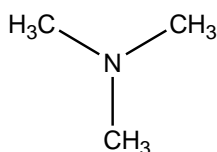


dr inż. WOJCIECH DOMAŃSKI
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Trimetyloamina

– metoda oznaczania

Numer CAS: 121-45-9



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

Key words: trimethylamine, determination method, gas chromatography method, workplaces air, solid phase microextraction, HS-SPME/GC-NPD

Trimetyloamina (m. cz. 59,11) jest bezbarwną bardzo lotną cieczą, o ostrym amoniakalnym zapachu i ciężarze właściwym 0,636 g/ml, która topi się w temperaturze $-117.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, wrze w temperaturze $2,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ i jest łatwo palnym gazem tworzącym mieszaniny wybuchowe z powietrzem (dolna granica wybuchowości wynosi 2% obj., a górna granica wybuchowości – 11,8% obj.) oraz o temperaturze samozapłonu $190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pary trimetyloaminy są cięższe od powietrza. Pod wpływem ogrzewania związek ulega rozkładowi z wydzieleniem toksycznych tlenków azotu. Trimetyloamina bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie, ponadto rozpuszcza się także w benzenie, chloroformie, eterze etylowym i alkoholu metylowym.

Trimetyloamina przenika do organizmu przez drogi oddechowe, skórę i przewód pokarmowy. Skutkiem działania par trimetyloaminy jest podrażnienie oczu oraz błon śluzowych nosa i gardła. Skażenie oczu wywołuje ból, łzawienie i może doprowadzić do uszkodzenia rogówki. Skażenie skóry roztworem powoduje jej zaczerwienienie, ból oraz oparzenia chemiczne. Objawami zatrucia drogą pokarmową (spożycie w postaci roztworu) są mdłości, wymioty, ból brzucha, biegunka, może wystąpić krwawienie z przewodu pokarmowego oraz perforacja przewodu pokarmowego.

W Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) trimetyloaminy wynosi 12 mg/m^3 , a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 24 mg/m^3 .

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

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

tody nie należy stosować w przypadku obecności związków o tym samym czasie retencji co trimetyloamina, w warunkach wykonywania analizy chromatograficznej wg punktu 9.

2. Oznaczalność

Najmniejsza ilość trimetyloaminy, jaką można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza wg punktu 8. i wykonania oznaczenia wg punktu 11., wynosi 2 mg w 1 m³ powietrza.

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par trimetyloaminy zawartych w powietrzu na żelu krzemionkowym i desorpcji wodą, a następnie sorpcji na włóknie SPME par aminy z nadwodnego 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 g.

Wszystkie prace z odczynnikiem należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować azot lub hel jako gaz nośny, oraz wodór i powietrze do detektora o czystości wg opisu zawartego w instrukcji chromatografu.

5.2. Kwas chlorowodorowy

Stosować kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu 12 mol/l.

5.3. Kwas chlorowodorowy

Stosować kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu 0,1 mol/l.

5.4. Oranż metylowy

Stosować oranż metylowy, roztwór w alkoholu etylowym (c = 0,1%)

5.5. Trimetyloamina

Stosować trimetyloaminę, roztwór w wodzie (c = 45%)

5.6. Roztwór mianowany trimetyloaminy

Stosować roztwór mianowany trimetyloaminy – do kolby miarowej o pojemności 1000 ml odmierzyć około 250 ml wody, dodać 5 ml 60-procentowego roztworu trimetyloaminy i dopełnić wodą do kreski; 50 ml tak przygotowanego roztworu przenieść pipetą jednomiarową do kolby stożkowej o pojemności 250 ml i dodać kolejno 50 ml wody, dwie krople oranżu metylowego i miareczkować 0,1 mol/l roztworem kwasu chlorowodorowego do zmiany barwy ze słomkowej na różową. Wykonać 3 ÷ 4 miareczkowania i obliczyć stężenie roztworu trimetyloaminy w miligramach na mililitr wg wzoru:

$$C_{TMA} = \frac{59,11 \cdot V \cdot c \cdot 1000}{36,461 \cdot 50},$$

w którym:

- 59,11 – masa cząsteczkowa trimetyloaminy, w gramach
- V – objętość kwasu zużytego do miareczkowania, w mililitrach
- c – stężenie kwasu chlorowodorowego, w gramach na mililitry
- 1000 – mnożnik przeliczeniowy gram na miligramy, w miligramach na gram
- 36,461 – gramorównoważnik kwasu chlorowodorowego, w gramach
- 50 – objętość roztworu trimetyloaminy odmierzona do miareczkowania, w mililitrach.

Tak przygotowany roztwór szczelnie zamknięty i przechowywany w lodówce jest trwały przez dwa tygodnie.

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy trimetyloaminy

W kolbie miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć taką objętość roztworu wg punktu 5.6., aby po dopełnieniu wodą do kreski uzyskać stężenie 2 mg/ml.

5.8. Papierek wskaźnikowy

Stosować uniwersalny papierek wskaźnikowy pH.

5.9. Wodorotlenek sodu

Stosować wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu 0,3 mol/l.

5.10. Włókno szklane

Włókno szklane pociąć na odcinki o długości około 1 cm, przemyć 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.

5.11. Żel krzemionkowy do chromatografii gazowej

Stosować 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 trimetyloaminy wg punktu 12.

6. Aparatura i przyrządy

6.1. Biureta

Stosować biuretę o pojemności 50 ml.

6.2. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem NPD i integratorem elektronicznym.

6.3. Fiolki do mikroekstrakcji

Stosować fiołki do mikroekstrakcji o pojemności 2 ml, z nakrętkami i membranami silikonowymi.

6.4. Kapilarna kolumna HP-5

Stosować kapilarną kolumnę HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 μm).

6.5. Kolby miarowe

Stosować kolby miarowe o pojemności: 2; 10 i 1000 ml

6.6. Kolby stożkowe

Stosować kolby stożkowe o pojemności 250 ml.

6.7. Mieszadło

Stosować mieszadło magnetyczne.

6.8. Mikrostrzykawkki szklane do cieczy

Stosować mikrostrzykawkki szklane z igłą do cieczy o pojemności: 20; 250 i 1000 µl.

6.9. Naczynka szklane do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności 2 ml, z nakrętkami i membranami silikonowymi.

6.10. Pipety jednomiarowe

Stosować pipety jednomiarowe o pojemności 1 i 50 ml.

6.11. Pompa ssąca z przepływomierzem

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem, umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym przepływem 0,5 l/min lub mniejszym

6.12. Rurki pochłaniające szklane

Stosować 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.

6.13. Strzykawka do mikroekstrakcji

Stosować strzykawki do mikroekstrakcji z włóknem PDMS/DVB – StableFlex o grubości fazy stacjonarnej 65 µm.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

Do rurki szklanej wg punktu 6.12. wsypać żel krzemionkowy wg punktu 5.11. 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 5.10. 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. Następnie przepuścić 30 l powietrza z przepływem nie większym niż 0,5 l/min. Bezpośrednio przed pobraniem próbki powietrza na każdą warstewkę żelu nanieść po 20 µl stężonego kwasu chlorowodorowego wg punktu 5.2. Po pobraniu próbki powietrza rurkę zamknąć zatyczkami.

Uwaga: po dodaniu kwasu żel przybiera barwę żółtą.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy tak ustalić warunki pracy chromatografu, aby uzyskać dobry rozdział trimetyloaminy od substancji współwystępujących. W przypadku użycia chromatografu gazowego wg punktu 6.2. i kapilarnej kolumny wg punktu 6.4. oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

– dozownik „*split-splitless*”

– ustawienie

splitless

– temperatura

270 °C

– zawór dozownika zamknięty po

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.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do pięciu kolbek miarowych o pojemności 2 ml wg punktu 6.5. przenieść mikrostrzykawką o pojemności 250 µl wg punktu 6.8.: 5; 12; 40; 100 i 200 µl roztworu wzorcowego roboczego trimetyloaminy wg punktu 5.7. i dopełnić wodą. Otrzymane w ten sposób roztwory wzorcowe zawierają odpowiednio: 0,05; 0,12; 0,4; 1 i 2 mg trimetyloaminy w 1 ml. Następnie z każdej kolbki przenieść do fiolek do mikroekstrakcji wg punktu 6.3. po 0,5 ml roztworu wzorcowego i dodać kolejno: 20 µl stężonego kwasu chlorowodorowego wg punktu 5.2., 0,5 ml roztworu wodorotlenku sodu wg punktu 5.9. 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 6.7. i roztwór intensywnie mieszać przez około 10 min. Kontynuując mieszanie, umieścić nad roztworem włókno PDMS/DVB – StableFlex wg punktu 6.13. 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 ±5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość trimetyloaminy 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 fiołki do mikroekstrakcji wg punktu 6.3., dodać 0,5 ml roztworu wodorotlenku sodu wg punktu 5.9. Naczynko zamknąć, zawartość wymieszać i sprawdzić pH roztworu, które powinno być większe od 10. Następnie naczynko z roztworem badanym ustawić na płycie mieszadła magnetycznego wg punktu 6.7. i roztwór intensywnie mieszać przez około 10 min. Kontynuując mieszanie, umieścić nad roztworem włókno PDMS/DVB – StableFlex wg punktu 6.13. 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 ±5% tej wartości.

metryczną nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość trimetyloaminy. 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 5.11., dodać po 5 μl roztworu wzorcowego trimetyloaminy wg punktu 5.7. i 20 μl stężonego kwasu chlorowodorowego wg punktu 5.2. Do szóstego naczynka wsypać 100 mg żelu krzemionkowego i dodać 20 μl stężonego kwasu chlorowodorowego. Naczynka szczelnie zamknąć i odstawić do następnego dnia. Do tak przygotowanych próbek dodać po 2 ml wody i dalej 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 μl roztworu wzorcowego trimetyloaminy wg punktu 5.7. i 20 μl stężonego kwasu chlorowodorowego.

Współczynnik desorpcji (d) oblicza się na podstawie wzoru:

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

w którym:

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

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

13. Obliczanie wyników oznaczania

Stężenie trimetyloaminy (m) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

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

w którym:

- m_1 – masa trimetyloaminy w roztworze znad pierwszej warstwy żelu, w miligramach
- m_2 – masa trimetyloaminy 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

1. Aparatura i sprzęt pomocniczy używane podczas badań:

- 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 .
- biureta $50 \pm 0,05$ ml
- kolby miarowe o pojemności $2 \pm 0,025$ ml
- kolby miarowe o pojemności $10 \pm 0,04$ ml
- kolby miarowe o pojemności $1000 \pm 0,6$ ml
- mikrostrzykawka $25 \pm 0,025$ μl
- mikrostrzykawka $250 \pm 2,5$ μl
- mikrostrzykawka 1000 ± 20 μl
- pipeta jednomiarowa $1 \pm 0,015$ ml
- pipeta jednomiarowa $50 \pm 0,05$ ml
- strzykawka do mikroekstrakcji z włóknem PDMS/DVB – StableFlex o grubości 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

programowanie 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:

- trimetyloamina cz.d.a., 45-procentowy roztwór wodny – 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 otrzymano następujące dane

walidacyjne:

- granica wykrywalności, x_{gw} : 0,0092 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego, x_{ozn} : 0,0307 $\mu\text{g/ml}$
- liniowość, R : 0,9999
- całkowita precyzja badania, v_c : 5,11%
- niepewność całkowita: 27,86%.

PIŚMIENNICTWO

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

Scheppers Wercinski S.A. (1999) *Solid Phase Microextraction. A Practical Guide.* Marcel Dekker, Inc. New York, Basel.

WOJCIECH DOMAŃSKI

Trimethylamine – determination method

A b s t r a c t

The method is based on the adsorption of trimethylamine vapours on silica gel, desorption with water alkalized obtained solution with sodium hydroxide, adsorption of methylamine vapours SPME/HS method and its determination by gas chromatography with alkali-flame-ionization detector.

The determination limit of the method in the air sample is 2 mg/m^3 .