

N,N-Dimetyloacetamid

Oznaczanie w powietrzu środowiska pracy metodą kapilarnej chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną¹

N,N-Dimethylacetamide

Determining in workplace air with GC/FID

mgr AGATA WZIĄTEK
e-mail: agat@imp.lodz.pl
mgr DOMINIKA ADAMUS
e-mail: dominika_adamus@o2.pl
dr SŁAWOMIR BRZEŹNICKI
e-mail: slawek@imp.lodz.pl
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera w Łodzi
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Numer CAS 127-19-5

Słowa kluczowe: *N,N*-dimetyloacetamid, metoda oznaczania, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: *N,N*-dimethylacetamide, determination method, gas chromatography, workplace air.

Streszczenie

N,N-Dimetyloacetamid (DMAC) jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym aminowym zapachu. Substancja ta miesza się z większością polarnych i niepolarnych rozpuszczalników organicznych, jak również z wodą. Jest wykorzystywana jako rozpuszczalnik w przemyśle tworzyw sztucznych i włókien syntetycznych, a także

w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym. Narażenie na pary i aerozole *N,N*-dimetyloacetamidu odbywa się drogą: oddechową, pokarmową oraz przez skórę. Narażenie inhalacyjne na *N,N*-dimetyloacetamid może powodować kaszel i duszności. Pary i roztwory *N,N*-dimetyloacetamidu mogą powodować podrażnienia i oparzenia skóry.

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowanego w latach 2014-2016 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej (Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej).

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

Celem pracy było opracowanie odpowiednio czulej metody oznaczania *N,N*-dimetyloacetamidu w powietrzu na stanowiskach pracy, umożliwiającej, zgodne z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 482, oznaczanie stężeń *N,N*-dimetyloacetamidu w zakresie $1/10 \div 2$ wartości NDS. Wszystkie badania wykonano przy zastosowaniu chromatografu gazowego firmy Hewlett Packard model 6890 wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) oraz kolumny analitycznej ZB-WAX 60 m \times 0,32 mm \times 0,5 μ m. Opracowana metoda oznaczania *N,N*-dimetyloacetamidu polega na: adsorpcji par związku

na żelu krzemionkowym, desorpcji metanolem oraz chromatograficznej analizie uzyskanych roztworów. Metoda umożliwia selektywne oznaczanie *N,N*-dimetyloacetamidu w zakresie stężeń odpowiednio $1 \div 70$ mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 20 l). Granica oznaczalności (LOQ) tej metody wynosi 3,14 μ g/ml.

Opracowaną metodę oznaczania *N,N*-dimetyloacetamidu, zapisaną w postaci procedury analitycznej, zamieszczono w załączniku. Metoda spełnia kryteria zawarte w normie PN-EN 482 dotyczące: czułości oznaczeń, precyzji i dokładności.

Summary

N,N-Dimethylacetamide (DMAC) is a colorless liquid with a characteristic amine odour. *N,N*-Dimethylacetamide mixes with polar and non-polar organic solvents and water. This substance is used in plastic and fibers industries as a solvent. *N,N*-Dimethylacetamide vapours and aerosols are absorbed through inhalation, gastrointestinal tract and skin. Inhalation of *N,N*-dimethylacetamide can cause cough or breathlessness. Vapours and solutions of *N,N*-dimethylacetamide can cause irritation and burns of skin. The aim of this study was to develop sensitive method for determining *N,N*-dimethylacetamide in workplace air in the range from 1/10 to 2 MAC value, in accordance

with the requirements of Standard No. PN-EN 482. A 6890 Hewlett Packard gas chromatography equipped with a flame ionization detector (FID) and analytical column ZB-WAX 60 m \times 0.32 mm \times 0.5 μ m was used. The method is based on the adsorption of *N,N*-dimethylacetamide on silica gel, desorption with methanol and gas chromatographic analysis of the resulting solution. The measurement range was $1 \div 70$ mg/m³ for 20-L air sample. Limit of quantification (LOQ) was 3.14 μ g/ml. The method described as recipe of analysis (appendix) enables selective determination of *N,N*-dimethylacetamide. This method is precise, accurate and it meets the criteria listed in Standard No. PN-EN 482.

WPROWADZENIE

N,N-Dimetyloacetamid (DMAC) jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym aminowym zapachu. Związek ten otrzymuje się w reakcjach: dimetyloaminy z kwasem octowym, jego estrami bądź bezwodnikiem kwasowym. Reakcje z estrami wymagają użycia katalizatora, którym najczęściej jest metanolan sodu. *N,N*-Dimetyloacetamid miesza się z większością polarnych i niepolarnych rozpuszczalników organicznych, jak również z wodą. Jest wykorzystywany jako rozpuszczalnik w przemyśle tworzyw sztucznych i włókien syntetycznych, a także w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym (ECHA 2011). Narażenie na pary i aerozole *N,N*-dimetyloacetamidu odbywa się drogą: oddechową, po-

karmową oraz przez skórę. Narażenie inhalacyjne na *N,N*-dimetyloacetamid może powodować kaszel i duszności. Pary i roztwory *N,N*-dimetyloacetamidu mogą powodować podrażnienia i oparzenia skóry. Po spożyciu może wystąpić: podrażnienie śluzówki jamy ustnej, nudności, wymioty, bóle brzucha, biegunka oraz objawy podobne do zatrucia inhalacyjnego. Wyniki badań laboratoryjnych na zwierzętach wykazały, iż wątroba jest narządem docelowym działania *N,N*-dimetyloacetamidu. Przewlekłe narażenie na ten związek, z uwagi na możliwość kumulacji w organizmie, może skutkować uszkodzeniem wątroby lub nerek. Nie stwierdzono rakotwórczego działania *N,N*-dimetyloacetamidu. Zwią-

zek ten wykazywał działanie embriotoksyczne oraz słabe działanie teratogenne (Rolecki, Stetkiewicz 1994; CHEMPYL 2015). Klasyfikację *N,N*-dimetyloacetamidu, zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie kla-

syfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/648/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie WE nr 1907/2006 (DzU L 353 z dnia 31.12.2008, 1) z późn. zm., przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.
Klasyfikacja i oznakowanie *N,N*-dimetyloacetamidu (DMCA) zgodnie z obowiązującymi aktami prawnymi

Klasyfikacja/oznakowanie	
Repr. Tox .1B	szkodliwość na rozrodczość kat. 1.B
Acute Tox. 4 inhal.	toksyczność ostra kat. 4.
Acute Tox. 4 dermal.	toksyczność ostra kat. 4. – skóra
H360-D	może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki
H332	działa szkodliwie w następstwie wdychania
H312	działa szkodliwie w kontakcie ze skórą

Zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 482: 2012 metoda analityczna stosowana do oznaczania stężeń danej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy powinna być zwalidowana dla zakresu od 1/10 do dwukrotności obowiązującej wartości NDS wynoszącej 35 mg/m³. Opracowana w 1994 r. metoda oznaczania *N,N*-dimetyloacetamidu umożliwia

oznaczanie stężeń tej substancji na poziomie 1/5 obowiązującej wartości NDS. Celem pracy było opracowanie odpowiednio czulej i selektywnej metody oznaczania *N,N*-dimetyloacetamidu w powietrzu na stanowiskach pracy, umożliwiającej pomiary jego stężeń, a następnie pozwalającej na dokonanie oceny narażenia zawodowego.

CZĘŚĆ BADAWCZA

Aparatura

Wszystkie badania wykonano przy zastosowaniu chromatografu gazowego (Hewlett Packard, Niemcy) model 6890, wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID), automatyczny dozownik próbek i komputer z programem sterowania i zbierania danych oraz kolumnę analityczną (Phenomenex, USA) ZB-WAX (60 m x 0,32 mm, 0,5 µm). Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory średnioprzepływowe (Ekohigiena Aparatura, Polska) model: EHA-350. Ponadto stosowano wagę analityczną

do odważania wzorców oraz łaźnię ultradźwiękową (Elma, Niemcy) do ekstrakcji *N,N*-dimetyloacetamidu z żelu krzemionkowego.

Odczynniki i materiały

W badaniach stosowano: *N,N*-dimetyloacetamid (Sigma, Niemcy), metanol (*J.T. Baker*, *Avantor*, Holandia), rurki adsorpcyjne z żelem krzemionkowym (150/75 mg), (Analitik, Polska) oraz mikrostrzykawki, szkło laboratoryjne i inne materiały.

Ustalenie warunków oznaczania

Z danych piśmiennictwa wynika, iż *N,N*-dimetyloacetamid jest oznaczany zwykle z zastosowaniem chromatografii gazowej (NIOSH 1994; IMP 1994). W cytowanych metodach do pochłaniania par *N,N*-dimetyloacetamidu stosowano rurki pochłaniające zawierające żywicę tenax oraz żel krzemionkowy, a do desorpcji – metanol. Próby wykorzystania do tego celu żywicy tenax (przy różnej objętości pobieranego powietrza) dały wynik negatywny. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 2. Małe (ok. 50%) wartości współczynnika desorpcji (przy objętości pobranego powietrza równej 20 l) oraz zarejestrowane przebiegi do drugiej warstwy sorbentu eliminowały z dalszych badań założony sposób pobierania próbek. Zadowolające wyniki uzyskano przy pobieraniu 5 l powietrza na jedną rurkę pochłaniającą, jednakże taki sposób postępowania wymagałby pobierania dwunastu próbek podczas zmiany

roboczej, co stanowiłoby znaczne utrudnienie dla pracownika i osoby pobierającej próbkę. Z tego względu, do dalszych badań wybrano żel krzemionkowy, dla którego uzyskano odpowiednie wartości współczynnika desorpcji przy założonym pobieraniu dwóch próbek podczas zmiany roboczej (ok. 20 l/próbka). Analizy chromatograficzne wykonywano przy zastosowaniu kapilarnej chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (FID).

Warunki chromatograficznego rozdzielania dobrano w taki sposób, aby uzyskać piki *N,N*-dimetyloacetamidu oddzielone od pików substancji współwystępującej oraz od pików rozpuszczalnika (rys. 1). Roztwór wzorcowy *N,N*-dimetyloacetamidu w metanolu z dodatkiem *N,N*-dimetyloformamidu poddano analizie chromatograficznej w warunkach podanych w tabeli 3. Przykładowy chromatogram mieszaniny *N,N*-dimetyloacetamidu i *N,N*-dimetyloformamidu przedstawiono na rysunku 2.

Tabela 2.

Współczynnik desorpcji *N,N*-dimetyloacetamidu (DMAC) z różnych sorbentów, przy zmiennych objętościach pobieranego powietrza

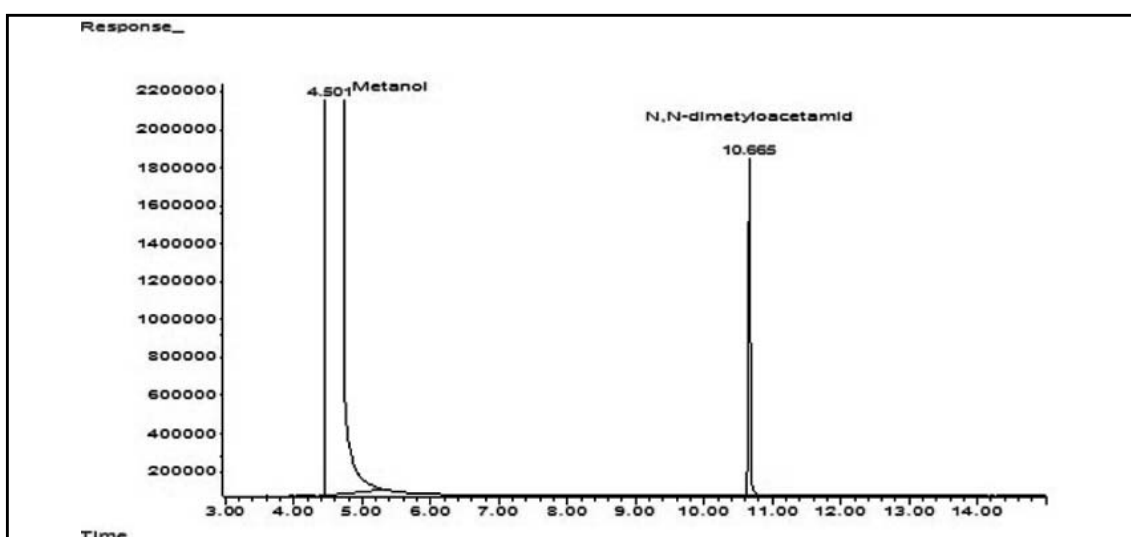
Badany parametr	Adsorbent			
	tenax			żel krzemionkowy
Ilość sorbentu w rurce pochłaniającej, mg	100/50	100/50	100/50	150/75
Pobrana objętość powietrza, l	20	20	5	20
Czas pobierania próbki, h	3	6	0,5	3
Wydajność desorpcji, %	49,15	48,72	99,55	102,3

Zastosowanie w analizie: kolumny kapilarnej ZB-WAX o długości 60 m, średnicy 0,32 mm, grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm oraz podanych w tabeli 3. warunków pracy chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-

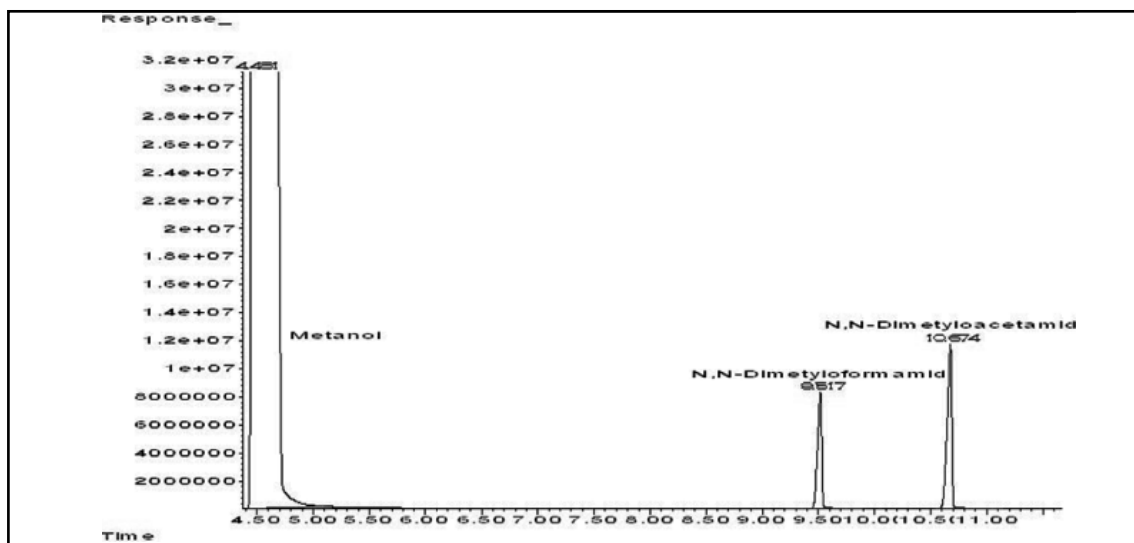
-jonizacyjnym (FID), pozwala na selektywne oznaczenie *N,N*-dimetyloacetamidu w obecności *N,N*-dimetyloformamidu oraz oddzielenie tych związków od stosowanego do ekstrakcji metanolu.

Tabela 3.
Warunki pracy chromatografu gazowego

Warunki programowe	
Kolumna analityczna ZB-WAX (60 m x 0,32 mm, 0,5 µm)	
Czas izotermy początkowej	1 min
Temperatura izotermy początkowej	60 °C
Szybkość przyrostu temperatury	20 °C/min
Izoterma pośrednia	120 °C
Czas izotermy pośredniej	3 min
Szybkość przyrostu temperatury	10 °C/min
Izoterma końcowa	150 °C
Czas izotermy końcowej	10 min
Ciśnienie regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu	29 cm/s
Parametry dozownika	
Objętość dozowanej próbki	1 µl
Temperatura dozownika	250 °C
Dzielnik próbki	5: 1
Parametry detektora FID	
Temperatura detektora	250 °C
Strumień objętości wodoru	30 ml/min
Strumień objętości powietrza	300 ml/min
Strumień objętości helu	15 ml/min



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego *N,N*-dimetyloacetamidu (DMAC) w metanolu



Rys. 2. Chromatogram roztworu *N,N*-dimetyloacetamidu (DMAC) i *N,N*-dimetyloformamidu w metanolu

Dobór warunków pobierania próbek powietrza

Zgodnie z przyjętymi założeniami, obecne w powietrzu substancje są zatrzymywane na żelu krzemionkowym umieszczonym w rurce szklanej. Celem zbadania stopnia odzysku *N,N*-dimetyloacetamidu z żelu krzemionkowego oraz sprawdzenia możliwości powstania strat analizowanych substancji w wyniku przepuszczania powietrza, przygotowano trzy serie po sześć rurek, do których wsypano dwie warstwy 150/75 mg żelu krzemionkowego.

Na żel krzemionkowy naniesiono mikrostrzykawką po 10 µl roztworów wzorcowych *N,N*-dimetyloacetamidu o stężeniach odpowiednio: 7; 35 i 70 mg/ml. Po odparowaniu rozpuszczalnika przez rurki przepuszczono 20 l powietrza, ze strumieniem objętości około 6,6 l/h, używając niskoprzepływowych aspiratorów indywidualnych. Każdą z warstw żelu krzemionkowego przenoszono oddzielnie do naczynek o pojemności 2 ml i desorbowano (60 min) 1 ml metanolu przy zastosowaniu

łazni ultradźwiękowej. Roztwory poddawano analizie chromatograficznej. W celu sprawdzenia strat podczas przepuszczania powietrza przez rurkę, otrzymane wyniki porównano z poziomami stężeń *N,N*-dimetyloacetamidu uzyskanymi z analiz ekstraktów otrzymanych z żelu krzemionkowego, na który naniesiono wzorce o takich samych stężeniach i nie przepuszczano przez nie powietrza.

Na podstawie otrzymanych wyników z przeprowadzonych badań (tab. 4.) wykazano, że zastosowanie żelu krzemionkowego jako sorbentu umożliwia zatrzymanie *N,N*-dimetyloacetamidu z powietrza. Przyjęty sposób pobierania próbek powietrza nie powoduje istotnych ilościowych strat *N,N*-dimetyloacetamidu naniesionego na żel krzemionkowy. Wartości wydajności desorpcji dla trzech analizowanych stężeń wyniosły: 98,3; 101,4 oraz 102,0%, (średnia 100,6%; *CV* – 1,84%). Stwierdzono również, że w żadnym z analizowanych eluatów uzyskanych z drugiej warstwy żelu (75 mg) nie stwierdzono obecności *N,N*-dimetyloacetamidu.

Tabela 4.
Badanie warunków pobierania próbek powietrza

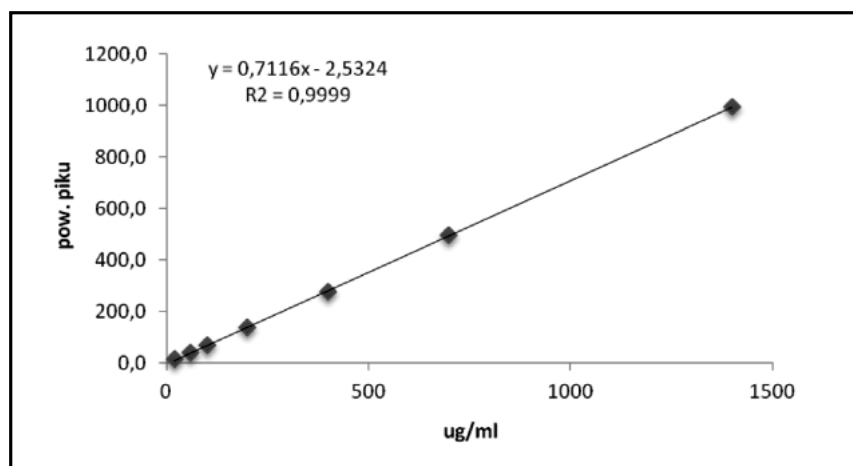
Rurka pochłaniająca	Masa DMAC nanie-siona na sorbent, µg	Pole powierzchni pików		Wydajność desorpcji, %	Średnia wartość wydajności desorpcji, %
		roztwór kontrolny	ekstrakt		
Żel krzemionkowy	70		39,1	99,5	98,3
			38,8	98,8	
		39,3	38,2	97,1	
		39,2	38,2	97,1	
		39,4	39,1	99,4	
		39,5	38,5	97,8	<i>SD</i> 0,9 <i>CV</i> 2,4
	350		204,6	101,7	101,4
			203,5	101,2	
		200,1	204,5	101,6	
		199,8	204,3	101,5	
		203,9	203,2	101,0	
		201,0	204,3	101,5	<i>SD</i> 2,1 <i>CV</i> 1,0
	700		414,8	101,9	102,0
			415,1	102,0	
			414,5	101,9	
407,5		415,7	102,2		
406,2		414,3	101,8		
407,1		415,6	102,1		
406,2					
Średni współczynnik odzysku, \bar{S}_r , %		100,6			
Odchylenie standardowe, <i>SD</i>		1,8			
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %		1,8			

Badanie zakresu stosowania metody analitycznej

Celem określenia zakresu pomiarowego i liniowości metody sporządzono roztwór wzorcowy roboczy *N,N*-dimetyloacetamidu w metanolu o stężeniu 2 mg/ml. Z tego roztworu przygotowano trzy serie roztworów wzorcowych roboczych w zakresie stężeń 20 ÷ 1400 µg/ml, które poddano analizie chromatograficznej.

Wyniki badania liniowości metody przedstawiono na rysunku 3.

Z przedstawionych danych wynika, iż zależność odpowiedzi detektora od stężenia *N,N*-dimetyloacetamidu ma charakter liniowy w badanym zakresie stężeń. Zależności te są opisane równaniem $y = 0,7116x - 2,5324$. Współczynnik korelacji „*r*” w analizowanym zakresie stężeń jest równy 0,9999, a wyrażony w procentach błąd względny *CV* wynosi 1,6%.



Rys. 3. Krzywa wzorcową *N,N*-dimetyloacetamidu (DMAC) w zakresie stężeń 20 ÷ 1400 µg/ml

Badanie warunków przechowywania pobranych próbek powietrza

Celem zbadania trwałości próbek *N,N*-dimetyloacetamidu pobranych na rurki sorpcyjne wypełnione żelem krzemionkowym przygotowano trzy serie po sześć rurek, nanosząc na dłuższe warstwy żelu (150 mg) po 10 µl roztworu *N,N*-dimetyloacetamidu o stężeniach: 7; 35 i 70 mg/ml. Po odparowaniu rozpuszczalnika, rurki szczelnie zamknięto i umieszczano w hermetycznych pojemnikach w chłodziarce. Po 30 dniach przechowywania, pierwszą warstwę żelu krzemionkowego przenoszono do wial o pojemności 2 ml i desorbowano za pomocą 1 ml metanolu przez 60 min przy zastoso-

waniu łaźni ultradźwiękowej. Wyniki oznaczeń porównywano z wynikami analiz wzorców *N,N*-dimetyloacetamidu o takich samych stężeniach, estrahowanych z żelu krzemionkowego.

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli 5. Uzyskane dane wskazują, że próbki *N,N*-dimetyloacetamidu pobrane na żel krzemionkowy i przechowywane w hermetycznych pojemnikach w chłodziarce są trwałe około 30 dni. Po 30 dniach przechowywania próbek na żelu krzemionkowym stwierdzone średnie wydajności desorpcji wynosiły, dla analizowanych stężeń: 103; 97 i 96% (średnia 99%) pierwotnej ilości analitu.

Tabela 5.
Wpływ czasu przechowywania na trwałość *N,N*-dimetyloacetamidu (DMAC) pobranego na żel krzemionkowy

Czas, dni	Ilość DMAC naniesionego na żel krzemionkowy, µg									
	70			350			700			
30	106,2 102,2	103,3 99,9	101,2 104,5	93,8 95,8	97,6 98,3	98,4 99,1	93,3 95,7	89,5 99,0	99,2 97,7	
	Śr – 102,9 SD – 2,3 CV – 2,2			Śr – 97,2 SD – 1,98 CV – 2,03			Śr – 95,7 SD – 3,76 CV – 3,93			
Średni współczynnik odzysku, Śr		99%								
Odchylenie standardowe, SD		4,1								
Współczynnik zmienności, CV		4,2%								

Walidacja

Badanie granicy wykrywalności i oznaczalności *N,N*-dimetyloacetamidu przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482: 2012. Obliczono odchylenie standardowe sygnału tła uzyskanego przez dziesięciokrotne wstrzyknięcie roztworu ekstrakcyjnego, a następnie, wykorzystując zależność wskazań detektora FID w funkcji stężenia badanego związku, obliczono granicę wykrywalności (LOD) i granicę oznaczalności (LOQ) metody.

Wykonane badania pozwoliły na wyznaczenie następujących parametrów walidacyjnych:

- zakres pomiarowy metody: 20 ÷ 1400 µg/ml (1 ÷ 70 mg/m³ dla próbki powietrza 20 l)
- granica wykrywalności, LOD 0,94 µg/ml
- granica oznaczalności, LOQ 3,14 µg/ml
- współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, *r* 0,9999
- całkowita precyzja badania 5,10%
- niepewność całkowita metody 0,76%.

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 *N,N*-dimetyloacetamidu w powietrzu na stanowiskach pracy z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną.

Ustalono sposób pobierania próbek powietrza:

- rurki sorpcyjne wypełnione dwiema warstwami (150/75 mg) żelu krzemionkowego o uziarnieniu $0,2 \div 0,5$ mm zapewniają ilościowe wyodrębnienie *N,N*-dimetyloacetamidu z badanego powietrza
- próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej 30 dni.

Dobrano parametry oznaczania chromato-

graficznego:

- do oznaczania wytypowano kolumnę ZB-WAX o długości 60 m, średnicy 0,32 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μ m, a do detekcji – detektor płomieniowo-jonizacyjny, co umożliwia selektywne oznaczanie *N,N*-dimetyloacetamidu w obecności substancji współwystępujących.

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

PIŚMIENNICTWO

CHEMPYŁ (2015) Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. Warszawa, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

ECHA (2011) European Chemicals Agency Member State Committee Support Document for identification of *N,N*-dimethylacetamide as a substance of very high concern because of its CMR Properties. 24 November.

NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (1994) Dimethylacetamide. Method No. 2004, Issue 2.

PN-EN 482: 2012 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

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

Rolecki R., Stetkiewicz J. (1994) *N,N*-Dwumetyloacetamid. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego. Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzynarodowej Komisji ds. Aktualizacji Wykazu NDS i NDN [praca niepublikowana].

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) 1272/2008 z dnia 16.12. 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwanego rozporządzeniem GHS) Dz. Urz. Unii Europejskiej z dnia 31.12.2008 r. L 353.

Wróblewska-Jakubowska K. (1994) *N,N*-Dimetyloacetamid. Metody oznaczania wybranych substancji chemicznych w powietrzu środowiska pracy. Łódź, Instytut Medycyny Pracy.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA *N,N*-DIMETYLOACETAMIDU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania stężeń par *N,N*-dimetyloacetamidu (numer CAS: 127-19-5) w powietrzu na stanowiskach pracy. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

W przypadku współwystępowania w badanym powietrzu innych związków organicznych, należy sprawdzić, czy w przyjętych warunkach wykonania oznaczania nie mają one takich samych czasów retencji, jak *N,N*-dimetyloacetamid.

Najmniejsze stężenie *N,N*-dimetyloacetamidu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 1 mg/m³.

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par *N,N*-dimetyloacetamidu na żel krzemionkowy, desorpcji za pomocą metanolu i chromatograficznej analizie otrzymanego roztworu

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 związane z odważaniem substancji wzorcowych powinny odbywać się w rękawicach gumowych i w odzieży ochronnej. 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 ich unieszkodliwianiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. *N,N*-Dimetyloacetamid

Stosować wg punktu 4.1.

5.2. Metanol

Stosować wg punktu 4.1.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny stosować hel, do detektora stosować wodór i powietrze.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy *N,N*-dimetyloacetamidu

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 21,5 µl (około 20,1 mg) *N,N*-dimetyloacetamidu wg punktu 5.1. Kolbę ponownie zważyć, uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.2. Stężenie *N,N*-dimetyloacetamidu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 2 mg/ml.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze

Do siedmiu kolb miarowych o pojemności 1 ml wg punktu 6.2. odmierzyć kolejno: 10; 30; 50; 100; 200; 350 i 700 µl roztworu wzor-

cowego podstawowego wg punktu 5.4., uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.2. i wymieszać. Zawartość *N,N*-dimetyloacetamidu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 20; 60; 100 ; 200; 400; 700 i 1400 µg. Roztwory należy przygotować bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

5.6. Roztwór podstawowy do wyznaczenia współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 1 ml odmierzyć 215 µl (około 203,7 mg) *N,N*-dimetyloacetamidu wg punktu 5.1. Kolbę ponownie zważyć i uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.2. Stężenie *N,N*-dimetyloacetamidu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 203,7 mg/ml.

5.7. Roztwór podstawowy roboczy do wyznaczenia współczynnika desorpcji

Do kolby miarowej o pojemności 1 ml odmierzyć 350 µl roztworu podstawowego do wyznaczenia współczynnika desorpcji wg punktu 5.6. Kolbę uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.2. Stężenie *N,N*-dimetyloacetamidu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 70 mg/ml.

5.8. Żel krzemionkowy

Stosować żel krzemionkowy o uziarnieniu 0,2 ÷ 0,5 mm. Dla każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji wg punktu 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy z detektorem FID
Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.

6.2. Kolby miarowe

Stosować kolby miarowe o pojemności 1 i 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział *N,N*-dimetyloacetamidu od piku rozpuszczalnika oraz innych zanieczyszczeń, występujących jednocześnie w powietrzu, np. polarną kolumnę o długości 60 m,

średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,5 µm.

6.4. Mikrostrzykawkki

Stosować mikrostrzykawkki do cieczy o pojemności 10 ÷ 1000 µl.

6.5. Naczynka

Stosować naczynka kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiające pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka.

6.6. Pompa ssąca

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

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane, o długości około 700 mm i średnicy wewnętrznej 6 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamknięte kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu lub polichlorku winylu, lub dostępne w handlu rurki równoważne.

6.8. Łaźnia ultradźwiękowa

Stosować łaźnię ultradźwiękową.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 6.7. umieścić na przewężeniu, przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna szklanego o grubości około 2 mm. Wsypać 75 mg sorbentu wg punktu 5.8. i umieścić na nim przegródkę, a następnie wsypać 150 mg sorbentu i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami. Dopuszcza się stosowanie gotowych rurek pochłaniających, dostępnych w handlu.

8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-07. W miejscu pobierania próbek przepuścić przez rurkę pochłaniającą do 20 l

badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości, nie większym niż 6,6 l/h. Pobrane próbki, przechowywane w chłodziarce, zachowują trwałość przez co najmniej 30 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział *N,N*-dimetyloacetamidu od substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w punkcie 6.3., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 60 °C przez 1 min
 - przyrost temperatury 20 °C/min
 - temperatura pośrednia 120 °C przez 3 min
 - przyrost temperatury 10 °C/min
 - temperatura końcowa 150 °C przez 10 min
- temperatura dozownika 250 °C
- temperatura detektora płomieniowo-jonizacyjnego 250 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 15 ml/min
- strumień objętości wodoru 30 ml/min
- strumień objętości powietrza 300 ml/min
- dzielnik próbki 5: 1
- objętość dozowanej próbki 1 µl.

10. Sporządzenie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.5. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić

krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie *N,N*-dimetyloacetamidu wyrażone w miligramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

11. Wykonanie oznaczenia

Po pobraniu próbek powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę żelu z rurki pochłaniającej wg punktu 7. do naczynek wg punktu 6.5. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.4. po 1 ml metanolu wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i ekstrahować z zastosowaniem łaźni ultradźwiękowej wg punktu 6.8. Następnie pobrać po 1 µl roztworu z dłuższej warstwy żelu i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 9. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików *N,N*-dimetyloacetamidu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ±5% tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu. W taki sam sposób wykonać oznaczanie *N,N*-dimetyloacetamidu w roztworze z krótszej warstwy żelu. Ilość substancji oznaczonej 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 wg punktu 6.5. wsypać żel krzemionkowy z dłuższej warstwy (150 mg) rurki pochłaniającej wg punktu 7. Następnie dodać po 10 µl roztworu do desorpcji wg punktu 5.7. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko żel. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.4. po 1 ml rozpuszczalnika

wg punktu 5.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 60 min z zastosowaniem łaźni ultradźwiękowej wg punktu 6.8. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji, co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml rozpuszczalnika wg punktu 5.2. po 10 µl roztworu do desorpcji wg punktu 5.7. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 9.

Współczynniki desorpcji N,N -dimetyloacetamidu (d) obliczyć według wzoru:

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

w którym:

- P_a – średnia powierzchnia pików N,N -dimetyloacetamidu odczytana z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji N,N -dimetyloacetamidu z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,
- P_p – średnia powierzchnia pików N,N -dimetyloacetamidu odczytana z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji N,N -dimetyloacetamidu jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości. Różnice między wynikami a wartością średnią nie powinny być większe niż $\pm 5\%$ tej wartości. Współczynnik desorpcji należy zawsze wyznaczać dla nowej partii sorbentu.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie N,N -dimetyloacetamidu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny według wzoru:

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

w którym:

- m_1 – masa N,N -dimetyloacetamidu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- m_2 – masa N,N -dimetyloacetamidu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w metrach sześciennych,
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczona wg punktu 12.