

Dimetyloamina

Oznaczanie w powietrzu środowiska pracy metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej¹

Dimethylamine

Determination in workplace air with high-performance liquid chromatography (HPLC)

mgr MARZENA BONCZAROWSKA

e-mail: marzena@imp.lodz.pl

dr SŁAWOMIR BRZEŹNICKI

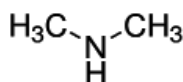
e-mail: slawek@imp.lodz.pl

Instytut Medycyny Pracy

im. prof. dr. med. Jerzego Nofera

91-348 Łódź

ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8



Słowa kluczowe: dimetyloamina, metoda oznaczania, wysokosprawna chromatografia cieczowa, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: dimethylamine, determination method, high performance liquid chromatography workplace air.

Streszczenie

Dimetyloamina (DMA) w normalnych warunkach jest bezbarwnym palnym gazem o zapachu zbliżonym do zapachu amoniaku lub zapachu ryb. Związek ten znalazł zastosowanie do produkcji pestycydów i leków, a także jako przyspieszacz wulkanizacji i środek usuwający sierść w przemyśle garbarskim. Dimetyloamina jest również stosowana w przemyśle chemicznym i tekstylnym. Narażenie na dimetyloamie może prowadzić do podrażnienia: górnych dróg odde-

chowych, skóry oraz oczu.

Celem pracy było opracowanie czulej metody oznaczania dimetyloaminy w środowisku pracy w zakresie 1/10 ÷ 2 wartości NDS zgodnie z wymogami zawartymi w normie europejskiej PN-EN-482.

Badania wykonano techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) przy zastosowaniu chromatografu cieczowego Waters Alliance 2695 wyposażonego w: pompę poczwór-

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników II etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2011-2013 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

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

ną, kolumnę analityczną Waters Symmetry C-18 (150 x 2,1mm, 5 µm), detektor spektrofotometryczny (UV-VIS) i spektrofluorymetryczny (FLD), a także autosampler.

Metoda polega na: adsorpcji dimetyloaminy na żelu krzemionkowym z naniesionym kwasem solnym (HCl) o stężeniu 2 mol/l, ekstrakcji zatrzymanego związku mieszaniną acetonitrylu i wody, reakcji dimetyloaminy z chloromrówczanem 9-fluorenylometylu (FMOC-Cl) oraz oznaczeniu powstałej w wyniku reakcji pochodnej metodą wysokosprawną chromatografię cieczową. Współczynnik desorpcji chlorowodoru dimetyloaminy (DMA-HCl) z żelu krzemionkowego z naniesionym kwasem solnym wynosi 98,6%. Próbkę powietrza do oznaczeń dimetyloaminy pobrane na żel krzemionkowy (z naniesionym kwasem solnym) przechowywane w lodówce są trwałe przez dziesięć dni. Zastosowanie do rozdzielców chromatograficznych kolumny Waters Symmetry C-18, którą eluowano mieszaniną

acetonitrylu i wody (62: 38), pozwala na selektywne oznaczenie dimetyloaminy w obecności innych amin współwystępujących. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją ($r = 0,999$) w zakresie stężeń $0,33 \div 13,27$ µg/ml czystego związku ($0,6 \div 24$ µg/ml DMA-HCl), co odpowiada zakresowi $0,17 \div 6,64$ mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 10 l. Granica oznaczalności tej metody dla detektorów UV-VIS i FLD wynosi odpowiednio: 0,14 i 0,035 µg/ml.

Metoda analityczna umożliwia selektywne oznaczenie dimetyloaminy w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń $0,17 \div 6,64$ mg/m³. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych.

Opracowana metoda oznaczania dimetyloaminy została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Summary

Dimethylamine (DMA) is a colorless flammable gas with an ammonia- or fish-like odor. It is used in manufacturing pesticides, pharmaceuticals, as an accelerator in vulcanizing rubber, and as a dehairing agent in the tanning industry. It is also widely used in chemical and textile industries. Occupational exposure to DMA vapours can cause irritation of the respiratory tract or serious injuries to eyes or skin.

The aim of this study was to develop and validate a sensitive method for determining DMA concentrations in workplace air in the range from 1/10 to 2 MAC values (maximum admissible concentration), in accordance with the requirements of standard PN-EN 482.

Studies was performed using high-performance liquid chromatography (HPLC). A Waters Alliance 2695 liquid chromatograph equipped with a quaternary pump, Waters Symmetry C-18 (150 x 2.1 mm; 5 µm) analytical column, spectrophotometric detector (UV-VIS), spectrofluorimetric detector (FLD) and autosampler were used for chromatographic separations.

This method is based on the adsorption of DMA on silica gel coated with 2 M/L hydrochloric acid (HCl). The adsorbed compound is eluted with a mixture of acetonitrile and water and then derivatized with 9-fluorenylmethyl chloroforma-

te (FMOC-Cl). Extraction efficiency of DMA from silica gel coated with HCl was 98,6 %. Samples of DMA on silica gel coated with HCl can be stored in a refrigerator for up to 10 days. Application of a Waters Symmetry column eluted with mixture of acetonitrile and water (62: 38) made it possible to selectively determine DMA in a mixture of other amines.

This method is precise and accurate ($r = 0.999$) within the investigated working range of $0.33 \div 13.3$ µg/ml (0.6 µg/ml to 24 µg/ml DMA-HCl), which is equivalent to air concentrations from 0.17 to 6.64 mg/m³ for a 10-L air sample. The limit of quantification (LOQ) for UV-VIS and FLD detectors was 0.14 and 0.035 µg/ml, respectively. The analytical method described in this paper made it possible to selectively determine DMA in workplace air at concentrations from 0.17 to 6.64 mg/m³. This method is precise, accurate and it meets the criteria for procedures for measuring chemical agents listed in EN 482:2006. This method can be used for assessing occupational exposure to DMA and associated risk to workers' health. The developed method of determining dimethylamine has been recorded as an analytical procedure (see appendix).

WPROWADZENIE

Dimetyloamina (DMA) jest najprostszą, drugorzędową aminą alifatyczną. W normalnych warunkach dimetyloamina jest bezbarwnym gazem o ostrym, nieprzyjemnym zapachu ryb (temperatura topnienia – $-93 \div -92,2$ °C; temperatura wrzenia – $7,4$ °C, 130 Pa); gęstość – $0,6703$ g/cm³; prężność – 206 hPa w temp. 20 °C. Związek ten rozpuszcza się w: wodzie, alkoholu i eterze. Dimetyloamina jest otrzymywana z metanolu i amoniaku lub przez katalityczną hydrogenację nitrozodimetyloaminy. Dimetyloamina jest skrajnie łatwopalnym gazem, który tworzy z powietrzem mieszaniny wybuchowe.

Dimetyloamina znalazła zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. W przemyśle gumowym jest wykorzystywana jako przyspieszacz wulkanizacji, natomiast w przemyśle chemicznym – do produkcji dimetyloformamidu i dimetyloacetamidu. Związek ten jest stosowany również w: chemii gospodarczej do produkcji mydeł i środków czyszczących, garbarstwie jako środek usuwający sierść oraz przemyśle włókienniczym, a także jako rozpuszczalnik w preparatyce farmaceutycznej (HSDB 2014).

Dimetyloamina do organizmu człowieka może dostawać się przez skórę, inhalacyjnie lub z pokarmem. Po podaniu doustnym dimetyloamina jest wydalana głównie z moczem (94%

w ciągu trzech dni) oraz z kałem (w mniejszym stopniu) i z powietrzem wydychanym ($1 \div 3\%$ dawki). Około 5% podanej dawki ulega metabolizmowi do monoaminy, natomiast pozostała część jest wydalana w postaci niezmienionej. Narażenie na dimetyloaminę może być przyczyną podrażnień skóry i oczu. Szczególnie niebezpieczne są pary dimetylowaminy, wykazujące silne działanie drażniące i żrące. Dimetyloamina może również powodować powstawanie zmian w obrębie tkanki płucnej lub działać toksycznie na wątrobę (Piotrowski i in. 2000). Nie stwierdzono ani działania mutagennego, ani rakotwórczego dimetyloaminy.

Na podstawie wyników badań związek został zaklasyfikowany przez ACGIH do grupy A4, czyli do substancji niesklasyfikowanych jako czynniki rakotwórcze dla człowieka (ACGIH 2013). Klasyfikację oraz oznakowanie dimetyloaminy, zgodne z tabelą 3.1. załącznika VI do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12. 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 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) przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.
Klasyfikacja i oznakowanie dimetyloaminy (DMA) zgodnie z obowiązującymi aktami prawnymi

Klasyfikacja/kody zwrotów	Kategoria/rodzaj zagrożenia
Palny	kategoria 1.
Gaz pod ciśnieniem	
Toksyczność ostra, wdychanie	kategoria 4.
Działanie drażniące, skóra	kategoria 2.
Poważne uszkodzenia oczu	kategoria 1.
Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe	kategoria 3.
H220	skrajnie łatwopalny gaz
H315	działa drażniąco na skórę
H318	powoduje poważne uszkodzenie oczu
H332	działa szkodliwie w następstwie wdychania
H335	może powodować podrażnienie dróg oddechowych

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla dimetyloaminy w powietrzu na stanowiskach pracy wynosi 3 mg/m^3 , a najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh) 9 mg/m^3 (DzU 2014, poz. 817).

W normie PN-71/Z-04064 do oznaczania stężeń dimetyloaminy w powietrzu przyjęto zastosowanie metody kolorymetrycznej, która polega na reakcji pochłoniętej w roztworze kwasu solnego dimetyloaminy z siarczanem miedziowym i disiarczkiem węgla w obecności amoniaku. Metoda ta umożliwia oznaczenie dimetyloaminy na poziomie $0,63 \text{ mg/m}^3$, tj.

na poziomie 1/5 obecnie obowiązującej wartości NDS dla tego związku i tym samym nie spełnia wymagań normy europejskiej PN-EN 482: 2012.

Celem pracy było opracowanie metody umożliwiającej oznaczanie dimetyloaminy w powietrzu środowiska pracy w zakresie stężeń $0,3 \div 6 \text{ mg/m}^3$, czyli od 1/10 do 2 wartości NDS, zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482.

Opracowana metoda oznaczania dimetyloaminy została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i sprzęt pomocniczy

W badaniach zastosowano: chromatograf cieczowy firmy Waters model Alliance, wyposażony w pompę poczworną, detektor spektrofotometryczny (Waters PAD 2996), detektor spektrofluorymetryczny (Waters 2475), automatyczny dozownik próbek, termostat oraz komputer z programem sterowania i zbierania danych. Analizy chromatograficzne wykonywano przy zastosowaniu kolumny analitycznej Waters Symmetry C-18 $150 \times 2,1 \text{ mm}$ o uziarnieniu $5 \mu\text{m}$. Próbki powietrza pobierano przy wykorzystaniu aspiratorów niskoprędkościowych firmy SKC model 222 4 oraz rurek szklanych długości 110 mm i średnicy 8 mm.

W badaniach również zastosowano: wagę analityczną (Sartorius), miarowe szkło laboratoryjne klasy A, pipety automatyczne nastawne o pojemności $0,01 \div 0,1 \text{ ml}$ i $0,1 \div 1 \text{ ml}$, strzykawki do cieczy itp.

Odczynniki i materiały

W badaniach wykorzystano: dimetyloaminę w postaci chlorowodoru (DMA-HCl), (Aldrich), acetonitryl (JT Baker), chloromrówczan 9-fluorenylometylu (FMOC-Cl), (Fluka), kwas borowy (POCh), sodu tetraboran uwodniony (POCh), wodę do HPLC, stężony kwas solny (POCh) oraz żel krzemionkowy.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Ustalenie warunków oznaczania

Na podstawie danych piśmiennictwa ustalono, że dimetyloamina (DMA) może być oznaczana z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (Elskamp 1982). Do oznaczania związków aminowych (amino-kwasów, aminy alifatycznej i aromatycznej) często wykorzystuje się zdolność tych substan-

cji do tworzenia pochodnych z takimi czynnikami derywatyzyzującymi, jak: chlorek dansylu, fluoresceina czy chloromrówczan 9-fluorenylometylu (Asthana i in. 2000; Coppex 2000; Jambor i in. 2009; Lozanov i in. 2007; Molnar-Perl 2011; Paseiro-Cerrato i in. 2011; Zhao 2008). Wykorzystując wcześniejsze doświadczenia związane z opracowywaniem metod analitycznych dla innych amin (pierwszo-

i drugorzędowych), podjęto próbę opracowania metody oznaczania dimetyloaminy w powietrzu z wykorzystaniem techniki HPLC po poprzedniej derywatacji tego związku w reakcji z chloromrówczanem 9-fluorenylometylu (FMOC-Cl).

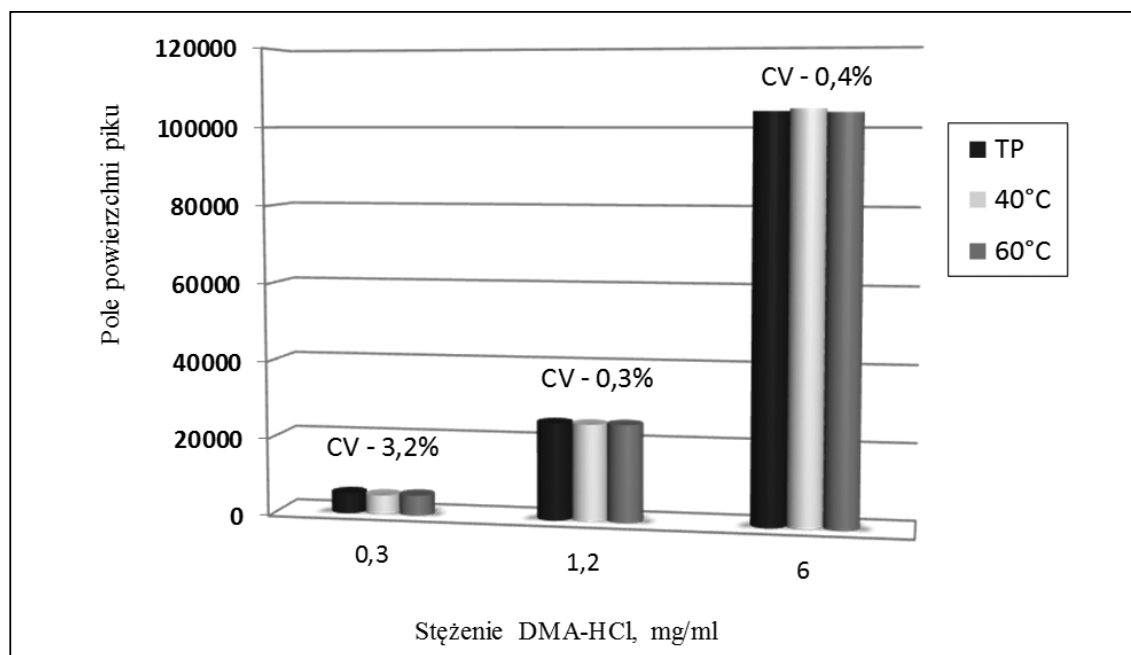
Do pobierania próbek powietrza do oznaczania stężeń amin wykorzystuje się rurki sorbcyjne wypełnione żywicą Amberlite XAD-7, pokrytą roztworem 4-chloro-7-nitrobenzofurazanu lub żelem krzemionkowym (Elskamp 1982; O'Connor 1994).

Z uwagi na niską trwałość dimetyloaminy w próbkach powietrza, pobranych na czysty żel krzemionkowy, jest zalecane pobieranie próbek z wytworzeniem na żelu odpowiedniej soli dimetyloaminy (siarczanu, chlorowodorku). Z tego względu zdecydowano o zastosowaniu do pobierania próbek powietrza do oznaczeń stężeń dimetyloaminy rurek szklanych wypełnionych dwiema warstwami (150/75 mg) żelu krzemionkowego z naniesionym roztworem kwasu solnego o stężeniu 2 mol/l.

W celu ustalenia optymalnych warunków temperatury podczas reakcji dimetyloami-

ny z chloromrówczanem 9-fluorenylometylu (FMOC-Cl) przygotowano w mieszaninie acetonitryl: woda (62: 38) roztwory wzorcowe chlorowodorku dimetyloaminy (DMA-HCl) o stężeniach: 0,3; 1,2 i 6 $\mu\text{g/ml}$. Przygotowano po dziewięć wial o pojemności 2 ml dla każdego stężenia, do których przenoszono po 0,25 ml roztworów wzorcowych, a następnie dodawano po 0,25 ml buforu boranowego o stężeniach: 0,2 mol/l i pH 8,5; 0,25 ml acetonitrylowego roztworu FMOC-Cl o stężeniu 5 mmol/l i 0,25 ml mieszaniny acetonitrylu i wody (63: 38). Całość mieszano i inkubowano przez 30 min w temperaturze pokojowej ($n = 3$) oraz w temperaturach 40 ($n = 3$) i 60 $^{\circ}\text{C}$ ($n = 3$). Po zakończeniu inkubacji i ostudzeniu roztwory poddawano analizie chromatograficznej.

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono na rysunku 1. Wartości współczynników zmienności (CV) obliczonych dla pól powierzchni pików pochodnej dimetyloaminy, powstałej w różnych temperaturach reakcji, wskazują, iż optymalna wydajność reakcji w opisanych warunkach zostaje osiągnięta już w temperaturze pokojowej.



Rys. 1. Wydajność reakcji (DMA FMOC-Cl) w zależności od temperatury reakcji (TP – temperatura pokojowa: 40 i 60 $^{\circ}\text{C}$)

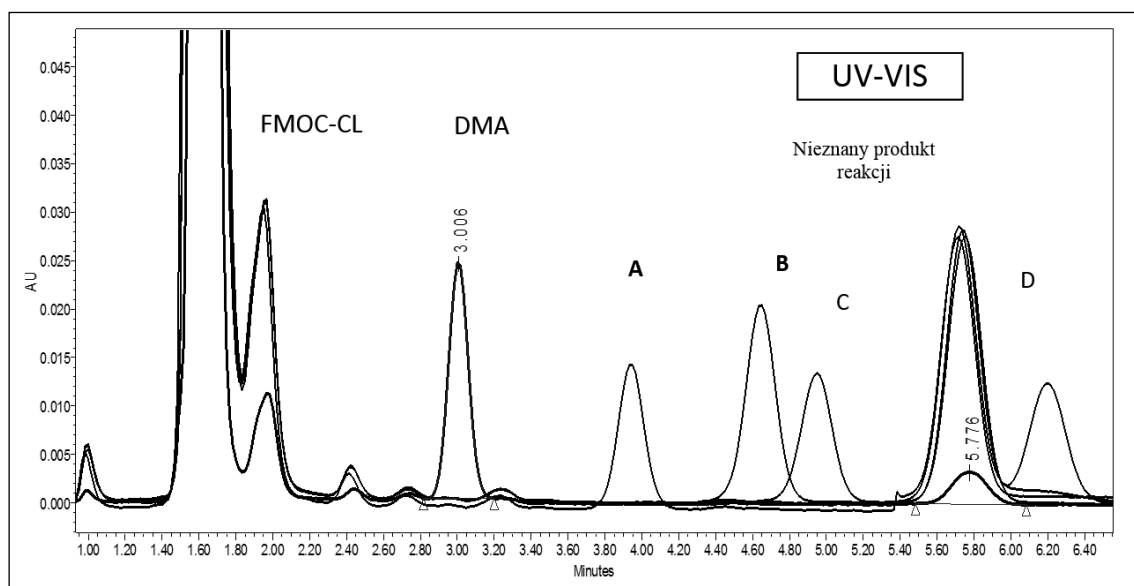
Dobór warunków analizy chromatograficznej i selektywność oznaczeń dimetyloaminy

Wstępne badania wykonane przy zastosowaniu warunków rozdzielania chromatograficznego wykazały możliwość rozdzielania analizowanego związku (pochodna dimetyloaminy) od czynnika derywatyzyjnego (FMOC-Cl). Szczegółowe warunki analizy chromatograficznej podano w tabeli 2. Zastosowane warunki rozdzielania chromatograficznego oraz użycie kolumny analitycznej, wypełnionej fazą oktadecylową (C-18), pozwalają także na selektywne oznaczanie dimetyloaminy (DMA) w obecności innych amin. Przykładowy chromatogram

obrazujący możliwość selektywnego oznaczenia pochodnej dimetyloaminy w obecności takich pochodnych aniliny, jak: 2-metoksyanilina, 4-metoksyanilina i *o*-toluidyna przedstawiono na rysunku 2. Należy jednak pamiętać, iż w środowisku pracy mogą współwystępować inne substancje, mogące interferować z substancją oznaczaną, dlatego podane warunki analityczne należy traktować jako przykładowe i w razie konieczności modyfikować skład fazy ruchomej (elucja gradientowa) lub zastosować kolumnę analityczną wypełnioną fazą o innej polarności.

Tabela 2.
Warunki pracy chromatografu cieczowego

Kolumna analityczna	Waters Symetry C18 150 x 2.1, 5µm	
Faza ruchoma	acetonitryl	woda
Program – izokratycznie (v: v)	62	38
Strumień objętości	0,5 ml/min	
Temperatura kolumny	25 °C	
Długość fali analitycznej	265 nm (UV-VIS)	Ex/Em 265/360 nm (FLD)
Objętość próbki	10 µl	



Rys. 2. Chromatogram rozdzielów pochodnych FMOC-Cl z dimetyloaminą (DMA) oraz innymi związkami: A – 4-metoksyanilina, B – anilina, C – *o*-toluidyna, D – 2-metoksyanilina

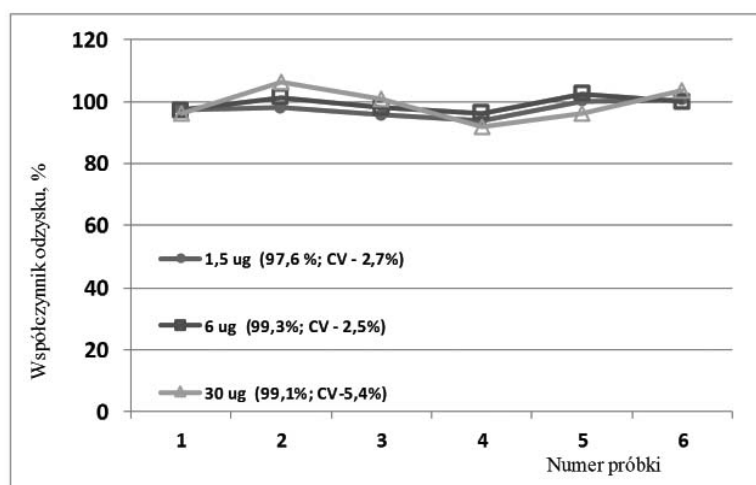
Dobór warunków pobierania próbek powietrza

Zgodnie z przyjętymi założeniami, obecna w powietrzu dimetyloamina (DMA) jest zatrzymywana w rurce szklanej wypełnionej żel krzemionkowym z naniesionym kwasem solnym o stężeniu 2 mol/l, wymywana mieszaniną acetonitrylu i wody (62: 38), a po przekształceniu w pochodną jest ilościowo oznaczana chromatograficznie z detekcją spektrofotometryczną (UV-VIS) i (lub) spektrofluorymetryczną (FLD).

Celem zbadania odzysku dimetyloaminy z żelu krzemionkowego oraz sprawdzenia możliwości powstania strat analizowanej substancji w wyniku przepuszczania powietrza, użyto rurek sorpcyjnych wypełnionych żel krzemionkowym (150/75 mg) z naniesionym kwasem solnym o stężeniu 2 mol/l. Dla każdego z analizowanych stężeń przygotowano po sześć rurek, nanosząc na dłuższą warstwę (150 mg) po 20 µl roztworu chlorowodoru dimetyloaminy (DMA-HCl) o stężeniach: 0,075; 0,3 i 1,5 mg/ml. Po odparowaniu rozpuszczalnika przez rurki przepuszczono 10 l powietrza ze strumieniem objętości nie większym niż 0,05 ml/min. Każdą z warstw żelu krzemionkowego przenoszono oddzielnie do wial o pojemności 8 ml i desorbowano przez 30 min w łaźni ultradźwiękowej za pomocą 5 ml miesza-

niny acetonitrylu i wody (62: 38). Z każdego ekstraktu do wial o pojemności 2 ml pobrano po 0,25 ml, a następnie dodawano: 0,25 buforu boranowego (0,2 mol/l pH, 8,5); 0,25 acetonitrylowego roztworu FMOC-Cl (5 mmol/l) i 0,25 ml mieszaniny acetonitrylu i wody (62: 38). Całość po wymieszaniu pozostawiono na 30 min w temperaturze pokojowej. Uzyskane po reakcji roztwory poddawano analizie chromatograficznej. W celu oceny ewentualnych strat analitu, powstałych w następstwie przepuszczania powietrza przez rurkę sorpcyjną, uzyskane wyniki porównano z wynikami analiz roztworów kontrolnych, którymi były ekstrakty żelu z naniesioną dimetyloaminą (niepoddanego aeracji).

Wyniki badań wskazują, że żel krzemionkowy z naniesionym kwasem solnym może być stosowany do ilościowego pochłaniania dimetyloaminy (rys. 3.). Sposób pobierania próbek powietrza nie powoduje istotnych ilościowych strat dimetyloaminy naniesionej na żel krzemionkowy. Średnie współczynniki odzysku (dla trzech analizowanych stężeń: 1,5; 6 i 30 µg DMA-HCl/150 mg żelu) dimetyloaminy wynoszą odpowiednio: 98,6 (CV – 3,5%, UV-VIS) i 96,4% (CV – 3,0%, FLD). Nie stwierdzono obecności dimetyloaminy w próbkach ekstraktów drugiej warstwy żelu krzemionkowego.



Rys. 3. Badanie warunków pobierania próbek powietrza dimetyloaminy (DMA) na żel krzemionkowy z naniesionym kwasem solnym o stężeniu 2 mol/l. Detektor UV-VIS

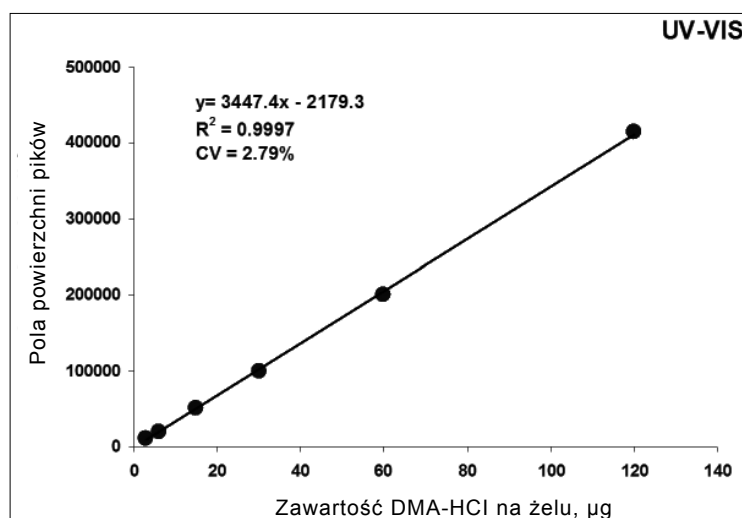
Kalibracja i precyzja

Celem określenia liniowości metody w przyjętym zakresie roboczym przygotowano trzy serie po siedem wial o pojemności 8 ml, do których wsypano po 150 mg żelu krzemionkowego z naniesionym roztworem kwasu solnego o stężeniu 2 mol/l. Na żel naniesiono po 20 μ l acetonitrylowych roztworów wzorcowych DMA-HCl o stężeniach: 0; 0,15; 0,3; 0,75; 1,5; 3,0 i 6 mg/ml, co odpowiada stężeniom: 0; 0,083; 0,166; 0,415; 0,829; 1,66 i 3,32 mg/ml czystej dimetyloaminy. Po odparowaniu rozpuszczalnika dodano do wial 5 ml mieszaniny acetonitryl: woda (62: 38) i poddano 30-minutowej ekstrakcji za pomocą ultradźwięków. Następnie do wial o pojemności 2 ml przeniesiono po 0,25 ml z każdego ekstraktu oraz dodawano po: 0,25 ml buforu boranowego (0,2 mol/l, pH 8,5), 5 mmol/l acetonitrylowego roztworu FMOC-Cl i 0,25 ml mieszaniny acetonitrylu i wody (62: 38). Całość po wymieszaniu zostawiono przez 30 min w temperaturze pokojowej, a następnie roztwory poddano analizie chromatograficznej. Wyniki badania liniowości metody przedstawiono graficznie na rysunku 4. (zastosowanie detektora UV-VIS) i na rysunku 5. (zastosowanie detektora FLD).

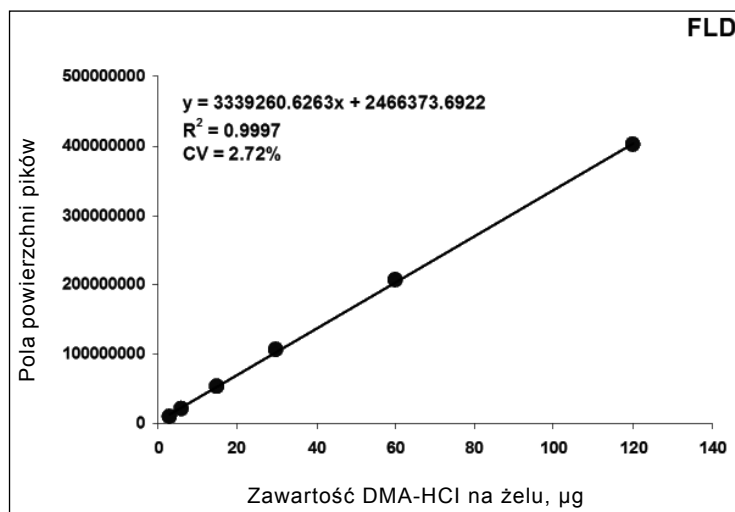
Z przedstawionych danych wynika, iż za-

leżność odpowiedzi detektora od stężenia DMA-HCl ma charakter liniowy w zakresie 0,6 ÷ 24 μ g/ml, co odpowiada zakresowi 0,33 ÷ 13,3 μ g/ml czystego związku (0,166 ÷ 6,64 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 10 l i desorpcji 5 ml roztworu acetonitryl: woda). Zależności te opisują równania: $y = 3447x - 2179,3$ (UV VIS) i $y = 3339260.6263x + 2466373.6922$ (FLD). Wyrażony w procentach błąd względny CV wynosi 2,8 i 2,7%, natomiast współczynnik korelacji r jest równy 0,999, niezależnie od sposobu detekcji.

Celem zbadania zgodności wyników przy wielokrotnym powtarzaniu oznaczenia, przygotowano w mieszaninie acetonitryl: woda (62: 38) trzy roztwory wzorcowe DMA-HCl o stężeniach: 0,3; 1,2 i 6 μ g/ml. Z każdego wzorca pobrano po 0,25 ml, przeniesiono do wial o pojemności 2 ml, a następnie przekształcono w pochodną, dodając: 0,25 buforu boranowego (0,2 mol/l, pH 8,5); 0,25 acetonitrylowego roztworu FMOC-Cl (5 mmol/l) i 0,25 ml 62-procentowego roztworu acetonitrylu. Każdy roztwór analizowano dziesięciokrotnie. Współczynniki zmienności CV obliczone na podstawie pomiaru pól powierzchni pików pochodnej dimetyloaminy dla analizowanych poziomów stężenia wyniosły odpowiednio: 1,0; 0,6 i 0,2%.



Rys. 4. Krzywa wzorcową eluatów (DMA-HCl) z zastosowaniem detektora UV-VIS



Rys. 5. Krzywa wzorcowa eluatów (DMA-HCl) z zastosowaniem detektora FLD

Wyznaczanie granic wykrywalności i oznaczalności

Badanie granicy wykrywalności i oznaczalności dimetyloaminy (DMA) przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w opracowaniu *Dobeckiego* (*Dobecki* 2004), obliczając odchylenie standardowe sygnału tła uzyskane-

go przez dziesięciokrotny nastrzyk roztworu ekstrakcyjnego, a następnie granicę wykrywalności (*GW*) i granicę oznaczalności (*GO*). Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 3. Obliczone granice w przeliczeniu na czysty związek, wynoszą odpowiednio: 0,04 i 0,14 µg/ml (detektor UV-VIS) oraz 0,01 i 0,035 µg/ml (detektor FLD).

Tabela 3.
Granice wykrywalności i oznaczalności dimetyloaminy (DMA)

Pole powierzchni pików	UV-VIS		FLD	
		631,6	464,1	165917,9
	449,3	618,4	164694,2	177216,8
	510,9	568,1	157333,9	180097,6
	729,0	520,4	142163,1	197402,3
	507,5	492,8	137460,9	202343,7
Średnie pole powierzchni, n = 10	549,2		168695,5	
Odchylenie standardowe, S	87,4		21165,7	
Współczynnik zmienności, CV, %	15,9		12,5	
granica wykrywalności, X_{gw} , µg/ml	0,04		0,01	
granica oznaczalności, X_{go} , µg/ml	0,14		0,035	

Badanie trwałości pobranych próbek powietrza

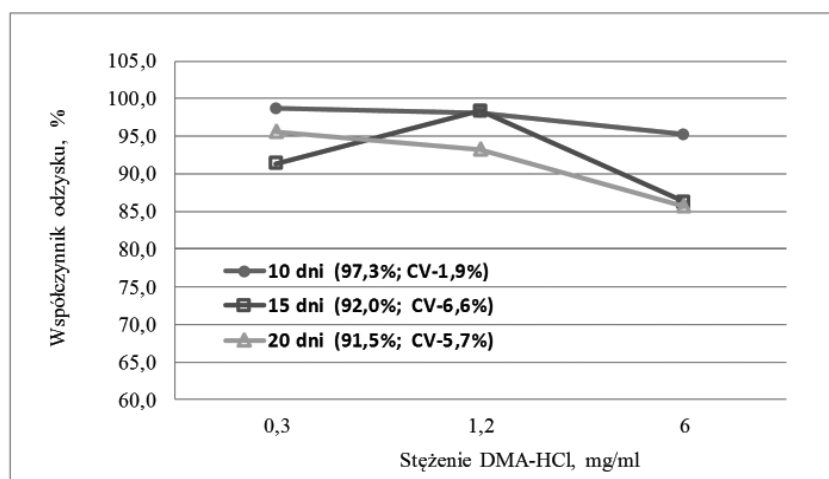
Celem zbadania trwałości próbek dimetyloaminy (DMA) pobranej na rurki sorpcyjne

wypełnione żelem krzemionkowym z nanie-sionym roztworem kwasu solnego o stężeniu 2 mol/l, przygotowano trzy serie po osiemnaście rurek, na które naniesiono po 20 µl roztworów wzorcowych (DMA-HCl) o stęże-

niach: 0,075; 0,3 i 1,5 mg/ml. Po odparowaniu rozpuszczalnika rurki szczelnie zamykano i umieszczano w hermetycznych pojemnikach w chłodziarce. Po dziesięciu, piętnastu i dwudziestu dniach przechowywania, pierwszą warstwę żelu przenoszono do wial o pojemności 8 ml i desorbowano przez 30 min, stosując 5 ml 62-procentowego acetonitrylu i ultradźwięków. Roztwory (po 0,25 ml ekstraktu) przenoszono do wial o pojemności 2 ml i dodawano po: 0,25 buforu boranowego (0,2 mol/l, pH 8,5); 0,25 acetonitrylowego roztworu FMOC-Cl (5 mmol/l) i 0,25 ml mieszaniny acetonitrylu i wody (62: 38). Wyniki oznaczeń porównywano z wynikami analiz ekstraktów DMA-HCl o takich samych stężeniach, wykstrahowa-

nych z żelu krzemionkowego i poddanych reakcji z FMOC-Cl w dniu analizy.

Wyniki badań warunków przechowywania próbek przedstawiono na rysunku 5. Na podstawie uzyskanych danych wykazano, że próbki dimetyloaminy pobrane na żel krzemionkowy z naniesionym kwasem solnym o stężeniu 2 mol/l nie powinny być przechowywane dłużej niż dziesięć dni. Po tym czasie średnie współczynniki odzysku dla trzech analizowanych stężeń wynosiły: 98,7; 98,1 i 95,2%, po piętnastu dniach przechowywania wynosiły odpowiednio: 91,4; 98,4 i 86,3%, co oznacza w przypadku większych stężeń dimetyloaminy (> 0,5 NDS) blisko 10-procentowy spadek zawartości analitu na sorbencie.



Rys. 5. Trwałość próbek DMA -HCl na żelu krzemionkowym z naniesionym kwasem solnym w funkcji czasu

Walidacja

Walidację metody oznaczania dimetyloaminy w powietrzu na stanowiskach pracy przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482:2012.

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne: zakres pomiarowy metody wynosi od 1/20 do 2 proponowanej wartości NDS, uzyskane krzywe kalibracyjne charakteryzują się dużą war-

tością współczynnika korelacji ($r = 0,999$), który świadczy o liniowości metody w badanym zakresie stężeń.

Wyznaczono: granice wykrywalności i oznaczalności dimetyloaminy, całkowitą precyzję oznaczeń i względną niepewność całkowitą metody. Walidacja metody potwierdziła jej przydatność do zamierzonego zastosowania. Wyznaczone parametry walidacyjne zawarto w procedurze analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano czułą i selektywną metodę oznaczania dimetyloaminy w powietrzu na stanowiskach pracy z wykorzystaniem techniki chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną (UV-VIS) i/lub spektrofluorymetryczną (FLD).

Ustalono sposób pobierania próbek powietrza:

- rurki sorpcyjne wypełnione dwiema warstwami (150/75 mg) żelu krzemionkowego z naniesionym kwasem solnym zapewniają ilościowe wyodrębnienie dimetyloaminy z badanego powietrza
- próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe przez dziesięć dni.

Dobrano parametry chromatograficznego oznaczania:

- do oznaczania wytypowano kolumnę Waters Symmetry 150 x 2,1 mm o uziarnieniu 5 µm eluowaną mieszaniną

acetonitrylu i wody (62: 38), co pozwala na selektywne oznaczanie dimetyloaminy w obecności innych amin

- oznaczanie prowadzi się po przekształceniu DMA w pochodną za pomocą chloromrówczanu 9-fluorenylometylu (FMOC-Cl).

Opracowana metoda oznaczania dimetyloaminy może być wykorzystywana przez laboratoria higieny pracy i stacje sanitarno-epidemiologiczne, do wykonywania pomiarów stężeń tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy, w celu oceny narażenia pracowników i oceny stwarzanego przez te związki ryzyka zawodowego.

Opracowaną metodę oznaczania dimetyloaminy w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists (2013) Threshold limit values for chemical substances and physical agents. Biological Exposure Indices.

Asthana A. i in. (2000) Determination of aromatic amines in water samples by capillary electrophoresis with electrochemical and fluorescence detection. *J. Chromatogr. A.* 895, 197–203.

O'Connor P. F. (1994) NIOSH, Manual of analytical methods. Dimethylamine. Method # 2010. National Institute for Occupational Safety and Health NIOSH [<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/method-d.html>].

Coppex L. (2000) Derivatives for HPLC analysis. Diploma thesis. Faculty of Chemistry and Pharmacy. University of Geneva [http://www.sigmaaldrich.com/img/assets/22084/HPLC_Derivatization_Literature.pdf].

Dobecki M. (2004) Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Łódź, Instytut Medycyny Pracy, wyd. 3.

Elskamp C.J. (1982) Dimethylamine. Index of Sampling & Analytical Methods. Method # 34. Occupational Safety & Health Administration. OSHA. [<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org034/org034.html>].

HSDB, Hazardous Substances Data Bank (2014) Dimethylamine [<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+124-40-3>].

Jambor A., Molnar-Perl I. (2009) Quantitation of amino acids in plasma by high performance liquid chromatography. Simultaneous deproteinization and derivatization with 9-fluorenylmethyloxycarbonyl chloride. *J. Chromatogr. A.* 1216, 6218–6223.

Lozanov V., Benkova B., Mateva L., Petrov S., Popov E., Slavov C., Mitev V. (2007) Liquid chromatography method for simultaneous analysis of amino acids and biogenic amines in biological fluids with simultaneous gradient of pH and acetonitrile. *J. Chromatogr. B.* 860, 92–97.

Molnar-Perl I. (2011) Advancement in the derivatizations of the amino groups with the o-phthalde-

- hydethiol and with the 9-fluorenylmethyloxycarbonyl chloride reagents. *J. Chromatogr. B.* 879, 1241–1269.
- Paseiro-Cerrato R., de Quirós A.R., Sendón R., Bustos J., Ruíz E., Cruz J.M., Paseiro-Losada P.* (2011) Analytical method for the simultaneous determination of polyfunctional amines used as monomers in the manufacture of food packaging materials. *J. Chromatogr. A.* 1218, 7105–9.
- Piotrowski J., Subdy J.* (2000) Dimetyloamina. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, 4(26).
- PN-71/Z-04064 Ochrona czystości powietrza – Oznaczanie zawartości dwumetyloaminy. Wydawnictwo Normalizacyjne Alfa-Wero 1996.
- PN-EN 482:2009 Powietrze na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych. Europejski Komitet Normalizacyjny. Centrum Zarządza-
- nia: rue de Stassart, 36 B-1050 Brussels.
- PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek powietrza – Zasady pobierania próbek powietrza i interpretacji wyników.
- Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6.06.2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2014, nr 0, poz. 817.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 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).
- Zhao X., Suo Y.* (2008) Analysis of primary aromatic amines using precolumn derivatization by HPLC fluorescence detection and online MS identification. *J. Sep. Sci.* 31, 646–658.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA DIMETYLOAMINY W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania dimetyloaminy (CAS: 124-40-3) w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie dimetyloaminy, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi 0,17 mg/m³.

2. Powołania normatywne

PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek powietrza – Zasady pobierania próbek powietrza i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na: zatrzymaniu obecnego w powietrzu związku na rurce szklanej, wypełnionej dwiema warstwami żelu krzemionkowego (150/75 mg) z naniesionym roztworem kwasu solnego o stężeniu 2 mol/l, wymyciu zatrzymanego związku za pomocą mieszaniny acetonitrylu i wody (62: 38 v/v), przekształceniu wyeluowanego związku w pochodną chloromrówczanu 9-fluorenylometylu (FMOC-Cl), ilościowym oznaczeniu przy zastosowaniu wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną (HPLC/UV-VIS) i/ lub fluorymetryczną (HPLC/FLD).

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

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

4.2. Dokładność ważenia

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

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Wszystkie czynności, podczas których używa się substancji toksycznych, 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 unieszkodliwianiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Acetonitryl do HPLC

Stosować acetonitryl o czystości do HPLC.

5.2. Disodu tetraboran

Stosować wg punktu 4.

5.3. Chloromrówczan 9-fluorenylometylu (FMOC-Cl)

Stosować wg punktu 4.

5.4. Chlorek sodu

Stosować wg punktu 4.

5.5. Dimetyloamina chlorowodorek

Stosować wg punktu 4.

5.6. Kwas borowy

Stosować wg punktu 4.

5.7. Kwas solny

Stosować kwas solny (38-procentowy; $d = 1,18 \text{ g/cm}^3$) lub dostępny w handlu roztwór kwasu solnego o stężeniu 2 mol/l.

5.8. Roztwór buforu boranowego

Odważyć 12,404 g kwasu borowego wg punktu 5.6. oraz 2,892 g chlorku sodu wg punktu 5.4., przenieść do kolby miarowej o pojemności

1000 ml, rozpuścić w wodzie wg punktu 5.14. i uzupełnić kolbę wodą do kreski.

Odważyć 19,108 g tetraboranu disodu wg punktu 5.2., przenieść do kolby miarowej o pojemności 1000 ml, rozpuścić w wodzie wg punktu 5.14. i uzupełnić kolbę wodą do kreski.

W celu otrzymania roztworu o pH 8,5 należy zmieszać mieszaninę kwasu borowego i chlorku sodu z roztworem tetraboranu disodu w stosunku 1: 1. Stężenie tak przygotowanego buforu boranowego wynosi 0,2 mol/l.

5.9. Roztwór chloromrówczanu 9-fluorenylometylu

Odważyć dokładnie 0,12935 g chloromrówczanu 9-fluorenylometylu wg punktu 5.3., przenieść do kolby miarowej o pojemności 100 ml i rozpuścić w acetonitrylu wg punktu 5.1. Stężenie tego związku w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,005 mol/l.

5.10. Roztwór ekstrakcyjny

Sporządzić mieszaninę acetonitrylu wg punktu 5.1. i wody wg punktu 5.14. w stosunku 62: 38.

5.11. Roztwór kwasu solnego

Do kolby miarowej o pojemności 100 ml, częściowo wypełnionej wodą wg punktu 5.14., odmierzyć 16,26 ml kwasu solnego wg punktu 5.7., wymieszać i dodać wody do kreski. Stężenie tak przygotowanego roztworu kwasu solnego wynosi 2 mol/l.

5.12. Roztwór wzorcowy podstawowy dimetyloaminy

Odważyć dokładnie 150 mg chlorowodoru dimetyloaminy wg punktu 5.5., przenieść do kolby miarowej o pojemności 25 ml i rozpuścić w acetonitrylu wg punktu 5.1.; 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 6,0 mg chlorowodoru dimetyloaminy, co odpowiada zawartości 3,317 mg czystego związku.

5.13. Roztwory wzorcowe robocze dimetyloaminy

Do siedmiu kolb miarowych o pojemności 10,0 ml odmierzyć za pomocą pipet wg punktu 6.6. i 6.7. odpowiednio: 0; 0,25; 0,5; 1,25; 2,5 5,0 i 10,0 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.12. i uzupełnić do

kreski acetonitrylem wg punktu 5.1. Stężenia chlorowodoru dimetyloaminy w tak przygotowanych roztworach wynoszą odpowiednio: 0; 0,15; 0,3; 0,75; 1,5; 3,0 i 6,0 mg/ml, co odpowiada stężeniom: 0; 0,083; 0,166; 0,415; 0,829; 1,66 i 3,32 mg/ml czystej dimetyloaminy.

5.14. Woda do HPLC

Stosować wodę o czystości do HPLC.

5.15. Żel krzemionkowy

Stosować żel krzemionkowy o uziarnieniu 0,6 ÷ 0,25 mm.

5.16. Żel krzemionkowy z naniesionym kwasem solnym

Żel krzemionkowy (ok. 100 g) oczyścić acetonitrylem przez 6-godziną ekstrakcję, stosując do tego celu aparat ekstrakcyjny wg Soxhleta. Oczyszczony i suchy żel zalać 100 ml roztworu kwasu solnego o stężeniu 2 mol/l wg punktu 5.11. Nadmiar kwasu odparować w temperaturze nie wyższej niż 40 °C przy zastosowaniu wyparki próżniowej.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy wyposażony w detektor spektrofotometryczny umożliwiający wykonanie oznaczeń przy długości fali 265 nm lub detektor spektrofluorymetryczny umożliwiający wykonanie analizy przy długości fali wzbudzenia i emisji odpowiednio: 265 i 360 nm.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną stalową o długości 150 mm i średnicy wewnętrznej 2,1 mm wypełnioną fazą oktadecylową (C-18) o średnicy ziaren 5 µm.

6.3. Kolby miarowe

Stosować kolby miarowe o pojemności: 10; 25; 100 i 1000 ml.

6.4. Łaźnia ultradźwiękowa

Stosować łaźnię ultradźwiękową.

6.5. Naczynka szklane (wiale)

Stosować naczynka szklane o pojemności 2 i 8 ml.

6.6. Pipety automatyczne nastawne

Stosować pipety automatyczne nastawne o pojemności: 0,010 ÷ 0,1 ml i 0,1 ÷ 1 ml.

6.7. Pipety szklane

Stosować pipety szklane jednomiarowe klasy A o pojemności 1; 2,5 i 5 ml.

6.8. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającą pobranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.9. Rurki szklane

Stosować rurki szklane o długości 110 mm, średnicy 8 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego (np. polietylenu, polichloru winylu lub rurki równoważne) dostępne w handlu.

6.10. Wyparka próżniowa

Stosować wyparkę próżniową.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 6.9. umieścić na przewężeniu przegródkę z włókna szklanego. Wsypać 75 mg sorbentu wg punktu 5.16., umieścić na nim przegródkę z włókna szklanego, następnie wsypać 150 mg sorbentu i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami. Dopuszcza się stosowanie dostępnych w handlu gotowych rurek pochłaniających.

8. 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 pompy wg punktu 6.8. przepuścić przez rurkę szklaną wypełnioną dwiema warstwami żelu krzemionkowego (150/75) z naniesionym roztworem kwasu solnego o stężeniu 2 mol/l wg punktu 7 około 10 l powietrza ze stałym strumieniem objętości, nie większym niż 0,05 l/min. Pobrane próbki powietrza zabezpieczyć i do czasu analizy przechowywać w chłodziarce. Tak przechowywane próbki są trwałe przez dziesięć dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać skład fazy ruchomej, aby zapewnić selektywne oznaczanie dimetyloaminy od substancji współwystępujących. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej wg punktu 6.2., oznaczanie można wykonać przy zastosowaniu warunków podanych w tabeli 1.

Podane warunki należy traktować jako warunki przykładowe. W przypadku współwystępowania substancji interferujących, należy tak dobrać warunki rozdziału chromatograficznego, aby zapewnić selektywne oznaczenie dimetyloaminy.

Tabela 1.
Warunki pracy chromatografu cieczowego

Kolumna analityczna	Waters Symmetry C-18 150 x 2,1 mm, 5 μm
Faza ruchoma	acetonitryl: woda (62: 38)
Program	izokratycznie
Strumień objętości	0,5 ml/min
Temperatura kolumny	25 °C
Długość fali analitycznej	265 nm (UV-VIS)
Długość fali wzbudzenia i emisji	λ _{wzb} = 265 nm; λ _{em} = 360 nm
Objętość nastrzyku próbki	10 μl

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Na siedem rurek wg punktu 7. nanieść pipetą automatyczną wg punktu 6.6. po 20 µl roztworów wzorcowych roboczych dimetyloaminy wg punktu 5.13. Po odparowaniu rozpuszczalnika, przenieść dłuższą warstwę żelu do naczynka o pojemności 8 ml wg punktu 6.5. i poddać 30-minutowej ekstrakcji w łaźni ultradźwiękowej wg punktu 6.4. za pomocą 5 ml roztworu ekstrakcyjnego wg punktu 5.10. Stężenia chlorowodoru dimetyloaminy w otrzymanych roztworach wynoszą: 0; 0,6; 1,2; 3,0; 6,0; 12 i 24 µg/ml, co odpowiada stężeniom czystego związku odpowiednio: 0; 0,33; 0,66; 1,66; 3,32; 6,63 i 13,27 µg/ml. Przenieść pipetą automatyczną wg punktu 6.6. do wial o pojemności 2 ml wg punktu 6.5. po 0,25 ml ekstraktów, następnie dodać 0,25 ml buforu boranowego wg punktu 5.8., 0,25 ml roztworu chloromrówczanu 9-fluorenylometylu wg punktu 5.9. i 0,25 ml roztworu acetonitrylu wg punktu 5.10. Wiale szczelnie zamknąć, wymieszać zawartość i pozostawić przez 30 min w temperaturze pokojowej. Po tym czasie roztwory poddać analizie chromatograficznej. Sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych ilości DMA-HCl naniesione na żel krzemionkowy, a na osi rzędnych – wartość pola powierzchni (wysokości) pików tego związku.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego integrowania danych.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbek powietrza na rurki szklane

wg punktu 7., każdą warstwę żelu ekstrahować oddzielnie w wialach o pojemności 8 ml wg punktu 6.5., 5 ml roztworu ekstrakcyjnego wg punktu 5.10. przez 30 min w łaźni ultradźwiękowej wg punktu 6.4. Z każdego ekstraktu pobrać 0,25 ml, przenieść do wial o pojemności 2 ml. Dodać 0,25 ml buforu boranowego wg punktu 5.8., 0,25 ml roztworu chloromrówczanu 9-fluorenylometylu wg punktu 5.9. i 0,25 ml roztworu acetonitrylu wg punktu 5.10. Wiale szczelnie zamknąć, wymieszać i pozostawić na 30 min w temperaturze pokojowej. Roztwory 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.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie dimetyloaminy (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{c \cdot 0,553}{V},$$

w którym:

c – zawartość chlorowodoru dimetyloaminy odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

0,553 – współczynnik przeliczeniowy dla czystej DMA,

V – objętość przepuszczonego powietrza, w metrach sześciennych.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf cieczowy firmy Waters Alliance 2695 wyposażony w: pompę poczwórną, termostat, detektor Waters PDA 2996 i detektor spektrofluorymetryczny Waters 2475, automatyczny dozownik próbek, komputer z programem sterowania i zbierania danych oraz kolumnę analityczną.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 0,33 ÷ 13,3 µg/ml
0,17 ÷ 6,64 mg/m (dla próbki powietrza 10 l)
- granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} 0,14 µg/ml (UV-VIS)
i 0,035 (FLD)
- granica wykrywalności, X_{gw} 0,04 µg/ml (UV-VIS)
i 0,01 (FLD)
- współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywych wzorcowych, r 0,999 (UV-VIS)
i 0,999 (FLD)
- całkowita precyzja badania, V_c 6,1%
- niepewność całkowita metody 13,7%.