



MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

**Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska**

Volume/Tom 18. Year/Rok 2016

ISSN 1506-218X

746-757

Zastosowanie technik chromatograficznych do oznaczania 3,3'-dichlorobenzydyny w powietrzu na stanowiskach pracy

*Joanna Kowalska, Anna Jeżewska
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy*

1. Wstęp

3,3'-Dichlorobenzydyna (DCB, CAS 91-94-1) jest chlorowaną pochodną benzydyny, która nie występuje naturalnie w środowisku. Substancja ta została sklasyfikowana wg. Rozporządzenia WE nr 1272/2008 jako substancja rakotwórcza kategorii 1B, ponieważ wykazuje zwiększoną częstość występowania nowotworów u zwierząt. Ze względu na podobieństwo strukturalne do benzydyny, która jest znanym czynnikiem rakotwórczym uważa się, że DCB może wykazywać podobny mechanizm powodowania raka pęcherza u ludzi (IARC 1982, IARC 1987, EPA 2011). Ponadto DCB jest substancją działającą szkodliwie w kontakcie ze skórą i może powodować reakcję alergiczną skóry (WE nr 1272/2008).

3,3'-Dichlorobenzydyna jest ciałem stałym, które może być bezbarwne lub przybierać barwę od beżowej do fioletowej. Masa molowa DCB wynosi 253,13 g/mol, temperatura wrzenia – 402°C, temperatura topnienia – 132-133°C, temperatura zapłonu – 350°C, rozpuszczalność w wodzie w 30°C-0,5 mg/l, a współczynnik podziału n-oktanol/ /woda (log Pow) – 3,51 (GESTIS 2016).

Na skalę przemysłową DCB otrzymuje się przez redukcję 2-nitrochlorobenzenu w obecności kwasów mineralnych. Jako produkt handlowy występuje najczęściej w postaci soli (dichlorowodorku 3,3'-dichlorobenzydyny) ze względu na jej większą stabilność, niż DCB (Schwencke & Meyer 2005).

DCB jest stosowana głównie do produkcji pigmentów do farb drukarskich, papieru, tkanin, gumy, tworzyw sztucznych i innych. Jest dodawana do mieszanek gumowych i do tworzyw sztucznych. DCB jest stosowana (razem z 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliną) jako środek utwardzający elastomery poliuretanowe (Stetkiewicz & Szymczak 2006).

W procesie przetwórstwa tworzyw sztucznych, gdzie do barwienia stosowane są pigmente diarylidowe, w temperaturze powyżej 200°C następuje ich dekompozycja. Powstający w wyniku dekompozycji związek monoazowy jest rozpuszczalny w rozpuszczalnikach i rozcieńczonych kwasach i bardzo łatwo przekształca się w DCB. W zakładach produkujących pigmente lub stosującym je, jako surowiec do dalszej produkcji, narażenie pracowników na działanie rakotwórcze DCB jest znaczne (Bąkała 2006, Bąkała 2007).

W Polsce DCB występuje w środowisku pracy ale nie ma ustalonej wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) w powietrzu na stanowiskach pracy i nie ma także metod jej oznaczania. Z tego powodu nie jest możliwe przeprowadzenie ilościowej oceny ryzyka zawodowego pracowników narażonych na tę substancję. Liczba pracowników narażonych na 3,3'-dichlorobenzydynę w Polsce, w latach 2005-2012 była zmienna. Najwięcej osób narażonych na DCB zgłoszono do Centralnego Rejestru Danych o Narażeniu na Substancje, Mieszaniny, Czynniki i Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagennym w 2008 r. – 151 osób.

Ze względu na występowanie DCB w środowisku pracy konieczne stało się oznaczanie jej stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy na odpowiednio niskim poziomie. W piśmiennictwie dostępne są metody oznaczania DCB w próbkach: wody, moczu i wyrobach włókienniczych (Mazzo i in. 2006, Shin & Ahn 2006, Hurst i in. 1981, Suthivaiyakit i in. 2005). Do oznaczania DCB w powietrzu środowiska pracy dedykowane są: metoda NIOSH nr 5509 (Seymour 1994) i metoda Ministerstwa Bezpieczeństwa Zawodowego i Zdrowia (Occupational Safety nad Health Administration) OSHA nr 65 (Elskamp 1989).

Metoda NIOSH (Seymour 1994) jest stosowana do oznaczania benzydyny i 3,3'-dichlorobenzydyny. Próbki powietrza pobierano na filtr z włókna szklanego. DCB ekstrahowano z filtra roztworem trietyloaminy w metanolu i tak uzyskany roztwór analizowano z zastosowaniem HPLC z detekcją UV. Zakres analityczny tej metody wynosi od 20 do

130 µg/m³ dla próbki powietrza 50 l. Obecność 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliny przeszkaźna oznaczaniu DCB.

W metodzie OSHA nr 65 (Elskamp 1989) powietrze zawierające DCB pobierano na filtry z naniesionym kwasem siarkowym. Zaadsorbowaną substancję wymywano z filtra wodą. Pochodną uzyskaną w wyniku dehydratyzacji bezwodnikiem kwasu heptafluorobutyrowego oznaczano z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (ECD). Granica oznaczalności DCB tą metodą wynosi 40 ng/m³ dla próbki powietrza 100 l.

Celem niniejszej publikacji jest przedstawienie nowej metody analitycznej, która umożliwi oznaczanie niskich stężeń DCB w powietrzu na stanowiskach pracy.

2. Materiał i metodyka badań

2.1. Odczynniki i materiały

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki: 3,3'-dichlorobenzydynę (Supelco, USA), 3,3'-dimetylobenzydynę (Sigma-Aldrich, USA), 3,3'-dimetoksybenzydynę, benzydynę, 4-aminoazobenzen (Fluka, Szwajcaria), anilinę, acetonitryl (Merck, Niemcy), 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianilinę (Riedel-deHaën, Niemcy)toluen (JT Baker, Holandia), kwas siarkowy(VI) o stężeniu 25% (v/v), kwas fosforowy(V) o stężeniu 85% (v/v), wodorofosforan disodu bezwodny (POCh, Polska) i wodę o wysokiej czystości uzyskanej z aparatu Milli-Q (Millipore, USA). Do odparowania toluenu z ekstraktów stosowano azot o wysokiej czystości (99.999%) (Multax s.c., Polska). Do pobierania próbek powietrza używano filtrów z włókna szklanego o średnicy 25 mm (Whatman, Anglia).

2.2. Aparatura i wyposażenie pomocnicze

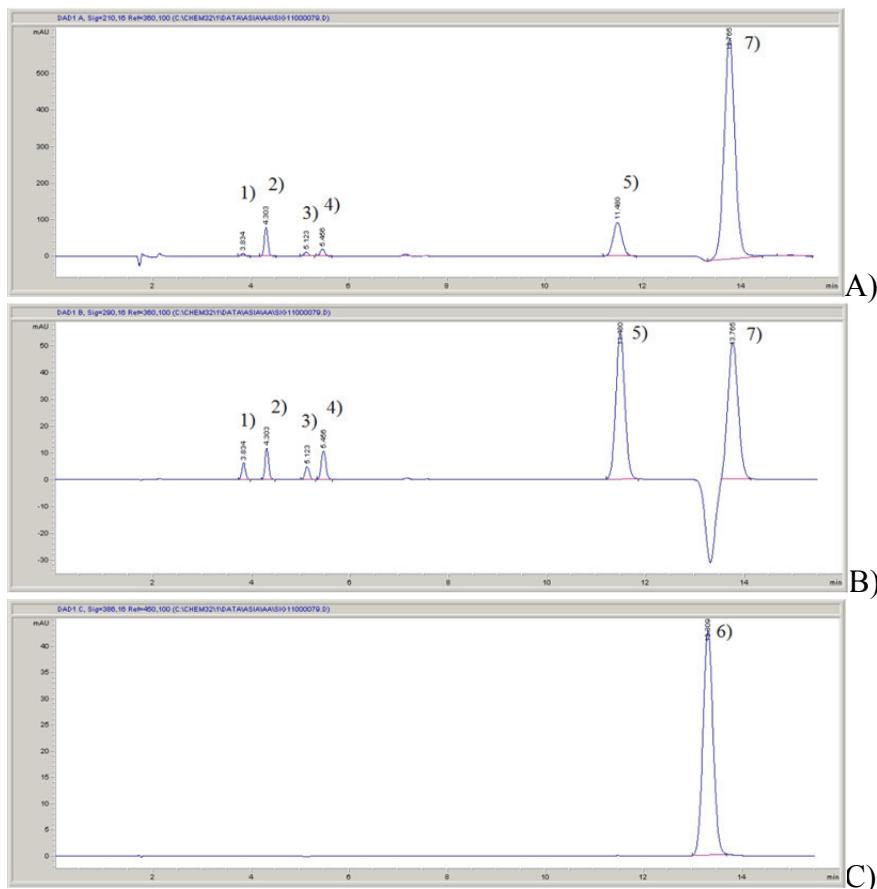
W badaniach zastosowano chromatograf cieczowy (HPLC) produkcji Agilent Technologies (Niemcy) seria 1200 z detektorem diodowym (DAD) sprzążonym on-line. Próbki wprowadzano za pomocą automatycznego podajnika próbek model G2258-90010 (Agilent Technologies, Niemcy). Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation (Agilent Technologies, Niemcy). Do badań zastosowano kolumnę chromatograficzną Ultra C18 (250×4,6 mm, 5 µm), z przedkolumną (10×4 mm) (Restek, USA).

Do pobierania próbek powietrza zawierających DCB stosowano aspirator AirChek 2000 (SKC, USA). Filtry umieszczone w oprawkach dedykowanych do pobierania frakcji wdychalnej (EkoHigiena, Polska). Do przeprowadzenia odzysku analitów z filtrów zastosowano wytrząsarkę mechaniczną WL-2000 (JWElectronic, Polska). Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA).

2.3. Warunki pobierania próbek i oznaczania chromatograficznego

Na podstawie piśmiennictwa (Elskamp 1989) i badań własnych (Kowalska & Jeżewska 2016) do oznaczania 3,3'-dichlorobenzydyny w powietrzu zastosowano filtry z włókna szklanego pokryte kwasem siarkowym(VI). Filtr umieszczony w oprawce i połączony z aspiratorem ma na celu wyodrębnienie i zatrzymanie DCB ze strefy oddychania pracownika (indywidualny sposób pobierania próbek powietrza). Po pobieraniu próbki powietrza filtry przenoszono do kolb stożkowych i dodawano 2 ml wody destylowanej. Filtry w wodzie pozostawiano na około 1 godz. W temperaturze pokojowej. Po tym czasie dodano 2 ml NaOH o stężeniu 0,135 mol/l i 1 mltolenu, i wstrząsano zawartością przez 30 min. Roztwory znad filtra przenoszono do probówek i pozostawiano w spoczynku, aż do osiągnięcia stanu równowagi między fazą wodną i toluenową, po czym 0,5 ml warstwy toluenowej przenoszono do naczynek o pojemności 2 ml. Zawartość naczynek odparowywano w strumieniu azotu, a suchą pozostałość rozpuszczano w 0,5 ml acetonitrylem. Tak uzyskany roztwór oznaczano chromatograficznie (HPLC-DAD).

Oznaczanie prowadzono, stosując kolumnę Ultra C18 z przedkolumną. Temperatura kolumny wynosiła 40°C, a natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej – 1 ml/min. Jako fazę ruchomą stosowano acetonitryl:bufor fosforanowy (0,05 mol/l Na₂HPO₄ – H₃PO₄, pH = 7) (50:50, v/v). Objętość dozowanej próbki wynosiła 5 µl. Ustalono warunki oznaczania DCB z zastosowaniem detektora diodowego. Zastosowanie długości fali analitycznej $\lambda = 290$ nm umożliwiało oznaczanie DCB w obecności następujących substancji : benzydyny, aniliny, 3,3'-dimetoksybenzydyny, 3,3'-dimetylobenzydyny, 4-aminoazobenzenu i 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliny (rys. 1).



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego DCB w acetonitryle, w obecności innych substancji: 1) benzydyny, 2) aniliny, 3) 3,3'-dimetoksybenzydyny, 4) 3,3'-dimetylobenzydyny, 5) DCB 6) 4-aminoazobenzenu i 7) 2,2'-dichloro-4,4'-methylenebis(2-chloroaniliny). HPLC-DAD: długość fali analitycznej detektora A) 210 nm, B) 290 nm i C) 386 nm

Fig. 1. Chromatogram of standard solution of DCB in acetonitrile, in the presence of: 1) benzidine, 2) aniline, 3) 3,3'-dimethoxybenzidine, 4) 3,3'-dimethylbenzidine, 5) 3,3'-dichlorobenzidine, 6) 4-aminoazobenzene and 7) 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline). HPLC-DAD: wavelength of detector A) 210 nm, B) 290 nm and C) 386 nm

3. Wyniki badań

3.1. Pobieranie próbek powietrza

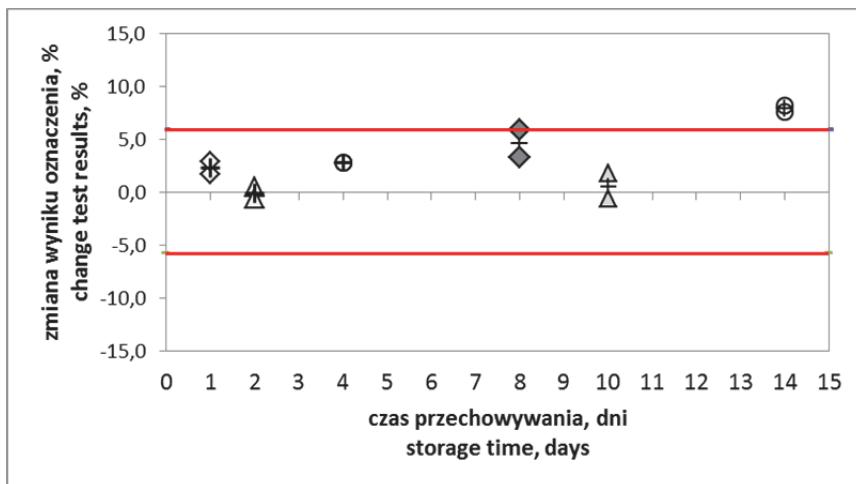
W celu sprawdzenia warunków pobierania próbek powietrza na filtr z włókna szklanego pokryty kwasem siarkowym(VI) naniesiono 85,2 µg DCB. Filtr po wyschnięciu umieszczono w oprawce jako pierwszy, za nim jako drugi umieszczono czysty filtr, tzw. kontrolny. Przez układ – składający się z połączonych szeregowo i umieszczonych w oprawkach filtrów oraz pompy ssącej o regulowanym i kontrolowanym za pomocą rotometru strumieniu objętości powietrza – przepuszczono 720 l powietrza ze strumieniem o objętości 120 l/h. Sprawdzenie warunków pochłaniania wykonano korzystając z trzech takich układów. Po przepuszczeniu próbek powietrza przechowywano w zamrażalniku do następnego dnia. Wykonane z każdego filtra analizy chromatograficzne wykazały obecność DCB na pierwszych filtrach. Na drugich filtrach tzw. kontrolnych nie wykryto obecności DCB.

Na podstawie uzyskanych wyników badań ustalono sposób pobierania próbek powietrza zawierającego DCB: przez filtr o średnicy 25 mm z naniesionym kwasem siarkowym(VI) przepuszcza się 720 l badanego powietrza ze strumieniem o objętości nie większej niż 120 l/h. Taki sposób postępowania umożliwia pobieranie jednej próbki powietrza przez 6 godz. w strefie oddychania pracownika, a więc zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej.

3.2. Badanie trwałości próbek powietrza

Trwałość pobranych próbek powietrza w zależności od czasu ich przechowywania badano w następujący sposób: na filtry z włókna szklanego z naniesionym kwasem siarkowym(VI), naniesiono po 50 µl roztworu DCB o stężeniu 142 µg/ml i po wysuszeniu filtrów przepuszczono powietrze przez 360 min ze strumieniem objętości 120 l/h. Dwie próbki analizowano natychmiast, a pozostałe w kolejnych dniach przechowywania. Na podstawie wyników analizy próbek obliczono parametr – zmianę wyników oznaczenia (w procentach), jako różnicę między średnią wyników próbek analizowanych natychmiast po pobraniu i średnią wyników próbek powtórzeniowych analizowanych po różnym czasie przechowywania. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 2.

Próbki przechowywane w zamrażarce były trwałe, co najmniej dziesięć dni (zmiana wyników oznaczenia nie przekroczyła wyznaczonej wielkości całkowitej precyzji badania (5,85%) (rys. 2).



Rys. 2. Badanie trwałość próbek DCB przechowywanych w zamrażarce

Fig. 2. Freezer storage test for DCB

3.3. Kalibracja i precyzja

Ze względu na wieloetapowy sposób przygotowania próbki do analizy przyjęto, że krzywa kalibracyjna będzie przygotowywana poprzez nanoszenie roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach DCB na filtry z włókna szklanego pokryte kwasem siarkowym(VI). Przy takim sposobie sporządzana krzywej kalibracji nie ma potrzeby wyznaczania wydajności odzysku, ponieważ filtry z DCB pobraną na stanowiskach pracy są poddawane takiej samej procedurze przygotowania do analizy, jak filtry z substancją naniesioną w laboratorium do sporządzenia krzywej wzorcowej.

Oznaczanie kalibracyjne wykonywano z roztworów uzyskanych po odzysku analitu z filtrów, na które uprzednio naniesiono po 50 µl roztworów wzorcowych roboczych DCB w acetonitrolu o stężeniach: 28,4 µg/ml, 35,5 µg/ml, 71 µg/ml, 142 µg/ml, 284 µg/ml i 568 µg/ml. Roztwory robocze uzyskano przez rozcieńczenie roztworu wzorcowego o stężeniu 2,84 mg DCB w 1 ml acetonitrolu. Kalibrację przeprowadzono w 3 seriach. Roztwory uzyskane z filtrów, po odpowiednim przygotowaniu pró-

bek do analizy oznaczano chromatograficznie. Uzyskane parametry krzywych kalibracji dla 3 serii pomiarowych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry kalibracji dla trzech serii pomiarowych

Table 1. Calibration parameters for the three series of measurements

Parametr	Seria pomiarowa		
	I	II	III
Krzywa kalibracji ($y = bx+a$)	$y = 26,4x-3,03$	$y = 26,39x-8,02$	$y = 25,28x-3,28$
Współczynnik korelacji (R)	0,9999	0,9998	0,9999
Średnia wartość współczynnika kalibracji	24,76		
Odchylenie standardowe współczynnika kalibracji	1,03		
Współczynnik zmienności współczynnika kalibracji [%]	4,16		

Ocenę precyzji oznaczeń kalibracyjnych wykonano dla 3 serii (po 8 roztworów każda) o stężeniach: 1,775 µg/ml, 7,1 µg/ml i 14,2 µg/ml. Z każdego roztworu wykonano po 2 pomiary chromatograficzne w warunkach identycznych jak przy wykonaniu oznaczeń kalibracyjnych. Z danych uzyskanych z chromatogramów obliczono odchylenie standarde i współczynnik zmienności. Otrzymane współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia DCB wyniosły odpowiednio: 3,97%; 2,65%; 2,18%, i wskazują na bardzo dobrą precyzyję oznaczeń kalibracyjnych. Całkowita precyzaja badania wynosi 5,85%.

3.4. Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 482. Dane walidacyjne uzyskane na podstawie wyników przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Dane walidacyjne metody analitycznej oznaczania 3,3'-dichlorobenzydyny (DCB)**Table 2.** Validation data of the analytical method for determination of 3,3'-dichlorobenzidene (DCB)

Parametr	Wartość
Zakres pomiarowy [mg/m ³]	0,002–0,039
Powietrze pobrane do analizy [l]	720
Zakres krzywej wzorcowej [μg/ml]	1,42-28,4
Granica wykrywalności (LOD) [ng/ml]	0,81
Granica oznaczalności (LOQ) [ng/ml]	2,44
Całkowita precyzja badania [%]	5,85
Względna niepewność całkowita [%]	12,69

4. Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań wytypowano sorbent (filtr z naniesionym kwasem siarkowym(VI)) do pochłaniania 3,3'-dichlorobenzydyny z powietrza. Pobrane próbki powietrza są trwałe, co najmniej dziesięć dni. Zaproponowano sporządzanie krzywej wzorcowej z uwzględnieniem w niej etapu przygotowania próbki do analizy. W badanym zakresie stężeń (1,42-28,4 μg/ml) krzywa wzorcowa jest liniowa. Taki sposób prowadzenia analizy skraca czas jej trwania i zmniejsza zużycie odczynników. Przedstawiona metoda może być wykorzystana do oznaczania stężeń 3,3'-dichlorobenzydyny w powietrzu na stanowiskach pracy i przeprowadzenia oceny narażenia pracowników na tę substancję.

Praca została przygotowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” finansowanego w latach 2014-2016 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

Literatura

- Bąkała, A. (2006). *Czy pigmenty diarylidowe to przeszłość?* (dostęp: 2016-03-18 <http://www.tworzywa.org/artykuly,6533,1,Czy-pigmenty-diarylidowe-to-przeszlosc.html>).
- Bąkała, A. (2007). *REACH a barwienie tworzyw sztucznych* (dostęp: 2016-03-18 <http://www.tworzywa.pl/wiedzopedia/czytelnia/reach-a-barwienie-tworzyw-sztucznych,22.html>).
- Elskamp, C.J. (1989). Benzidine, 3,3'-dicholorobenzidine, 2,4-toluenediamine, 2,6-toluenediamine. *OSHA Method No. 65*. Salt Lake City: OSHA Salt Lake Technical Center.
- EPA (2011). *3,3'-Dichlorobenzidine*. EPA (U.S. Environmental Protection Agency), Integrated Risk Information System. 7 March 2011.
- GESTIS (2016). *Substance database*. Sankt Augustin: BG Institute for Occupational Safety and Health.
- Hurst, R.E., Settine, R.L., Fish, F., Roberts, E.C. (1981). Analysis of urine for parts-per-trillion levels of aromatic diamines with capillary gas chromatography and selected-ion monitoring mass spectrometry. *Anal Chem*, 53, 2175-2179.
- IARC (1982). *3,3'-Dichlorobenzidine and its dihydrochloride*. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Some industrial chemicals and dyestuffs. 29, 239-256. Lyon: IARC, WHO.
- IARC (1987). *3,3'- Dichlorobenzidine*. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Suppl. 7, 193-194. Lyon: IARC, WHO.
- Kowalska, J., & Jeżewska, A. (2016). Badania nad skuteczną metodą oznaczania 3,3'-dimetylobenzydyny w powietrzu na stanowiskach pracy. *Medycyna Pracy*, 67(1), 43-50.
- Mazzo, T.M., Saczk, A.A., Umbuzeiro, G.A., Zanoni, M. (2006). Analysis of aromatic amines in surface waters receiving wastewater from a textile industry by liquid chromatographic with electrochemical detection. *Anal Lett*, 39, 2671-2685.
- PN-EN 482+A1:2016-01 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych. 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 dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 (ze zm.) (Dz.Urz. UE (2008) L353)

- Schwenecke, H., & Mayer, D. (2005). *Benzidine and Benzidine Derivatives. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th Ed. New York: John Wiley & Sons.
- Seymour, M.J. (1994). *Benzidine. Method No 5509*. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Issue 2, dated 15 August 1994. Cincinnati: National Institute for Occupational Safety and Health.
- Shin, H.S., & Ahn, H.S. (2006). Analysis of benzidine and dichlorobenzidine at trace levels in water by silylation and gas chromatography-mass spectrometry. *Chromatographia*, 63, 77-84.
- Stetkiewicz, J., & Szymczak, (2006). 3,3'-Dichlorobenzydyna i jej sole. *Wyt Szac Rzyzka Zdr Czyn Rak*, 22, 5-17.
- Sutthivaiyakit, P., Achatz, S., Lintelmann, J., Aungpradit, T., Chanwirat, R., Chumanee, S., Kettrup, A. (2005). LC-MS/MS method for the confirmatory determination of aromatic amines and its application in textile analysis. *Anal Bioanal Chem*, 381, 268-276.

The Use of Chromatographic Techniques for the Determination of 3,3'-Dichlorobenzidine in Workplace Air

Abstract

3,3'-Dichlorobenzidine (DCB), a chlorinated primary aromatic amine, is a grey to purple crystalline solid at room temperature. It is used primarily for the production of pigments for printing inks, textiles, paints, plastics and crayons. It is added as a compounding ingredient to rubber mixtures and plastics. It can also be used alone and in blends with 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline) as a curing agent for liquid-stable polyurethane elastomers. 3,3'-Dichlorobenzidine has been assigned a "Carc. 1B" hazard class, pursuant to Regulation EC No 1272/2008, and it can affect humans when inhaled and by passing through the skin. 3,3'-Dichlorobenzidine occurs in the working environment in Poland; however, there are no established methods for its determination at low concentration levels. Therefore, a sensitive method for the determination of DCB at the workplace air was being developed and presented in the paper.

The sampling method is based on the adsorption of DCB on sulphuric acid-treated glass fiber filters. Sample preparation covers elution of the deposited substance from filter with water followed by sodium hydroxide, carrying out liquid-liquid extraction using toluene in order to enrich the analyte and solvent exchange to acetonitrile, after evaporation of toluene in a nitrogen stream.

Determination of the amine in acetonitrile was carried out by means of liquid chromatography (HPLC) with diode assay detector (DAD). Chromatographic determination was conducted in a reverse phase system on Ultra C18 column (250 mm x 4.6 mm; 5 µm). The method developed in this study enables to determine the content of 3,3'-dichlorobenzidine in the presence of other hazardous substances, such as benzidine, aniline, 3,3'-dimethylbenzidine, 3,3'-dimethoxybenzidine, 4-aminoazobenzene and 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline).

A standard curve was prepared with reference to the sample preparation for the analysis, which shortens the analysis duration time and reduces the consumption of reagents. In the range of concentrations (1.42-28.4 µg /ml), the resulting standard curve is linear. This method makes it possible to determine the concentration of 3,3'-dichlorobenzidine in the air at a workplace within the concentration range of 0.002 to 0.039 mg/m³ (for air sample volume of 720 L). Air samples are stable for at least ten days. The method is characterized by good overall precision of the examination (5.85%) and meets the criteria for the chemical agents measurement procedures, listed in EN 482. The limit of detection (LOD) amounts to 0.81 ng/ml, whereas the limit of quantitation (LOQ) is 2.44 ng/ml.

The developed quantitative method for the determination of concentrations of 3,3'-dichlorobenzidine in workplace air can be used to assess the occupational risk associated with working in the presence of this carcinogen.

Słowa kluczowe:

3,3'-dichlorobenzydyna, chromatografia cieczowa, metoda analityczna, stanowisko pracy, analiza powietrza, czynnik rakotwórczy

Keywords:

3,3'-dichlorobenzidine, liquid chromatography, analytical method, workplace, analysis of air, carcinogen