

BEPALING VAN AMINES

1. DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

1.1 Componenten

Deze methode wordt gebruikt voor het bepalen van amines, vooral in afvalwaters en eventueel in vaste afval of slibmonsters.

Deze methode wordt gebruikt voor het bepalen van de volgende, in tabel 1 opgesomde amines.

Tabel 1: met deze methode te bepalen amines met bijbehorende chemische en fysische karakteristieken

nr.	component	formule	MW	Kpt (°C)	d
1	sec.-Butylamine	C ₄ H ₁₁ N	73	63	0,72
2	n-Butylamine	C ₄ H ₁₁ N	73	78	0,74
3	di-Isopropylamine	C ₆ H ₁₅ N	101	84	0,72
4	Triethylamine	C ₆ H ₁₅ N	101	89	0,73
5	n-Amylamine	C ₅ H ₁₃ N	87	104	0,75
6	di-n-Propylamine	C ₆ H ₁₅ N	105	105	0,74
7	n-Hexylamine	C ₆ H ₁₅ N	101	131	0,76
8	Cyclohexylamine	C ₆ H ₁₃ N	99	134	0,87
9	di-Isobutylamine	C ₈ H ₁₉ N	129	138	0,74
10	n-Heptylamine	C ₇ H ₁₇ N	115	155	0,77
11	di-n-Butylamine	C ₈ H ₁₉ N	129	161	0,76
12	Benzylamine	C ₇ H ₉ N	107	185	0,98
13	n-Octylamine	C ₈ H ₁₉ N	129	178	0,78
14	tri-n-Butylamine	C ₁₂ H ₂₇ N	185	216	0,78
15	n-Decylamine	C ₁₀ H ₂₃ N	157	217	0,79
16	di-n-Hexylamine	C ₁₂ H ₂₇ N	185	236	0,79

2. PRINCIPE

2.1 Extractie

De afvalmonsters worden vooreerst aan een aangepaste extractie-techniek onderworpen.

Watermonsters worden met CH_2Cl_2 geëxtraheerd bij pH 12-14.

Vaste monsters worden met CH_2Cl_2 in een Soxhlet-apparaat geëxtraheerd.

2.2 Zuivering

De methode beschrijft eveneens een silicagel zuiveringsprocedure die kan worden toegepast om sterke interferenties te elimineren.

2.3 Identificatie

Identificatie van de amines wordt uitgevoerd op basis van de respectievelijke retentietijden (RT) van de amines op het chromatogram van de gaschromatograaf (GC).

Een alternatieve identificatie kan worden uitgevoerd op basis van de in lineaire scan opgenomen spectra door de massaspectrometer of op basis van de in selected ion monitoring (SIM)-mode gemeten specifieke ionen.

2.4 Kwantificering

Capillaire GC-condities worden beschreven voor de kwantitatieve bepaling van de amines in het monsterextract. Hierbij kan gebruik gemaakt worden van een externe of interne standaard-methode op basis van de geïntegreerde piekoppervlakken en de eventueel gebruikte inwendige standaard.

Bij het gebruik van een inwendige standaard wordt de analyst aanbevolen een produkt te kiezen met dezelfde analytische karakteristieken als de te analyseren componenten. Daarbij zal de analyst moeten aantonen dat deze inwendige standaard niet wordt beïnvloed door de methode of door matrix-interferenties.

Omwille van deze beperkingen is het onmogelijk een universele standaard voor te stellen die zou kunnen gebruikt worden bij elke monstermatrix.

3. BELANGRIJKE OPMERKINGEN

Matrix-interferenties worden veroorzaakt door coëxtractie van organische componenten en zijn afhankelijk van de herkomst van het monster. De zuiveringsprocedure op silicagel zal in grote mate de meest voorkomende interferenties verhinderen.

4. APPARATUUR EN MATERIAAL

- Scheitrechter van 2000 ml en 500 ml met teflon stop
- Maatkolf van 200 ml en 100 ml voorzien van stop
- Chromatografische kolom, 250 mm x 10 mm inw. diameter, met gefritteerde basis en teflon-kraan voor het drogen van de extracten op watervrij Na_2SO_4 en het eventueel uitvoeren van de zuiveringsprocedure
- Soxhlet-apparaat van 500 ml
- Thermostatisch bad
- Gaschromatograaf uitgerust met een split/splitless of op-kolom injectiesysteem geschikt voor het gebruik van capillaire kolommen

- Analytische kolom : WCOT Fused Silica kolom CP Sil 5 CB, 25 m x 0,32 mm inw. diameter, $df = 1,2 \mu\text{m}$
- Precisie injectienaald 1 μl met plunjer in de naald
- Gaschromatograaf/massaspectrometer (GC/MS) interface
- Lage resolutie massaspectrometer (LR-MS)

5. REAGENTIA

- Dichloormethaan, hexaan, aceton : pesticide-kwaliteit
- Natriumsulfaat (Na_2SO_4) : poeder, watervrij
Voor gebruik zal het Na_2SO_4 gedurende 4 h op 400°C geactiveerd worden in een open schaal.
- Natriumhydroxyde (NaOH), p.a., 10 N : 40 g NaOH wordt in 100 ml zuiver water opgelost
- Fosforzuur (p.a.)
- Silicagel : een laag van ongeveer 25 mm silicagel 100 mesh wordt in een schaal gedurende minstens 7 h op 130°C verwarmd
- Silicagel 5 % H_2O : een hoeveelheid geactiveerde silicagel wordt snel afgewogen in een Erlenmeyer. Men voegt gravimetrisch 5 % H_2O toe en sluit de Erlenmeyer luchtdicht af. Daarna wordt de silicagel geschud tot het water geabsorbeerd is en alle agglomeraten verdwenen zijn. De gesloten Erlenmeyer wordt gedurende 15 h in een exsiccator bewaard tot een volledig evenwicht tussen water en silicagel bereikt wordt.
- Standaardoplossing ($\mu\text{g/ml}$): kan in de gewenste concentratie uit zuiver standaardmateriaal in dichloormethaan bereid worden.

6. ANALYSEPROCEDURE

6.1 Extractieprocedure

- Watermonsters
De volledige inhoud van de fles (1 l) wordt in een 2 l scheidtrechter overgebracht. De fles wordt met 50 ml CH_2Cl_2 nagespoeld. Deze spoelvloeistof wordt aan het water in de scheidtrechter toegevoegd. De pH van het monster wordt met een oplossing van natriumhydroxyde tussen 12 en 14 gebracht. Het watermonster wordt viermaal geëxtraheerd met 50 ml CH_2Cl_2 . De extracten worden in een maatkolf van 200 ml verzameld en op volume gebracht.
- Vaste afvalmonsters en slibmonsters
Deze monsters (25 g) worden gedurende ± 12 h in een soxhlet-apparaat geëxtraheerd. Slibmonsters kunnen met watervrij Na_2SO_4 worden voorbehandeld.
Bij deze extractie dient rekening gehouden te worden met eventuele verliezen tengevolge van de aanwezigheid van laag kokende amines in het monster (zie tabel 1).

6.2 Zuiveringsprocedure

Deze procedure wordt niet toegepast bij een relatief zuivere monstermatrix.

- Een chromatografische kolom van 10 mm inwendige diameter wordt over 12 cm gevuld met geactiveerde silicagel en 1 à 2 cm watervrij Na_2SO_4 . De kolom wordt geëluëerd met 100 ml dichloormethaan.
- Het amine-extract wordt op de kolom gebracht en geëluëerd aan een doorloopsnelheid van 5 ml/min. Er wordt nog 50 ml dichloormethaan op de kolom gebracht. Het eluaat wordt verwijderd.
- Een hoeveelheid zuiver water wordt op pH 2 gebracht door toevoegen van H_3PO_4 . Hiervan wordt

200-250 ml op de kolom gebracht (5 ml/min). Het eluaat wordt opgevangen in een 500 ml scheitrechter. Het eluaat wordt daarna met NaOH.10 N op pH 12-14 gebracht.

- Het eluaat (6.2.3.) wordt viermaal geëxtraheerd met 25 ml dichloormethaan. De extracten worden in een 100 ml maatkolf verzameld en op volume gebracht.

6.3 Analysetechniek (GC)

De monsterextracten worden in de gaschromatograaf geïnjecteerd bij 275°C. De chromatografische scheiding van de componenten wordt uitgevoerd op een capillaire kolom met chemisch gebonden fase en een temperatuursprogramma tussen 40°C en 275°C.

De detectie wordt bij voorkeur uitgevoerd op een vlam ionisatie detector (FID).

6.4 Identificatie

Verskillende parameters komen in aanmerking voor de identificatie van amines in een afvalmonster.

- Retentietijd

De retentietijden (RT) van elke amine-component op het GC-kalibratiechromatogram is een eerste belangrijke parameter die tot identificatie kan bijdragen

- Spectrum en m/e-ratio's

Indien de analyses worden uitgevoerd op een reeks onbekende monsters zal de identificatie van de componenten door een alternatieve meettechniek moeten bevestigd worden. Aanbevolen wordt enkele monsters te onderzoeken door de GC/MS analysetechniek (scan of sim).

7. CONTROLE-ANALYSE

7.1 Kalibratie van de gaschromatograaf

De kalibratie van de GC ten behoeve van het kwantitatief meten is gesteund op de bepaling van een responsfactor (RF) voor elke amine-component.

Gebruik makend van de retentietijden van elke amine-component op het kalibratiechromatogram, de samenstelling van het standaardmengsel en de overeenkomstige piekoppervlakken kan de responsfactor (RF) per component als volgt berekend worden:

$$RF (\text{amine - component}) = \frac{As}{C}$$

met

RF = responsfactor

As = piekoppervlak van kalibratiemassa of massa-range voor amine-component in standaardmengsel

C = concentratie van amine-component in het standaardmengsel in µg/ml

7.2 Recuperatierendement van de methode

Bij het uitvoeren van kwantitatieve bepalingen is het belangrijk het recuperatierendement van de methode te kennen voor elke component aanwezig in het standaardmengsel. Aan elke analyst wordt het derhalve aanbevolen deze rendementen nauwkeurig te bepalen onder eigen werkomstandigheden en voor de aanwezige monstermatrix.

8. BEREKENINGEN

Voor de kwantitatieve bepaling van de verschillende geïdentificeerde amine-componenten in het afvalmonster wordt gebruik gemaakt van de uitwendige standaardmethode waarbij de overeenkomstige piekoppervlakken gecorrigeerd worden door een gevoeligheidsfactor (RF) om de absolute concentratie van elke amine-component te berekenen.

$$\text{conc. amine - component, } \mu\text{g/l} = \frac{V_e}{V_m} \cdot \frac{1}{RF} \cdot A_m \cdot \frac{W_s}{W} \cdot \frac{1}{R} \cdot 10^3$$

met

V_e = volume van het extract in ml

V_m = volume geëxtraheerd afvalmonster in ml

RF = absolute responsfactor per amine-component

A_m = piekoppervlak van de geïdentificeerde amine-component in het monsterextract

W_s = geïnjecteerd volume van het standaardmengsel in μl

W = geïnjecteerd volume van het monsterextract in μl

R = relatief recuperatierendement van de methode voor de specifieke component

9. METHODEKARAKTERISTIEKEN

- Nauwkeurigheid

De nauwkeurigheid van de methode, rekening houdend met alle analytische parameters, wordt op 5 à 10 % geraamd.

- Detectielimiet

De detectielimiet van de methode (MDL) is begrepen tussen 5 en 10 mg/l of 5 à 10 $\mu\text{g/g}$ oorspronkelijk monster, afhankelijk van de component, de organische matrix van het monster, de hoeveelheid behandeld produkt, de ingestelde gevoeligheid van het gaschromatografisch systeem (split, splitless) en de aanwezige interferenties.

10. VEILIGHEID

De scheikundige produkten die bij deze analysemethode gebruikt worden, zijn ondergebracht bij de potentieel giftige en kankerverwekkende stoffen. Dit maakt het noodzakelijk de nodige maatregelen in het laboratorium te voorzien en toe te passen om blootstelling aan of contact met deze produkten tot een minimum te herleiden.

De behandeling van deze produkten en de voorbereiding van standaard-oplossingen worden in een geventileerde kast uitgevoerd.

11. REFERENTIE

- Bepaling van amines, methode SCK 2010, 26 februari 1987, 4/JV/am/005