

NN31545.1120

1120 ^{II}

maart 1979

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding
Wageningen

**BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW**

**GASCHROMATOGRAFISCHE ANALYSE VAN
VLUCHTIGE AMINES IN WATERMONSTERS**

J-M. Muylaert

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatiemiddelen, dus geen officiële publikaties.

Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek nog niet is afgesloten.

Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut in aanmerking.

13 NOV. 1990

ISN = 522040 *

1970-1971
S. O. S. I.

TEN GELEIDE

Dit verslag is geschreven voor het stagejaar van de HBO-A-opleiding chemische richting van de S. T. O. V. A. (Stichting Tot Opleiding Van Analisten) te Wageningen.

De stageperiode is doorgebracht op het laboratorium Waterkwaliteit van het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding te Wageningen. Dit verslag is door het instituut tevens als nota uitgegeven.

Op het laboratorium worden analyses verricht in grond-, oppervlakte- en afvalwater, maar ook in gas- en gewasmonsters. Hierbij worden verschillende technieken toegepast zoals spectrofotometrie en titrimetrie. Er wordt veel gewerkt met een atoomabsorptie spectrofotometer die ook is uitgerust met een koolstofoven. De koolstofoven wordt gebruikt om zware metalen te meten bij lage concentraties. Het laboratorium is verder onder andere uitgerust met twee gaschromatografen, een apparaat om anorganisch en organisch koolstof in water te bepalen en een sapromat waarmee het zuurstofgebruik in water en grond kan worden gevolgd.

Ik heb zelf gewerkt met de meeste apparatuur.

Dit is onder andere gebeurd aan de hand van monsters uit Noord-Holland. Deze dienen om een beeld te krijgen van de waterkwaliteit in deze provincie. In deze monsters zijn 20 verschillende parameters bepaald.

Met nog een stagiaire heb ik meegewerkt aan een onderzoek van mijn stagebegeleider, de heer J. Harmsen, waarbij een nieuwe manier is gevonden om bicarbonaat in water te bepalen. Hiervan is een publikatie gemaakt die te zijner tijd zal worden gepubliceerd.

Mijn eigen onderzoek is een deel van een groot onderzoek naar alle organische componenten in afvalwater van een vuilstort. Dit onderzoek bestaat uit het ontwikkelen van een gaschromatografische methode voor de analyse van amines. De resultaten staan in dit verslag beschreven.

INHOUD

	blz.
1. INLEIDING	5
2. GASCHROMATOGRAFISCHE ANALYSE	6
2.1. Grondbeginsel van de gaschromatografie	6
2.1.1. De opbouw van de gaschromatograaf	6
2.1.2. Het chromatogram	7
2.2. De gebruikte apparatuur	7
2.2.1. De gebruikte gaschromatograaf	8
2.2.2. De integrator	8
3. ANALYSE VLUCHTIGE AMINES	10
3.1. Scheiding van vluchtige amines	11
3.2. Het optreden van spookpieken	11
4. LINEAIRITEIT VAN DE DETECTOR	15
5. VOORBEHANDELING EN ANALYSE VAN DE MONSTERS	15
6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES	18
7. LITERATUUR	19

1. INLEIDING

Bij het analyseren van grond-, oppervlakte- en afvalwater wordt de COD (ChemicalOxigen Demand) als maat voor de totale hoeveelheid opgeloste organische stoffen gebruikt. De COD geeft echter geen informatie over de aard van de aanwezige organische stoffen. In perkolatiewater van een vuilstort kunnen veel organische stoffen opgelost zitten afkomstig van organisch afval en afbraakprodukten. Perkolatiewater is het regenwater dat door bijvoorbeeld een vuilstort perkoleert of sijpelt. Het kan in het grondwater terecht komen en dit verontreinigen.

In verband hiermee is het belangrijk te weten welke organische stoffen zich in het perkolatiewater bevinden om te kunnen voorspellen of er gevaar voor grondwaterverontreiniging bestaat.

Veel van de organische stoffen zijn al bekend zoals vluchtige vrije vetzuren waaruit 95% van de COD bestaat (HARMSSEN, 1977-1). Door Harmsen (1977-2) is het perkolatiewater op pH 12 gebracht, waarna stoomdestillatie is toegepast. Het destillaat bevatte 4,4% van de COD en rook naar amines. Dit is aanleiding geweest om nader naar de amines te kijken.

Voor de analyse van amines zijn verschillende gaschromatografische methoden bekend waarmee de amines zowel kwantitatief als kwalitatief kunnen worden bepaald. Een probleem is vaak de grote polariteit van de amines. Er is een kolomvulling, namelijk Carbopack B; 4 % Carbowax 20 M; 0,8% KOH, waarmee de amines direct te bepalen zijn. Op deze kolom kan direct water worden geïnjecteerd, zodat er geen extractie hoeft te worden uitgevoerd (DI CORCIA EN SAMPERI, 1974).

Deze kolomvulling is van hetzelfde type als bij de gaschromatografische analyse van vluchtige vetzuren is gebruikt (HARMSSEN, 1977-1). Gezien de goede resultaten bij de analyse van de vrije vetzuren is dit type kolomvulling ook voor de amines gebruikt.

2. GASCHROMATOGRAFISCHE ANALYSE

2.1. Grondbeginsel van de gaschromatografie

Het grondbeginsel van de gaschromatografische scheiding is de verdeling van een monster tussen twee fasen, namelijk de stationaire fase met een groot oppervlak en de mobiele fase die langs de stationaire fase wordt geleid. Bij gas-vloeistof chromatografie of wel gas-liquid chromatografie (G. L. C.) bestaat de stationaire fase uit een vloeistof die als een dunne film op een meestal inerte vaste stof is aangebracht. De mobiele fase bestaat uit een inert gas.

2.1.1. De opbouw van de gaschromatograaf

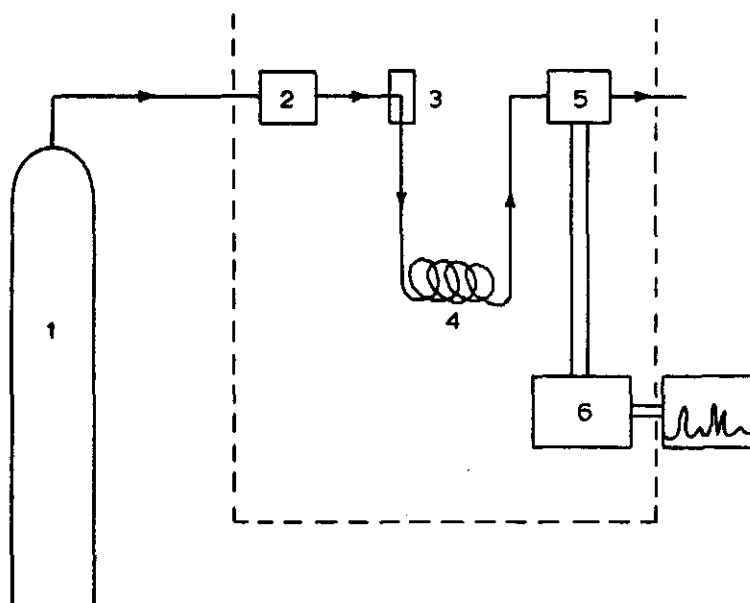


Fig. 1. Schematisch overzicht gaschromatograaf

Hierin is:

- | | |
|----------------|---|
| 1 cilinder | : gevuld met het dragergas (mobiele fase), de meest gebruikte dragergassen: N_2 , H_2 , He, Ar, CO_2 |
| 2 gasregeling | : voor het regelen van de gasstroom door de kolom |
| 3 injectiepunt | : bevindt zich aan het begin van de kolom. Hier wordt het monster geïnjecteerd |
| 4 kolom | : hierin vindt de scheiding van de componenten plaats en is daarom het belangrijkste onderdeel van de apparatuur. |

- De kolom is gevuld met een meestal inerte drager waarop zich een film van de stationaire fase (vloeibaar) bevindt
- 5 detector : detecteert de gescheiden componenten en bevindt zich aan het eind van de kolom
- 6 registratiesysteem: verstrekt en registreert het signaal van de detector; bestaat uit een elektronisch versterkingsgedeelte in de gaschromatograaf, een integrator (hfst 2. 2. 2.) en een recorder.

2. 1. 2. Het chromatogram

Zodra een van de componenten uit het geïnjecteerde mengsel de detector bereikt, geeft de detector een signaal af aan de integrator. Deze zorgt ervoor dat het signaal op de recorder grafisch wordt weergegeven als functie van de tijd, zodat er een piek ontstaat. De grootte van het signaal is evenredig met de concentratie van de component waaruit volgt dat het piekoppervlak evenredig is met de concentratie.

Zeer karakteristiek voor elke stof is de retentietijd, de tijd die nodig is om de detector te bereiken. Een bepaalde stof heeft, onder dezelfde omstandigheden, altijd dezelfde retentietijd, ongeacht de concentratie en andere componenten in de oplossing. De retentietijd is afhankelijk van de temperatuur, de snelheid van de mobiele fase en de aard van de stationaire fase. De temperatuur van de kolom is zeer belangrijk, omdat laag kokende componenten goed worden gescheiden bij een lage kolomtemperatuur en hoogkokende componenten bij een hoge kolomtemperatuur. Door de kolomtemperatuur te programmeren, dat wil zeggen tijdens de analyse de temperatuur te verhogen, worden alle pieken goed gescheiden.

Door het verhogen van de kolomtemperatuur kan de stationaire fase gaan verdampen. Dit verschijnsel heet 'bleeding' en veroorzaakt een verlopen van de basislijn. Dit kan worden voorkomen door gebruik te maken van twee kolommen en twee detectoren. Op een van de kolommen wordt geïnjecteerd en het verschil van beide detectorsignalen wordt geregistreerd, zodat bij verhoging van de temperatuur de basislijn constant blijft.

2. 2. De gebruikte apparatuur

2. 2. 1. De gebruikte gaschromatograaf

Als gaschromatograaf is de Packard-Becker model 417 gebruikt. Deze is uitgevoerd met een dubbele vlamionisatiedetector. De glazen kolommen, binnen doorsnede 2 mm, zijn gevuld met de kolomvulling Carbopack B; 4% Carbowax 20 M; 0,8% KOH. Er is geïnjecteerd met een 1 μ l SGE injectiespuit.

2. 2. 2. De integrator

De pieken worden geregistreerd op een recorder en het oppervlak wordt bepaald door een integrator, Packard-Minigrator model 602.

De integrator moet goed worden geprogrammeerd wil deze de verschillende pieken op de juiste manier integreren. Hiervoor worden verschillende parameters gebruikt.

Parameter PW is de belangrijkste voor het integreren. Dit is de piekwijdte parameter en is door PW vertegenwoordigd op het toetsenbord. De waarde van de piekwijdteparameter is de breedte op halve hoogte in seconden van de eerste belangrijke piek. Wordt de piekwijdteparameter te klein gekozen, dan worden de pieken niet geïntegreerd, aangezien de integrator de pieken dan ziet als een verlopende basislijn. Bij een te grote piekwijdtewaarde gebeurt het omgekeerde en wordt een kleine verandering in de basislijn als piek geregistreerd. De piekwijdteparameterwaarde moet dus uiterst nauwkeurig worden bepaald.

Parameter SS is een maat voor de ruis. Een verandering van het signaal moet groter zijn dan de ruis wil er een piek worden geregistreerd. De ruis kan automatisch door de integrator worden bepaald. Dit gebeurt in het gebied vanaf het begin tot anderhalf maal de PW-waarde. Bevinden zich echter pieken in dit gebied, bijvoorbeeld de oplosmiddelpiek, dan zullen die als ruis worden geregistreerd, zodat de SS-waarde veel te hoog wordt en de pieken niet worden gemeten. De halfautomatische bepaling van de SS-waarde zal dan moeten worden gebruikt. De ruis moet voor de analyse worden bepaald op de volgende manier: druk de waarde nul in voor SS, druk de knop RUN/STBY in en wacht totdat de waarde wordt uitgetypt,

druk weer RUN/STBY in. Programmeer nu de waarde die is uitgetypt voor SS als de SS-parameter. Deze waarde zit nu in het geheugen totdat deze waarde wordt vervangen.

Parameter BL is de parameter die de basislijn steeds test. De voorgeprogrammeerde waarde is 5. Alle andere waarden moeten zelf worden geprogrammeerd. Als de waarde van de BL-parameter 1 is dan gaat de basislijn van dal naar dal bij een groep pieken (fig. 2a). Is de BL-parameter 5 dan wordt rekening gehouden met het overlappen van pieken (fig. 2b).

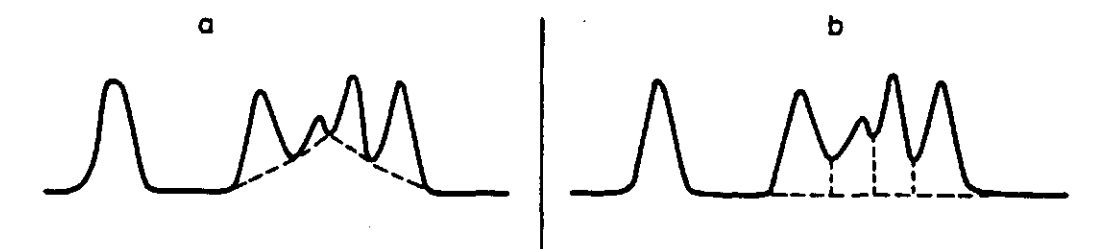


Fig. 2. Invloed BL-parameter op wijze van integreren
a. BL = 1 b. BL = 5

Parameter T 1 is de tijd (in seconden) vanaf de start van de analyse waarvóór geen pieken worden geregistreerd. De pieken worden wel opgeslagen in het geheugen maar niet uitgetypt.

Parameter T 2 is de tijd voor automatische verdubbeling van de PW en SS waarden. De waarde van T 2 is de retentietijd van de piek welke breedte op halve hoogte tweemaal zo groot is als de breedte van de eerste belangrijke piek. De T 2-waarde moet groter zijn dan de T 1-waarde. Als parameter T 1 wordt gebruikt dan kan de waarde voor T 2 beter iets groter worden genomen dan hierboven staat beschreven.

Parameters T 3, T 4 en T 5 kunnen worden gebruikt om allerlei apparatuur automatisch in te schakelen. De parameter T 5 is gebruikt om het temperatuurprogramma van de gaschromatograaf te starten.

Parameter TP is de tailingpiek-parameter en wordt gebruikt om tailende pieken te herkennen. De voorgeprogrammeerde waarde

voor TP is 60. Verder kunnen alle waarden tussen 20 en 99 worden geprogrammeerd.

Bij het integreren kunnen nog meer parameters worden gebruikt. Deze zijn niet toegepast. Voor die parameters wordt verwezen naar het instructieboek (Minigrator Instructions Manual, blz. 4-8 e. v.).

De integrator geeft de verschillende pieken weer door een codering. In fig. 3 wordt de codering van de verschillende soorten pieken aangegeven.

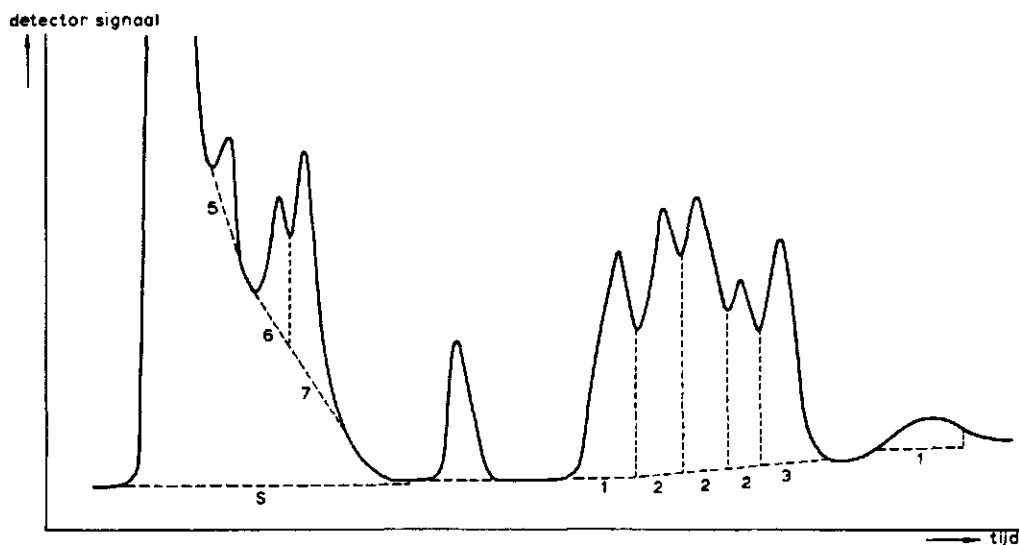


Fig. 3. Wijze van codering bij het integreren.

- S - een scheve of tailende piek
- 5 - een individuele piek op een tailende piek
- 6 - een samenvallende piek op een tailende piek met tangentiële basislijncorrectie
- 7 - de laatste piek van een groep samenvallende pieken op een tailende piek met tangentiële basislijncorrectie
- Geen symbool - een piek welke terugkomt op de basislijn
- 1 - een piek met een horizontale basislijn vanaf het begin van de piek
- 2 - een samenvallende piek met trapezofdale basislijncorrectie
- 3 - de laatste piek van een groep samenvallende pieken met trapezofdale basislijncorrectie
- 4 - speciaal geval. Wordt hier niet behandeld (zie Minigrator Instruction Manual, blz. 4-5)
- A - oppervlak groter dan 99999999
- B - detectorsignaal groter dan IV
- C - combinatie van A en B

3. ANALYSE VLUCHTIGE AMINES

3.1. Scheiding van vluchtige amines

De gebruikte kolom, Carbopack B; 4% Carbowax 20 M; 0,8% KOH gaf een goede scheiding. Temperatuurprogrammering bleek noodzakelijk.

De toevoegingen die zijn gedaan om de spookpieken te reduceren (hfdst. 3.2) hadden een positief effect op de scheiding (fig. 4).

5% NH₃ en 1% KOH
kolom: Carbopack B; 4% Carbowax 20 M
0,8% KOH
dragergas: N₂ 20 ml/min
kolomtemperatuur: 70 °C gedurende 5 min,
daarna met 4 °C/min naar 150 °C
detector: 180 °C
injectie : 180 °C
gevoeligheid: 10 x 4
0,5 ml monster

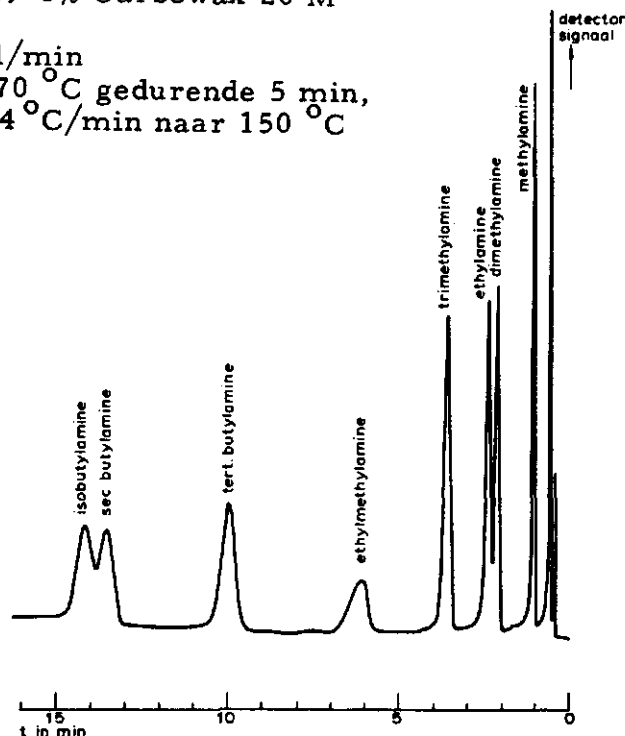


Fig. 4. Chromatogram vluchtige amines

3.2. Het optreden van spookpieken

Vluchtige amines hebben een sterk polair karakter. Door deze eigenschap adsorberen zij aan de kolom. Dit kan op twee manieren tot uiting komen. Ten eerste door tailing (staartvorming) in plaats van symmetrische pieken op het chromatogram (fig. 5).

De tweede mogelijkheid is dat een gedeelte van de opgebrachte stof adsorbeert aan de kolom en hierop achterblijft. Dit komt echter pas tot uiting als na het monster gedestilleerd water wordt geïnjecteerd.

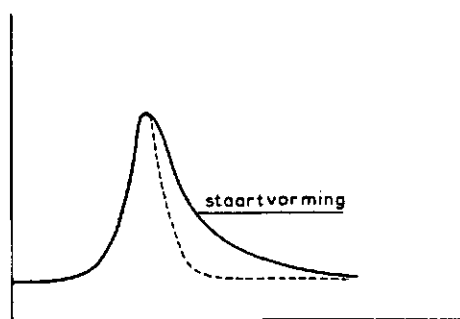


Fig. 5. Staartvorming

Bij het injecteren van het water verschijnen er kleine pieken (de zgn. spookpieken) waaruit blijkt dat er stof op de kolom moet zijn achtergebleven en door desorptie vrijkomt. De spookpieken hebben dezelfde retentietijd als de stoffen van het monster hetgeen een aanwijzing is dat de adsorptie in het injectiestuk plaatsvindt. Door een oplossing te injecteren die een stof bevat die nog sterker wordt ge-adsorbeerd aan de kolom dan de stoffen in het monster is het mogelijk de geadsorbeerde stoffen van de kolom te verwijderen en te voorkomen dat de amines adsorberen. De stof die nog sterker wordt ge-adsorbeerd verdringt de amines en bezet de adsorptieplaatsen. Door ammonium toe te voegen aan het monster worden de spookpieken een heel stuk teruggedrongen. Een gehalte van 5% ammonium voldoet het beste. De spookpieken blijven echter relatief erg hoog (fig. 6)



Fig. 6. Spookpieken bij injecteren van $0,5 \mu\text{l}$ 5% NH_3

Door toevoeging van KOH wordt het aantal adsorptieplaatsen nog meer gereduceerd en de oplossing wordt basischer, waardoor de amines minder polair zijn (A. DI CORCIA and R. SAMPERI, 1974). De maximale hoeveelheid KOH die kan worden toegevoegd is 1%, omdat de oplossing bij een hoger gehalte te basisch wordt waardoor de amines vervliegen.

Door toevoegen van 5% NH₃ en 1% KOH aan alle oplossingen worden de spookpieken van een verwaarloosbare grootte (fig. 7).

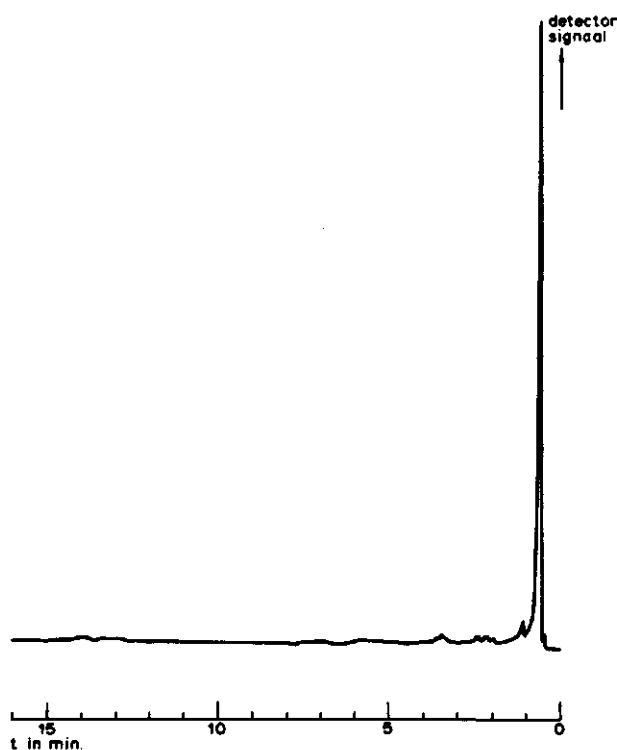


Fig 7. Spookpieken bij injecteren van 0,5 μ l 5% NH₃ + 1% KOH

Dit blijkt uit de resultaten uit tabel 1. Hier is geïnjecteerd met standaardmonsters en perkolatiewater van een vuilstort (PW). Aan alle monsters is 5% NH₃ en 1% KOH toegevoegd. De standaardoplossingen hebben gehalten van 200 ppm (S²⁰⁰) en 150 ppm (S¹⁵⁰) van elk van de amines. De blanco oplossing (B) bevatte eveneens 5% NH₃ en 1% KOH. Elke keer werd er 0,5 μ l op de kolom geïnjecteerd. De gegevens hiervan zijn weergegeven in tabel 1.

Tabel 1. Relatief oppervlak van spookpieken na injecteren van monsters. Alle oplossingen bevatten 5% NH₃ en 1% KOH

	methyl	dimethyl	ethyl	trimethyl	n-propyl	t-butyl	diethyl	sec-butyl	isobutyl	n-butyl
B	9	2	1	-	-	-	-	-	-	-
S ⁽¹⁵⁰⁾	125	148	214	349	174	304	218	334	249	88
B	39	14	13	4	8	8	24	20	7	10
S ⁽²⁰⁰⁾	112	236	334	466	309	480	371	393	320	217
S ⁽¹⁵⁰⁾	98	171	233	348	206	337	264	271	339	160
S ⁽¹⁵⁰⁾	134	151	223	362	175	324	283	279	300	110
S ⁽¹⁵⁰⁾	115	127	283	395	262	304	331	332	307	189
B	16	7	9	10	10	15	10	10	20	20
B	1	2	1	-	-	-	4	-	-	-
S ⁽²⁰⁰⁾	199	210	310	470	270	476	377	395	392	220
S ⁽²⁰⁰⁾	203	230	347	461	269	495	495	401	350	221
B	10	4	4	10	5	4	6	6	8	4
B	2	1	1	-	-	-	-	-	-	-
S ⁽¹⁵⁰⁾	143	187	234	375	215	390	311	315	294	182
S ⁽¹⁵⁰⁾	163	201	270	366	232	399	323	331	318	201
S ⁽¹⁵⁰⁾	183	217	272	372	259	412	349	342	344	240
B	8	4	4	2	2	1	3	4	6	7
B	5	2	2	-	-	-	-	-	-	-
PW	3	5	2	92	-	42	-	110	-	-
PW	8	8	4	119	-	48	-	99	-	-
B	4	3	4	4	-	-	-	-	-	-

Uit tabel 1 blijkt dat de spookpieken ná eenmaal injecteren met de blanco zoveel gereduceerd zijn dat ze verwaarloosbaar zijn geworden. Alleen methyl-, demethyl- en ethylamine blijven spookpieken geven. Door het verwaarlozen van de spookpieken kan er een fout worden gemaakt van 5%.

4. LINEAIRITEIT VAN DE DETECTOR

Voor het bepalen van de lineairiteit van de detector is een standaardreeks van amines gemaakt. De concentraties van de amines variëren van 0 - 200 ppm in 5% NH_3 en 1% KOH. De hoeveelheid geïnjecteerde standaardoplossing is overal 0,5 μl . Het relatief oppervlak van een aantal amines in de standaardoplossing is in een grafiek uitgezet tegen de concentratie (fig. 8).

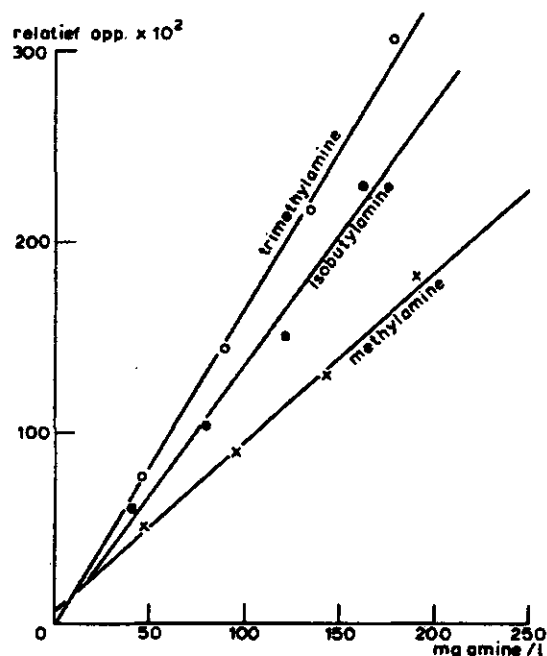


Fig. 8. Het piekoppervlak van enkele amines als functie van de concentratie

Er blijkt dat de lineairiteit van de detector in dit concentratiegebied goed is. Dit geldt ook voor de niet weergegeven amines. De ijklijnen van methyl-, dimethyl- en ethylamine gaan echter niet door de oorsprong. Uit dit feit en uit het feit dat deze amines spookpieken bleven geven (tabel 1) is op te maken dat deze afwijking van de ijklijnen een gevolg is van de 'rest'-spookpieken.

5. VOORBEHANDELING EN ANALYSE VAN DE MONSTERS

Het toevoegen van 5% ammonium en 5% KOH had een gunstig

effect op de analyse van amines. Ondanks het feit dat door de toevoegingen de oplossing basischer werd en daardoor de amines vluchtiger, waren de standaardoplossingen goed houdbaar. Na drie maanden bewaard bij een temperatuur van 4 °C waren de concentraties niet meetbaar veranderd.

Bij toevoeging van het loog aan het perkolatiewater slaat ijzer neer als ijzerhydroxide. Omdat de injectienaald hierdoor zou kunnen verstopen moet de oplossing eerst worden gefiltreerd.

De gehalten in het perkolatiewater waren zodanig dat de oplossingen onverdund kunnen worden geïnjecteerd. Daar echter ammonium moest worden toegevoegd (10 ml 25% NH₃ in 50 ml) moest er 5/4 maal worden verdund.

De standaardoplossing bevatte tien verschillende amines waarvan werd verwacht dat deze in het perkolatiewater voorkomen. Zes van deze amines bleken in het perkolatiewater voor te komen, namelijk: methyl-, dimethyl-, trimethyl-, butyl-, sec-butyl- en isobutylamine. Daar het chromatogram van het perkolatiewater (fig. 9) negen pieken zijn weergegeven, waren er nog drie niet geanalyseerd.

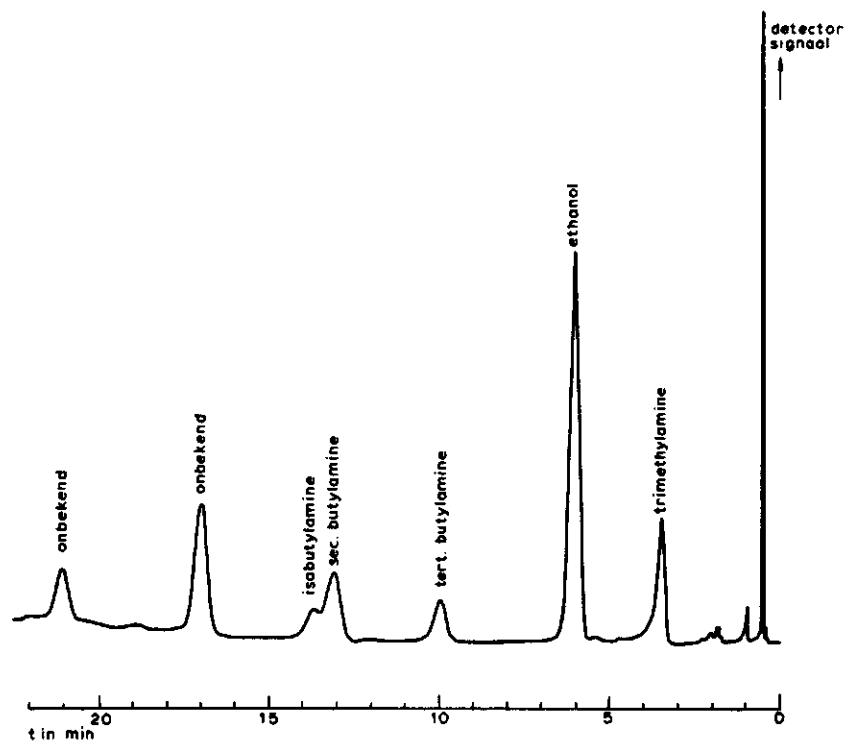


Fig. 9. Gaschromatogram van het perkolatiewater

Er is geïnjecteerd met nog zes andere amines namelijk: isopropylamine, ethylamine, piperidine, pyridine, di-isopropylamine en 1,3-diaminopropaan. Geen van deze amines kwam overeen met een van de drie onbekende pieken. Voor de grootste piek van het chromatogram komt geen andere amine in aanmerking. Gezien de retentietijd van deze piek zou dit een zeer vluchtige stof moeten zijn. Bij eerder onderzoek (HARMSEN, 1977-2) is gebleken dat er ook ethanol in het perkolatiewater aanwezig is. De piek van ethanol bleek precies samen te vallen met de onbekende piek. Ethanol kan ook kwantitatief worden overgedestilleerd door middel van stoomdestillatie. Het is dus zeer waarschijnlijk dat de piek ethanol is. Dit betekent dat de twee andere pieken ook alcoholen kunnen zijn. Dit is nog niet onderzocht.

Er is perkolatiewater uit Ambt Delden, Tilburg (2 plekken) en Wijster onderzocht. De resultaten zijn weergegeven in tabel 2.

Tabel 2. Chromatografische analyse van amines in perkolatiewater

	Perkolatiewater Delden		Perkolatiewater Tilburg, plek I	Perkolatiewater Tilburg, plek II		Perkolatiewater Wijster
	mg/l	COD mgO ₂ /l		mg/l	COD mgO ₂ /l	
methylamine	6,0	9,3	-	-	-	-
dimethylamine	-	-	-	11	38	-
trimethylamine	83	201	-	155	378	-
t-butylamine	43	114	-	102	267	-
sec-butylamine	102	268	-	246	647	-
iso-butylamine	32	83	-	-	-	-
ethanol	277	579	-	631	1318	-
totale COD	56 000 mgO ₂ /l		3 100 mgO ₂ /l	59 400 mgO ₂ /l		7 000 mgO ₂ /l
COD destillaat	2 000 mgO ₂ /l		-	3 000 mgO ₂ /l		-

Uit tabel 2 volgt dat bij het perkolatiewater uit Ambt Delden 1,2% van de totale COD uit amines bestaat en 1,0% uit ethanol. Het destillaat bevat 3,6% van de totale COD. Bij het perkolatiewater uit Tilburg (plek II) bestaat 2,2% van de totale COD uit amines en 2,2% uit ethanol. Het destillaat bevat 5,1% van de totale COD. De verschillen kunnen gedeeltelijk worden verklaard door de 2 niet geïdentificeerde pieken.

De amines die met de hier beschreven methode kunnen worden

geanalyseerd zijn weergegeven in tabel 3.

Tabel 3. Amines die gaschromatografisch kunnen worden bepaald

Amines	Retentietijd in seconden
methylamine	64
dimenthylamine	127
ethylamine	141
trimethylamine	209
isopropylamine	306
ethylmethylamine	333
n-propylamine	445
t-butylamine	600
diethylamine	780
sec-butylamine	810
iso-butylamine	854
n-butylamine	1012
piperidine	1176
pyridine	1290
di-isopropylamine	1338
1,3-diaminopropaan	1380

6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

In deze nota is een methode beschreven voor de gaschromatografische analyse van amines. De kolom, Carbopack B; 4% Carbowax 20 M; 0,8% KOH, blijkt zeer geschikt te zijn voor de gaschromatografische analyse van vluchtige amines. Er wordt een goede scheiding verkregen terwijl de detector lineair reageert tot minstens 200 ppm amine.

Met deze methode kunnen de volgende amines worden bepaald: methylamine, dimethylamine, ethylamine, trimethylamine, isopropylamine, ethylmethylamine, n-propylamine, t-butylamine, diethylamine, sec-butylamine, iso-butylamine, n-butylamine, piperidine,

pyridine, di-isopropylamine en 1,3-diaminopropaan. Behalve deze amines kan ook ethanol worden bepaald.

Een probleem bij de analyse is het polaire karakter van de amines, waardoor spookpieken kunnen optreden. Deze kunnen worden gereduceerd door toevoeging van 5% ammonium en 1% KOH.

De methode is toegepast voor de analyse van perkolatiewater van de vuilstorten van Ambt Delden, Tilburg (2 plekken) en Wijster. De amines bepaalden in het water uit Ambt Delden 1,2% van de totale COD en ethanol 1,0%. In het water uit Tilburg (plek II), dat qua uiterlijk en reuk leek op het water uit Delden, maakten de amines 2,2% uit van de totale COD en ethanol 2,2%.

Deze watermonsters gaven beide nog 2 niet geïdentificeerde pieken. Dit kunnen alcoholen zijn.

Het perkolatiewater van de vuilstorten Wijster en Tilburg (plek I) leken ook erg veel op elkaar. De monsters bevatten geen amines en ethanol.

7. LITERATUUR

- DI CORCIA, A. and R. Samperi, 1974. Gas Chromatographic Determination at the Parts per Million Level of Aliphatic Amines in Aqueous Solution 1974, 46, 977-981.
- HARMSSEN, J., 1977-1. Gaschromatografische analyse van vluchtige vrije vetzuren in watermonsters. ICW-nota 980.
- , 1977-2. Onderzoek naar opgeloste organische stoffen in het perkolatiewater van de vuilstortplaats Ambt-Delden. ICW-nota 1010.
- McNAIR, H.M. and BONELLI, E.J., 1969. Basic Gas Chromatography. Varian Instrumenten.