

dr inż. WOJCIECH DOMAŃSKI
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Butyloamina

– metoda oznaczania

Numer CAS: 109-73-9



Słowa kluczowe: butyloamina, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy, mikroekstakcja do fazy stałej, HS-SPME/GC-NPD.

Key words: n-butylamine, determination method, gas chromatography method, workplace air, solid phase microextraction, HS-SPME/GC-NPD.

Metoda polega na adsorpcji par butyloaminy zawartych w powietrzu na żelu krzemionkowym, desorpcji wodą, a następnie sorpcji na włóknie SPME par aminy z nad wodnego zalkalizowanego roztworu próbki i analizie chromatograficznej substancji zatrzymanych na włóknie.

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości butyloaminy w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Oznaczalność metody wynosi 0,2 mg/m³ powietrza.

UWAGI WSTĘPNE

Butyloamina (m. cz. 73,14) jest bezbarwną, żrącą cieczą o amoniakalnym zapachu i ciężarze właściwym 0,74 g/ml. Butyloamina topi się w temperaturze -50 °C i wrze w temperaturze 77,8 °C. Butylamina jest cieczą palną o temperaturze zapłonu 12 °C i temperaturze samozapłonu 310 °C. Pary butyloaminy są 2,52 razy cięższe od powietrza, ich prężność w temperaturze 20 °C wynosi 100 hPa, a stężenie pary nasyconej 300 g/m³. Pary butylaminy tworzą z powietrzem mieszaninę wybuchową o granicach wybuchowości – dolna granica 1,7% obj. i górna granica 10,0% obj.

W normalnych warunkach butyloamina jest substancją stabilną, ale pod wpływem ogrzewania ulega rozpadowi z wydzieleniem toksycznych tlenków azotu. Butyloamina rozpuszcza się w wodzie w każdym stosunku, a ponadto rozpuszcza się w eterze etylowym, alkoholu etylowym, acetonie i benzenie.

Związek przenika do organizmu przez drogi oddechowe, skórę i przewód po-

karmowy. Skutkiem działania par butyloaminy jest podrażnienie oczu oraz błon śluzowych nosa i gardła. Objawami ostrego zatrucia parami butyloaminy są: ból i łzawienie oczu, obrzęk i zaczerwienienie spojówek oraz obrzęk rogówki, kaszel, ból gardła i duszność. Wdychanie par tego związku może spowodować skurcz oskrzeli lub obrzęk płuc. Skażenie skóry ciekłą butyloaminą wywołuje: ból, miejscowe zaczerwienienie i oparzenie chemiczne. Skażenie oczu wywołuje: ból, łzawienie i może doprowadzić do oparzenia chemicznego. Objawami zatrucia drogą pokarmową są: ból głowy, mdłości, wymioty, ból brzucha, biegunka, a także krwawienie z przewodu pokarmowego. Powtarzające się narażenie na pary butyloaminy może prowadzić do zatrucia przewlekłego objawiającego się między innymi kaszlem oraz przewlekłymi stanami zapalnymi skóry ze świądem i zmianami alergicznymi.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia pułapowego (NDSP) butyloaminy wynosi 10 mg/m^3 .

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości butyloaminy w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych. Metody nie należy stosować w przypadku obecności związków o tym samym czasie retencji co butyloamina, w warunkach prowadzenia analizy chromatograficznej wg punktu 9.

2. Oznaczalność

Najmniejsza ilość butyloaminy, jaką można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza wg punktu 8. i wykonania oznaczenia wg punktu 11., wynosi $0,2 \text{ mg}$ w 1 m^3 powietrza.

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par butyloaminy zawartych w powietrzu na żelu krzemionkowym, desorpcji wodą, a następnie sorpcji na włóknie SPME par aminy z nad wodnego zalkalizowanego roztworu próbki i analizie chromatograficznej substancji zatrzymanych na włóknie.

4. Wytyczne ogólne

Do analizy, jeśli nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki cz.d.a. oraz wodę podwójnie destylowaną i wykonywać ważenie z dokładnością do $0,0001 \text{ g}$. Wszystkie prace z odczynnikiem należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

W procedurze analitycznej do oznaczania butyloaminy należy stosować:

- 5.1. Butyloaminę
- 5.2. Gazy sprężone do chromatografu: azot lub hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora, o czystości wg opisu zawartego w instrukcji chromatografu.
- 5.3. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu 12 mol/l.
- 5.4. Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu 0,3 mol/l.
- 5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy butyloaminy: w kolbie miarowej o pojemności 50 ml odmierzyć około 20 ml wody, zważyć i dodać 0,68 ml butyloaminy wg punktu 5.1., ponownie zważyć i dopełnić wodą do kreski; 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera około 10 mg butyloaminy. Roztwór szczelnie zamknięty i przechowywany w lodówce jest trwały przez dwa tygodnie.
- 5.6. Roztwór wzorcowy roboczy butyloaminy: do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego butyloaminy wg punktu 5.5. i dopełnić wodą do kreski; 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 1 mg butyloaminy.
- 5.7. Uniwersalny papierek wskaźnikowy pH.
- 5.8. Włókno szklane pociąć na odcinki o długości około 1 cm, przemywać dwukrotnie metanolem przez 10 min w wannie ultradźwiękowej i suszyć przez 2 h w temperaturze 200 °C. Tak przygotowane włókno szklane przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.
- 5.9. Żel krzemionkowy do chromatografii gazowej o uziarnieniu 40/60 mesh. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających żel suszyć przez 2 h w temperaturze 200 °C; dla każdej nowej partii wyznaczyć współczynnik desorpcji butyloaminy wg punktu 12.

6. Aparatura i przyrządy

W procedurze analitycznej do oznaczania butyloaminy należy stosować następującą aparaturę i przyrządy:

- 6.1. Chromatograf gazowy z detektorem NPD i integratorem elektronicznym.
- 6.2. Fiolki do mikroekstrakcji o pojemności 2 ml, z nakrętkami i membranami silikonowymi.
- 6.3. Kapilarna kolumna HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm).
- 6.4. Kolby miarowe o pojemności: 2; 10 i 50 ml.
- 6.5. Mieszadło magnetyczne.
- 6.6. Strzykawka do mikroekstrakcji z włóknem PDMS/DVB – StableFlex o grubości fazy stacjonarnej 65 µm.
- 6.7. Mikrostrzykawka szklana do cieczy z igłą o pojemności: 20; 250 i 1000 µl.
- 6.8. Pipeta szklana o objętości 1 ml.
- 6.9. Naczynka szklane do desorpcji o pojemności 2 ml, z nakrętkami i membranami silikonowymi.
- 6.10. Pompa ssąca z przepływomierzem umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym przepływem 0,5 l/min lub mniejszym.
- 6.11. Rurki pochłaniające szklane o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości około 70 mm, z przewężeniem, przygotowane wg punktu 7. i zaopatrzone w zatyczki z kauczuku silikonowego lub polichorku winylu; można stosować także równoważne rurki pochłaniające dostępne w handlu.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

Do rurki szklanej wg punktu 6.11. wsypać żel krzemionkowy wg punktu 5.9. w taki sposób, aby utworzył dwie warstwy: dłuższą zawierającą 100 mg oraz krótszą zawierającą 50 mg żelu, rozdzielone i ograniczone przegródkami z włókna szklanego wg punktu 5.8. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami.

8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobrać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-07:2002. W miejscu pobierania próbki zdjąć zatyczki z rurki pochłaniającej wg punktu 7. i połączyć z pompą od strony przewężenia, a następnie przepuścić 7,5 l powietrza z przepływem nie większym niż 0,5 l/min. Bezpośrednio przed pobraniem próbki powietrza na każdą warstwę żelu nanieść po 20 µl stężonego kwasu chlorowodorowego wg punktu 5.3. Po pobraniu próbki powietrza rurkę zamknąć zatyczkami.

Uwaga: po dodaniu kwasu żel przybiera barwę żółtą.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy ustalić takie warunki pracy chromatografu, aby uzyskać dobry rozdział butyloaminy od substancji współwystępujących. W przypadku stosowania chromatografu gazowego wg punktu 6.1. i kapilarnej kolumny wg punktu 6.3. oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- dozownik „*split-splitless*”
 - ustawienie *splitless*
 - temperatura 270 °C
 - zawór dozownika zamknięty po czasie 3,2 min
- program temperatury pieca chromatografu:
 - temperatura początkowa 35 °C/5,25 min
 - przyrost temperatury 10 °C/min
 - temperatura końcowa 80 °C/5 min
- gaz nośny (hel):
 - strumień objętości helu 1 ml/min
- detektor NPD:
 - temperatura 270 °C
 - strumień objętości wodoru 4,3 ml/min
 - strumień objętości powietrza 105 ml/min
 - strumień objętości gazu dodatkowego (hel) 25 ml/min.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 2 ml wg punktu 6.4. przenieść mikrostrzykawką o pojemności wg punktu 6.7. po: 10; 20; 40; 80; 160 i 200 µl roztworu wzorcowego roboczego butyloaminy wg punktu 5.6. i dopełnić wodą. Otrzymane w ten sposób roztwory wzorcowe zawierają odpowiednio po: 0,005; 0,01; 0,02, 0,04, 0,08 i 0,1 mg butyloaminy w 1 ml. Następnie z każdej kolbki przenieść do fiolek do mikroekstrakcji wg punktu 6.2. po 0,5 ml roztworu wzorcowego i dodać kolejno 20 µl stężonego kwasu

chlorowodorowego wg punktu 5.3. 0,5 ml roztworu wodorotlenku sodu wg punktu 5.4. Naczynka zamknąć, zawartość wymieszać i sprawdzić pH roztworu, które powinno być większe od 10. Następnie naczynko z roztworem wzorcowym ustawić na płycie mieszadła magnetycznego wg punktu 6.5. i roztwór intensywnie mieszać przez około 10 min. Kontynuując mieszanie, umieścić nad roztworem włókno PDMS/DVB – StableFlex wg punktu 6.6. Po upływie 5 min przenieść włókno do dozownika i przeprowadzić desorpcję. Dla każdego stężenia wykonać po dwa oznaczenia, odczytać powierzchnię pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a średnią arytmetyczną nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość butyloaminy w miligramach w 1 ml roztworu wzorcowego, a na osi rzędnych – powierzchnię pików wg wskazań integratora.

11. Wykonanie oznaczenia

Po pobraniu próbki powietrza przesypać każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej do oddzielnego naczynka do desorpcji wg punktu 6.9. Następnie do każdej próbki dodać po 2 ml wody, szczelnie zamknąć i pozostawić na 2 h, wstrząsając co jakiś czas. Znad warstwy żelu pobrać po 0,5 ml roztworu, przenieść do fiolki do mikroekstrakcji wg punktu 6.2. i dodać 0,5 ml roztworu wodorotlenku sodu wg punktu 5.4. Naczynka zamknąć, zawartość wymieszać i sprawdzić pH roztworu, które powinno być większe od 10. Następnie naczynko z roztworem wzorcowym ustawić na płycie mieszadła magnetycznego wg punktu 6.5. i roztwór intensywnie mieszać przez około 10 min. Kontynuując mieszanie, umieścić nad roztworem włókno PDMS/DVB – StableFlex wg punktu 6.6. Po upływie 5 min przenieść włókno do dozownika i przeprowadzić desorpcję. Dla każdej próbki wykonać po dwa oznaczenia, odczytać powierzchnię pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a średnią arytmetyczną nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość butyloaminy. Ilość substancji oznaczona w drugiej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w pierwszej warstwie – w przeciwnym razie wyniki analizy należy traktować jako orientacyjne.

12. Oznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek szklanych wg punktu 6.9. wsypać po 100 mg żelu krzemionkowego wg punktu 5.9., dodać po 5 μ l roztworu wzorcowego butyloaminy wg punktu 5.6. i 20 μ l stężonego kwasu chlorowodorowego wg punktu 5.3. Do szóstego naczynka wsypać 100 mg żelu krzemionkowego i dodać 20 μ l stężonego kwasu chlorowodorowego. Naczynka szczelnie zamknąć i odstawić do następnego dnia. Do tak przygotowanych próbek dodać po 2 ml wody i postępować jak z próbkami badanymi wg punktu 11. Jednocześnie wykonać oznaczenie dla co najmniej trzech roztworów porównawczych, które przygotowuje się, odmierzając kolejno do naczynek szklanych 5 μ l roztworu wzorcowego butyloaminy wg punktu 5.6. i 20 μ l stężonego kwasu chlorowodorowego.

Współczynnik desorpcji (d) obliczyć według wzoru:

$$d = \frac{P_d - P_o}{P}$$

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia piku butyminy na chromatogramie n -tego roztworu po desorpcji
- P_o – średnia powierzchnia piku butyloaminy na chromatogramie roztworu kontrolnego
- P – średnia powierzchnia piku butyloaminy na chromatogramie roztworu porównawczego.

Następnie obliczyć średni współczynnik desorpcji dla butyloaminy jako średnią arytmetyczną wartości (\bar{d}). Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii żelu.

13. Obliczanie wyników oznaczania

Stężenie butyloaminy (m) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, według wzoru:

$$m = \frac{(m_1 + m_2) \cdot 1000}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

- m_1 – masa butyloaminy w roztworze znad pierwszej warstwy żelu, w miligramach
- m_2 – masa butyloaminy w roztworze znad drugiej warstwy żelu, w miligramach
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji oznaczonego wg punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując następującą aparaturę i odczynniki, a także określając warunki oznaczania chromatograficznego:

1. Aparatura i sprzęt pomocniczy: chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard model 5890A z integratorem HP 3396A, detektorem NPD, dozownikiem próbki typu *split/splitless* oraz kapilarną kolumną HP-5 o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm zawierającą warstwę z usieciowanej żywicy 5%-fenylo- 95%-metylosilikonowej o grubości 0,25 μm

- kolby miarowe o pojemności $2 \pm 0,025$ ml
- kolby miarowe o pojemności $50 \pm 0,06$ ml
- mikrostrzykawkki: $25 \pm 0,025$; $250 \pm 2,5$; 1000 ± 20 μl
- pipeta $1 \pm 0,015$ ml
- strzykawka do mikroekstrakcji z włóknem PDMS/DVB – StableFlex o grubości ciekłej fazy stacjonarnej 65 μm
- waga analityczna $x \pm 0,0001$ g.

2. Optymalne warunki oznaczania chromatograficznego:
- dozownik *split-splitless*
 - ustawienie *splitless*
 - temperatura 270 °C
 - zawór dozownika zamknięty po czasie 3,2 min
 - program temperatury pieca chromatografu:
 - temperatura początkowa 35 °C/5,25 min
 - przyrost temperatury 10 °C/min
 - temperatura końcowa 80 °C/5 min
 - gaz nośny (hel):
 - strumień objętości helu 1,0 ml/min
 - detektor NPD:
 - temperatura 270 °C
 - strumień objętości wodoru 4,3 ml/min
 - strumień objętości powietrza 105 ml/min
 - strumień objętości gazu dodatkowego (hel) 25 ml/min.
3. Odczynniki użyte w trakcie badań:
- n-butyloamina cz.d.a – Fluka
 - kwas chlorowodorowy cz.d.a. roztwór o stężeniu 12 mol/l – POCh
 - wodorotlenek sodu cz.d.a. – PCh Lublin
 - żel krzemionkowy – Merck.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności, X_{gw} : 0,0426 µg/ml
- granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} : 0,1421 µg/ml
- liniowość, R : 1
- całkowita precyzja badania, V_c : 6,42%
- niepewność całkowita metody: 33,72%.

PIŚMIENNICTWO

NIOSH (1994) Manual of analytical methods. 4th ed. N-Butylamine method 2012. Cincinnati.

Kuwata K., Yamazaki Y., Uebori M. (1980) Determination of traces of low aliphatic amines by gas chromatography. Analytical Chemistry 52(1), 1980-1980.

Scheppers Wercinski S.A. (1999) Solid phase microextraction. A practical guide. New York, Marcel Dekker, Inc. Basel.

WOJCIECH DOMAŃSKI

n-Butylamine – determination method

A b s t r a c t

This method is based on the adsorption of n-butylamine vapours on silica gel, desorption with water, alkalization of the obtained solution with sodium hydroxide, adsorption of n-butylamine vapours with the HS/SPME method and determination with gas chromatography with an NPD detector.

The determination limit of this method in the air sample is 0.2 mg/m³.