

Détermination des amines aromatiques dérivées de colorants azoïques par GC/MS à l'aide de cartouches Chem Elut S d'extraction liquide sur support solide

Auteur

Derick Lucas
Agilent Technologies, Inc.

Résumé

Agilent Chem Elut S est un produit de préparation d'échantillons contenant un support synthétique pour l'extraction liquide sur support solide (SLE). Dans cette étude, des cartouches Chem Elut S ont été utilisées pour réaliser l'analyse quantitative d'amines aromatiques dérivées de colorants azoïques selon la méthode européenne ISO 14362-1. Une solution de citrate de sodium/hydroxyde de sodium contenant des amines aromatiques a été chargée sur la cartouche pour une durée de 15 minutes, puis éluée avec du méthyl *tert*-butyl éther (MTBE) afin d'obtenir un extrait pour l'analyse par GC/MS. La méthode a permis de mesurer les amines à 30 µg/mL avec trois différents formats de cartouches de SLE, qui ont tous présenté une capacité de récupération élevée (87 à 119 %) et une excellente reproductibilité (RSD < 9 %). Les résultats démontrent que Chem Elut S est un produit de SLE très performant pour la détermination des amines aromatiques.

Introduction

Les colorants azoïques sont les colorants les plus largement utilisés dans l'industrie, représentant deux tiers de tous les colorants synthétiques.¹ Ils sont utilisés en tant qu'additifs dans de nombreux produits courants, notamment les fibres textiles, les aliments, les médicaments et les cosmétiques. Certains colorants azoïques sont interdits dans la fabrication de textiles en raison des risques environnementaux liés à leur dégradation par réduction en amines aromatiques cancérogènes.²

La quantification des amines aromatiques à partir des colorants azoïques dans les textiles est décrite dans la méthode européenne ISO 14362-1.³ Les colorants azoïques sont extraits du matériau à l'aide d'un reflux de chlorobenzène, qui est ensuite séché. Le résidu d'extraction est traité avec un tampon citrate de sodium/hydroxyde de sodium et du dithionite de sodium pour réduire les colorants azoïques en amines aromatiques. Cette étude a évalué la récupération et la reproductibilité de l'extraction avec Chem Elut S en dopant les amines aromatiques appropriées dans un blanc de citrate de sodium/hydroxyde de sodium.

Dans la SLE traditionnelle, un échantillon aqueux est chargé sur le lit d'adsorbant contenant de la terre de diatomée (TD) où l'échantillon aqueux forme un film fin sur le matériau. Les composés cibles sont ensuite extraits efficacement de l'échantillon à l'aide d'un solvant non miscible à l'eau qui traverse le lit de SLE, puis ils sont élusés dans des tubes de collecte pour être analysés avec ou sans traitement supplémentaire. Cela permet de réaliser des économies substantielles de temps et de main-d'œuvre par rapport à l'extraction liquide/liquide conventionnelle (LLE), ainsi que d'améliorer la reproductibilité entre les utilisateurs.

Les produits Chem Elut S font appel à un support synthétique optimisé pour surmonter les problèmes des adsorbants à TD classiques. Contrairement aux particules de TD aux formes irrégulières qui présentent une variabilité considérable et peuvent être trop fines, la distribution de la granulométrie de Chem Elut S est étroite et exempte de particules trop petites. Ces caractéristiques permettent d'obtenir un débit idéal et une reproductibilité plus élevée. De plus, Chem Elut S possède une capacité de rétention de l'échantillon supérieure aux adsorbants à TD, assurant une adsorption efficace de l'échantillon et réduisant le risque qu'il ne passe dans l'effluent. Les trois types de cartouches Chem Elut S grand format (5 mL, 20 cc ; 10 mL, 60 cc ; 20 mL, 60 cc) permettent d'effectuer le chargement et l'élution sous l'effet de la gravité, ce qui simplifie les procédures. Cette étude démontre la capacité de récupération et la reproductibilité élevées de l'analyse des amines aromatiques à l'aide des cartouches Chem Elut S et de la détection par GC/MS (SIM).

Données expérimentales

Tous les réactifs et solvants étaient de qualité HPLC ou analytique. Le MTBE provenait de VWR-BDH Chemicals (Radnor, PA, USA). Du citrate de sodium dihydraté (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) a été utilisé pour préparer le tampon citrate à 0,06 M dans l'eau. Le dithionite de sodium utilisé pour préparer chaque jour une solution de 200 mg/mL provenait de Sigma-Aldrich. L'hydroxyde de sodium provenait de Sigma-Aldrich sous forme de solution à 50 % dans de l'eau. Les amines aromatiques et les étalons internes ont été achetés chez Sigma-Aldrich et AccuStandard (New Haven, CT, USA) sous forme de solides et liquides purs pour la préparation de solutions étalons mères. Les temps de rétention, numéros CAS et ions GC/MS des amines cibles sont indiqués dans le Tableau 1.

Étalons et solutions

Des solutions mères individuelles ont été préparées pour chaque amine à 10 mg/mL dans de l'eau ou du DMSO, comme requis. Ces étalons ont été ensuite combinés pour former des solutions étalons de travail pour l'étalonnage et le dopage des échantillons.

Équipement et consommables de préparation d'échantillons

- Agilent Chem Elut S 5 mL, 20 cc (réf. 5610-2009)
- Agilent Chem Elut S 10 mL, 60 cc (réf. 5610-2010)
- Agilent Chem Elut S 20 mL, 60 cc (réf. 5610-2011)
- Flacons de collecte en verre de 40 et 150 mL
- Pipettes Eppendorf

Paramètres de l'instrument

- GC Agilent 7890
- GC/MSD Agilent 5977

Paramètres du GC/MSD Agilent 5977	
Colonne GC	Colonne Agilent J&W DB-35ms, 30 m × 250 µm × 0,250 µm (réf. 122-3832)
Insert	Insert ultra-inerte, simple rétreint, sans division, avec laine (réf. 5190-2293)
Volume d'injection	1 µL
Température de l'injecteur	280 °C
Débit	2 mL/min, débit constant
Température du four	100 °C, puis 10 °C/min jusqu'à 320 °C
Température aux.	320 °C
Source MS	250 °C
Température du quad.	180 °C
Mode MS	SIM (voir Tableau 1 pour les ions)

Tableau 1. Amines cibles et étalons internes, temps de rétention, paramètres SIM et spécification de récupération.³

Composé	Numéro CAS	Temps de rétention (min)	Ion de quantification (m/z)	Ion de qualification 1 (m/z)	Ion de qualification 2 (m/z)	Spéc. de récup. ³ (en %)
<i>o</i> -toluidine	95-53-4	2,783	106	107	89	> 50
4-chloroaniline	106-47-8	4,511	127	129	100	> 70
2,4,5-triméthylaniline	137-17-7	4,872	120	135	134	> 70
<i>p</i> -crésidine	120-71-8	5,224	122	137	94	Aucune spé.
3-chloro- <i>o</i> -toluidine	87-60-5	5,585	141	106	140	> 70
4-chloro- <i>o</i> -toluidine	95-69-2	5,700	141	106	140	> 70
2,4-diaminotoluène	95-80-7	7,271	121	122	94	> 50
3-nitro- <i>p</i> -toluidine	119-32-4	9,268	152	107	135	> 70
2-naphtylamine	91-59-8	9,326	143	115	116	> 70
2-aminobiphényle	90-41-5	9,427	169	168	167	> 70
4-aminobiphényle	92-67-1	11,591	169	168	170	> 70
Anthracène-d ₁₀	1719-06-8	11,784	188	184	189	ÉI
<i>p</i> -aminoazobenzène	60-09-3	15,200	197	92	120	> 70
4,4'-oxydianiline	101-80-4	15,836	200	171	108	Aucune spé.
4,4'-diaminophénylméthane	101-77-9	15,937	198	197	106	> 70
Benzidine	92-87-5	16,012	184	185	92	> 70
3,3'-diméthyl-4,4'-diaminodiphénylméthane	838-88-0	17,363	226	211	120	Aucune spé.
3,3'-diméthylbenzidine	119-93-7	17,623	212	213	106	Aucune spé.
4,4'-thiodianiline	139-65-1	18,520	216	184	215	> 70
4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline)	101-14-4	18,856	231	266	195	Aucune spé.
3,3'-diméthoxybenzidine	119-90-4	18,973	244	201	229	Aucune spé.

Préparation des échantillons

Procédure de pré-traitement

des échantillons : Le protocole de vérification E.4.6 de la norme ISO 14362-1 a été suivi pour déterminer l'efficacité d'extraction des amines aromatiques par SLE.³ Une solution de citrate de sodium 0,06 M a été préparée et ajustée à pH 6 avec de l'hydroxyde de sodium. L'échantillon a été dopé à 30 µg/mL avec des amines aromatiques et bien mélangé avant l'extraction par SLE. Après l'addition des amines, la solution était jaune/orange vif.

Procédure de SLE

1. Mise en place des cartouches Chem Elut S avec tubes/flacons de collecte.
2. Transfert de l'échantillon sur la cartouche et chargement sous l'effet de la gravité (voir Tableau 2 pour les volumes).
3. Maintien de l'échantillon sur le support pendant 15 minutes.
4. Élution sous l'effet de la gravité avec du méthyl *tert*-butyl éther (voir Tableau 2 pour les volumes).
5. Homogénéisation de l'éluant et l'aliquote dans des flacons de passeur automatique d'échantillons pour l'analyse par GC/MS SIM.

Évaluation de la récupération et de la reproductibilité

La récupération et la reproductibilité du protocole Chem Elut S pour les amines aromatiques ont été évaluées. Chaque cartouche a été utilisée dans trois répliquats de 30 µg/mL, comme indiqué dans la méthode EN.³ Un étalon interne (EI) isotopiquement marqué d'anthracène-d₁₀ a été dopé à 30 µg/mL pour assurer l'exactitude de la correction du volume. Les étalons ont été préparés à 7,5 µg/mL dans le MTBE pour tenir compte de la dilution d'un facteur 4, comme indiqué dans la procédure de SLE.

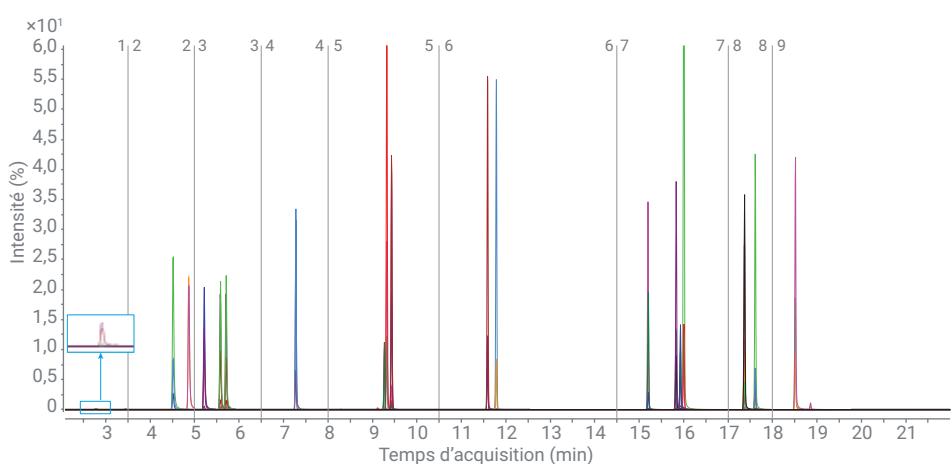


Figure 1. Superposition des chromatogrammes GC/MS SIM des 20 amines aromatiques et de l'étalon interne à 7,5 µg/mL.

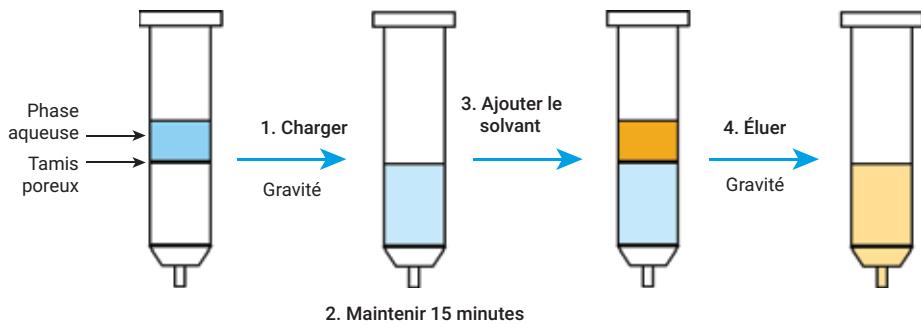


Figure 2. Schéma de la procédure générale de préparation d'échantillons avec Agilent Chem Elut S. Les étapes comprennent : 1) le chargement de l'échantillon sous l'effet de la gravité ; 2) le maintien de l'échantillon sur le support de SLE pendant 15 minutes ; 3) l'addition d'un solvant non miscible à l'eau pour extraire les composés ; et 4) l'élution du solvant organique sous l'effet de la gravité.

Tableau 2. Volumes de chargement et d'élution des cartouches pour l'extraction par SLE des amines aromatiques.

Cartouche	Référence	Volume de chargement (mL)	Volume d'élution (mL)
5 mL, 20 cc	5610-2009	5	20
10 mL, 60 cc	5610-2010	10	40
20 mL, 60 cc	5610-2011	20	80

Résultats et discussion

Résultats pour la récupération et la reproductibilité

Cette étude a produit d'excellents résultats, comme indiqué dans le Tableau 3. La récupération était comprise entre 87 et 119 % pour les trois formats de Chem Elut S testés, avec une RSD inférieure à 9 %. L'extension du temps de maintien dans la cartouche de SLE jusqu'à 15 minutes a entraîné une augmentation entre 29 et 38 % de la récupération du *p*-aminoazobenzène, du 4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline) et du 3,3'-diméthoxybenzidine (Figure 3). Ces améliorations de la récupération ont été observées aussi bien avec les tubes de SLE synthétiques qu'avec les tubes de TD. Les performances étaient remarquables pour toutes les cartouches grand format, en particulier pour le tube de 10 mL, 60 cc, qui présentait une excellente reproductibilité.

Préparation des échantillons avec Chem Elut S

Les tubes Chem Elut S étaient simples d'utilisation, rapides et possédaient une capacité de récupération élevée des composés et une excellente précision pour les amines aromatiques. Le support synthétique est fabriqué avec soins afin de présenter une capacité élevée de rétention de l'échantillon, un remplissage uniforme, une reproductibilité constante entre les lots et un débit optimal. Les cartouches Chem Elut S 5 mL, 20 cc, 10 mL, 60 cc et 20 mL, 60 cc sont conçues pour faciliter l'utilisation avec la réalisation du chargement et de l'élution de l'échantillon sous l'effet de la gravité. Dans cette application, le temps de maintien de 15 minutes assure une récupération remarquable pour tous les composés. Les caractéristiques de performance étaient équivalentes à celles des adsorbants à TD pour les comparaisons directes. Ces caractéristiques garantissent l'excellente qualité des données, la simplicité d'utilisation et l'élimination de la matrice (c'est-à-dire des sels).

Tableau 3. Récupération et reproductibilité des amines aromatiques cancérogènes avec Agilent Chem Elut S.

Composé	Format de cartouche Chem Elut S					
	5 mL, 20 cc		10 mL, 60 cc		20 mL, 60 cc	
	Récup. (en %)	RSD (en %)	Récup. (en %)	RSD (en %)	Récup. (en %)	RSD (en %)
<i>o</i> -toluidine	96,8	5,7	91,9	2,4	91,3	4,5
4-chloroaniline	98,6	3,7	91,3	0,7	92,2	4,7
2,4,5-triméthylaniline	98,8	3,9	92,2	0,8	93,8	4,3
<i>p</i> -crésidine	96,9	4,3	90,6	0,8	91,3	3,9
3-chloro- <i>o</i> -toluidine	97,8	3,7	91,0	1,0	92,3	4,4
4-chloro- <i>o</i> -toluidine	96,4	3,9	89,8	0,6	90,7	4,7
2,4-diaminotoluène	96,7	4,4	90,7	0,7	90,6	4,2
3-nitro- <i>p</i> -toluidine	99,8	4,7	95,0	0,8	94,9	5,0
2-naphtylamine	97,8	4,3	91,7	0,8	93,0	5,1
2-aminobiphényle	96,4	3,4	90,7	0,6	92,8	4,4
4-aminobiphényle	97,9	4,3	93,5	0,6	94,1	4,5
<i>p</i> -aminoazobenzène	98,9	6,2	96,2	0,5	95,3	4,1
4,4'-oxydianiline	112,9	6,5	109,5	0,8	107,7	5,8
4,4'-diaminophényleméthane	99,5	6,1	95,3	0,6	95,0	5,5
Benzidine	116,4	5,6	110,4	1,3	111,7	6,1
3,3'-diméthyl-4,4'-diaminodiphényleméthane	119,6	2,4	114,0	0,5	113,1	5,3
3,3'-diméthylbenzidine	103,4	5,4	96,8	0,4	96,8	5,7
4,4'-thiodianiline	107,4	5,9	101,9	1,0	99,7	5,9
4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline)	107,2	5,8	101,6	1,0	99,6	5,7
3,3'-diméthoxybenzidine	91,6	6,1	91,5	8,2	87,1	5,8

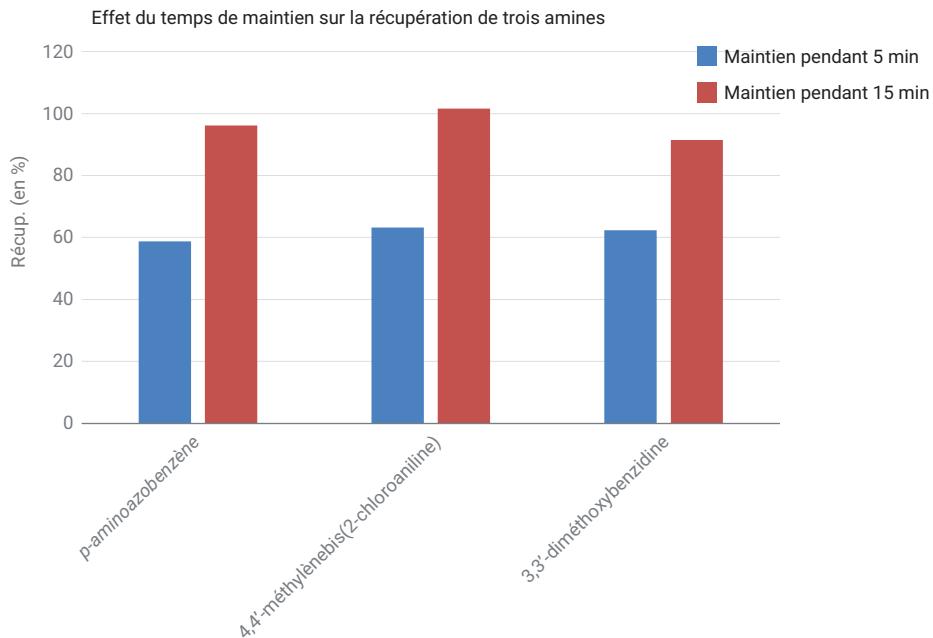


Figure 3. Expérience démontrant l'effet du temps de maintien sur la récupération de trois amines aromatiques. Des échantillons contenant 30 µg/mL d'amines ont été extraits avec des tubes Agilent Chem Elut S de 10 mL, 60 cc ($n = 3$).

Conclusion

Les cartouches Agilent Chem Elut S comportent un support synthétique conçu pour offrir des performances constantes et une capacité de rétention élevée des échantillons aqueux. Dans cette étude, les cartouches Chem Elut S ont présenté une récupération et une reproductibilité élevées pour les amines aromatiques dérivées des colorants azoïques, comme décrit dans la norme ISO 14362-1. Les trois types de cartouches Chem Elut S grand format testés ont démontré d'excellentes performances, avec une récupération entre 87 et 119 % et une RSD inférieure à 9 % pour les 20 amines aromatiques. De nombreux autres types d'échantillons et de composés peuvent bénéficier de la préparation d'échantillons avec Chem Elut S et sont présentés dans d'autres applications Agilent.

Références

1. Freeman, H. S. Aromatic Amines: Use in Azo Dye Chemistry. *Front. Biosci. (Landmark Ed.)* **2013**, 18, 145-164.
2. Pielesz, A.; et al. Detection and Determination of Aromatic Amines as Products of Reductive Splitting from Selected Azo Dyes. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2002**, 53(1), 42-47.
3. Textiles - Methods for Determination of Certain Aromatic Amines Derived from Azo Colorants - Part 1: Detection of the Use of Certain Azo Colorants Accessible with and Without Extracting the Fibres. EN 14362-1:2012, Feb. **2012**.

www.agilent.com/chem

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Imprimé aux États-Unis, le 24 juin 2019
5994-0951FR

