

mgr inż. KRYSTYNA
WRÓBLEWSKA-JAKUBOWSKA
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
90-950 Łódź
ul. św. Teresy 8

2-(Dibutyloamino)etanol – metoda oznaczania

Numer CAS: 102-81-8

Słowa kluczowe: 2-(dibutyloamino)etanol, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

Key words: 2-(dibutylamino)ethanol, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania 2-(dibutyloamino)etanolu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez rurkę z Tenaxem TA, ekstrakcji pochłoniętego związku za pomocą metanolu i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 2,0 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne 2-(dibutyloamino)etanolu:

– wzór sumaryczny	C ₁₀ H ₂₃ NO
– masa cząsteczkowa	173,29
– temperatura wrzenia	224 ÷ 232 °C
– temperatura topnienia	-75 °C
– prężność par (w temp. 20 °C)	133 Pa
– gęstość (w temp. 20 °C)	0,859 g/cm ³
– gęstość par (powietrze = 1)	6.

2-(Dibutyloamino)etanol (2-*N*-dibutyloaminoetanol, alkohol beta-*n*-dibutyloaminoetylowy, *N,N'*-dibutylo-*N*-(2-hydroksyetylo)amina, DBAE i Bu₂AE) jest przezroczystą, gęstą cieczą o zapachu aminy. Rozpuszcza się dobrze w etanolu, acetonie i dimetylosulfotlenku

(DMSO) – rozpuszczalność powyżej 100 mg w 1 ml. Rozpuszczalność w wodzie poniżej 1 mg/ml w temperaturze 18 °C.

2-(Dibutyloamino)etanol jest otrzymywany w wyniku reakcji dibutyloaminy z 2-chloroetanem, reakcji z 2-bromoetanolem czy z oksiranem. Stosowany jest jako utwardzacz i czynnik sieciujący żywice silikonowe oraz jako katalizator przy produkcji pianki poliuretanowej. Wykorzystywany jest do produkcji pestycydów i herbicydów karbaminianowych. Stanowi również dodatek antykorozyjny do olejów i płynów hydraulicznych. W produkcji włókien na bazie octanu celulozy jest używany jako czynnik kondycjonujący.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) 2-(dibutyloamino)etanolu wynosi 14 mg/m³, natomiast wartość NDSCh nie była ustalona.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości 2-(dibutyloamino)etanolu (DBAE) w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 2-(dibutyloamino)etanolu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi 2 mg/m³.

2. Norma powołana

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

3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez rurkę z Tenaxem TA, desorpcji zaadsorbowanego związku metanolem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

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

4.2. Dokładność ważenia

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

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

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

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. 2-(Dibutyloamino)etanol 99-procentowy

Stosować wg punktu 4.

5.2. Metanol do HPLC

Stosować wg punktu 4.

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy 2-(dibutyloamino)etanolu

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć około 400 mg 2-(dibutyloamino)etanolu wg punktu 5.1., kolbę dopełnić do kreski metanolem wg punktu 5.2. i wymieszać. Obliczyć zawartość 2-(dibutyloamino)etanolu w 1 ml roztworu.

5.4. Roztwór wzorcowy pośredni 2-(dibutyloamino)etanolu

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć taką objętość roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3., aby po dopełnieniu do kreski metanolem otrzymać roztwór o zawartości 400 µg w 1 ml.

Roztwory wzorcowe przygotowane wg punktów 5.3. i 5.4. szczelnie zamknięte i przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 14 dni.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze 2-(dibutyloamino)etanolu

Do sześciu wialek o pojemności 2 ml wg punktu 6.5. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.4. w mikrolitrach: 25; 50; 80; 100; 175 i 350, następnie dopełnić metanolem wg punktu 5.2. do 500 µl i wymieszać. Zawartość DBAE w 500 µl tak przygotowanych roztworów wynosi, w mikrogramach: 10; 20; 32; 40; 70 i 140.

Roztwory należy przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

5.6. Tenax TA

Stosować sorbent Tenax TA o uziarnieniu od 180 µm do 250 µm (60/80mesh). Używaną partię sorbentu zbadać chromatograficznie, aby stwierdzić czy nie zawiera substancji przeszkadzających w oznaczeniu oraz wyznaczyć współczynnik desorpcji wg punktu 12.

5.7. Włókno szklane

Włókno szklane przed użyciem należy pociąć na kawałki około 0,5 cm, dwukrotnie przemyć metanolem i wysuszyć. Tak przygotowane włókno szklane przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

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

6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział 2-(dibutyloamino)etanolu od metanolu oraz innych substancji współwystępujących w powietrzu, np. kolumnę kapilarną DB-5MS, długości 15 m, średnicy 0,53 mm i grubości filmu 0,5 µm.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane do cieczy o pojemności: 100 i 500 µl.

6.5. Naczynka (wialki)

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

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającym pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki szklane o długości około 90 mm i średnicy wewnętrznej $5 \div 6$ mm z przewężeniem na jednym końcu, przygotowane wg punktu 7. i zaopatrzone w zatyczki z kauczuku silikonowego czy polichlorku winylu lub inne rurki równoważne dostępne w handlu.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 6.7. umieścić od strony przewężenia przegródkę z włókna szklanego, wsypać Tenax TA wg punktu 5.6. w taki sposób, aby powstały dwie warstwy, krótsza z 25 mg i dłuższa z 75 mg Tenax TA rozdzielone włóknem szklanym wg punktu 5.7.; górną warstwę należy zabezpieczyć przegródką z włókna szklanego. Następnie rurkę natychmiast zamknąć zatyczkami.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004. W miejscu pobierania próbki zdjąć zatyczki z rurki pochłaniającej, rurkę umocować w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy Tenaxu TA. Następnie przepuścić 5 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 15 l/h. Pobrane próbki powietrza przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 21 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy dobrać takie warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział 2-(dibutyloamino)etanolu od metanolu i substancji współwystępujących. W przypadku stosowania kolumny kapilarnej DB-5MS oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

– temperatura kolumny programowana:	
początkowa 70 °C (2 min) → przyrost temperatury 110 °C/min → końcowa 180 °C (15 min)	
– temperatura dozownika	260 °C
– temperatura detektora	280 °C
– strumień objętości gazu nośnego	
przez kolumnę	5 ml/min
– strumień objętości gazu uzupełniającego	25 ml/min
– strumień objętości wodoru	30 ml/min
– strumień objętości powietrza	300 ml/min.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Za pomocą mikrostrzykawkki wprowadzić do chromatografu po 2 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.5. i badać chromatograficznie wg punktu 9. Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczanie każdego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości 2-(dibutyloamino)etanolu w 500 µl roztworu, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

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

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza wg punktu 8. przesypać oddzielnie każdą warstwę Tenaxu TA z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.5. Dodać po 500 µl metanolu, naczynka

szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartość. Następnie wykonać analizę chromatograficzną w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg punktu 10. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnię pików wg wskazań integratora lub raportów komputerowych i obliczyć średnią arytmetyczną. Zawartość 2-(dibutyloamino)etanolu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej. W taki sam sposób wykonać oznaczanie zawartości substancji w roztworze znad krótszej warstwy Tenaxu TA. Zawartość substancji oznaczona w krótszej warstwie Tenaxu TA nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do sześciu naczynek (wialek) wg punktu 6.5. wsypać po 75 g Tenaxu TA wg punktu 5.6., a następnie dodać strzykawką po 2 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą Tenax TA. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 500 μ l metanolu i dalej postępować jak z próbkami badanymi wg punktu 11. Jednocześnie wykonać oznaczanie co najmniej trzech roztworów porównawczych, przygotowanych przez wprowadzenie 2 μ l roztworu wzorcowego wg punktu 5.3. do wialek zawierających po 500 μ l metanolu.

Współczynnik desorpcji dla 2-(dibutyloamino)etanolu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_f – średnia powierzchnia pików 2-(dibutyloamino)etanolu z chromatogramów roztworu znad Tenaxu TA
- P_k – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 2-(dibutyloamino)etanolu z chromatogramów roztworu kontrolnego
- P_p – średnia powierzchnia pików 2-(dibutyloamino)etanolu z chromatogramów roztworu porównawczego.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji 2-(dibutyloamino)etanolu (d) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d). Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii sorbentu Tenaxu TA.

13. Obliczanie wyników oznaczania

Stężenie 2-(dibutyloamino)etanolu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

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

w którym:

- m – masa 2-(dibutyloamino)etanolu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- V – objętość przepuszczonego powietrza, w litrach
- \bar{w} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczona wg punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

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

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: $10 \div 140 \mu\text{g}/500\mu\text{l}$
- granica wykrywalności: $0,102 \mu\text{g}/500\mu\text{l}$
- granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} : $0,339 \mu\text{g}/500\mu\text{l}$
- współczynnik korelacji

charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r : 0,9996

- całkowita precyzja badania, V_c : 7,15%
- niepewność całkowita metody: 19,8.

KRYSTYNA WRÓBLEWSKA-JAKUBOWSKA

2-(Dibutylamino)ethanol – determination method

A b s t r a c t

The method is based on the adsorption of 2-(dibutylamino)ethanol on Tenax TA, desorption with methanol and analysis of the resulting solution by gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID).

The determination limit of the method is $2 \text{ mg}/\text{m}^3$.