

mgr inż. KRYSTYNA
WRÓBLEWSKA-JAKUBOWSKA
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr med. Jerzego Nofera
00-950 Łódź
ul. św. Teresy 8

2,2'-Iminodietanol – metoda oznaczania



Numer CAS: 111-42-2

Słowa kluczowe: 2,2'-iminodietanol, dietanoloamina, analiza powietrza, stanowisko pracy, HPLC.

Key words: 2,2'-iminodiethanol, diethanoloamine, air analysis, workplace, HPLC.

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości 2,2'-iminodietanolu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr polipropylenowy FIPRO, ekstrakcji substancji za pomocą mieszaniny metanol-woda i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 2,25 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

2,2'-Iminodietanol (DEA, *N,N'*-dietanoloamina, 2,2'-dihydroksydietyloamina i diolamina) jest w temperaturze pokojowej bezbarwną, gęstą cieczą. Z wodą miesza się bardzo dobrze, tworząc zasadowe roztwory o słabym zapachu zbliżonym do zapachu amoniaku. Rozpuszcza się dobrze w alkoholu, nie rozpuszcza się w eterze i benzenie. DEA jest otrzymywany z tlenku etylenu i amoniaku.

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne 2,2'-iminodietanolu:

- | | |
|--------------------------------|-------------|
| – masa cząsteczkowa | 105,14 |
| – temperatura wrzenia | 268,8 °C |
| – temperatura topnienia | 27 ÷ 28 °C |
| – prężność par (w temp. 20 °C) | < 0,01 mmHg |

– gęstość (w temp. 30 °C)	1,091 g/cm ³
– gęstość par (powietrze = 1)	3,6.

2,2'-Iminodietanol stanowi składnik płynów do obróbki metali, a także stosowany jest do produkcji kosmetyków (szamponów, kremów), olejów, paliw, detergentów i farb. Jako produkt pośredni jest wykorzystywany do produkcji gumy i tworzyw sztucznych.

2,2'-Iminodietanol wchłania się przez skórę. Znajduje się w wykazie substancji niebezpiecznych, działa szkodliwie w razie spożycia, działa drażniąco na skórę oraz stwarza ryzyko poważnego uszkodzenia oczu.

W Polsce nie ustalono dotychczas wartości normatywu higienicznego dla 2,2'-iminodietanolu. Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN w 2004 r. zaproponował dla tego związku wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) wynoszącą 9 mg/m³, natomiast wartości NDSch nie ustalono.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości 2,2'-iminodietanolu (DEA) w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 2,2'-iminodietanolu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi 2,25 mg/m³.

2. Norma powołana

PN-Z-04008-7:2002 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr polipropylenowy FIPRO, ekstrakcji 2,2'-iminodietanolu za pomocą mieszaniny metanol-woda i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Jeżeli nie podano inaczej, do analizy należy stosować odczynniki i substancje wzorcowe o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

4.2. Czystość wody

Należy stosować wodę podwójnie destylowaną lub dejonizowaną.

4.3. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.4. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się utylizacją.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. 2,2'-Iminodietanol 99-procentowy

Stosować wg rozdziału 4.

5.2. Metanol do HPLC

Stosować wg rozdziału 4.

5.3. Mieszanina metanol-woda

Zmieszać ze sobą metanol wg punktu 5.2. i wodę wg punktu 4.2., w stosunku 4:1 (v/v).

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy 2,2'-iminodietanolu

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć około 300 mg 2,2'-iminodietanolu wg punktu 5.1., kolbę dopełnić do kreski mieszaniną metanol-woda wg punktu 5.3. i wymieszać. Obliczyć zawartość 2,2'-iminodietanolu w 1 ml roztworu.

5.5. Roztwór wzorcowy pośredni 2,2'-iminodietanolu

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć taką objętość roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4., aby po dopełnieniu do kreski mieszaniną wg punktu 5.3. otrzymać roztwór o zawartości 9 mg w 1 ml.

Roztwory wzorcowe przygotowane wg punktu 5.4. i 5.5., szczelnie zamknięte i przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 14 dni.

5.6. Roztwory wzorcowe robocze 2,2'-iminodietanolu

Do sześciu wialek o pojemności 2 ml wg punktu 6.5., odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.5., w mikrolitrach: 10; 20; 30; 40; 60 i 80, dopełnić mieszaniną metanol-woda wg punktu 5.3. do 1 ml i wymieszać. Zawartości DEA w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynoszą, w mikrogramach: 90; 180; 270; 360; 540 i 720.

Roztwory należy przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

5.7. Filtry polipropylenowe

Stosować filtry polipropylenowe o średnicy 25 mm (np. FIPRO-25). Używaną partię filtrów zbadać chromatograficznie, aby stwierdzić czy nie zawiera substancji przeszkadzających w oznaczaniu oraz wyznaczyć współczynnik odzysku wg rozdziału 11.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, wyposażony w integrator elektroniczny lub komputer z programem sterowania i zbierania danych.

6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział 2,2'-iminodietanolu od mieszaniny metanol-woda oraz innych substancji współwystępujących w powietrzu, np. kolumnę kapilarną DB-5ms, o długości 15 m, średnicy 0,53 mm i grubości filmu 0,5 μ m.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane do cieczy o pojemności: 50; 100 i 1000 μ l.

6.5. Naczynka (wialki)

Stosować naczynka kapslowane, zakręcane z uszczelkami, o pojemności 2 ml.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającym pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 9.

7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-7:2002. Przez filtr wg punktu 5.7. umieszczony w oprawce i połączony z pompą wg punktu 6.6., przepuścić 40 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 12 l/h. Pobrane próbki powietrza przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 14 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział 2,2'-iminodietanolu od mieszaniny metanol-woda i substancji współwystępujących. W wypadku stosowania kolumny kapilarnej DB-5 ms, oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 75 °C/2 min
 - przyrost temperatury 120 °C/min
 - temperatura końcowa 160 °C/12 min
- temperatura dozownika 270 °C
- temperatura detektora 280 °C
- strumień objętości gazu nośnego przez kolumnę 5 ml/min
- strumień objętości gazu uzupełniającego 27 ml/min
- strumień objętości powietrza 300 ml/min.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Za pomocą mikrostrzykawki wprowadzić do chromatografu po 3 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.6. i badać chromatograficznie wg rozdziału 8. Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczanie każdego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnię pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości 2,2'-iminodietanolu w 1 ml roztworu, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza wg rozdziału 8., filtr (i oddzielnie czysty filtr jako próbkę kontrolną) przenieść do wialki wg punktu 6.5., dodać 1 ml mieszaniny metanol-woda wg punktu 5.3. i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas. Następnie wykonać analizę chromatograficzną w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg rozdziału 9. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnię pików wg wskazań integratora lub raportów komputerowych, obliczyć średnią arytmetyczną. Zawartość 2,2'-iminodietanolu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej.

11. Wyznaczanie współczynnika odzysku

Na sześć filtrów wg punktu 5.7. nanieść po 40 µl roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.5. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą sam filtr. Pozostawić do następnego dnia.

Następnie filtry umieścić w wialkach, dodać po 1 ml mieszaniny metanol-woda wg punktu 5.3. i dalej postępować jak z próbkami badanymi wg rozdziału 10. Jednocześnie wykonać oznaczenie co najmniej trzech roztworów porównawczych, przygotowanych przez wprowadzenie 40 µl roztworu wzorcowego wg punktu 5.5., do wialek zawierających po 960 µl mieszaniny metanol-woda wg punktu 5.3. Współczynnik odzysku dla 2,2'-iminodietanolu (w) obliczyć na podstawie wzoru:

$$w = \frac{P_f - P_k}{P_p},$$

w którym:

- P_f – średnia powierzchnia pików 2,2'-iminodietanolu z chromatogramów roztworu z filtra, wg wskazań integratora
- P_k – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 2,2'-iminodietanolu z chromatogramów roztworu kontrolnego, wg wskazań integratora
- P_p – średnia powierzchnia pików 2,2'-iminodietanolu z chromatogramów roztworu porównawczego, wg wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika odzysku 2,2'-iminodietanolu (\bar{w}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (w).

Współczynnik odzysku należy zawsze wyznaczać dla nowej partii filtrów polipropylenowych.

12. Obliczanie wyników oznaczenia

Stężenie 2,2'-iminodietanolu (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{m}{V \cdot \bar{w}},$$

w którym:

- m – masa 2,2'-iminodietanolu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- V – objętość przepuszczonego powietrza, w litrach
- \bar{w} – średnia wartość współczynnika odzysku wyznaczona wg rozdziału 11.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard model 6890 wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID).

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 90 ÷ 720 µg/ml
- granica wykrywalności: 10,03 µg/ml
- granica oznaczania ilościowego: $X_{ozn} = 33,44$ µg/ml
- współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej: $r = 0,9956$
- całkowita precyzja badania: $V_c = 7,22\%$,
- niepewność całkowita metody: 27,38.

KRYSTYNA WRÓBLEWSKA-JAKUBOWSKA

2,2'-Iminodiethanol – determination method

Abstract

Air samples are collected by drawing a known volume of air through polypropylene filters. Filters are transferred into vials and extracted with a methanol-water mixture. The obtained extracts are analyzed by gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID).

The determination limit of the method is 2.25 mg/m^3 .