

Trietyloamina

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną¹

Triethylamine

Determination in workplace air with gas chromatography with flame-ionization detection

dr SŁAWOMIR BRZEŹNICKI

<https://orcid.org/0000-0002-0542-8538>

e-mail: slawomir.brzeznicki@imp.lodz.pl

mgr MARZENA BONCZAROWSKA

<https://orcid.org/0000-0003-3612-0656>

Instytut Medycyny Pracy im. prof. dra med. Jerzego Nofera w Łodzi
Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland

Numer CAS 121-44-8

Streszczenie

Trietyloamina (TEA) jest trzyczłonową aminą alifatyczną. Związek w temperaturze pokojowej występuje w postaci bezbarwnej, łatwopalnej cieczy o silnym (amoniakalnym) zapachu. Jest stosowany głównie jako: substrat do produkcji czwartorzędowych związków amonowych, katalizator w procesach polimeryzacji oraz środek emulgujący, np. dla barwników, pestycydów czy leków. Zawodowe narażenie na trietyloaminę może powodować podrażnienia: skóry, górnych dróg oddechowych i oczu, a także zaburzenia widzenia (widzenie zamglone, zamazane) lub zaburzenia widzenia barw (widzenie czerwono-niebieskie). Celem prac badawczych było opracowanie i walidacja metody oznaczania stężeń trietyloaminy w powietrzu na stanowiskach pracy. Opracowana metoda oznaczania związku polega na: pochłanianiu tej substancji na żelu krzemionkowym pokrytym kwasem solnym, ekstrakcji za pomocą mieszaniny metanolu i wody oraz chromatograficznej analizie otrzymanego roztworu. Do badań zastosowano chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID), wyposażony w kolumnę DB-5ms. Opracowana metoda jest liniowa w zakresie stężeń $7,5 \div 150 \mu\text{g/ml}$, co odpowiada zakresowi pomiarowemu $0,03 \div 6 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza o objętości 100 l. Opracowana metoda umożliwia oznaczanie trietyloaminy w powietrzu na stanowiskach pracy w obecności substancji współwystępujących. Opisana metoda analityczna charakteryzuje się dobrą precyzją oraz dokładnością i spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych. Opracowana metoda oznaczania trietyloaminy w powietrzu na stanowiskach pracy została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: trietyloamina, metoda analityczna, narażenie zawodowe, chromatografia gazowa, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

¹ Opracowano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2020-2022 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych przez ministra właściwego ds. nauki/Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (projekt nr IL.PB.02 pt.: Opracowanie metod oznaczania 12 szkodliwych substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy do oceny narażenia zawodowego).

Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Abstract

Triethylamine (TEA) is a tertiary aliphatic amine. At room temperature it is a colourless liquid with a strong ammonia odor. TEA is used as a substrate in production of quaternary ammonium compound, as a catalyst in polymerization process, as a solvent in organic synthesis and as an emulsifier in the production of dyes and pesticides. Occupational exposure to TEA can cause many adverse effects like skin, respiratory tract or eye irritation. TEA may cause also vision disorder like blurred vision or red-blue vision. The aim of this study was to develop and validate a method for determining TEA in workplace air. The developed method is based on the collection of TEA on sorbent tube filed with two sections of silica gel coated with hydrochloric acid. Silica gel is extracted with methanol:water mixture and resulted solution is analysed with capillary gas chromatography with flame-ionization detector. The study was performed using gas chromatograph equipped with DB-5ms column. The developed method is linear in the concentration range of 7.5–150 µg/ml, which is equivalent to the range of 0.03–6 mg/m³ for 100-L air sample. The analytical method described in this paper makes it possible to determine TEA in workplace air in the presence of other substances. The method is precise, accurate and it meets the criteria for procedures for determining chemical agents listed in Standard No. PN-EN 482. The developed method for determining TEA in workplace air has been recorded as an analytical procedure (see Appendix). This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: triethylamine, analytical method, occupational exposure, gas chromatography, health science, environmental engineering.

WPROWADZENIE

Trietyloamina (TEA) jest trzeciorzędową aminą aromatyczną. Związek w temperaturze pokojowej występuje w postaci bezbarwnej, łatwopalnej cieczy o silnym, amoniakalnym zapachu. Trietyloamina rozpuszcza się w: chloroformie, acetonie, benzenie, eterze oraz alkoholu. Poniżej 18,7 °C trietyloamina miesza się z wodą we wszystkich proporcjach, ale jej rozpuszczalność w wodzie maleje wraz ze wzrostem temperatury. Trietyloamina jest wytwarzana w reakcji *N,N*-dietyloacetamidu z glinowodorkiem litowym lub przez alkilację amoniaku etanolem w fazie gazowej. Jest stosowana przede wszystkim jako: substrat do produkcji czwartorzędowych związków amonowych, katalizator w procesach polimeryzacji oraz środek emulgujący dla barwników i pestycydów. Trietyloamina jest wykorzystywana również jako rozpuszczalnik w syntezie aktywatorów i przyspieszaczy dla przemysłu gumowego oraz środków antykorozyjnych.

Wchłanianie trietyloaminy do organizmu może odbywać się drogą inhalacyjną, pokarmową oraz na drodze bezpośredniego kontaktu ze skórą. Zawodowe narażenie na związek może skutkować zaburzeniem widzenia (widzenie zamglone, zamazane) lub zaburzeniem widzenia barw

(widzenie czerwono-niebieskie). Skutki zaburzenia widzenia są zwykle poprzedzone podrażnieniem oczu wywołującym obrzęk rogówki. Trietyloamina może również powodować podrażnienia skóry oraz górnych dróg oddechowych manifestujących się kaszlem, bólem gardła lub skróceniem oddechu (PubChem 2021; Sapota i in. 2003).

Klasyfikacja i oznakowanie

Klasyfikację oraz oznakowanie trietyloaminy (TEA) zgodne z tabelą 3.1. załącznika VI do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006, zwanego rozporządzeniem CLP (Dz. Urz. UE z dnia 31.12.2008 r.), przedstawiono w tabeli 1.

Minister Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej ustanowił najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) i najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh) dla trietyloaminy w powietrzu na stanowiskach pracy w wysokości odpowiednio 3 i 9 mg/m³ (DzU 2018, poz. 1286).

Tabela 1. Zharmonizowana klasyfikacja oraz oznakowanie trietyloaminy zgodnie z obowiązującymi aktami prawnymi (Rozporządzenie... 2008)
Table 1. Harmonized classification and labeling of triethylamine in accordance with the applicable legal acts (Regulation... 2008)

Klasyfikacja zagrożenia i kody kategorii	Kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia
Flam Liq. – substancja ciekła łatwopalna, kategoria zagrożenia 2	H225 – wysoce łatwopalna ciecz i pary
Acute Tox. Inhal. – toksyczność ostra po narażeniu drogą inhalacyjną, kategoria zagrożenia 4	H332 – toksyczność ostra, droga oddechowa
Acute Tox. Dermal. – toksyczność ostra po narażeniu drogą dermalną, kategoria zagrożenia 4	H312 – toksyczność ostra, droga dermalna
Acute Tox. Oral. – toksyczność ostra po narażeniu drogą pokarmową, kategoria zagrożenia 4	H302 – toksyczność ostra, droga pokarmowa
Skin Corr. – działanie żrące/drażniące na skórę, kategoria zagrożenia 1A	H314 – działanie żrące/drażniące na skórę

Opracowana w 1997 r. metoda oznaczania tego związku w powietrzu na stanowiskach pracy umożliwia oznaczanie stężeń w granicach $8 \div 80 \text{ mg/m}^3$ i nie spełnia tym samym wymogów normy PN-EN 482 dla metod analitycznych (Domański 1997).

Celem prac badawczych było opracowanie odpowiednio czułej i selektywnej metody oznaczania trietyloaminy w powietrzu na stanowiskach pracy,

umożliwiającej pomiary stężeń frakcji wdychalnej, a następnie pozwalającej na dokonanie oceny narażenia zawodowego.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura, materiały i odczynniki

W badaniach zastosowano: aspiratory indywidualne EHA Air-350 (EkoHigiena), chromatograf gazowy firmy Agilent 7890B (wyposażony w: detektor płomieniowo-jonizacyjny (GC-FID), automatyczny dozownik próbek oraz komputer z programem sterowania i akwizycji danych), kolumnę analityczną Agilent DB-5MS o długości 30 m, o średnicy 0,25 mm i grubości fazy stacjonarnej 0,25 μm , łąźnię ultradźwiękową (Elma), wagę analityczną (Sartorius) oraz wyparkę próżniową (Buchi).

Wszystkie badania wykonano z zastosowaniem następujących materiałów:

- rurki sorpcyjne (200/100) z żelem krzemionkowym pokrytym 0,2 mol/l kwasem solnym,

- filtry strzykawkowe z membraną z PTFE (Supelco),
- kolby miarowe o pojemności: 1; 2; 5; 100 i 250 ml,
- naczynka (wialki) szklane o pojemności 2 i 4 ml,
- pipety automatyczne nastawne o pojemności: 0,010 \div 0,1; 0,1 \div 1 i 0,5 \div 5 ml.

W badaniach zastosowano następujące odczynniki:

- trietyloamina (Sigma-Aldrich),
- metanol do HPLC (JT Baker),
- woda o czystości do HPLC,
- kwas solny (POCh),
- wodorotlenek sodu (JT Baker).

WYNIKI BADAŃ

Analiza chromatograficzna i pobieranie próbek do oznaczeń

W oznaczeniach amin alifatycznych jest stosowana technika chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID), (Agilent Technologies 2010; 2016; *Deshpande* i in. 2012; *Ferrari* i in. 1985; *Gopalakrishnan* i in. 2016; *Namieśnik* i in. 2003; NIOSH 1994; OSHA 1993) lub spektrometrią mas (GC-MS), (*Hangzhen* i in. 2019; *Huang* i in. 2014; *Neyer* i in. 2020). Zastosowanie do tego celu techniki HPLC wymaga przeprowadzenia amin w pochodne, co jest możliwe w przypadku amin pierwszo- i drugorzędowych i wykorzystywane do ich oznaczenia. Aminy trzeciorzędowe (w tym trietyloaminę) można oznaczać techniką chromatografii cieczowej przy wykorzystywaniu: detektora elektrochemicznego (*Huang* i in. 2014; *Casella* i in. 2008; *Santagati* i in. 2002), detektora światła rozproszonego (*Helix* 2021; SIELC Technologies 2018) lub tandemowego spektrometru mas (*Bhandari* i in. 2018; *Ruiz-Jimenez* i in. 2012).

Do pobierania próbek powietrza w celu oznaczania amin alifatycznych wykorzystuje się płuczki z rozpuszczalnikiem (rozcieńczone roztwory kwasów nieorganicznych), (*Gronberg* i in. 1992; *Schade*, *Crutzen* 1995) lub rurki sorpcyjne wypełnione np. żelem krzemionkowym (*Domański* 1997; NIOSH 1994; *Santagati* i in. 2002; *Simon*, *Lemacon* 1987), ekstrahowane następnie rozcieńczonym roztworem kwasu nieorganicznego, lub rurki sorpcyjne wypełnione żywicą XAD-7 pokrytą kwasem fosforowym

(OSHA 1993) albo żelem krzemionkowym pokrytym kwasem siarkowym (*Ferrari* i in. 1985) ekstrahowanymi mieszaniną metanolu i wody.

Na podstawie dostępnych danych literaturowych stwierdzono, że najczęściej do pobierania próbek (w celu oznaczania stężeń amin alifatycznych) są wykorzystywane rurki sorpcyjne (wypełnione żelem krzemionkowym), a do oznaczeń jest stosowana technika chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID). Z uwagi na powszechną dostępność systemów GC-FID w laboratoriach zajmujących się higieną pracy postanowiono wykorzystać tę technikę podczas prac nad opracowaniem metody oznaczania trietyloaminy w powietrzu. Do pobierania próbek powietrza zastosowano technikę dozymetrii indywidualnej, stosując rurki sorpcyjne wypełnione dwoma warstwami żelu krzemionkowego (200 mg/100 mg) pokrytego kwasem solnym.

Obecność w badanej próbce substancji interferujących wymaga dobrania warunków rozdzielania chromatograficznego tak, aby umożliwić selektywne oznaczenie trietyloaminy. Zastosowane w badaniach warunki rozdzielania chromatograficznego (kolumna analityczna, warunki temperaturowe) zostały zaadaptowane z noty aplikacyjnej firmy Agilent Technologies prezentującej możliwość rozdzielania mieszaniny 38 amin (w tym TEA) oraz związków nitrylowych na kolumnie DB-5ms.

Tabela 2. Warunki pracy chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID)

Table 2. Determination in workplace air with gas chromatography with flame-ionization detection

Kolumna analityczna DB-5 ms 30 m o średnicy 0,32 mm, o grubości fazy stacjonarnej 0,25 µm	
Temperatura kolumny: – temperatura początkowa – przyrost temperatury – temperatura końcowa	50 °C 10 °C/min 200 °C
Ciśnienie gazu nośnego (helu) regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu	25,5 cm/s
Parametry dozownika: – temperatura dozownika – dozowanie próbki – stosunek dzielenia próbki	250 °C 2 µl 5:1
Parametry detektora: – temperatura detektora – strumień natężenia gazu nośnego (hel) – strumień natężenia wodoru – strumień natężenia powietrza – strumień natężenia azotu	300 °C 1 ml/min 30 ml/min 400 ml/min 25 ml/min

Przyjęte warunki rozdzielania chromatograficznego należy traktować jako warunki przykładowe i modyfikować je pod kątem obecności substancji współwystępujących w danym środowisku pracy.

Badanie zakresu roboczego i precyzji oznaczania trietyloaminy metodą GC-FID

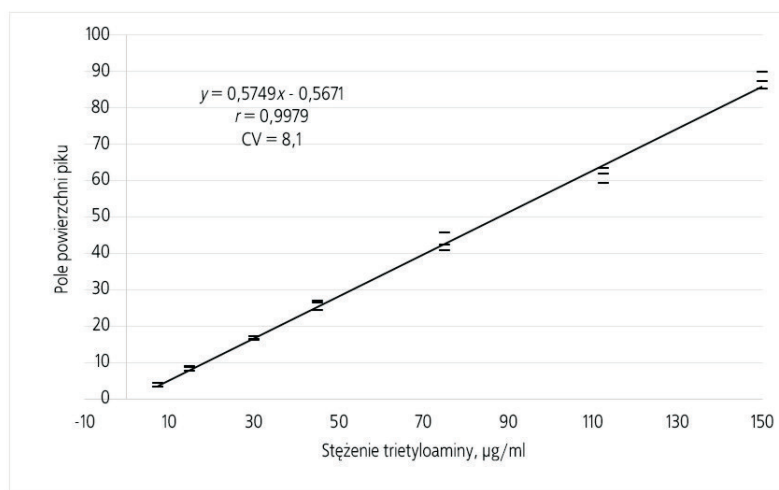
W celu zbadania zakresu roboczego metody oznaczania trietyloaminy (TEA) przygotowano trzy serie kalibracyjne o zakresie 0 ÷ 150 µg/ml. W naczynkach o pojemności 4 ml umieszczono po 200 mg żelu krzemionkowego pokrytego 0,2 mol/l kwasem solnym. Na żel naniesiono po 20 µl roztworów wzorcowych trietyloaminy o stężeniach: 7,5; 1,5; 3,0; 6,0; 9,0; 15,0; 22,5 i 30 mg/ml, co odpowiada masom związku na żelu: 0; 30; 60; 120; 180; 300; 450 i 600 µg. Po odparowaniu rozpuszczalnika do naczynek dodano po 2 ml mieszaniny metanolu i wody (zmieszanych w stosunku 2: 8) i poddano 30-minutowej ekstrakcji za pomocą ultradźwięków. Uzyskane ekstrakty przepuszczano przez filtry strzykawkowe z membraną z PTFE

o średnicy porów 0,45 µm. Do naczynek o pojemności 2 ml przeniesiono po 0,5 ml ekstraktu, dodano po 0,5 ml roztworu wodorotlenku sodu (0,2 mol/l) i dokładnie wymieszano. Końcowe stężenia trietyloaminy w uzyskanych roztworach wynosiły: 0; 7,5; 15; 30; 45; 75; 112,5 i 150 µg/ml. Tak przygotowane roztwory poddano analizie chromatograficznej, analizując każdą z próbek dwukrotnie.

Wyniki badania liniowości metody w badanym zakresie stężeń przedstawiono w tabeli 3. oraz graficznie na rycinie 1. Zastosowanie w analizach detektora płomieniowo-jonizacyjnego zapewnia uzyskanie wymaganej czułości oznaczeń. Z uzyskanych danych wynika, że zależność odpowiedzi detektora płomieniowo-jonizacyjnego na analizowane stężenia trietyloaminy w badanym zakresie stężeń 7,5 ÷ 150 µg/ml ma charakter liniowy. Zależność tę opisuje równanie $y = 0,5746x - 0,5343$. Wyrażony w procentach współczynnik zmienności (CV) dla trzech serii kalibracyjnych wynosi 7,43%, natomiast współczynnik regresji $r = 0,9980$.

Tabela 3. Badanie liniowości metody oznaczania trietyloaminy na żelu krzemionkowym pokrytym kwasem solnym
Table 3. Linearity testing of the TEA determination method on silica gel coated with hydrochloric acid

Badane parametry	Stężenie, µg/ml						
	7,5	15	30	45	75	112,5	150
Pole powierzchni pików (PPP)	4,22100 3,28633 3,34036	7,63850 8,75586 8,87622	16,07943 16,47358 17,19378	26,29876 26,93686 24,20344	40,83639 45,53490 42,33694	61,84950 63,31451 59,22026	89,75563 85,08122 87,11034
Średnia PPP	3,6159	8,4235	16,5823	25,8130	42,9027	61,4614	87,3157
Odchylenie standardowe, SD	0,5247	0,6825	0,5651	1,4300	2,3998	2,0745	2,3440
Współczynnik zmienności, CV, %	14,51	8,10	3,41	5,54	5,59	3,38	2,68



Ryc. 1. Krzywa wzorcowa trietyloaminy w zakresie stężeń 7,5 ÷ 150 µg/ml
Fig. 1. Calibration curve of TEA in the range from 7.5 – 150 µg/ml

Badanie precyzji metody

W celu zbadania zgodności wyników przy wielokrotnym powtarzaniu oznaczenia przygotowano trzy serie po dziesięć naczynek szklanych, do których odmierzone po 200 mg żelu krzemionkowego pokrytego kwasem solnym. Na żel naniesiono po 20 µl metanolowych roztworów wzorcowych trietyloaminy (TEA) o stężeniach: 1,5; 9 i 30 mg/ml. Próbkę poddano 30-minutowej ekstrakcji za pomocą 2 ml mieszaniny metanolu i wody oraz ultradźwięków. Uzyskane ekstrakty przepuszczano przez filtry strzykawkowe z membraną z PTFE, 0,5 ml ekstraktu przeniesiono do 2-mililitrowych naczynek i dodano 0,5 ml roztworu wodorotlenku sodu (0,2 mol/l). Po dokładnym wymieszaniu otrzymane roztwory poddano analizie chromatograficznej.

Wyniki badania precyzji metody oznaczania trietyloaminy z zastosowaniem techniki GC-FID przedstawiono w tabeli 4. Współczynniki zmienności (CV) rozrzutów uzyskanych wyników w stosunku do wartości średnich dla mas trietyloaminy na żelu wynoszących: 30; 180 i 600 µg wynoszą odpowiednio: 6,83; 5,23 i 2,88%. Średnia dla trzech stężeń wartość współczynnika zmienności (CV) wynosi 9,3%.

Badanie odzysku trietyloaminy z żelu krzemionkowego

W celu zbadania odzysku związku zaadsorbowanego na żelu krzemionkowym przygotowano trzy serie po sześć naczynek zawierających po 200 mg żelu krzemionkowego pokrytego 0,2 mol/l kwasem solnym. Na żel naniesiono po 20 µl roztworów wzorcowych o stężeniach: 1,5; 90 i 150 mg/ml. Po odparowaniu rozpuszczalnika próbki poddano 30-minutowej ekstrakcji za pomocą 2 ml mieszaniny metanol: woda (2: 8) i ultradźwięków. Uzyskane ekstrakty przepuszczano przez filtry strzykawkowe z membraną z PTFE o średnicy porów 0,45 µm. Do naczynek o pojemności 2 ml przeniesiono po 0,5 ml ekstraktu i dodano po 0,5 ml 0,2 mol/l roztworu wodorotlenku sodu. Roztwory po dokładnym wymieszaniu poddano analizie chromatograficznej, analizując każdą z próbek dwukrotnie. Wartości pól powierzchni pików oznaczanego związku (uzyskane z analiz ekstraktów) porównano z wynikami analiz roztworów wzorcowych o stężeniach takich samych, jak stężenia otrzymane w końcowym etapie przeprowadzonej procedury (7,5; 45 i 150 µg/ml).

Wyniki badań wydajności ekstrakcji trietyloaminy (TEA) z żelu krzemionkowego, pokrytego

Tabela 4. Wyniki badania precyzji metody oznaczania trietyloaminy
Table 4. Results of precision test for determining TEA

Numer analizy	Masa TEA naniesiona na żel	Stężenie TEA oznaczone w próbce, µg/2 ml	Masa TEA naniesiona na żel	Stężenie TEA oznaczone w próbce, µg/2 ml	Masa TEA naniesiona na żel	Stężenie TEA oznaczone w próbce, µg/2 ml
1	30 µg	24,1	180 µg	165,6	600 µg	644,1
2		24,1		178,2		606,8
3		29,1		167,4		628,2
4		25,1		177,7		597,7
4		24,6		179,2		656,7
6		26,1		166,8		638,3
7		27,2		168,1		634,8
8		24,6		184,5		631,8
9		26,0		179,6		631,6
10		28,2		153,6		610,2
Średnia	26,0		171,2		628,0	
SD	1,8		8,9		18,1	
CV, %	6,8		5,2		2,9	

roztworem kwasu solnego o stężeniu 0,2 mol/l przedstawiono w tabeli 5. Z przeprowadzonych badań wynika, że zastosowanie do ekstrakcji mieszaniny metanolu i wody (2: 8) zapewnia pełny odzysk analitu z żelu krzemionkowego. Średnie wartości współczynników odzysku dla analizowanych zawartości trietyloaminyna żelu (30; 180 i 600 µg) wynoszą odpowiednio: 1,03 (SD – 0,11); 1,02 (SD – 0,06) i 1,0 (SD – 0,04). Średni, dla trzech stężeń współczynnik odzysku wynosi 1,01 (SD – 0,074).

Wyniki badań warunków pobierania próbek powietrza

W celu zbadania wpływu założonych warunków pobierania próbek powietrza na retencję trietyloaminy (TEA) przygotowano trzy serie po sześć rurek sorpcyjnych wypełnionych dwiema sekcjami żelu krzemionkowego (200 i 100 mg) pokrytego 0,2 mol/l HCL. Na dłuższą warstwę żelu naniesiono po 20 µl roztworów wzorcowych

o stężeniach: 1,5; 90 i 150 mg/ml. Przez rurki za pomocą aspiratorów indywidualnych przepuszczono 100 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 15 l/h. Po tym czasie każdą warstwę żelu przeniesiono do osobnych naczynek szklanych o pojemności 4 ml i poddano 30-minutowej ekstrakcji za pomocą 2 ml mieszaniny metanol: woda w stosunku 2: 8 i ultradźwięków. Uzyskane ekstrakty przepuszczano przez filtry strzykawkowe z membraną z PTFE o średnicy porów 0,45 µm. Do 2-mililitrowych naczynek przeniesiono po 0,5 ml ekstraktu, dodano po 0,5 ml 0,2 mol/l roztworu wodorotlenku sodu i po dokładnym wymieszaniu poddano analizie chromatograficznej, analizując każdą z próbek dwukrotnie. Wartości pól powierzchni pików badanego związku, uzyskane z analiz ekstraktów, porównano z wynikami analiz ekstraktów z żelu krzemionkowego (poddanego takiej samej procedurze co próbki badane) z naniesionymi roztworami wzorcowymi o takich samych stężeniach, przez które nie przepuszczano powietrza.

Tabela 5. Badanie współczynnika odzysku trietyloaminy z żelu krzemionkowego pokrytego kwasem solnym
Table 5. Determination of recovery coefficient of TEA from silica gel coated with hydrochloric acid

Medium pochłaniające	Zawartość TEA na żelu, µg	Pole powierzchni pików		Współczynnik odzysku	Średnia wartość współczynnika odzysku
		średnia wartość roztworu kontrolnego	ekstrakt		
Żel krzemionkowy pokryty 0,2 mol/l HCl	30	3,57542	4,02791	1,13	1,03
			4,28868	1,20	
			3,71993	1,04	
			3,28491	0,92	
			3,33328	0,93	
			3,50577	0,98	
			SD 0,11		
			CV 10,91%		
	180	24,11023	22,97258	1,0	1,02
25,41555			1,1		
24,33926			1,0		
26,13785			1,1		
25,46944			1,1		
22,62342			0,9		
		SD 0,06			
		CV 5,87%			
600	92,66971	96,97297	1,05	1,0	
		87,54184	0,94		
		96,49384	1,04		
		89,38114	0,96		
		93,53810	1,01		
		89,79363	0,97		
		SD 0,04			
		CV 4,29%			
Średni współczynnik odzysku, Śr, %		1,01			
Odchylenie standardowe, SD		0,074			
Współczynnik zmienności, CV, %		7,3			

Wyniki badań dotyczących warunków pobierania próbek powietrza przedstawiono w tabeli 6. Przyjęty sposób pobierania próbek powietrza nie powoduje powstawania istotnych strat anality. Średnie wartości współczynnika odzysku trietyloaminy z rurki sorpcyjnej, przez którą przepuszczono 100 l powietrza dla trzech analizowanych zawartości trietyloaminy na żelu (30; 180 i 600 µg) wynoszą odpowiednio: 0,91 (SD – 0,084); 1,0 (SD – 0,083) i 1,01 (SD – 0,09). Średnia dla trzech stężeń wartość współczynnika odzysku wynosi 0,97 (SD – 0,09). W żadnej z badanych próbek nie stwierdzono obecności trietyloaminy w drugiej warstwie żelu.

Badanie warunków przechowywania pobranych próbek trietyloaminy

W celu zbadania trwałości pobranych próbek przygotowano trzy serie po osiemnaście naczynek o pojemności 4 ml, w których umieszczono po

200 mg żelu krzemionkowego pokrytego 0,2 mol/l HCL. Na żel naniesiono po 20 µl roztworów wzorcowych o stężeniach: 1,5; 9 i 30 mg/ml. Po odparowaniu rozpuszczalnika naczynka szczelnie zamknięto i umieszczono w chłodziarce. Po 3, 7 i 14 dniach przechowywania poddawano analizie po sześć próbek z każdego stężenia. próbki poddano 30-minutowej ekstrakcji za pomocą 2 ml roztworu do ekstrakcji oraz ultradźwięków. Uzyskane ekstrakty przepuszczono przez filtry strzykawkowe z membraną z PTFE o średnicy porów 0,45 µm, 0,5 ml ekstraktu przeniesiono do 2-militrowego naczynka, dodano 0,5 ml roztworu wodorotlenku sodu (0,2 mol/l) i poddano analizie chromatograficznej, analizując każdą z próbek dwukrotnie. Wartości pól powierzchni pików badanego związku uzyskane z analiz ekstraktów porównano z wynikami analiz ekstraktów wzorców o takich samych stężeniach przygotowanych w dniu analizy.

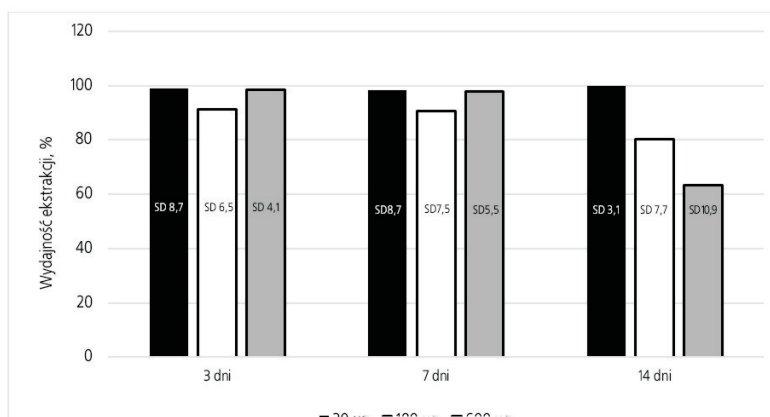
Tabela 6. Badanie warunków pobierania próbek powietrza do oznaczeń trietyloaminy

Table 6. Studies of the sampling condition for TEA determination

Medium pochłaniające	Zawartość TEA na żelu, µg	Pole powierzchni pików		Współczynnik odzysku	Średnia wartość współczynnika odzysku
		średnia roztworu kontrolnego	ekstrakt		
Żel krzemionkowy pokryty 0,2 mol/l HCl	30	3,5691	3,3484	0,94	0,91
			3,3699	0,94	
			3,7157	1,04	
			2,9228	0,82	
			3,2412	0,91	
			2,9392	0,82	
			SD	0,084	
			CV	9,16%	
	180	25,2591	28,6142	1,13	1,0
26,1068			1,03		
22,6739			0,90		
25,6509			1,02		
23,9719			0,95		
24,0832			0,95		
		SD	0,083		
		CV	8,03%		
600	89,6360	88,660	0,99	1,01	
		86,442	0,96		
		84,493	0,94		
		93,634	1,04		
		89,088	0,99		
		101,558	1,13		
		SD	0,069		
		CV	6,80%		
Średni współczynnik odzysku, Śr, %		0,97			
Odchylenie standardowe, SD		0,09			
Współczynnik zmienności, CV, %		8,88			

Wyniki badań warunków przechowywania trietyloaminy (TEA) przedstawiono na rycinie 2. Z analizy danych wynika, że pobrane próbki nie powinny być przechowywane w chłodziarce dłużej niż 7 dni. Średnie wartości odzysku trietyloaminy dla analizowanych próbek (30; 180 i 600 µg TEA na żelu) po 7 dniach przechowywania wynoszą: 0,98 (SD – 0,09); 0,91 (SD – 0,08) i 0,98 (SD – 0,05). Średnia dla trzech stężeń wartość odzysku

wynosi 0,96 (SD – 0,08.). Dłuższy czas przechowywania powoduje powstanie strat oznaczanego związku, zwłaszcza w zakresie stężeń powyżej 180 µg/ml (1,8 mg/m³). Średnie wartości odzysku trietyloaminy dla analizowanych próbek (30; 180 i 600 µg TEA na żelu) po 14 dniach przechowywania wynoszą: 0,99 (SD – 0,03); 0,80 (SD – 0,08) i 0,63 (SD – 0,11).



Ryc. 2. Badanie trwałości próbek trietyloaminy przechowywanych w chłodziarce (2 °C)

Fig. 2. Stability testing of TEA samples stored in a refrigerator (2 °C)

WALIDACJA METODY

Walidację metody oznaczania trietyloaminy (TEA) w powietrzu przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 7,5 ÷ 150 µg/ml
- granica wykrywalności 0,71 µg/ml

- granica oznaczalności 2,35 µg/ml
- współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej $r = 0,9980$
- niepewność rozszerzona metody 24%.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano metodę oznaczania trietyloaminy (TEA) w powietrzu środowiska pracy z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Zastosowanie kolumny analitycznej DB-5MS o długości 30 m, o średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości fazy stacjonarnej 0,25 µm pozwala na oznaczenie tego związku w obecności stosowanego rozpuszczalnika oraz

innych amin. Opisana metoda umożliwia oznaczenie stężeń trietyloaminy w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie 0,3 ÷ 6 mg/m³, tj. 1/10 ÷ 2 wartości NDS. Metoda została poddana walidacji zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 482+A1:2016-01. Opracowaną metodę oznaczania trietyloaminy w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

- Agilent Technologies (2010). Application note. Amines. Analysis of volatile aliphatic amines in fish [https://gcms.cz/labrulez-bucket-strap-h3hsaga3/application::paper.paper/A01435.pdf].
- Agilent Technologies (2016). GC and GC/MS your essential resource for columns and supplies. Industrial and Chemical Applications. Amines and Nitriles, 610 [https://www.agilent.com/cs/library/catalogs/public/59915213EN_GC_Catalog_Applications.pdf].
- Bhandari D., Bowman B.A., Patel A.B., Chambers D.M., De Jesús V.R., Blount B.C. (2018). UPLC-ESI-MS/MS method for the quantitative measurement of aliphatic diamines, trimethylamine N-oxide and β -methylamino-L-alanine in human urine. *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.* 15, 1083, 86–92.
- Casella I.G., Palladino G.A., Contursi M. (2008). Determination of aliphatic amines by cation exchange chromatography with suppressed conductivity detection after solid phase extraction. *J. Sep. Sci.* 31, 3718–3726.
- Deshpande A.R., Ramachandran G., Yamgar R.S. (2012). Determination of diethylamine and triethylamine quantitatively using GC-headspace chromatography. *Eurasian J. Anal. Chem.* 7, 43–48.
- Domański W. (1997). Trietyloamina [Triethylamine]. *Podst. Metod. Ocen. Środ. Pr.* 17, 125–129.
- Ferrari P., Guenier J.P., Muller J. (1985). Air -sampling of three tertiary amines (triethylamine, dimethylisopropylamine, dimethylethylamine). *Chromatographia* 20, 5–8.
- Gopalakrishnan J., Devi S.A. (2016). Determination of triethylamine, pyridine and dimethyl formamide content in telmisartan by headspace gas chromatography using flame ionization detector. *Indian J. Pharm. Sci.* 413–416.
- Gronberg L., Lovkvist P., Jonsson J.A. (1992). Measurement of aliphatic amines in ambient air and rainwater. *Chemosphere* 24, 10, 1533–1540.
- Hangzhen Lan H., Wenzhong Zhang W., Jan-Henrik Smått J.H., Koivula R.T., Hartonen K., Riekkola M.L. (2019). Selective extraction of aliphatic amines by functionalized mesoporous silica-coated solid phase microextraction. *Microchim. Acta* 186, 412.
- Helix Chromatography (2021). Application note. Fast HPLC analysis of methylamine, dimethylamine and trimethylamine on Coresp 100 Mixed Mode Column [https://helixchrom.com/applications/fast-hplc-analysis-of-methylamine-dimethylamine-and-trimethylamine-on-coresep-100-mixed-mode-column/].
- Huang R.J., Li W.B., Wang Y.R., Wang Q.Y., Jia W.T., Ho K.F., Cao J.J., Wang G.H., Chen X., Haddad I.E., Zhuang Z.X., Wang X.R., Prevot A.S., O'Dowd C.D., Hoffmann T. (2014). Determination of alkylamines in atmospheric aerosol particles: a comparison of gas chromatography-mass spectrometry and ion chromatography approaches. *Atmos. Meas. Tech.* 7, 2027–2035.
- Namieśnik J., Jastrzębska A., Zygmunt B. (2003). Determination of volatile aliphatic amines in air by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography with flame ionization detection. *J. Chromatogr. A* 1016, 1–9.
- NIOSH, National Institute for Occupational Safety Health (1994). Manual of analytical methods. Amines. Aliphatic method #2010. Fourth Edition [https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2010.pdf].
- Neyer P., Bernasconi L., Fuchs J.A., Allenspach M.D., Steuer C. (2020). Derivatization free determination of short - chain volatile amines in human plasma and urine by headspace gas chromatography - mass spectrometry. *J. Clin. Lab. Anal.* 34, 1–8.
- OSHA, Occupational Safety and Health Administration (1993). Sampling and analytical methods organic method #PV2060. Triethylamine. Trimethylamine [https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2060/2060.html].
- PN-EN 482+A1:2016-01 Narażenie na stanowiskach pracy - Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych [Workplace exposure - General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents].
- PubChem, National Library of Medicine (2021). Compound summary. Triethylamine [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Triethylamine].
- Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Pracy i Polityki Społecznej w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. *DzU* 2018, poz. 1286 [Polish legal act].
- 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 rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 [Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006].
- Ruiz-Jimenez J., Hautala S., Parshintsev J., Laitinen T., Hartonen K., Petaj T., Kulmala M., Riekkola M.L. (2012). Aliphatic and aromatic amines in atmospheric aerosol particles: Comparison of three ionization techniques in liquid chromatography-mass spectrometry and method development. *Talanta* 97, 55–62.
- Santagati N.A., Bousquet E., Spadaro A., Ronsisvalle G. (2002). Analysis of aliphatic amines in air samples by HPLC with electrochemical detection. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 29, 1105–1111.
- Sapota A., Skrzypińska-Gawrysiak M. (2003). Trietyloamina. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych

poziomów narażenia zawodowego [Triethylamine. Documentation of proposed values of occupational exposure limits (OELs)]. *Podst. Metod. Ocen. Środ. Pr.* 1(35), 161–179.

Schade G.W., Crutzen P.J. (1995). Emission of aliphatic amines from animal husbandry and their reactions: Potential source of N₂O and HCN. *J. Atmosph. Chem.* 22, 319–346.

SIELC Technologies (2018). Application note. Mixed-Mode HPLC Separation of Tertiary Amines on Primesep 200

Column [<https://www.sielc.com/Application-Mixed-Mode-HPLC-Separation-of-Tertiary-Amines-on-Primesep-200-Column.html>].

Simon P., Lemacon C. (1987). Determination of aliphatic primary and secondary amines and polyamines in air by high-performance liquid chromatography. *Anal. Chem.* 59, 3, 480–484.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA TRIETYLOAMINY W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania stężeń trietyloaminy (CAS 121-44-8) w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID). Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie trietyloaminy, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,3 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 100 l.

2. Powołania normatywne

Do stosowania niniejszego dokumentu są niezbędne podane niżej dokumenty, które w całości lub w części, zostały w nim normatywnie powołane. W przypadku powołań datowanych ma zastosowanie wyłącznie wydanie cytowane. W przypadku powołań niedatowanych stosuje się ostatnie wydanie dokumentu powołanego (łącznie ze zmianami).

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

3. Zasada metody

Metoda polega na: zatrzymaniu par trietyloaminy zawartej w powietrzu na żelu krzemionkowym pokrytym kwasem solnym, ekstrakcji wodnym roztworem metanolu i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi
Wszystkie czynności, podczas których używa się

rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się ich utylizacją.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

5.1. Trietyloamina

5.2. Metanol

Stosować metanol o czystości do HPLC.

5.3. Woda

Stosować wodę destylowaną o czystości do HPLC, zwaną w dalszej części procedury wodą.

5.4. Kwas solny 38-procentowy

Stosować kwas solny o gęstości 1,16 g/cm³.

5.5. Wodorotlenek sodu

5.6. Roztwór wzorcowy podstawowy trietyloaminy

Do kolby miarowej wg punktu 6.5. o pojemności 2 ml odważyć na wadze analitycznej wg punktu 6.7. około 250 µl trietyloaminy wg punktu 5.1., kolbę uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładną zawartość trietyloaminy w 1 ml roztworu.

Roztwór należy przygotować w dniu analizy.

5.7. Roztwór wzorcowy pośredni trietyloaminy

Do kolby miarowej o pojemności 5 ml wg punktu 6.5. odmierzyć za pomocą pipety wg punktu 6.5. taką ilość roztworu wzorca podstawowego trietyloaminy wg punktu 5.6., aby otrzymać stężenie 30 mg/ml.

Roztwór należy przygotować w dniu analizy.

5.8. Roztwory wzorcowe robocze trietyloaminy

Do ośmiu kolb miarowych o pojemności 1 ml wg punktu 6.6. odmierzyć za pomocą pipety wg punktu 6.4. odpowiednio: 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,75 i 1 ml roztworu wzorcowego pośredniego wg

punktu 5.7. Kolby uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.2. Stężenia trietyloaminy w tak przygotowanych roztworach wynoszą: 0; 1,5; 3,0; 6,0; 9,0; 15,0; 22,5 i 30 mg/ml.

Roztwór należy przygotować w dniu analizy.

5.9. Roztwór kwasu solnego do pokrywania żelu krzemionkowego

Do kolby miarowej o pojemności 250 ml wg punktu 6.5. odmierzyć 150 ml metanolu wg punktu 5.2. i dodać 4,14 ml kwasu solnego o gęstości 1,16 g/cm³ wg punktu 5.4. Kolbę uzupełnić do kreski metanolem. Stężenie kwasu solnego w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,2 mol/l.

5.10. Roztwór wodorotlenku sodu

Do kolby miarowej o pojemności 100 ml wg punktu 6.5. odmierzyć około 50 ml wody wg punktu 5.3. i dodać 0,8 g wodorotlenku sodu wg punktu 5.5. Po rozpuszczeniu wodorotlenku sodu i ostudzeniu roztworu kolbę uzupełnić do kreski wodą. Stężenie wodorotlenku sodu w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,2 mol/l.

5.11. Roztwór do ekstrakcji

Do kolby miarowej o pojemności 100 ml wg punktu 6.5. odmierzyć 20 ml metanolu wg punktu 5.2., kolbę uzupełnić do kreski wodą wg punktu 5.3.

5.12. Filtry strzykawkowe

Stosować filtry strzykawkowe o średnicy 13 mm z membraną z PTFE o średnicy porów 0,45 µm.

5.13. Żel krzemionkowy pokryty kwasem solnym

Żel krzemionkowy o uziarnieniu 200 ÷ 500 µm zalać taką ilością roztworu kwasu solnego wg punktu 5.9., aby całkowicie przykryć żel i pozostawić na 24 godziny. Pozostałość metanolu odparować za pomocą wyparki próżniowej wg punktu 6.8. i wysuszyć w suszarce.

5.14. Rurki sorpcyjne o średnicy wewnętrznej 10 mm

Do rurek pochłaniających o średnicy 8 mm i długości ok. 100 mm wsypać żel krzemionkowy wg punktu 5.13. w taki sposób, aby utworzył dwie warstwy: krótszą zawierającą 100 mg i dłuższą zawierającą 200 mg żelu, rozdzielone i ograniczone od strony wlotu powietrza przegródkami z włókna szklanego. Po napełnieniu rurki zatkać szczelnie zatyczkami. Dopuszcza się stosowanie gotowych rurek sorpcyjnych dostępnych w handlu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie trietyloaminy w obecności innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna kapilarna Agilent DB-5MS o długości 30 m, średnicy 0,25 mm i grubości fazy stacjonarnej 0,25 µm.

6.3. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.4. Pipety do cieczy

Pipety automatyczne nastawne o pojemności: 0,010 ÷ 0,1; 0,1 ÷ 1 i 0,5 ÷ 5 ml.

6.5. Kolby miarowe

Kolby miarowe o pojemności: 1; 2; 5; 100 i 250 ml.

6.6. Naczynka szklane

Naczynka szklane o pojemności 2 i 4 ml.

6.7. Waga analityczna

Waga analityczna umożliwiająca ważenie z dokładnością do 0,0002 g.

6.8. Wyparka próżniowa

6.9. Łażnia ultradźwiękowa

7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-7:2002 (wraz z późniejszą zmianą PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004). Za pomocą zestawu do pobierania próbek powietrza (składającego się z pompy ssącej wg punktu 6.3. oraz rurki sorpcyjnej wg punktu 5.14.) przepuścić nie mniej niż 100 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 15 l/h. Pobrane próbki powietrza zabezpieczyć i do czasu analizy przechowywać w chłodziarce.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość do 7 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielenie trietyloaminy od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny

o parametrach podanych w punkcie 6.2. przykładowe warunki wykonania oznaczania są następujące:

- temperatura kolumny:
 - temperatura początkowa 50 °C
 - przyrost temperatury 10 °C/min
 - temperatura końcowa 200 °C,
- ciśnienie gazu nośnego (hel) regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 25,5 cm/s,
- parametry dozownika:
 - temperatura dozownika 250 °C
 - dozowanie próbki 2 µl
 - stosunek dzielenia próbek 5: 1,
- parametry detektora:
 - temperatura detektora 300 °C
 - strumień objętości gazu nośnego (hel) 1 ml/min
 - strumień objętości wodoru 30 ml/min
 - strumień objętości powietrza 400 ml/min
 - strumień objętości azotu 25 ml/min.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do ośmiu naczynek szklanych o pojemności 4 ml wg punktu 6.6. wsypać po 200 mg żelu krzemionkowego wg punktu 5.13. i nanieść za pomocą pipety do cieczy wg punktu 6.4. po 20 µl roztworów wzorcowych roboczych trietyloaminy wg punktu 5.8. Po odparowaniu rozpuszczalnika dodać po 2 ml roztworu do ekstrakcji wg punktu 5.11. i poddać 30-minutowej ekstrakcji za pomocą ultradźwięków. Ekstrakt przesączyć do naczynek o pojemności 2 ml wg punktu 6.6. za pomocą filtrów strzykawkowych wg punktu 5.12. Do 0,5 ml ekstraktu dodać 0,5 ml roztworu wodorotlenku sodu wg punktu 5.10., naczynka szczelnie zamknąć i dokładnie wymieszać. Zawartość trietyloaminy w 1 ml roztworu wynosi odpowiednio: 0; 7,5; 15 30; 45, 75, 112,5 i 150 µg. Uzyskane ekstrakty poddać analizie chromatograficznej w warunkach podanych w punkcie 8.

Sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi odczytanych ilość trietyloaminy w 1 ml roztworu poddanego analizie (w mikrogramach), a na osi rzędnych – wartość pola powierzchni pików badanego związku.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbek powietrza każdą warstwę z rurek sorpcyjnych przenieść do dwóch osobnych naczynek szklanych o pojemności 4 ml wg punktu 6.6. i dodać po 2 ml roztworu do ekstrakcji wg punktu 5.11. Naczynka szczelnie zamknąć i poddać 30-minutowej desorpcji za pomocą łaźni ultradźwiękowej wg punktu 6.9. Ekstrakt przesączyć do naczynek o pojemności 2 ml wg punktu 6.6. za pomocą filtrów strzykawkowych wg punktu 5.12. Do 0,5 ml ekstraktu dodać 0,5 ml roztworu wodorotlenku sodu wg punktu 5.10. Naczynka szczelnie zamknąć i dokładnie wymieszać zawartość. Próbki poddać analizie chromatograficznej. W przypadku próbek, których wartości pól powierzchni analizowanych pików przekraczają zakres roboczy metody, należy wykonać powtórne oznaczenie, rozcieńczając dodatkowo próbkę. Dodatkowe rozcieńczenie uwzględnić w obliczeniach. Masa substancji oznaczona w krótszej warstwie żelu nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym wypadku wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie trietyloaminy (X) w badanym powietrzu obliczyć w mikrogramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{m}{V} \cdot 4,$$

w którym:

- m – masa trietyloaminy odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego, w litrach,
- 4 – współczynnik rozcieńczenia próbki.

Adres do korespondencji/Contact details:
dr SŁAWOMIR BRZEŹNICKI
e-mail: slawomir.brzeznicki@imp.lodz.pl
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dra med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź, ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8
POLAND

