–10].

Liczne badania wykazują dużą zawartość amin aromatycznych w piankach, bezpośrednio po procesie spieniania, dochodzącą nawet do 100–400 ppm [11], podczas gdy stężenie analogicznych amin w wyrobach, po 3 dobach sezonowania wynosi 20 ppm. Wyroby piankowe wymagają zatem bezwzględnie sezonowania. Dotyczy to przede wszystkim gotowych płyt lub formatek. W większości przypadków jednak wyroby bezpośrednio po pro-

<sup>1)</sup> FAMPUR Adam Przekurat, ul. Wojciecha Gersona 40/30, 85-305 Bydgoszcz.

<sup>2)</sup> Emerytowany pracownik Natural Chemical Products Sp. z o.o., ul. Wojska Polskiego 65, 85-825 Bydgoszcz.

<sup>3)</sup> Emerytowany pracownik Zakładów Chemicznych „Zachem” Spółka Akcyjna, Laboratorium Analityczne, ul. Wojska Polskiego 65, 85-825 Bydgoszcz.

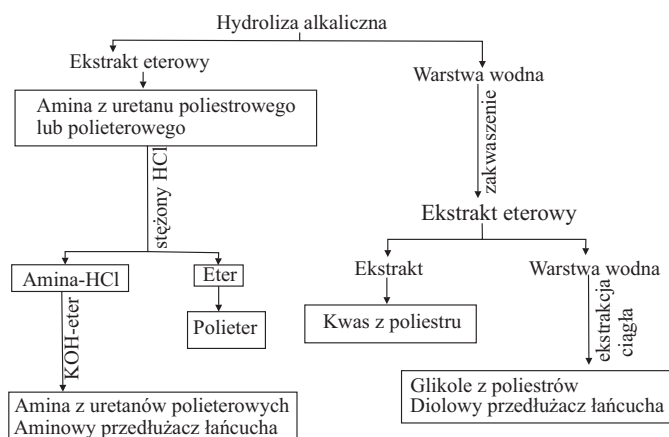
<sup>\*</sup> Autor do korespondencji; e-mail: leonardosz@interia.pl

cesie spieniania są dalej, taśmowo przerabiane na końcowe produkty i natychmiast pakowane w folię polietylenową. Taki sposób postępowania ogranicza migrację amin z wyrobów na zewnątrz, możliwą w warunkach tradycyjnego sezonowania.

Z tego względu pojawia się konieczność opracowania nowych, zastrzonych wymagań stawianych tworzywom poliuretanowym oraz kontrolowania ilości amin obecnych w wyrobach trafiających do klientów. Przykładem działania w tym kierunku jest administracyjne zastrzenie norm w zakresie dopuszczenia do obrotu handlowego wyrobów poliuretanowych w branży meblarskiej [12]. Według wymagań firmy IKEA, zawartość izomerów 2,4-toluilenodiaminy (2,4-TDA) lub 4,4'-diaminodifenylometanu (4,4'-MDA) w wyrobach PUR nie powinna być większa niż 5 ppm [13]. Obecnie obserwuje się dążenie do ustalenia wartości dopuszczalnego stężenia sumy wszystkich izomerów TDA i MDA. W ramach wspomnianych działań drastycznie zmniejszono też wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) TDI w powietrzu na stanowiskach pracy, z obowiązującego 0,035 mg/dm<sup>3</sup> do poziomu 0,007 mg/dm<sup>3</sup>.

Ograniczone, niewielkie wartości NDS wiążą się z koniecznością poprawy czułości i wykrywalności metod analitycznych wykorzystywanych do analizy zawartości amin w poliuretanowych tworzywach.

Do określenia stężenia amin w poliuretanach służą bezpośrednie metody spektrofotometryczne: w podczerwieni (IR) oraz NMR. Zastosowanie tych technik czasami jednak jest ograniczone w przypadku tworzyw bardziej złożonych, gdzie występuje zjawisko nakładania się charakterystycznych pasm absorpcyjnych. Bardziej użyteczne są wówczas metody wykorzystujące proces ekstrakcji poszczególnych składników z wyrobów końcowych, jak również proces hydrolizy poliuretanów. Najczęściej przeprowadza się hydrolizę w środowisku alkalicznym [14]. Na schemacie A przedstawiono możliwe etapy



Schemat A. Proces ekstrakcji składników uzyskanych w procesie hydrolizy poliuretanu

Scheme A. Extraction of components received from the polyurethane hydrolysis process

takiej hydrolizy i separacji głównych składników poliuretanów.

Skład poszczególnych wyizolowanych frakcji, otrzymanych w wyniku hydrolizy, można oznaczać stosując: spektroskopię IR oraz NMR, chromatografię bibułową, chromatografię cienkowarstwową, chromatografię gazową, chromatografię ciekłą, analizę potencjometryczną, spektrofotometrię w zakresie widzialnym i UV.

W wielu przypadkach jednak wykrycie i ilościowe oznaczenie składników na poziomie śladowych stężeń, przy użyciu wspomnianych technik nie jest możliwe.

Ilościowe oznaczanie zawartości amin, na poziomie kilku ppm, wymaga stosowania bardzo drogich urządzeń analitycznych. Najbardziej rozpowszechniona technika, opracowana na Uniwersytecie Sztokholmskim, jest wykorzystywana przez sieć IKEA [13, 15]. Polega na ekstrakcji próbki pianki przy użyciu 0,1-proc. kwasu octowego, przeprowadzenie ekstrahowanej aminy w pochodne z chloromrówczanem etylu lub bezwodnikiem kwasu pentafluoropropionowego, a następnie oznaczenie tych pochodnych za pomocą chromatografii ciekłowej w połączeniu ze spektrometrią masową, z dodatkowym wykorzystaniem detektora jonizującego jony ujemne [15]. Procedura wymaga użycia nietypowych, drogiej odczynników oraz niezwykle drogiego sprzętu. Z tego powodu takie analizy wykonują jedynie wyspecjalizowane instytuty naukowe i na zamówienie tylko nielicznych odbiorców wyrobów z PUR. Powstało więc zapotrzebowanie na opracowanie metody analitycznej dostępnej dla większości producentów wyrobów poliuretanowych, niewymagającej zakupu drogiej i specjalistycznej aparatury analitycznej, pozwalającej na ilościowe oznaczenie a także na określenie rodzaju użytych do produkcji surowców, co jest szczególnie istotne w przypadku zastosowań specjalistycznych, np. w medycynie.

W ramach niniejszej pracy oznaczano śladowe ilości amin aromatycznych: 2,4-TDA i 4,4'-MDA w elastycznych piankach poliuretanowych, metodą chromatografii cienkowarstwową (TLC).

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Oznaczono zawartość amin 4,4'-MDA i 2,4-TDA w chloroformowym ekstrakcie, uzyskanym z wiskoelastycznej pianki PUR typu NVE-50, prod. Natural Chemical Products w Bydgoszczy.

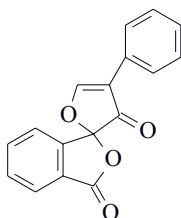
W charakterze wzorców w analizie chromatograficznej wykorzystano roztwory, oczyszczone na drodze krystalizacji amin 2,4-TDA i 4,4'-MDA (Sigma-Aldrich). Stosowano roztwory amin w chloroformie (cz.d.a., POCh, Gliwice) o stężeniu 1000–0,01 ppm.

W analizie metodą wysokosprawnej chromatografii cienkowarstwową (HP TLC) posłużono się płytkami Nano Silica Gel (Sigma-Aldrich) o wymiarach 5 × 10 cm i następującej charakterystyce: rozmiar drobin 5–27 μm,

powierzchnia właściwa 550 m<sup>2</sup>/g, objętość porów 0,75 cm<sup>3</sup>/g.

Roztwór rozwijający stanowił mieszaninę rozpuszczalników o składzie (dokładne zawartości składników stanowią *know-how* firmy): chloroform cz.d.a. stabilizowany etanolem, octan etylu cz.d.a., toluen cz.d.a., aceton cz.d.a., 95-proc. roztwór etanolu w wodzie.

Dobór płytki, a zwłaszcza roztworu rozwijającego, w zasadniczy sposób decyduje o wyniku analizy [16].



(I)

Czynnikiem wizualizującym był roztwór 4-fenylspiro[furan-2(3H),1-ftalan]-3,3'-dionu [wzór (I)] o stężeniu 0,1 mg/cm<sup>3</sup> acetonu.

### Przygotowanie próbek do badań

Z badanej pianki PUR wykrojnikiem wycinano kształtki o masie 0,2–0,8 g, o wymiarach: średnica 13 mm, długość 5 cm. Próbkę przed badaniem kondycjonowano przez 2 h w, osuszonej żelą krzemionkowym, atmosferze powietrza.

### Metodyka badań

Ekstrakcji poddano osuszoną próbkę pianki PUR, ważoną z dokładnością 0,0002 g i umieszczoną w polipropylenowej strzykawce. Nabierano 3-krotnie po 2 cm<sup>3</sup> chloroformu i w wyniku operacji: nabieranie/wyciskanie zbierano ok. 6 cm<sup>3</sup> ekstraktu. Całkowity czas tej operacji wynosił 20 min. Ekstrakt ważono, następnie наносono na płytkę przy użyciu kapilary poziomej (wykonanej według własnego pomysłu) w taki sposób, aby uzyskane plamy nie były większe niż 6–8 mm na linii startu, w odległościach 1,6 cm od brzegu płytki. Roztwory wzorcowe наносono używając tej samej kapilary po odpowiednim jej przemyciu. Wielkość kapilary dobierano w zależności od przewidywanego stężenia aminy w próbce. Na płytkę наносono plamkę ekstraktu badanej próbki oraz co najmniej dwie plamy wzorców, o różnych, znanych stężeniach.

Płytkę z naniesionymi: ekstraktem i roztworem wzorcowym wstawiano do szczelnie zamkniętego naczynia zawierającego roztwór rozwijający. Gdy roztwór rozwijający osiągnął ok. 80 % wysokości płytki, wyjmowano ją z naczynia i suszono w celu odparowania roztworu rozwijającego.

Wizualizacja chromatogramów jest etapem decydującym o przydatności danej metody, gdyż daje możliwość rejestracji badanych składników i określa granice wykrywalności oraz czułości wybranej metody. Najczęściej,

aminy aromatyczne oznacza się na drodze diazowania i sprzęgania [5], uzyskując odpowiednie związki barwne. Liczne próby wykorzystania tej metody nie dały jednak zadawalających rezultatów. Najlepsze efekty otrzymano wykorzystując czynnik wizualizacyjny stosowany przy wykrywaniu amfetaminy w moczu ludzi uzależnionych, o nazwie 4-fenylspiro[furan-2(3H),1-ftalan]-3,3'-dion.

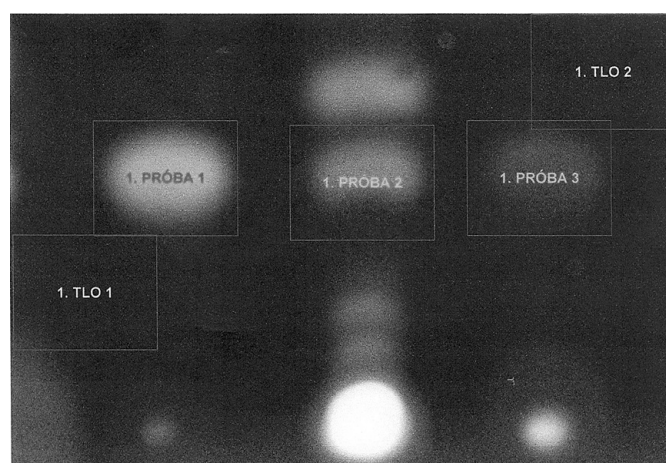
Sporządzony roztwór czynnika wizualizującego używano w ciągu 8 h, po upływie 24 h tracił bowiem swoje wizualizacyjne właściwości.

Po spryskaniu wysuszonej płytki acetonowym roztworem czynnika wizualizującego [por. wzór (I)] rozdzielone aminy obserwowano w świetle UV 366 nm w komorze ciemniowej, z umieszczonym w niej aparatem fotograficznym. Ze względu na fakt, iż zarówno przygotowany roztwór acetonowy, jak i naniesione na płytkę plamy ulegają destrukcji w ciągu jednej doby, konieczne jest natychmiastowe dokumentowanie wyników.

Płytkę po spryskaniu roztworem wizualizującym traci z upływem czasu intensywność zabarwienia. Ustalono, że w ciągu 4 h zmiany te były mało istotne. W naszych badaniach płytkę fotografowano po upływie 0,5 h od chwili spryskania jej roztworem wizualizującym a zasady tej przestrzegano w odniesieniu do wszystkich oznaczeń.

### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W wyniku analizy chromatograficznej pianek PUR ekstrahowanych chloroformem, uzyskano obraz chromatograficzny. Rysunek 1 przedstawia, oprócz obrazu badanej próbki (próbka 2), obrazy roztworów wzorco-



Rys. 1. Fotografia płytki po rozwinięciu i wizualizacji naniesionych próbek: badanej pianki (próbka 2) oraz wzorców zawierających 8 ppm MDA (próbka 1) oraz 1 ppm MDA (próbka 3)

Fig. 1. A photo of a plate after its unrolling and visualization of deposited samples of: the examined foam (sample 2) and reference samples containing 8 ppm of MDA (sample 1) and 1 ppm of MDA (sample 3)



wych 4,4'-MDA, o stężeniach 8 ppm (próbka 1) i 1 ppm (próbka 3).

Wizualne porównanie rozmiarów plam oraz intensywności ich zabarwienia pozwoliło na oszacowanie stężenia aminy w badanej próbce ekstraktu pianki PUR. Dokładne określenie stężenia aminy w próbce było możliwe dzięki skanowaniu obrazów plam i porównaniu ich ze skanami obrazów wzorców. Wyniki analiz zestawiono w tabeli 1 (oznaczenia jak na rys. 1). Fotografii chromatogramów poddano obróbkę za pomocą oprogramowania Quantity-One, po uprzednim, każdorazowym wyznaczeniu na nich wybranych do analizy prostokątnych obszarów.

**Tabela 1.** Wyznaczone stężenia aminy 4,4'-MDA w ekstrakcie badanej próbki viskoelastycznej pianki PUR

**T a b l e 1.** Determination of 4,4'-MDA amine concentration in the extract of examined sample of viscoelastic PUR foam

Próbka	Intensywność świecenia		Zawartość MDA ppm	Oznaczone stężenie MDA, ppm
	wyznaczonego pola*)	udział %**)		
Próbka 1	129 0178,741	29,29	8,0	8,0
Próbka 2	954 978,888	21,68	badana	3,2
Próbka 3	799 840,668	18,16	1,0	1,0
Tło 1	67 4637,552	15,32	—	—
Tło 2	684 666,032	15,55	—	—

\*) Wartość iloczynu intensywności jasności i pola powierzchni wyznaczonych prostokątów.

\*\*) Udział procentowy iloczynu jasności i pola powierzchni, dla poszczególnych oznaczeń.

Zakładając, że jasność poszczególnych plamek spełniającej równanie  $y = ax + b$  jest funkcją stężenia aminy MDA, można obliczyć zawartość aminy w badanej próbce pianki. W rozpatrywanym przypadku współczynnik  $a = 1,59$ , zaś  $b = 1,13$ , zatem obliczone stężenie aminy MDA w badanej próbce wynosiło 3,2 ppm. Oznaczenie można powtórzyć przy użyciu wzorców o stężeniu 5 ppm i 3 ppm MDA, co pozwoli na dokładniejsze obliczenia.

W toku badań oceniano również możliwość wykorzystania opracowanej metody do analizy zawartości amin aromatycznych w piankach viskoelastycznych, otrzymywanych na bazie TDI 80. We wstępnych próbach uzyskano zadawalające rozdziały poszczególnych składników pianki oraz ich wizualizację. Dokładnych oznaczeń jednak nie przeprowadzono, ze względu na brak zainteresowania odbiorców pianek z TDI 80.

## PODSUMOWANIE

Opracowano metodykę oznaczania zawartości amin aromatycznych z zastosowaniem wysokosprawnej chro-

matografii cienkowarstwowej, pozwalającą na znaczne obniżenie progu wykrywalności amin i zwiększenie dokładności pomiarów. Uproszczono proces ekstrakcji amin z pianek PUR. Technika ekstrakcji w strzykawkach wpłynęła na wzrost dokładności i powtarzalności oznaczeń. Zastosowanie do nanoszenia plam strzykawek poziomych, ułatwiło osiągnięcie powtarzalności rozmiarów plam, co ze względu na porównawczy charakter metody ma bardzo istotne znaczenie. W opracowanej metodzie niezwykle korzystne efekty uzyskano w procesie wizualizacji plam. Zaproponowana metoda wizualizacji umożliwiła rozróżnienie plamek o stężeniu aminy poniżej 1 ppm, co było niemożliwe w przypadku zastosowania innych, powszechnie znanych technik wizualizacji amin aromatycznych.

*Prace doświadczalne wykonano w firmie Natural Chemical Products w Bydgoszczy.*

## LITERATURA

- Chapman T. M.: *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* 1989, **27**(6), 1993.
- Murata S., Nakajima T., Tsuzaki N., Yasuda M., Kato T.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **61**(3), 527.
- Schollenberger C. S., Stewart F. D.: *J. Elast. Plast.* 1971, **3**(1), 28.
- Shintani H., Nakamura A.: *J. Chromatogr. Sci.* 1988, **13**(6), 354.
- Persson P., Dalene M., Skarping G., Adamsson M., Hagmar L.: *Brit. J. Ind. Med.* 1993, **50**(12), 1111.
- Lind P., Dalene M., Skarping G., Hagmar L.: *Occup. Environ. Med.* 1996, **53**(2), 94.
- Geens T., Dugardin S., Schockaert A., De Cooman G., Van Sprundel M.: *Occup. Environ. Med.* 2011, **69**(2), 93.
- Benoit F. M.: *J. Biomed. Mater. Res.* 1993, **27**, 1341.
- De Lorenzi E., Massolini G., Macchia M., Caccialanza G.: *Chromatography* 1995, **41**(11/12), 661.
- Saunders M. E., Tinkler J. J. B.: *Med. Dev. Agency* 2001.
- Guthrie J. L., McKinney R. W.: *Anal. Chem.* 1977, **49**(12), 1676.
- Europur Flexible PU Foam Standard, Sections 1.1–1.9, 2003.
- IKEA Specification No: IOS-MAT-0010; Version No: AA-10911-9, Table 6. Polyurethane Foam, 2009.
- Dawson B., Hopkins S., Sewell P. R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1970, **14**, 35.
- Marand A., Karlsson D., Dalene M., Skarping G.: *Anal. Chim. Acta* 2004, **510**, 109.
- Götz W., Sachs A., Wimmer H.: „Thin-Layer Chromatography”, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, New York 1980.

Otrzymano 27 II 2012 r.