

Determinazione di ammine aromatiche derivate da coloranti azoici mediante GC/MS usando cartucce Chem Elut S per estrazione liquida su supporto

Autore

Derick Lucas
Agilent Technologies, Inc.

Abstract

Agilent Chem Elut S è un prodotto per la preparazione del campione che utilizza mezzi sintetici per l'estrazione liquida su supporto (SLE). Questo studio utilizza le cartucce Chem Elut S per l'analisi quantitativa di ammine aromatiche derivate da coloranti azoici secondo il metodo europeo ISO 14362-1. Una soluzione di citrato di sodio/idrossido di sodio contenente ammine aromatiche è stata caricata sulla cartuccia e ivi mantenuta per 15 minuti, quindi è stata eluita con metil-t-butil etere (MTBE) per ottenere un estratto per l'analisi GC/MS. Il metodo ha misurato le ammine alla concentrazione di 30 µg/mL su tre diversi formati di cartucce per SLE, che hanno fornito tutti un elevato recupero (dall'87 al 119%) e un'eccellente riproducibilità (<9% di RSD). I risultati dimostrano che Chem Elut S è un prodotto per SLE dalle elevate prestazioni per la determinazione di ammine aromatiche.

Introduzione

I coloranti azoici sono i coloranti più utilizzati nell'industria e rappresentano i due terzi di tutti i coloranti sintetici.¹ Molti prodotti comuni, tra cui fibre tessili, alimenti, farmaci e cosmetici, li usano come additivi coloranti. Determinati coloranti azoici sono vietati nella produzione tessile a causa dei pericoli per l'ambiente dovuti alla degradazione riduttiva in ammine aromatiche cancerogene.²

La quantificazione delle ammine aromatiche derivate dai corrispondenti coloranti azoici nei prodotti tessili è indicata nel metodo europeo ISO 14362-1.³ Il colorante azoico viene estratto dal materiale usando clorobenzene a riflusso, che viene quindi portato a secco. Il residuo dell'estrazione viene trattato con tampone citrato di sodio/idrossido di sodio e ditionato di sodio per ridurre i coloranti azoici ad ammine aromatiche. Il lavoro ha valutato il recupero e la riproducibilità dell'estrazione con Chem Elut S arricchendo una soluzione in bianco di citrato di sodio/idrossido di sodio con le ammine aromatiche appropriate.

Nella SLE tradizionale, un campione acquoso viene caricato su un letto adsorbente contenente terra di diatomee (DE), su cui il campione si deposita come un film sottile. Un solvente non miscibile con acqua viene quindi fatto passare attraverso il letto per SLE, che estrae gli analiti target dal campione con un'elevata efficienza e li eluisce in una provetta di raccolta per l'analisi con o senza post-trattamento. Questa fa risparmiare tempo e manodopera rispetto alla LLE tradizionale e migliora la riproducibilità tra utilizzatori diversi.

I prodotti Chem Elut S utilizzano un mezzo sintetico ottimizzato per superare i problemi dell'adsorbente DE tradizionale. A differenza delle particelle di DE dalla forma irregolare che presentano una considerevole variabilità e polveri sottili, le particelle Chem Elut S hanno una distribuzione "stretta" delle dimensioni delle particelle e sono prive di polveri sottili. Queste funzioni promuovono caratteristiche del flusso ideali e maggiore riproducibilità. Chem Elut S, inoltre, ha maggiori capacità di trattenere il campione rispetto agli adsorbenti DE, offrendo un'efficiente adsorbimento del campione e riducendone la probabilità di degradazione. Le tre cartucce Chem Elut S di grande formato, 5 mL - 20 cc, 10 mL - 60 cc e 20 mL - 60 cc, funzionano mediante caricamento ed eluizione per gravità, semplificando il flusso di lavoro.

Questo lavoro dimostra recupero e riproducibilità elevati delle ammine aromatiche usando le cartucce Chem Elut S e la rivelazione con GC/MS (SIM).

Condizioni sperimentali

Tutti i reagenti e i solventi erano di grado HPLC o analitico. L'MTBE è stato acquistato da VWR-BDH Chemicals (Radnor, PA, USA). Per preparare il tampone citrato 0,06 M in acqua è stato usato citrato di sodio diidrato (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA). Il ditionito di sodio è stato acquistato da Sigma-Aldrich e preparato giornalmente come soluzione da 200 mg/mL. L'idrossido di sodio è stato acquistato da Sigma-Aldrich come soluzione al 50% in acqua. Le ammine aromatiche e gli standard interni sono stati acquistati da Sigma-Aldrich e AccuStandard (New Haven, CT, USA) come solidi e liquidi puri per la preparazione di soluzioni stock. La Tabella 1 elenca i tempi di ritenzione, i numeri CAS e gli ioni GC/MS per le ammine target.

Standard e soluzioni

Le singole soluzioni stock sono state preparate per ogni ammina alla concentrazione di 10 mg/mL in acqua o DMSO, a seconda delle necessità. Questi standard sono quindi stati combinati in standard operativi per i calibranti e l'arricchimento dei campioni.

Apparecchiature e prodotti di consumo per la preparazione del campione

- Agilent Chem Elut S 5 mL, 20 cc (codice 5610-2009)
- Agilent Chem Elut S 10 mL, 60 cc (codice 5610-2010)
- Agilent Chem Elut S 20 mL, 60 cc (codice 5610-2011)
- Flacons in vetro per la raccolta da 40 e 150 mL
- Pipette Eppendorf

Condizioni strumentali

- GC Agilent 7890
- GC/MSD Agilent 5977

Parametri del GC/MSD Agilent 5977	
Colonna per GC	Agilent J&W DB-35ms, 30 m × 250 µm × 0,250 µm (codice 122-3832)
Liner	Splitless single gooseneck Ultra Inert con lana di vetro (codice 5190-2293)
Volume di iniezione	1 µL
Temperatura dell'iniettore	280 °C
Flusso	Costante, 2 mL/min
Temperatura del forno	100 °C, quindi 10 °C/min fino a 320 °C
Temperatura aus.	320 °C
Sorgente MS	250 °C
Temperatura quadrupolo	180 °C
Modalità MS	SIM (vedere la Tabella 1 per gli ioni)

Tabella 1. Ammine target e standard interni, tempo di ritenzione, parametri SIM e specifiche del recupero.³

Analita	N. CAS	Tempo di ritenzione (min)	Ione quantificatore (m/z)	Ione qualificatore 1 (m/z)	Ione qualificatore 2 (m/z)	Spec. %rec. ³
o-toluidina	95-53-4	2,783	106	107	89	>50
4-cloroanilina	106-47-8	4,511	127	129	100	>70
2,4,5-trimetilanilina	137-17-7	4,872	120	135	134	>70
p-cresidina	120-71-8	5,224	122	137	94	Nessuna spec
3-cloro-o-toluidina	87-60-5	5,585	141	106	140	>70
4-cloro-o-toluidina	95-69-2	5,700	141	106	140	>70
2,4-diamminotoluene	95-80-7	7,271	121	122	94	>50
3-nitro-p-toluidina	119-32-4	9,268	152	107	135	>70
2-naftilammina	91-59-8	9,326	143	115	116	>70
2-amminodifenile	90-41-5	9,427	169	168	167	>70
4-amminodifenile	92-67-1	11,591	169	168	170	>70
Antracene-d ₁₀	1719-06-8	11,784	188	184	189	I.S.
p-aminoazobenzene	60-09-3	15,200	197	92	120	>70
4,4'-ossidianilina	101-80-4	15,836	200	171	108	Nessuna spec
4,4'-diamminofenilmetano	101-77-9	15,937	198	197	106	>70
Benzidina	92-87-5	16,012	184	185	92	>70
3,3'-dimetil-4,4'-diamminofenilmetano	838-88-0	17,363	226	211	120	Nessuna spec
3,3'-dimetilbenzidina	119-93-7	17,623	212	213	106	Nessuna spec
4,4'-tiodianilina	139-65-1	18,520	216	184	215	>70
4,4'-metilenebis(2-cloroanilina)	101-14-4	18,856	231	266	195	Nessuna spec
3,3'-dimetossibenidina	119-90-4	18,973	244	201	229	Nessuna spec

Preparazione del campione

Procedura di pretrattamento dei campioni:

è stato seguito il protocollo di controllo E.4.6 di ISO 14362-1 per determinare l'efficienza dell'estrazione SLE delle ammine aromatiche.³ È stata preparata una soluzione con citrato di sodio 0,06 M aggiustata a pH 6 con idrossido di sodio. Il campione è quindi stato arricchito a 30 µg/mL con ammine aromatiche e mescolato bene prima dell'estrazione SLE. Dopo l'aggiunta delle ammine, la soluzione era di colore arancione/giallo brillante.

Procedura dell'SLE

1. Preparazione delle cartucce Chem Elut S con provette/flaconi di raccolta.
2. Trasferimento del campione su una cartuccia e caricamento per gravità (vedere la Tabella 2 per i volumi).
3. Mantenimento del campione nel mezzo per 15 minuti.
4. Eluizione per gravità con metil-t-butil etere (vedere la Tabella 2 per i volumi).
5. Miscelazione dell'eluente e divisione in aliquote in vial per autocampionatore per l'analisi SIM GC/MS.

Valutazione del recupero e della riproducibilità

Sono stati testati recupero e riproducibilità del protocollo Chem Elut S per le ammine aromatiche. Ogni cartuccia è stata analizzata in tre replicati da 30 µg/mL, come indicato nel metodo EN.³ Lo standard interno (IS) marcato antracene-d₁₀ è stato aggiunto a 30 µg/mL per garantire un'accurata correzione del volume. I calibranti sono stati preparati alla concentrazione di 7,5 µg/mL in MTBE per tenere conto di una diluizione 4x, come indicato nella procedura dell'SLE.

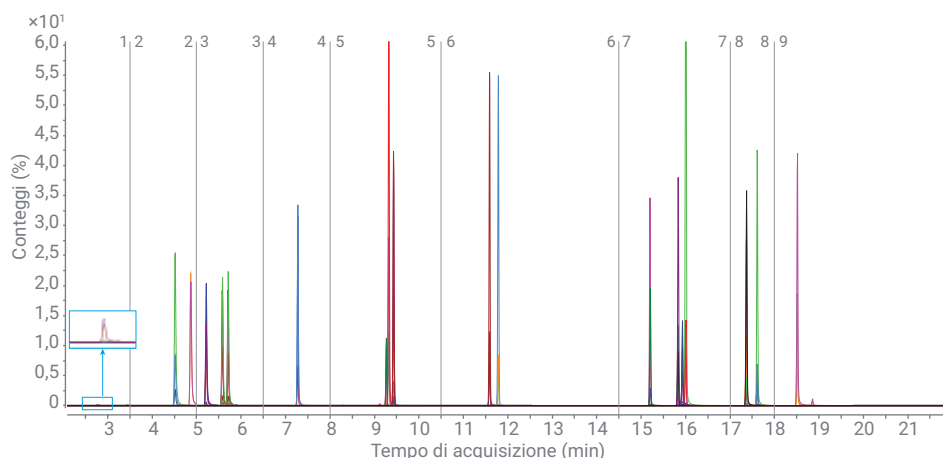


Figura 1. Sovrapposizione dei cromatogrammi SIM GC/MS di 20 ammine aromatiche e IS a 7,5 µg/mL.

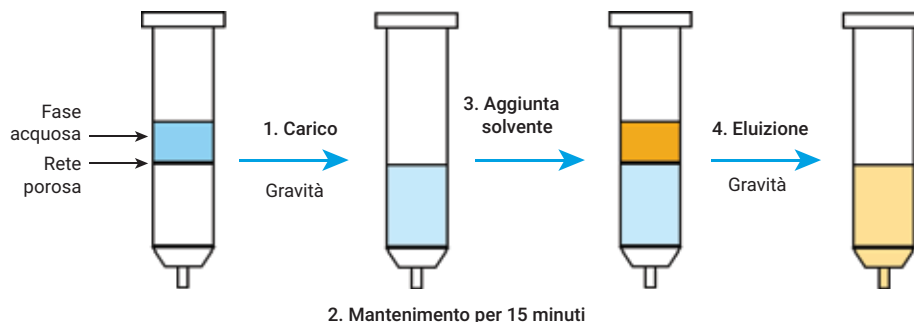


Figura 2. Diagramma del flusso di lavoro generale di Agilent Chem Elut S. I passaggi includono: 1) caricamento del campione per gravità; 2) mantenimento del campione nel mezzo per SLE per 15 minuti; 3) aggiunta di un solvente non miscibile con acqua per estrarre gli analiti e 4) eluizione del solvente organico per gravità.

Tabella 2. Volumi di carico e di eluizione della cartuccia per l'estrazione SLE di ammine aromatiche.

Cartuccia	Codice	Volume di carico (mL)	Volume di eluizione (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

Risultati e discussione

Risultati in termini di recupero e riproducibilità

Lo studio ha prodotto risultati eccellenti, come mostrato nella Tabella 3. Il recupero è stato compreso tra l'87 e il 119% per tutti e tre i formati di Chem Elut S testati, con RSD <9%. L'estensione del tempo di mantenimento dell'SLE a 15 minuti ha aumentato il recupero di *p*-aminoazobenzene, 4,4'-metilenebis(2-cloroanilina) e 3,3'-dimetossibenzidina del 29-38% (Figura 3). Questi miglioramenti del recupero sono stati dimostrati in provette per SLE sintetiche e a base di DE. Tutte le cartucce di grande formato hanno dato ottime prestazioni, in particolare la provetta da 10 mL - 60 cc, che ha dimostrato un'eccellente riproducibilità.

Preparazione del campione con Chem Elut S

Le provette Chem Elut S sono risultate facili da usare, rapide, e hanno fornito un elevato recupero degli analiti e un'eccellente precisione per le ammine aromatiche. Il mezzo sintetico viene fabbricato attentamente per fornire un'elevata capacità di trattenimento del campione, un impaccamento uniforme, una riproducibilità da lotto a lotto costante e caratteristiche di flusso ottimali. Le cartucce Chem Elut S da 5 mL - 20 cc, 10 mL - 60 cc e 20 mL - 60 cc sono progettate per permettere il caricamento e l'eluizione dei campioni per gravità, al fine di semplificare il funzionamento. Questa applicazione beneficia di un tempo di mantenimento di 15 minuti per garantire un recupero eccezionale di tutti gli analiti. Nei confronti diretti, le caratteristiche prestazionali sono state coerenti con gli adsorbenti a base di DE e permettono eccellente qualità dei dati, facilità d'uso e rimozione della matrice (ossia dei sali).

Tabella 3. Recupero e riproducibilità di ammine aromatiche cancerogene mediante Agilent Chem Elut S.

Analita	Formato di Chem Elut S					
	5 mL, 20 cc		10 mL, 60 cc		20 mL, 60 cc	
	%rec.	%RSD	%rec	%RSD	%rec	%RSD
<i>o</i> -toluidina	96,8	5,7	91,9	2,4	91,3	4,5
4-cloroanilina	98,6	3,7	91,3	0,7	92,2	4,7
2,4,5-trimetilanilina	98,8	3,9	92,2	0,8	93,8	4,3
<i>p</i> -cresidina	96,9	4,3	90,6	0,8	91,3	3,9
3-cloro- <i>o</i> -toluidina	97,8	3,7	91,0	1,0	92,3	4,4
4-cloro- <i>o</i> -toluidina	96,4	3,9	89,8	0,6	90,7	4,7
2,4-diamminotoluene	96,7	4,4	90,7	0,7	90,6	4,2
3-nitro- <i>p</i> -toluidina	99,8	4,7	95,0	0,8	94,9	5,0
2-naftilammina	97,8	4,3	91,7	0,8	93,0	5,1
2-amminodifenile	96,4	3,4	90,7	0,6	92,8	4,4
4-amminodifenile	97,9	4,3	93,5	0,6	94,1	4,5
<i>p</i> -aminoazobenzene	98,9	6,2	96,2	0,5	95,3	4,1
4,4'-ossidianilina	112,9	6,5	109,5	0,8	107,7	5,8
4,4'-diamminofenilmetano	99,5	6,1	95,3	0,6	95,0	5,5
Benzidina	116,4	5,6	110,4	1,3	111,7	6,1
3,3'-dimetil-4,4'-diamminofenilmetano	119,6	2,4	114,0	0,5	113,1	5,3
3,3'-dimetilbenzidina	103,4	5,4	96,8	0,4	96,8	5,7
4,4'-tiodianilina	107,4	5,9	101,9	1,0	99,7	5,9
4,4'-metilenebis(2-cloroanilina)	107,2	5,8	101,6	1,0	99,6	5,7
3,3'-dimetossibenzidina	91,6	6,1	91,5	8,2	87,1	5,8

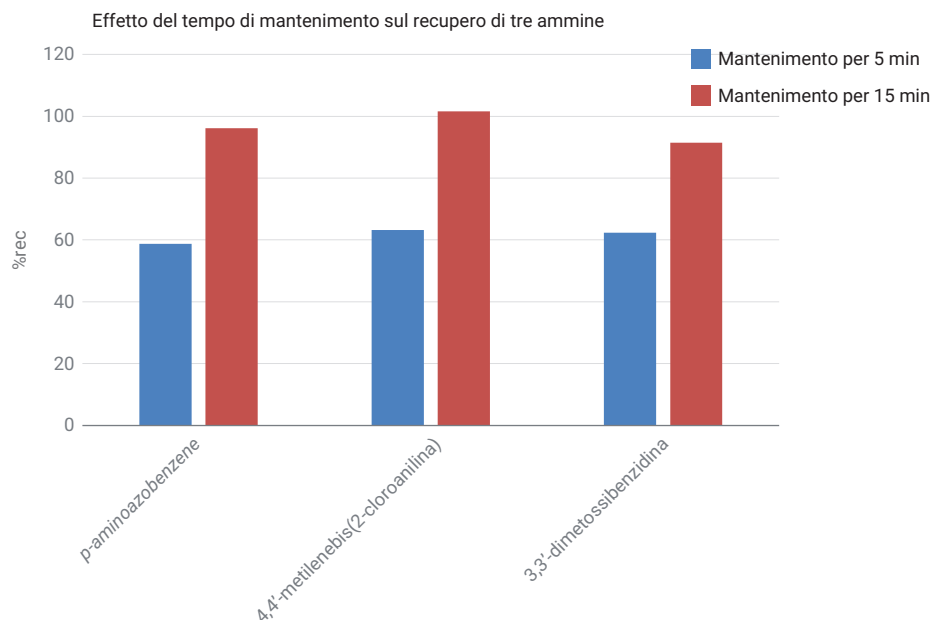


Figura 3. Esperimento che dimostra l'effetto del tempo di mantenimento sul recupero di tre ammine aromatiche. Campioni contenenti 30 µg/mL di ammine sono stati estratti con provette Agilent Chem Elut S da 10 mL, 60 cc (n = 3).

Conclusione

Agilent Chem Elut S utilizza un mezzo sintetico progettato per fornire risultati coerenti e un'elevata capacità di trattenimento di campioni acquosi. In questo studio, Chem Elut S ha offerto recupero e riproducibilità elevati per le ammine aromatiche derivate da coloranti azoici, come sottolineato in ISO 14362-1. Prestazioni eccellenti sono state dimostrate per tutte e tre le cartucce Chem Elut S di grandi dimensioni testate, con un recupero compreso tra l'87 e il 119% e una RSD <9% per tutte e 20 le ammine aromatiche. Molti altri tipi di campioni e analiti beneficiano della preparazione del campione con Chem Elut S e sono trattati in altre applicazioni Agilent.

Bibliografia

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

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Stampato negli Stati Uniti, il 24 giugno 2019
5994-09511TE