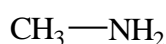


dr inż. WOJCIECH DOMAŃSKI
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Metyloamina

– metoda oznaczania

Numer CAS: 74-89-5



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

Key words: methylamine, determination method, gas chromatography method, workplace air, solid phase microextraction, HS-SPME/GC-NPD.

Metoda polega na adsorpcji par metyloaminy zawartych w powietrzu na żelu krzemionkowym, desorpcji wodą a następnie sorpcji na włóknie SPME par aminy z nad wodnego zakwaszonego roztworu próbki i analizie chromatograficznej substancji zatrzymanych na włóknie.

Oznaczalność metody wynosi 1 mg/m³ powietrza.

UWAGI WSTĘPNE

Metyloamina (m. cz. 31,1) jest bezbarwnym gazem, o ostrym amoniakalnym zapachu i ciężarze właściwym 1,3 g/m³. Metyloamina topi się w temperaturze -93,5 °C i wrze w temperaturze -6,3 °C. Metyloamina jest łatwo palnym gazem, który tworzy mieszaniny wybuchowe z powietrzem (dolna granica wybuchowości 4,9% obj., górna granica wybuchowości 20,7% obj.). Gęstość gazu jest zbliżona do gęstości powietrza, co ułatwia tworzenie się mieszanin wybuchowych. Pod wpływem ogrzewania ulega rozkładowi z wydzieleniem toksycznych tlenków azotu. Metyloamina bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie, ponadto rozpuszcza się w eterze etylowym, alkoholu etylowym, alkoholu metyloowym, acetonie i benzenie.

Związek przenika do organizmu przez drogi oddechowe, skórę i przewód pokarmowy. Skutkiem działania par metyloaminy 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 metyloaminy (NDS) wynosi 5 mg/m^3 , a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 15 mg/m^3 .

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości metyloaminy w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych. Metody nie należy stosować w przypadku obecności związków o tym samym czasie retencji co metyloamina, w warunkach prowadzenia analizy chromatograficznej wg punktu 9.

2. Oznaczalność

Najmniejsza ilość metyloaminy, jaką można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza wg punktu 8. i wykonania oznaczenia wg punktu 11., wynosi 1 mg w 1 m^3 powietrza.

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par metyloaminy zawartych w powietrzu na żelu krzemionkowym, desorpcji wodą, a następnie sorpcji na włóknie SPME par aminy z nad wodnego 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 $0,0001 \text{ g}$.

Wszystkie prace z odczynnikiem należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Gazy sprężone do chromatografu

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

5.2. Kwas chlorowodorowy

Stosować roztwór kwasu chlorowodorowego o stężeniu 12 mol/l .

5.3. Kwas chlorowodorowy

Stosować roztwór kwasu chlorowodorowego o stężeniu $0,1 \text{ mol/l}$.

5.4. Oranż metylowy

Stosować roztwór oranżu metylowego w alkoholu etylowym ($c = 0,1\%$).

5.5. Metyloamina

Stosować roztwór metyloaminy w wodzie ($c = 41\%$).

5.6. Roztwór mianowany metyloaminy

Stosować roztwór mianowany metyloaminy: do kolby miarowej o pojemności 1000 ml wg punktu 6.5. odmierzyć około 250 ml wody, dodać 5 ml roztworu metyloaminy wg punktu 5.5. i dopełnić wodą do kreski; 50 ml tak przygotowanego roztworu przenieść pipetą jednomiarową wg punktu 6.10. do kolby stożkowej wg punktu 6.6. o pojemności 250 ml i dodać kolejno 50 ml wody, dwie krople oranżu metyloвого wg punktu 5.4. i miareczkować 0,1 mol/l roztworem kwasu chlorowodorowego wg punktu 5.3. do zmiany barwy ze słomkowej na różową. Wykonać 3 ÷ 4 miareczkowania i obliczyć zawartość metyloaminy na podstawie wzoru:

$$C_{MA} = \frac{31,06 \cdot V \cdot c \cdot 1000}{36,461 \cdot 50},$$

w którym:

- 31,06 – masa cząsteczkowa metyloaminy, w gramach
- V – objętość kwasu zużytego do miareczkowania, w mililitrach
- c – stężenie kwasu chlorowodorowego, w miligramach na gramy
- 1000 – mnożnik przeliczeniowy gram na miligramy, w miligramach na gramy
- 36,461 – gramorównoważnik kwasu chlorowodorowego, w gramach
- 50 – objętość roztworu metyloaminy odmierzona do miareczkowania, w mililitrach.

Przygotowany w podany sposób roztwór mianowany metyloaminy szczelnie zamknięty i przechowywany w lodówce jest trwały przez dwa tygodnie.

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy metyloaminy

Stosować roztwór wzorcowy podstawowy metyloaminy: 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. Uniwersalny papieriek

Stosować uniwersalny papieriek wskaźnikowy pH.

5.9. Wodorotlenek sodu

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

5.10. Włókno szklane

Stosować włókno szklane pocięte na odcinki o długości około 1 cm, przemyte dwukrotnie metanolem przez 10 min w wannie ultradźwiękowej i wysuszone przez 2 h w temperaturze 200 °C. Tak przygotowane włókno szklane przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

5.11. Żel krzemionkowy

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 metyloaminy wg punktu 12.

6. Aparatura i przyrządy

6.1. Biureta

Do oznaczania stosujemy biuretę o pojemności 50 ml.

6.2. Chromatograf gazowy

Do oznaczania stosujemy chromatograf gazowy z detektorem NPD i integratorem elektronicznym.

6.3. Fiolki

Stosować do mikroekstracji fiolki o pojemności 2 ml, z nakrętkami i membranami silikonowymi.

6.4. Kolumna kapilarna

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

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 magnetyczne

Stosować mieszadło magnetyczne.

6.8. Mikrostrzykawka szklana

Stosować mikrostrzykawkę szklaną z igłą do cieczy o pojemności: 20; 250 i 1000 μ l.

6.9. Naczynka szklane

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

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 70 mm, z przewężeniem, przygotowane wg punktu 7. i zaopatrzone w zatyczki z kauczuku silikonowego lub polichlorku winylu; można stosować równoważne rurki pochłaniające dostępne w handlu.

6.13. Strzykawki do mikroekstracji

Stosować strzykawki do mikroekstracji z włóknem PDMS/DVB – StableFlex o grubości fazy stacjonarnej 65 μ m.

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 warstwę żelu nanieść po 20 μ l 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

Warunki pracy chromatografu należy tak ustalić, aby uzyskać dobry rozdział metyloaminy od substancji współwystępujących. W przypadku stosowania 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 czasie 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 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 sześciu kolbek miarowych o pojemności 2 ml wg punktu 6.5. przenieść mikrostrzykawką o pojemności 250 µl wg punktu 6.8. po: 10; 40; 80; 160, 240 i 320 µl roztworu wzorcowego roboczego metyloaminy wg punktu 5.6. i dopełnić wodą. Otrzymane w ten sposób roztwory wzorcowe zawierają odpowiednio po: 0,01; 0,04; 0,08, 0,16, 0,24 i 0,32 mg metyloaminy 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, a 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 metyloaminy 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 próbówki

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. 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 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 $\pm 5\%$ tej wartości. Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość metyloaminy. 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 μ l roztworu wzorcowego metyloaminy wg punktu 5.6. i 20 μ l stężonego kwasu chlorowodorowego wg punktu 5.2. Do szóstego naczynka wsypać 100 mg żelu krzemionkowego i dodać 20 μ l 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 μ l roztworu wzorcowego metyloaminy wg punktu 5.6. i 20 μ l stężonego kwasu chlorowodorowego.

Współczynnik desorpcji (d) obliczyć według wzoru:

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

w którym:

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

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

13. Obliczanie wyników oznaczania

Stężenie metyloaminy (m) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, według wzoru:

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

w którym:

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

ZAŁĄCZNIK INFORMACYJNY

Informacje dotyczące sprzętu i aparatury

1. Aparatura i sprzęt pomocniczy używane podczas badań:

- chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard model 5890A z integratorem HP 3396A, detektorem alkaliczno-płomieniowo-jonizacyjnym, 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 ciekłej fazy stacjonarnej 65 μm
- waga analityczna $x \pm 0,0001$ g.

2. Optymalne warunki oznaczania chromatograficznego:

dozownik „*split-splitless*”:

- | | |
|---------------------------------------|------------------|
| – ustawienie | <i>splitless</i> |
| – temperatura | 270 °C |
| – zawór dozownika zamknięty po czasie | 3,2 min. |

2.1. Programowanie temperatury chromatografu:

- | | |
|--------------------------|----------------|
| – temperatura początkowa | 35 °C/5,25 min |
| – przyrost temperatury | 10 °C/min |
| – temperatura końcowa | 80 °C/5 min. |

2.2. Gaz nośny (hel):

- | | |
|---------------------------|-----------|
| – strumień objętości helu | 1 ml/min. |
|---------------------------|-----------|

2.3. 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:

- metyloamina cz.d.a., 41-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 badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności, X_{gw} : 0,0424 µg/ml
- granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} : 0,1415 µg/ml
- liniowość, R : 1
- całkowita precyzja badania, V_c : 2,92%
- niepewność całkowita metody, U_c : 26,48%.

PIŚMIENNICTWO

Fuselli S., Benedetti G., Mastrangeli R. (1982) Determination of methylamines in air using activated charcoal traps and gas chromatographic analysis with an alkali flame detector (AFD). *Atmospheric Environment*, 16(12), 2943-2946.

Kuwata K., Yamazaki Y., Uebori M. (1980) Determination of traces of low aliphatic 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

Methylamine – determination method

A b s t r a c t

This method is based on the adsorption of methylamine vapours on silica gel, desorption with water, alkalization of the obtained solution with sodium hydroxide, adsorption of methylamine vapours with the SPME/HS method and its determination with gas chromatography with an NPD detector.

The determination limit of this method in the air sample is 0.6 mg/m³.