

ALIFATISCHE NITRILES

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Met deze gaschromatograaf/massaspectrometer (GC /MS) methode kan men alifatische nitriles zowel in vaste afvalstoffen als in slib- en oliemonsters bepalen. Deze methode kan worden toegepast voor het bepalen van de in tabel 1 opgenomen componenten.

Tabel 1: met deze methode te bepalen alifatische nitriles met bijhorende fysische en chemische karakteristieken

nr.	component	formule	MW	Kpt. (°C)	d
1	Propionnitrile	C ₃ H ₅ N	55	97	0,78
2	Isobutyronitrile	C ₄ H ₇ N	69	101	0,77
3	Butyronitrile	C ₄ H ₇ N	69	117	0,79
4	Valeronitrile	C ₅ H ₉ N	83	141	0,80
5	Hexaannitrile	C ₆ H ₁₁ N	97	162	0,80
6	Caprylonitrile	C ₈ H ₁₅ N	125	199	0,81
7	Pelargonitrile	C ₉ H ₁₇ N	139	224	0,82
8	Decaannitrile	C ₁₀ H ₁₉ N	153	244	0,82
9	Dodecaannitrile	C ₁₂ H ₂₃ N	181	277	0,82
10	Myristoylnitrile	C ₁₄ H ₂₇ N	209	307	0,83
11	Pentadecaannitrile	C ₁₅ H ₂₉ N	223	322	0,83
12	Heptadecaannitrile	C ₁₇ H ₃₃ N	251	349	v.st.

2 PRINCIPE

2.1 Extractie

Bodem- en slibmonsters worden met n-pentaaan in een soxhlet-apparaat geëxtraheerd. Vervolgens wordt het oplosmiddel door verdamping geconcentreerd. Oliemonsters kunnen met n-pentaaan verdund worden.

2.2 Zuivering

De monsterextracten worden in geval van een onzuivere monstrematrix aan een silicagel zuiveringsmethode onderworpen om belangrijke interferenties te vermijden. Oliemonsters worden steeds aan deze zuiveringsmethode onderworpen.

2.3 Identificatie

Kwalitatieve identificatie van de alifatische nitriles wordt uitgevoerd op basis van de retentietijd (RT), de in lineaire scan opgenomen massaspectra of op basis van de relatieve intensiteiten van de in Selected Ion Monitoring (SIM-mode) gemeten specifieke ionen.

2.4 Kwantificering

Voor de kwantitatieve bepaling van de componenten wordt gebruik gemaakt van de interne standaardmethode op basis van de meest karakteristieke m/e waarden van de alifatische nitriles.

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.

Verder is in de praktijk gebleken dat wanneer de chromatografische opnamen gebeuren in de SIM-mode bij de specifieke m/e-waarden, van de gebruikte nitriles, de invloed van de interferenties op de analyse grotendeels vermeden wordt.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 Soxhlet apparaat: extractor 70 ml, capaciteit 100 ml kolf en 25 mm x 100 mm extractiehuls. De koeler van het apparaat wordt aan een cryostaat (-40 /+ 100°C) aangesloten
- 4.2 maatkolf van 10 ml en 50 ml met teflon stop
- 4.3 chromatografische kolom (250 mm x 10 mm inw. diameter) met gefritteerde basis en uitloopkraan
- 4.4 Kuderna-Danish (K-D) concentrator (250 ml)
- 4.5 gaschromatograaf uitgerust met split/splitless injectiesysteem voor het gebruik van capillaire kolommen
- 4.6 analytische kolom: fused silica sil 5 CB 50 m; 0,32 mm ID; df = 1,12 µm
- 4.7 injectiespuit van 10 µl
- 4.8 gaschromatograaf/massaspectrometer (GC/MS) interface
- 4.9 lage resolutie massaspectrometer (LR-MS)

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 5.1 aceton en n-pentaaan: pesticide-kwaliteit of gelijkwaardig. Het azeotropisch mengsel aceton/pentaaan (21/79) wordt gebruikt als oplosmiddel voor de nitriles
- 5.2 natriumsulfaat:
 - poeder, watervrij. Voor het gebruik wordt het Na₂SO₄ gedurende 4 u op 400°C geactiveerd in een open schaal
- 5.3 silicagel:
 - een laag van ongeveer 25 mm silicagel 100 mesh wordt in een schaal verwarmd gedurende minstens 7 u op 130°C. Daarna wordt de schaal in een exsiccator afgekoeld tot kamertemperatuur
- 5.4 standaardoplossing van nitriles (µg/ml):
 - wordt gravimetrisch bereid uit zuiver standaardmateriaal. Er wordt een inwendige standaard toegevoegd. Als oplosmiddel wordt n-pentaaan of een aceton/pentaaan-mengsel gebruikt

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 Extractieprocedure

Een representatieve hoeveelheid (25 g) bodem- of slibmonster wordt kwantitatief in de extractiehuls (25 mm x 100 mm) van het soxhlet-apparaat overgebracht. Bij slibmonsters is een voorbehandeling met watervrij Na₂SO₄ gewenst. Een inwendige standaard wordt toegevoegd.

Bij het afwegen van het afvalmonster moet men rekening houden met de oplosbaarheid van de nitriles in n-pentaaan. Zo mag voor hexaannitrile de concentratie in het eindvolume geenszins de 1 % overschrijden. Voor de andere nitriles eerbiedigt men, hoewel de oplosbaarheid in principe groter is, 2 % als bovengrens voor de concentratie in het eindvolume per component.

De kolf van het apparaat wordt gevuld met 50 ml n-pentaaan.
Het koelcircuit dat aangesloten is op een cryostaat wordt op 4°C gebracht en het monster wordt vervolgens gedurende ± 8 h geëxtraheerd.
Het pentaanextract wordt kwantitatief uit het soxhlet-apparaat gerecupereerd en op volume (50 ml) gebracht.
Het pentaanextract kan als dusdanig zonder verder indampen op GC/MS geanalyseerd worden.

6.2 Zuiveringsprocedure

Deze procedure moet niet worden toegepast bij een relatief zuivere monstermatrix. Alle oliemonsters zullen echter na oplossen in n-pentaaan met deze procedure behandeld worden.

Een chromatografische kolom van 10 mm inwendige diameter voorzien van uitloogkraan wordt gevuld met 10 g geactiveerde silicagel en 2 cm watervrij natriumsulfaat.
De kolom wordt geëluëerd met 50 ml n-pentaaan.
Het monsterextract of de oplossing ervan in n-pentaaan wordt kwantitatief op de kolom gebracht.
De kolom wordt gespoeld met 120 ml n-pentaaan. Het eluaat mag verwijderd worden.
Vervolgens wordt de kolom geëluëerd met 150 ml azeotropisch mengsel n-pentaaan/aceton (79/21 vol % Kpt. 32°C).
Dit eluaat wordt in een K-D fles opgevangen en geconcentreerd op een warmwaterbad bij een temperatuur van 40°C tot een volume van 10 ml. Aan deze oplossing kan de inwendige standaard toegevoegd worden.

6.3 Analysetechniek (GC/MS)

De monsterextracten worden in de gaschromatograaf geïnjecteerd bij 275°C. De chromatografische scheiding van de componenten wordt bij voorkeur uitgevoerd op een capillaire kolom met chemisch gebonden fase en een temperatuursprogramma tussen 25°C en 275°C. De detectie of de analyse van de componenten wordt uitgevoerd op een LR-MS.
Het kwantificeren van de componenten wordt bij voorkeur uitgevoerd in de SIM-mode.

6.4 Identificatie

Verschillende parameters komen in aanmerking voor de identificatie van de aanwezige nitriles in het afvalmonster.

Retentietijd

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

Spectrum

Indien in voldoende mate nitriles aanwezig zijn, is het mogelijk in de lineaire scan-mode identificaties uit te voeren ten opzichte van de opgenomen spectra van de standaardcomponenten.
Indien echter minder organisch materiaal aanwezig is kan de gevoeligheid en de betrouwbaarheid van de meting verbeterd worden door gebruik te maken van de quasi scan-mode waarbij slechts een aantal specifieke massa's (10) per component gevolgd worden.

m/e-ratio's

Belangrijk voor de identificatie van de nitriles in de SIM-mode zijn de genormaliseerde verhoudingen tussen de intensiteiten van de specifieke ionen bij dezelfde retentietijd (zie tabel 2).
Bij de identificatie van de nitriles in de SIM-mode zullen deze verhoudingen van de gemeten intensiteiten bij dezelfde retentietijd niet meer dan 10 % afwijken van de verhoudingen opgemeten tijdens de kalibratie van de massaspectrometer en het signaal van de pieken zal groter zijn dan 2,5 maal het ruisniveau.

m/e	C ₃ H ₅	C ₄ H ₇ N	C ₄ H ₇ N	C ₄ H ₇ N	C ₅ H ₉ N	C ₆ C ₁₁ N	C ₈ H ₁₅ N	C ₉ H ₁₉ N	C ₁₀ H ₁₉ N	C ₁₂ H ₂₃ N	C ₁₄ H ₂₇ N	C ₁₅ H ₂₉ N	C ₁₇ H ₃₃ N
27	21,0	21,5	32,4	46,6	41,5	49,0	47,0	44,0	35,5	28,2	25,1	20,6	
28	100,0	34,5	8,8	16,7	19,1	17,7	16,3	13,4	10,2	9,9	7,9		
29	3,1	1,5	52,5	17,1	37,8	42,7	48,6	51,5	52,9	52,2	50,9		
41	-	27,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0		
42	-	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
43	-	3,7	-	85,7	18,9	42,8	46,7	57,3	69,1	80,1	86,0	99,4	
54	65,7	22,0	1,0	51,6	70,1	51,0	52,0	46,5	32,1	23,5	21,2	18,7	
55	12,3	-	-	19,1	35,3	44,2	42,7	45,9	47,5	50,7	52,8	57,8	
57	-	-	-	-	21,2	12,2	27,0	33,3	45,6	57,0	65,9	89,4	
68	-	46,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
69	-	-	-	-	17,7	35,9	48,2	41,7	34,2	30,9	30,1	29,2	
82	-	-	-	2,7	17,4	85,1	63,9	56,2	44,5	36,0	33,2	28,6	
83	-	-	-	-	1,0	33,2	38,4	37,8	34,0	31,4	30,4	27,6	
96	-	-	-	-	9,6	39,5	54,0	50,2	49,2	48,5	46,9	42,6	
97	-	-	-	-	0,7	16,5	23,7	36,1	50,1	56,7	57,4	54,6	
110	-	-	-	-	-	9,2	24,8	37,0	40,0	45,3	46,5	43,7	
124	-	-	-	-	-	1,9	4,1	14,5	24,6	26,4	28,1	27,6	
138	-	-	-	-	-	-	1,2	2,2	16,7	12,9	13,3	13,9	
180	-	-	-	-	-	-	-	-	0,9	7,1	12,3	8,4	
208	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	1,9	14,6	
222	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,3	

Tabel 2: Massa (m/e) en relatieve intensiteit van de specifieke ionen voor elk nitrile van het standaardmengsel.

7 CONTROLE-ANALYSE

7.1 Kalibratie van de massaspectrometer

De kalibratie van de MS ten behoeve van het kwantitatief meten is gesteund op de bepaling van een relatieve responsfactor (RRF) voor elke nitrile-component. Deze kalibratie wordt uitgevoerd in de SIM-mode bij specifieke m/e-waarden van elke nitrile-component die men terugvindt in tabel 2.

Indien tert.-butylbenzeen als inwendige standaard gebruikt wordt moeten de massa's 91 en/of 119 aan de SIM-methode worden toegevoegd.

Om de gevoeligheid van de analyse te verhogen kan de SIM-opname eventueel uitgevoerd worden in verschillende ionen-groepen.

Door integratie van het TIC-chromatogram bekomt men de overeenkomstige piekoppervlakken van elke nitrile-component en van de inwendige standaard.

De relatieve responsfactor (RRF) per component wordt als volgt berekend.

$$\text{RRF per nitrile - component} = \frac{A_s}{C_s} \cdot \frac{C_i}{A_i}$$

met :

RRF = relatieve responsfactor

A_s = piekoppervlak nitrile-component in standaard

C_s = concentratie nitrile-component in standaard ($\mu\text{g/ml}$)

C_i = concentratie inw. st. in standaard ($\mu\text{g/ml}$)

A_i = piekoppervlak inw. st. in standaard

7.2 Recuperatierendement

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 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 nitrile-componenten in het afvalmonster wordt hier gebruik gemaakt van de inwendige standaardmethode waarbij de overeenkomstige piekoppervlakken gecorrigeerd worden door een relatieve responsfactor (RRF) om de absolute concentratie van elke component te berekenen.

$$\text{concentratie nitrile - component, } \mu\text{g/g} = \frac{1}{\text{RRF}} \cdot \frac{A_M}{A_{IS}} \cdot \frac{g_{IS}}{G}$$

met

RRF = relatieve responsfactor voor de nitrile-component

A_M = piekoppervlakte van de geïdentificeerde nitrile-component in het monsterextract

A_{IS} = piekoppervlakte van de inwendige standaard in het monsterextract

g_{IS} = hoeveelheid toegevoegde inwendige standaard aan het oorspronkelijk monster

G = gewicht van het oorspronkelijk monster

9 METHODEKARAKTERISTIEKEN

Nauwkeurigheid

De nauwkeurigheid van de methode, rekening houdend met alle analytische parameters, wordt geraamd op $\pm 5\%$.

Detectielimiet

De detectielimiet van de methode is begrepen tussen 0,1 en 1 µg/g oorspronkelijk monster, afhankelijk van de organische matrix van het monster, de hoeveelheid gebruikt produkt bij extractie, de indampverhouding van het oplosmiddel, de ingestelde gevoeligheid van de detector (MS), de meettechniek (GC/MS-scan of GC/MS-sim) 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 alifatische nitriles, methode SCK, 2013/1, 26 september 1989 - 10/JV/am/015