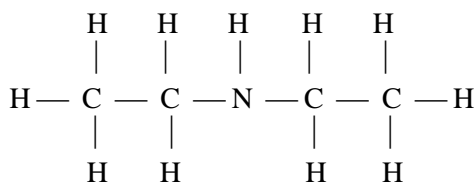


mgr BARBARA ROMANOWICZ
dr JAN P. GROMIEC
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Dietyloamina

– metody oznaczania

Numer CAS: 109-89-7



Słowa kluczowe: dietyloamina, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

Key words: diethylamine, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń par dietyloaminy w powietrzu na stanowiskach pracy.

Metoda, którą przygotowano w dwóch wersjach, polega na adsorpcji par dietyloaminy na sorbencie Amberlit XAD-7, impregnowanym kwasem fosforowym (I wersja) lub na żelu krzemionkowym (II wersja), desorpcji związku roztworem kwasu siarkowego w wodnym roztworze metanolu i analizie chromatograficznej ekstraktu próbki doprowadzonego za pomocą roztworu wodorotlenku potasu do odczynu alkalicznego.

Oznaczalność metody (w obu wersjach) wynosi 1,5 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne dietyloaminy (*N,N*-dietyloamina, *N*-etyloetanoamina, dietamina, DEA, DEN i DETN):

- | | |
|--|-------------------------------------|
| – wzór chemiczny (sumaryczny) | C ₄ H ₁₁ N |
| – masa cząsteczkowa | 73,14 |
| – temperatura wrzenia | 55,5 °C (1013 hPa) |
| – temperatura topnienia | -50 °C |
| – gęstość względna (woda = 1) | 0,7074 (w temp. 20 °C) |
| – gęstość względna par (powietrze = 1) | 2,5 |
| – prężność par | 25,9 kPa (w temp. 20 °C) |
| – stężenie pary nasyconej | 759 g/m ³ |
| – temperatura krytyczna | 233,3 °C |
| – temperatura zapłonu | < -26 °C (metoda tygła zamkniętego) |

– temperatura samozapłonu	312,2 °C (metoda tygła otwartego)
– próg zapachu	0,39 ÷ 0,9 mg/m ³
– granice wybuchowości z powietrzem	1,8% (dolna) i 10,1% (górna)
– klasyfikacja i oznakowanie	F; R11 – substancja wysoce łatwopalna; Xn substancja szkodliwa; R20/21/22 – działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; C – substancja żrąca; R35 – powoduje poważne oparzenia.

Dietyloamina (DEA) jest alifatyczną aminą drugorzędową wykazującą silne działanie żrące i drażniące. Jest bezbarwną, palną cieczą, o nieprzyjemnym, amoniakalnym zapachu oraz ostrym, słonym smaku.

Miesza się z wodą w każdej proporcji, dobrze rozpuszcza się w etanolu i w większości rozpuszczalników organicznych. Dietyloamina jest naturalnym składnikiem moczu, śliny, kału oraz soku żołądkowego, występuje w świeżych warzywach, jabłkach, świeżych owocach morza, a także w chlebie, serach i tytoniu.

Na skalę przemysłową dietyloamina jest otrzymywana w katalitycznej reakcji amoniaku z etanolem i jako produkt handlowy jest dostępna jako roztwór wodny 50- i 70-procentowy. Narażenie zawodowe na dietyloaminę może mieć miejsce podczas stosowania związku w:

- syntezie chemicznej do produkcji: żywic jonowymiennych, pestycydów, insektycydów i barwników
- przemyśle gumowym jako przyspieszacza
- roztworach wodnych jako inhibitor korozji (dzięki zdolności neutralizowania kwasów pomaga w usuwaniu siarkowodoru i ditlenku węgla)
- przemyśle farmaceutycznym do produkcji m.in.: disulfiramu, flurazepamu i lidokainy.

W czerwcu 2004 r. Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN przyjął dla dietyloaminy wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) równą 15 mg/m³ i wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) równą 30 mg/m³, z jednoczesnym oznakowaniem związku literami: „C” – substancja o działaniu żrącym i „Sk” – substancja wchłania się przez skórę.

METODA ANALITYCZNA POBIERANIA PRÓBEK POWIETRZA Z ZASTOSOWANIEM SORBENTU AMBERLIT XAD-7 IMPREGNOWANEGO KWASEM FOSFOROWYM

1. Zakres metody

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

Najmniejsze stężenie dimetyloaminy, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi 1,5 mg/m³.

2. Norma powołana

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

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par dietyloaminy na Amberlicie XAD-7/10 impregnowanym kwasem fosforowym, desorpcji związku roztworem metanol/woda i analizie chromatograficznej roztworu po desorpcji po doprowadzeniu do odczynu alkalicznego.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

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

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 wzorcowych, 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 unieszkodliwianiem (lub neutralizacją) odpadów.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Dietyloamina 99,7%

Stosować dietyloaminę według punktu 4.

5.2. Metanol

Stosować metanol według punktu 4.

5.3. Woda dejonizowana

Stosować wodę dejonizowaną według punktu 4.

5.4. Wodorotlenek sodu, roztwór 1 mol/l

Stosować roztwór wodorotlenku sodu – 1 mol/l.

5.5. Roztwór do desorpcji

Przygotować roztwór do desorpcji przez zmieszanie metanolu i wody w stosunku objętościowym 1:1.

5.6. Roztwór do neutralizacji

Przygotować roztwór do neutralizacji przez zmieszanie 1 mol/l roztwór NaOH wg punktu 5.4., z roztworem do desorpcji wg punktu 5.5., w stosunku objętościowym 1: 4.

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy dietyloaminy

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, dodać 221 µl (około 150 mg) dietyloaminy i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca. Kolbę dopełnić do kreski roztworem metanol/woda wg punktu 5.5. i wymieszać. Obliczyć zawartość dietyloaminy w 1 ml roztworu.

Roztwór wzorcowy podstawowy dimetyloaminy przechowywany w chłodziarce i szczelnie zamknięty zachowuje trwałość przez 7 dni.

5.8. Roztwory wzorcowe robocze dietyloaminy

Do sześciu naczynek wg punktu 6.6. odmierzyć po 1 ml roztworu metanol/woda wg punktu 5.5., następnie dodać (w mikrolitach): 1; 3; 7; 10; 15 i 20 roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7. i wymieszać. Zawartości dietyloaminy w mikrogramach w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynoszą: 15; 45; 105; 150; 225 i 300, co po pobraniu 10 l powietrza daje zakres oznaczania ilościowego $1,5 \div 30 \text{ mg/m}^3$. Naczynka zamknąć, a zawartość wymieszać i sprawdzić papierkiem wskaźnikowym pH roztworu (powinno wynosić około 7).

Roztwory wzorcowe wg punktu 5.8. są nietrwałe i należy przygotowywać je w dniu wykonywania oznaczania.

5.9. Papierki wskaźnikowe pH.

5.10. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel lub argon jako gaz nośny oraz wodór i powietrze do detektora o czystości zgodnej z instrukcją aparatu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

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

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę zapewniającą rozdział dietyloaminy od metanolu i innych występujących jednocześnie w badanym powietrzu substancji, np. kolumnę kapilarną wypełnioną niepolarną fazą stacjonarną o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,53 mm i grubości filmu 2,65 μm .

6.3. Kolby pomiarowe

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłami do cieczy o pojemności: 1; 10; 25; 500 i 1000 μl .

6.5. Pompa

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 8.

6.6. Rurki

Rurki zawierające dwie oddzielne warstwy: 80 i 40 mg Amberlitu XAD-7 impregnowanego 10-procentowym kwasem fosforowym.

6.7. Naczynka

Stosować naczynka szklane, kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiającą pobieranie zawartości naczynek mikrostrzykawką bez ich otwierania i mieszczące 80 mg sorbentu wg punktu 5.10. oraz 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.5.

7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobieraniu próbek powietrza należy stosować się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-7:2002 (zm. PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004).

W miejscu pobierania próbek zdjąć kapturki z rurki pochłaniającej wg punktu 6.6., umocować rurkę w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy sorbentu. Przez rurkę pochłaniającą przepuścić 10 l badanego powietrza przy przepływie nie większym niż 6 l/h. Rurki z pobranymi próbkami zabezpieczone kapturkami i przechowywane w chłodziarce są trwałe przez dwa tygodnie.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy dobrać takie warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział dietyloaminy od metanolu i substancji współwystępujących w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny kapilarnej wg punktu 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- praca komory nastrzykowej: uaktywnienie zaworu usuwania przy wlocie (*inlet purge valve*) przez 0,05 s
- temperatura dozownika 180 °C
- temperatura kolumny programowana:
40 °C (0,5 min) → przyrost 25 °C/min → 80 °C (1 min) → przyrost 50 °C/min → 150 °C (2,5 min)
- gaz nośny hel
- temperatura detektora 250 °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.

Nową kolumnę należy kondycjonować w strumieniu gazu nośnego w temperaturze 250 °C do otrzymania prawidłowej linii zerowej.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić za pomocą mikrostrzykawki wg punktu 6.4. po 1 µl roztworów roboczych wg punktu 5.8. i analizować chromatograficznie w warunkach podanych w punkcie 8.

Przed pobraniem kolejnych roztworów należy strzykawkę kilkakrotnie przepłukać analizowanym roztworem. Dla każdego roztworu wykonać co najmniej dwa oznaczenia, odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Następnie sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości dietyloaminy w mikrogramach w 1 ml roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików. Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza w warunkach podanych w punkcie 8., przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.7. Zwitek włókna szklanego ograniczający dłuższą warstwę Amberlitu XAD-7/10% H₃PO₄, umieścić w naczynku z dłuższą warstwą sorbentu. Następnie dodać po 1 ml roztworu wg punktu 5.5., naczynka szczelnie zamknąć i wytrząsać przez 0,5 h. Po tym czasie znad Amberlitu XAD-7/10% H₃PO₄ pobrać 0,5 ml roztworu, przenieść do czystego naczynka i dodać 0,5 ml roztworu do neutralizacji wg punktu 5.6. Pobierać po 1 µl z otrzymanych roztworów i analizować chromatograficznie w warunkach podanych w punkcie 8. Oznaczanie z każdego roztworu wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć wartość średnią. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość dietyloaminy w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób analizować roztwory znad krótszej warstwy Amberlitu XAD-7/10% H₃PO₄. Masa substancji oznaczona w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.6. wsypać Amberlit XAD-7/10% H₃PO₄ wg punktu 5.6. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej i dodać mikrostrzykawką po 10 µl roztworu wzorcowego podstawowego dietyloaminy wg punktu 5.7. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie do naczynek dodać po 1 ml roztworu wg punktu 5.5. i tak dalej postępować jak z próbkami badanymi wg punktu 10. Jednocześnie wykonać oznaczanie co najmniej dwóch roztworów porównawczych, przygotowanych przez wprowadzenie 10 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7. do 1 ml roztworu wg punktu 5.5., oraz próbki kontrolnej zawierającej 80 mg stosowanego adsorbentu i 1 ml roztworu wg punktu 5.5.

Współczynnik desorpcji dla dietyloaminy (d) obliczyć na podstawie wzoru:

$$d = \frac{2(P_d - P)}{P_p},$$

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików dietyloaminy z chromatogramów roztworów po desorpcji
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji dietyloaminy z chromatogramów roztworu kontrolnego
- P_p – średnia powierzchnia pików dietyloaminy z chromatogramów roztworu porównawczego
- 2 – wynika z dwukrotnego rozcieńczenia roztworu próbki po desorpcji.

Następnie należy obliczyć średnią arytmetyczną wartość współczynnika desorpcji dla oznaczanej substancji (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości d . Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla nowej partii sorbentu.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

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

$$X = \frac{2(m_1 + m_2)}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

- m_1 – masa dietyloaminy w roztworze znad dłuższej warstwy adsorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- m_2 – masa dietyloaminy w roztworze znad krótszej warstwy adsorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji dietyloaminy, wyznaczona według punktu 12
- 2 – wynika z dwukrotnego rozcieńczenia roztworu próbki po desorpcji.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Hewlett-Packard HP 5890 seria II, wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) i kolumnę kapilarną (30 m · 0,53 mm) wypełnioną niepolarną fazą stacjonarną HP-5 (5%-Phenyl)-methylsilicone (grubość filmu 2,65 μm), a do pobierania próbek powietrza dostępne w handlu rurki wypełnione Amberlitem XAD-7 impregnowanym 10-procentowym H_3PO_4 (firmy SKC).

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 15 ÷ 300 $\mu\text{g/ml}$ (1,5 ÷ 30 mg/m^3 dla próbki powietrza objętości 10 l)
- granica wykrywalności, x_{gw} : 0,075 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego, x_{ozn} : 0,249 $\mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, $r = 0,99994$
- całkowita precyzja badania, V_c : 5,46%
- niepewność całkowita metody: 11,32%.

Diethylamine – determination method (Amberlit XAD-7)

A b s t r a c t

The method is based on the adsorption of diethylamine vapours on Amberlit XAD-7/10% H₃PO₄. Samples are desorbed with 1 ml of 1:1 methanol: deionized water and analyzed by gas chromatography with a flame ionization detector (GC-FID).

The determination limit of the method is 1.5 mg/m³.

METODA ANALITYCZNA POBIERANIA PRÓBEK POWIETRZA NA ŻEL KRZEMIONKOWY

1. Zakres metody

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

Najmniejsze stężenie dimetyloaminy, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczenia opisanych w metodzie, wynosi 1,5 mg/m³.

2. Norma powołana

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

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par dietyloaminy na żelu krzemionkowym, desorpcji związku 0,1 mol/l roztworem kwasu siarkowego w 10-procentowym (v/v) roztworze metanolu i analizie chromatograficznej ekstraktu próbki doprowadzonego do odczynu alkalicznego za pomocą roztworu wodorotlenku potasu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

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

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 wzorcowych, 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 utylizacją.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Dietyloamina 99,7%

Stosować dietyloaminę według punktu 4.

5.2. Metanol

Stosować metanol według punktu 4.

5.3. Woda dejonizowana

Stosować wodę dejonizowaną według punktu 4.

5.4. Kwas siarkowy

Stosować kwas siarkowy o znanym stężeniu, np. 1 mol/l.

5.5. Roztwór do desorpcji

Stosować roztwór do desorpcji – 0,1 mol/l roztwór kwasu siarkowego w 10-procentowym (v/v) wodnym roztworze metanolu.

5.6. Wodorotlenek potasu

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

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy dietyloaminy

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, dodać 221 μ l (około 150 mg) dietyloaminy i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca. Kolbę dopełnić do kreski wodą i wymieszać. Obliczyć zawartość dietyloaminy w 1 ml roztworu.

Roztwór wzorcowy podstawowy dietyloaminy przechowywany w chłodziarce i szczelnie zamknięty zachowuje trwałość przez 7 dni.

5.8. Roztwory wzorcowe robocze dietyloaminy

Do sześciu naczynek wg punktu 6.6. odmierzyć po 1 ml roztworu wg punktu 5.5., następnie dodać w mikrolitrach: 1; 3; 7; 10; 15 i 20 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3. i wymieszać. Zawartość dietyloaminy w mikrogramach w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi: 15; 45; 105; 150; 225 i 300 μ g, co po pobraniu 10 l powietrza daje zakres oznaczania ilościowego od 1,5 \div 30 mg w 1 m³. Z każdego roztworu wzorcowego przenieść po 0,5 ml do naczynek wg punktu 6.6. i dodać po 0,5 ml roztworu wodorotlenku potasu wg punktu 5.6. Naczynka zamknąć, zawartość wymieszać i sprawdzić papierkiem wskaźnikowym pH roztworu (nie powinno być mniejsze niż 10).

Roztwory wzorcowe przygotowane wg punktu 5.8. są nietrwałe i należy przygotowywać je w dniu wykonywania oznaczania.

5.9. Papierki wskaźnikowe pH

Stosować papierki wskaźnikowe do sprawdzania pH roztworu.

5.10. Żel krzemionkowy

Stosować żel krzemionkowy o uziarnieniu 0,3 \div 0,5 mm. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających żel należy wygrzewać przez 2 h w temperaturze około 200 °C. Używaną partię żelu należy zbadać chromatograficznie czy nie zawiera substancji przeszkadzających w oznaczaniu oraz wyznaczyć współczynnik desorpcji dietyloaminy zgodnie z punktem 12.

5.11. Włókno szklane

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

5.12. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel lub argon jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości zgodnej z instrukcją aparatu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

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

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę zapewniającą rozdział dietyloaminy od metanolu i innych, występujących jednocześnie w badanym powietrzu substancji, np. kolumnę kapilarną wypełnioną niepolarną fazą stacjonarną, o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,53 mm i grubości filmu 2,65 μm .

6.3. Kolby pomiarowe

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłami do cieczy o pojemności: 1; 10; 25; 500 i 1000 μl .

6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą, umożliwiającą pobranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 8.

6.6. Naczynka

Stosować naczynka szklane, kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, która umożliwi pobieranie zawartości naczynka mikrostrzykawką bez konieczności ich otwierania i mieszczące 150 mg żelu krzemionkowego wg punktu 5.10. oraz 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.5.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki szklane o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości około 70 mm z przewężeniem w jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego np. polietylenu, poli(chlorku winylu), przygotowane według punktu 7. lub inne rurki równoważne dostępne w handlu.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 6.7. od strony przewężenia umieścić przegródkę z włókna szklanego wg punktu 5.11., wsypać żel krzemionkowy wg punktu 5.10. w taki sposób, aby utworzył dwie warstwy: krótszą zawierającą 75 mg i dłuższą zawierającą 150 mg żelu krzemionkowego, rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym wg punktu 5.11. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć kapturkami.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobieraniu próbek powietrza należy stosować się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-7:2002 (zm. PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004).

W miejscu pobierania próbek zdjąć kapturki z rurki pochłaniającej, umocować rurkę w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy żelu. Przez rurkę pochłaniającą przepuścić 10 l badanego powietrza przy przepływie nie większym niż 60 l/h. Rurki z pobranymi próbkami, zabezpieczone kapturkami i przechowywane w chłodziarce są trwałe przez trzy dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy dobrać takie warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział dietyloaminy od metanolu i substancji współwystępujących. W przypadku stosowania kolumny kapilarnej wg punktu 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- praca komory nastrzykowej uaktywnienie zaworu usuwania przy wlocie (*inlet purge valve*) przez 0,05 s
- temperatura dozownika 180 °C
- temperatura kolumny programowana:
40 °C (0,5 min) → przyrost 25 °C/min → 80 °C (1 min) → przyrost 50 °C/min → 150 °C (2,5 min)
- gaz nośny hel
- temperatura detektora 250 °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.

Nową kolumnę należy kondycjonować w strumieniu gazu nośnego w temperaturze 250 °C do otrzymania prawidłowej linii zerowej.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić za pomocą mikrostrzykawki wg punktu 6.4. po 1 µl roztworów roboczych wg punktu 5.8. i analizować chromatograficznie w warunkach podanych w punkcie 9.

Przed pobraniem kolejnych roztworów, strzykawkę należy kilkakrotnie przepłukać analizowanym roztworem. Dla każdego roztworu wykonać co najmniej dwa oznaczenia, odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Następnie sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości dietyloaminy w mikrogramach w 1 ml roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików. Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza w warunkach podanych w punkcie 8. przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.6. Zwitek włókna szklanego ograniczający dłuższą warstwę żelu umieścić w naczynku razem z tą warstwą. Następnie dodać po 1 ml roztworu wg punktu 5.5., naczynka szczelnie zamknąć i umieścić przez 1 h w łaźni ultradźwiękowej. Po tym czasie znad żelu pobrać 0,5 ml roztworu i tak postępować jak przy przygotowaniu roztworów roboczych. Pobrać 1 μ l roztworu znad dłuższej warstwy sorbentu i analizować chromatograficznie w warunkach podanych w punkcie 9. Oznaczanie z każdego roztworu wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć wartość średnią. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość dietyloaminy w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób analizować roztwory znad krótszej warstwy żelu. Masa substancji oznaczona w krótszej warstwie żelu nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek przygotowanych wg punktu 6.6. wsypać żel krzemionkowy wg punktu 5.6. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej i dodać mikrostrzykawką po 10 μ l roztworu wzorcowego podstawowego dietyloaminy wg punktu 5.7. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie do naczynek dodać po 1 ml roztworu wg punktu 5.5. i postępować jak z próbkami badanymi według punktu 11. Jednocześnie wykonać oznaczanie co najmniej dwóch roztworów porównawczych, przygotowanych przez wprowadzenie 10 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7. do 1 ml roztworu wg punktu 5.5., oraz próbki kontrolnej zawierającej 150 mg stosowanego sorbentu i 1 ml roztworu wg punktu 5.5.

Współczynnik desorpcji dla dietyloaminy (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików dietyloaminy z chromatogramów roztworów po desorpcji
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji dietyloaminy z chromatogramów roztworu kontrolnego
- P_p – średnia powierzchnia pików dietyloaminy z chromatogramów roztworu porównawczego.

Następnie obliczyć średnią arytmetyczną wartość współczynnika desorpcji dla oznaczanej substancji (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości d . Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla nowej partii sorbentu.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

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

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

w którym:

- m_1 – masa dietyloaminy w roztworze znad dłuższej warstwy adsorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- m_2 – masa dietyloaminy w roztworze znad krótszej warstwy adsorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji dimetyloaminy wyznaczona według punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Hewlett-Packard HP 5890 seria II, wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) i kolumnę kapilarną (30 m · 0,53 mm) wypełnioną niepolarną fazą stacjonarną HP-5 (5%-Phenyl)-methylsilicone (grubość filmu 2,65 μm).

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 15 ÷ 300 μg/ml (1,5 ÷ 30 mg/m³ dla próbki powietrza objętości 10 l)
- granica wykrywalności, x_{gw} : 0,075 μg/ml
- granica oznaczania ilościowego, x_{ozn} : 0,249 μg/ml
- współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r : 0,99989
- całkowita precyzja badania, V_c : 5,32
- niepewność całkowita metody: 27,74%.

BARBARA ROMANOWICZ, JAN P. GROMIEC

Diethylamine – determination method (silica gel)

A b s t r a c t

This method is based on adsorption of diethylamine vapours on silica gel. The collected compound is desorbed with a sulfuric acid-methanol aqueous solution. The desorbed sample is alcalized with a potassium hydroxide solution and analyzed with gas chromatography with a flame ionization detector (GC-FID).

The determination limit of this method is 1.5 mg/m³.