

SZABAD DIETANOL-AMIN-TARTALOM MEGHATÁROZÁSA

DETERMINATION OF FREE DIETHANOLAMINE CONTENT

Nagy Roland,¹ Hartyányi Máté,² Nagy Bianka,³ Varga Csilla⁴

Pannon Egyetem, MOL- Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék, Veszprém, Magyarország

¹ nroland@almos.uni-pannon.hu

² mate.hartyanyi@gmail.com

³ nagy.bianka@mk.uni-pannon.hu

⁴ vczilla@almos.uni-pannon.hu

Abstract

Quantification of alkanolamines is imperative for health and chemical safety risk reasons. A fast method that requires less equipment has been developed for the determination of free diethanolamine in different types of additives. Repeatability tests were carried out. The free diethanolamine content of commercially available additives has been determined. We have recommended industrial applicability.

Keywords: *DEA, additives, method, development.*

Összefoglalás

Az alkanol-aminok mennyiségének meghatározása egészségügyi és kémiai biztonsági kockázati okokból rendkívül fontos. Gyors és kisebb eszközigényű módszert dolgoztunk ki, mellyel a szabad dietanol-amin különböző adalékokban meghatározható. Ismételtetéségi vizsgálatokat végeztünk. Kereskedelmi forgalomban is kapható adalékok szabad dietanol-amin tartalmát határoztuk meg. Ajánlást tettünk ipari alkalmazhatóságra.

Kulcsszavak: *DEA, adalék, módszerfejlesztés.*

1. Bevezetés

Napjainkban elengedhetetlen a hatékony módszer az alkanol, és az alkil-aminok mennyiségének meghatározására, azok lehetséges egészségügyi és kémiai biztonsági kockázatai miatt. A dietil-, illetve a trietil-amint reagensként használják fel számos gyógyszerészeti összetevő, például az oxibutinin-hidroklorid vagy a trazodon-hidroklorid gyártási folyamatában [1]. A kozmetikumokban és testápolási termékekben megtalálható dietanol-amin mennyisége korlátozott, mivel a dietanol-amin-maradványok reakcióba léphetnek más speciális összetevőkkel, melynek eredményeképpen rendkívül erős karcinogén tulajdonsággal rendelkező nitrozo-dietanol-amin képződik [2]. Ebből adódóan az említett komponensek kvalitatív és kvantitatív meghatározása nélkülöz-

hetetlen feladat. Az alkanol-aminok elemzésére rendelkezésre álló módszerek közül agáz-kromatográfiát vagy a folyadék-kromatográfiát alkalmazó technikák kapják a legnagyobb figyelmet. A korszerűbb eljárások a kromatográfiás elválasztást tömeg-spektroszkópiás módszerrel ötvözik. A kromatográfiás elválasztás és detektálás javításának érdekében az alkanol-aminok származékképzését valósítják meg, melynek célja az analit elemzésre alkalmasabb formába történő átalakítása [2]. A származékképzés legegyszerűbb módja egy olyan reagens használata, mely képes reagálni az analitok jellegzetes csoportjával, és azzal „származékot” képezni. A folyadék-kromatográfiával végzett analitikai alkalmazásokra vonatkozóan a derivatizáció kétféle módon hajtható végre: vagy oszlop előtti vagy oszlop utáni derivatizációval (PCD) [3]. A dietanol-amin-tartalom meghatáro-

zására gyors és egyszerű a GC-MS-módszer, azonban a megbízható mennyiségi meghatározáshoz a mintának minimum 1000 mg/kg DEA-tartalommal kell rendelkeznie [2]. A DEA (dietanol-amin) és TEA (trietanol-amin) kvantitatív meghatározásához a mintához történő nátrium-hidroxid hozzáadagolását követően dimetil-szulfoxidban szükséges feloldani. Mivel az oldatban ionos kötés nem lehetséges, a DEA és TEA könnyen kinyerhető és mennyiségileg meghatározható, gőztér-mintaadagoló gáz-kromatográfiás módszer alkalmazásával [1].

Szakirodalmi közleményeket áttekintve, DEA-tartalom meghatározására csak többlépcsős, műszeres analitikai módszer lehetséges. Célunk egyszerű, gyors és kis eszközigenyű módszer kidolgozása.

2. Felhasznált anyagok

Méréseinkhez DEA és PEG (polietilén-glikol), illetve kókuszsav reakciótermékeket használtunk fel.

1. táblázat. A felhasznált anyagok tulajdonságai

	DEA	PEG-300
Molekulatömeg (g/mol)	105,14	285-315
Forráspont (°C)	268	>220 bomlik
Dermedéspont (°C)	28	-15 és -8 között
Sűrűség (g/cm ³)	1,09	1,125

A DEA és PEG-300-at tulajdonságai alapján alkalmasnak találtuk a vizsgálatok elvégzésére.

2. táblázat. Zsírsv-DEA-reakciótermékek tulajdonságai

	Coco-DEA	Coco-DEA	Zsírsv DEA
Gyártó	Alpha Chemical	Kelemen és Társa	(MOL Lub Kft.)
pH	5,5-7,5	5,6-7,5	6-8
szín	világos sárga	világos sárga	világos sárga
Szabad zsírsv, w%	max 1,5	max 1,0	max 1,0
Vízben való oldhatóság, 20°C-on	teljes oldódás, pH 9,0-10,5	teljes oldódás, pH 9,0-10,5	

A vizsgált zsírsv-DEA reakciótermékek tulajdonságai szűk tartományban mozogtak.

3. Módszerkidolgozás

Munkánk során egy új, egyszerű és gyors kísérleti módszer kidolgozását végeztük el, amelynek segítségével különböző adalékok, készítmények szabad amintartalmát lehet meghatározni. A módszer segítségével jellemezhető az alapanyag konverziója. A szabad amintartalom ismeretében a készítmény minőségellenőrzése is szélesebb körű lehet [4]. A módszer kidolgozása során a ITM-40-006-jelű szabvány volt a kiindulópont [5].

A vizsgálat végrehajtása

- ~ 1 g vizsgálandó anyag bemérése
- az elegy feloldása 10 ml metanolban
- 100 ml IPA/víz hozzáadása az oldathoz
- az így kapott elegy titrálása 0,1 M HCl oldattal

1 liter IPA/víz készítése

- 7,5 g káliumklorid bemérése
- a bemért káliumklorid feloldása 330 ml desztillált vízben
- 670 ml izopropil-alkohol hozzáadása az oldathoz

Titrálás

- az elegy Erlenmayer-lombikba történő bemérése
- egy csepp metilvörös indikátor hozzáadása
- az átcsapási szín megjelenéséig való titrálás

A szabad amintartalom meghatározásához alkalmazott egyenlet a következő:

$$wt\% = \frac{V_f * f * K * C_{HCl}}{m} \quad (1)$$

ahol:

- V_f – a 0,1 M sósav fogyása cm³-ben
- f – a sósav faktora (értéke 1, mivel dedikált sósavval titráltam)
- K – titer szám
- C_{HCl} – a sósav koncentrációja
- m – a bemért minta tömege g-ban.

Elvégeztük a módszer ismételtőségének vizsgálatát, amelynek eredményeit a 3. táblázat tartalmazza.

Az ismételtőségvizsgálatok (RSD-érték kisebb, mint 5%) alapján megállapítottuk, hogy a kidolgozott módszer megbízhatóan ismételtető. Ezek alapján a módszerrel további vizsgálatokat végeztünk.

3. táblázat. Ismételtetőségi vizsgálatok eredményei

	Szabad amin tartalom
Coco-DEA reakciótermék 1	14,2
Coco-DEA reakciótermék 2	14,1
Coco-DEA reakciótermék 3	14,1
Coco-DEA reakciótermék 4	13,9
Coco-DEA reakciótermék 5	14,0
Átlag	14,1
Szórás	0,14
RSD%	0,98

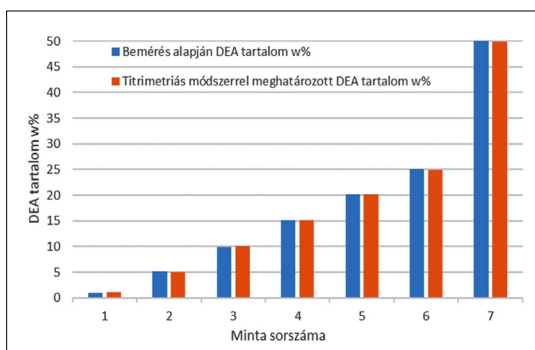
4. Eredmények

A vizsgálatokat különböző arányú DEA/PEG 300 keverékének szabad amintartalmának meghatározásával kezdtük. A mérési eredményeket a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat. Különböző DEA-tartalmú termékek vizsgálata

Minta sorszáma	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Bemérés alapján DEA-tartalom w%	1,00	5,20	9,9	15,10	20,15	25,05	50,10
Titrimetriás módszerrel meghatározott DEA-tartalom w%	1,11	4,98	10,05	15,08	20,12	24,99	49,91

Megállapítottuk, hogy az új módszerrel meghatározott, szabad DEA-tartalom a bemérési adatokkal jól korrelál, melyet az 1. ábra szemléltet.



1. ábra. Különböző DEA-tartalmú termékek vizsgálata

A vizsgálatokat különböző gyártó által gyártott DEA-tartalmú termékek szabad amintartalmának meghatározásával folytattuk. A mérési eredményeket az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat. Kereskedelmi tenzidek DEA-tartalma

Minta jele	Titrimetriás módszerrel meghatározott DEA-tartalom w%	Gyártó által megadott DEA-tartalom w%
Coco DEA (Alpha Chemical)	14,05	14,20
Coco DEA (Kelemen & Társa Kft.)	12,80	12,80
Zsírsav DEA (MOL Lub Kft.)	14,45	14,50

Megállapítottuk, hogy az új módszerrel meghatározott szabad DEA-tartalom a gyártó által megadott adatokkal jól korrelál, melyet a 2. ábra szemléltet.

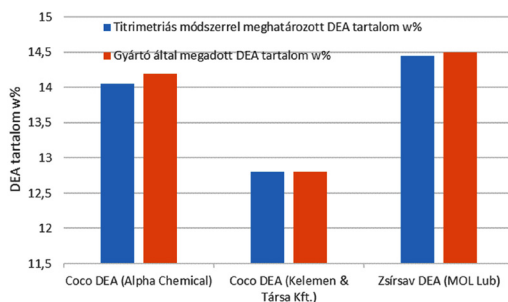
Méréseink jól tükrözik, hogy a bemutatott módszerrel pontosan meghatározható a DEA-tartalom, mind beméréssel ellenőrizve, mind pedig a gyártó által megadott DEA-értékekhez viszonyítva.

5. Következtetések

Vizsgálataink során az alábbi megállapításokat nyertük:

- sikerült gyors, kis eszközigényű DEA-tartalom meghatározására alkalmas módszert kidolgozni,
- a módszer megbízhatósága adódott,
- a kidolgozott módszer alkalmas késztermékek DEA-tartalmának meghatározására.

A kidolgozott módszer egyszerűsége miatt a DEA-tartalmú készítmények gyártása során az üzem területén is alkalmazható.



2. ábra. Különböző gyártók DEA-tartalmú adalékainak vizsgálata

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Ashish R. Deshpande, Ganesh Ramachandran, Ramesh S. Yamgar: *Determination of diethylamine and triethylamine quantitatively using GC-headspace chromatography*. Eurasian Journal of Analytical Chemistry, 7/1. (2012) 43–48.
- [2] EN ISO 18818: Cosmetics, Analytical method, Detection and quantitative determination of Diethanolamine (DEA) by GC/MS, 2017.
- [3] Zacharis C. K., Tzanavaras P. D.: *Liquid Chromatography coupled to on-line post column derivatization for the determination of organic compounds: a review on instrumentation and chemistries*, Analytica Chimica Acta, 798/10. (2013) 1–24, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.07.032>
- [4] Longman G. F. : *The Analysis of Detergents and Detergent Products*. First Edition. John Wiley & Sons Ltd., 1975, 276–344.
- [5] ITM-40-006. *Free Amine in PIB-MALA Amine Dispersants: Potentiometric Titration Method*. 2002 (szeptember 18.).