

Undersøkelser om anvendbarheten av  
membranintroduksjons-  
massespektrometri (MIMS) for analyser  
av aminer i luft og vann

**Christian Elgaaen**

Lektorutdanning med master i realfag

Innlevert: Mai 2012

Hovedveileder: Rudolf Schmid, IKJ

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet  
Institutt for kjemi



## Forord

Arbeidet med denne masteroppgaven har foregått fra august 2011 til mai 2012 ved Institutt for kjemi ved Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (NTNU) i Trondheim. Det praktiske arbeidet ble utført i tidsrommet januar-mars 2012 samme sted. Oppgaven representerer en avslutning av min studietid på studieprogrammet lektorutdanning i realfag (LUR).

En stor takk går til min veileder førsteamanuensis Rudolf Schmid for all veiledning og hjelp med det praktiske arbeidet og for konstruktive og gode tilbakemeldinger på oppgaven. Jeg vil også takke stipendiat Morten Martinsen for god hjelp på laboratoriet og ikke minst for all hjelp og velvillighet når instrumentet ikke oppførte seg slik det skulle. Takk til Gunnar Svare og Roger Aarvik ved Institutt for kjemi for hjelp med kjemikalier.

Jeg vil takke mine medstudenter for fem flotte år i Trondheim. Tusen takk spesielt til Thea, Anne Lene, Vilde, Lene og Vegard for alle kaffepauser, lunsjer og turer og alt det andre morsomme vi har funnet på gjennom disse fem årene. Til slutt vil jeg takke Line for at du alltid støtter meg.

Trondheim, 31. mai 2012

Christian Elgaaen



## Sammendrag

Membranintroduksjonsmassespektrometri (MIMS) bruker en semipermeabel membran for å introdusere analytter til et massespektrometer. En stor del av en prøvematriks holdes tilbake, mens bare enkelte stoffer diffunderer gjennom membranen og inn i en bæregass som transporterer stoffene til massespektrometeret. Membranen kan være laget av mange ulike materialer, men mest vanlig er polydimetylsiloksan (PDMS). MIMS er en selektiv og sensitiv teknikk som er spesielt egnet for miljøanalyser av flyktige og semiflyktige organiske forbindelser i jord, luft og vann. Det optimale er at stoffet som skal analyseres er upolart til moderat polart og har moderat løselighet i PDMS.

I dette prosjektet har anvendbarheten av membranintroduksjonsmassespektrometri for analyser av 17 ulike aminer blitt testet. I utvalget fantes både alifatiske, sykliske og aromatiske aminer. Det har blitt brukt membran av PDMS og massespektrometer med ionefelle. Alle aminene har blitt analysert i luft, mens fire av aminene også ble analysert i vann/bufferløsning. I tillegg har de fleste av aminene blitt analysert i luft med tandemmassespektrometri (MS/MS).

Aminer i luft gir de beste resultatene. Her oppnås det for en del av aminene god respons og korte respons- og halveringstider. Massespektrene er relativt like referansespektrene, som er hentet fra MS-bibliotek. Fra dette prosjektet gjelder dette i størst grad tripropylamin, diisopropyletylamin, pyridin og pyrrol. Det er også mulig å identifisere en del av aminene med MS/MS.

Analyser av aminer med MIMS har noen begrensninger. Blant annet kan ikke stoffene som skal analyseres ha for stor løselighet i membranmaterialet eller være altfor polare. Det vil føre til meget lange analysetider eller at stoffene ikke passerer membranen. MIMS-analyse av aminoalkoholer var ikke mulig under de betingelsene som var gjeldende i dette prosjektet.

Vannanalyser er mer krevende enn luftanalyser når det gjelder både utstyr og tidsforbruk. Analyse av aminer i vann krever i tillegg kontroll av pH. Aminene må foreligge i nøytral form dersom analyse skal være mulig.



## Abstract

Membrane introduction mass spectrometry (MIMS) uses a semi permeable membrane to introduce analytes into a mass spectrometer. The membrane is a barrier between the sample matrix and the mass spectrometer. The membrane can be made of various materials, but most used is polydimethylsiloxane (PDMS). MIMS is a selective and sensitive technique for environmental analyses of volatile and semi-volatile organic compounds in air, water and soil. The compound to be analyzed should be non polar to moderate polar and should have moderate solubility in PDMS.

In this project the applicability of membrane introduction mass spectrometry for analyses of 17 different amines has been tested. The selection consists of aliphatic, cyclic and aromatic amines. A membrane made of PDMS and a mass spectrometer with an ion trap mass analyzer have been used. Every amine has been analyzed in air, while four of the amines also were analyzed in water/buffer solution. In addition, most of the amines have been analyzed in air by tandem mass spectrometry (MS/MS).

Amines in air produce the best results. For some of the amines short response times and half times were achieved and the sensitivity is quite good. The mass spectra are quite similar to the reference spectra from MS library. In this project these were tripropylamine, diisopropylethylamine, pyrrole and pyridine. It is also possible to identify some of the amines by MS/MS.

MIMS analyses of amines also have some limitations. The compounds to be analyzed cannot be too soluble in PDMS, as this will lead to long analysis times, or be too polar, as this could cause that the compound does not diffuse through the membrane. MIMS analysis of amino alcohols was not possible with the analysis conditions in this project.

Water analyses are more time consuming and require more equipment than air analyses. Water analysis of amines has to be done in a solution with known pH. The amines must be in neutral form if MIMS analysis shall be possible.





# Innhold

|   |     |
|---|-----|
| Forord .....  | I   |
| Sammendrag .....  | III |
| Abstract .....  | V   |
| Figurliste.....   | X   |
| Tabelliste .....  | XIV |
| Forkortelser .....  | XV  |
| 1. Innledning.....  | 1   |
| 1.1. Bakgrunn .....   | 1   |
| 1.2. Mål med oppgaven .....                                 | 2   |
| 2. Teori .....  | 3   |
| 2.1. Aminer.....  | 3   |
| 2.1.1. Heterosykliske aminer.....                           | 4   |
| 2.1.2. Bruk av aminer .....                                 | 4   |
| 2.1.3. Miljø og helse.....                                  | 5   |
| 2.2. Massespektrometri .....                                | 6   |
| 2.2.1. Elektronionisering .....                             | 6   |
| 2.2.2. Ionefelle.....                                       | 7   |
| 2.2.3. Elektronmultiplikator .....                          | 8   |
| 2.2.4. Gasskromatografi-massespektrometri (GC-MS).....      | 9   |
| 2.2.5. Tandemmassespektrometri.....                         | 10  |
| 2.2.6. Massespektrometri og aminer .....                    | 11  |
| 2.3. Membranintroduksjonsmassespektrometri (MIMS) .....     | 12  |
| 2.3.1. Kort historikk og utvikling .....                    | 13  |
| 2.3.2. Membranen og ulike membranmaterialer .....           | 13  |
| 2.3.3. Prinsippet og innføringssystemet .....               | 15  |
| 2.3.3.1.   Temperaturens innvirkning på MIMS-analyser ..... | 17  |

|  |    |
|--|----|
| 2.3.4. MIMS og tandemmassespektrometri .....                         | 18 |
| 2.3.5. Løselighet av aminer i PDMS .....                             | 18 |
| 3. Eksperimentelt.....   | 19 |
| 3.1. Aminer i dette prosjektet .....                                 | 19 |
| 3.2. Instrument og membranenhet.....                                 | 22 |
| 3.3. Analyser av aminer i luft.....                                  | 23 |
| 3.3.1. Fullskannanalyser av aminer i luft .....                      | 23 |
| 3.3.2. MS/MS-analyser av utvalgte aminer i luft .....                | 26 |
| 3.4. Analyser av aminer i vann.....                                  | 26 |
| 3.4.1. Test med boratbuffer .....                                    | 28 |
| 3.4.2. Forsøk med fosfatbuffer .....                                 | 28 |
| 4. Resultater og diskusjon .....                                     | 29 |
| 4.1. Analyser av aminer i luft .....                                 | 29 |
| 4.1.1. Fullskannanalyser av aminer i luft .....                      | 29 |
| 4.1.1.1. Aminoalkoholene .....                                       | 31 |
| 4.1.1.2. Alifatiske, sykliske og aromatiske aminer .....             | 32 |
| 4.1.1.3. Lave m/z-verdier .....                                      | 33 |
| 4.1.2. MS/MS-analyser av utvalgte aminer i luft .....                | 47 |
| 4.2. Analyser av aminer i vann.....                                  | 54 |
| 4.3. Generelle kommentarer og mulige feilkilder .....                | 60 |
| 4.3.1. Problemer med massespektrometeret .....                       | 61 |
| 4.4. Sammenligning av analyser i luft og vann .....                  | 62 |
| 4.5. Løselighet av aminer i PDMS og vurdering av aminer i luft ..... | 63 |
| 4.6. Videre arbeid .....   | 66 |
| 5. Konklusjon .....  | 67 |
| 6. Litteraturliste .....   | 68 |
| Vedlegg: TI-profiler av aminoalkoholer .....                         | 74 |



## Figurliste

|   |    |
|---|----|
| Figur 1: Generelle strukturer av primært, sekundært og tertiært amin.....   | 3  |
| Figur 2: Skjematisk oversikt over delene i et typisk massespektrometer (Gross, 2011). .....   | 6  |
| Figur 3: Skjematisk oversikt over en ionefelle (Yoshinari, 2000). .....   | 8  |
| Figur 4: Jetseparator for bruk i GC-MS (Poole, 2003). .....   | 9  |
| Figur 5: Typiske fragmenteringer som kan skje med et alifatisk amin, i dette tilfellet N-ethyl-N-methyl-propanamine. Ioner med m/z-verdi 100 er her termodynamisk ugunstig sammenliknet med avspalting av metyl (Gross, 2011).....  | 11 |
| Figur 6: Ulike innføringssystemer som kan brukes i MIMS. HFM er hollow-fiber membran. AP er acceptor fase (transportgass) (Davey et al., 2011). .....   | 16 |
| Figur 7: Oppsett med hulfibermembran for analyse med MIMS. Stoffene som diffunderer gjennom membranen blir transportert til massespektrometeret av transportgassen (Schmid, 2010).....  | 17 |
| Figur 8: Strukturer av analyserte alifatiske aminer. ....   | 20 |
| Figur 9: Strukturer av analyserte sykliske og aromatiske aminer. ....   | 21 |
| Figur 10: Membranenheten slik den er før den installeres i ovnen på gasskromatografen. På T-koblingene kobles det inn rør som frakter prøvemidiet til og fra membranenheten. Kapillærrørene tilfører bæregass (høyre rør), og transporterer prøven som er diffundert gjennom membranen til massespektrometeret (venstre rør)..... | 23 |
| Figur 11: Oppsett for luftanalyser. Luftinntak med kullfilter til venstre, rotameter og luftpumpe til høyre. ....   | 24 |
| Figur 12: Inne i ovnen ved luftanalyser. Glassrøret var prøveapplikasjonspunkt under de innledende analysene av aminer i luft. Luften kommer ned røret bakerst til venstre, går gjennom glassrøret og opp igjen det fremste røret og inn i membranenheten. ....   | 25 |
| Figur 13: Skjematisk oversikt over oppsettet for luftanalyser. A = Kullfilter, B = Glassrør for prøveapplisering, C = Rotameter, D = Luftpumpe, E = Kromatografikolonne, F = Jetseparator, G = Massespektrometer. Svarte piler indikerer retningen på luftstrømmen, mens røde piler viser retningen til bæregassen.....           | 25 |
| Figur 14: Oppsett for vannanalyser med prøvekolbe, toveisventil og vannpumpe.....   | 27 |
| Figur 15: Prøvekolbe og toveisventil for vannanalyser. ....   | 27 |
| Figur 16: Skjematisk oversikt over oppsettet for vannanalyser. A = Rundkolbe med prøve og bufferløsning, B = Toveisventil, C = Peristaltisk Pumpe, D = Reservoar med destillert   |    |

|  |    |
|--|----|
| vann, E = Kromatografikolonne, F = Jetseparator, G = Massespektrometer. Svarte piler indikerer retningen til prøven, mens de røde pilene angir retningen til bæregassen. På denne figuren er angitt slik det ser ut når prøver ble analysert. Ved å vri ventilen kan det trekkes opp destillert vann fra beholderen, og slangen mellom C og A ble tatt ut og montert slik at vannet går til avløp..... | 28 |
| Figur 17: Oversikt over responstider ( $t_{90-10}$ ) for analyserte aminer i luft. ....  | 30 |
| Figur 18: Oversikt over halveringstider for analyserte aminer i luft. For pentylamin, piperazin og kinolin kunne ikke halveringstidene bestemmes siden disse ikke ble analysert lenge nok. ....  | 31 |
| Figur 19: TI-profil og massespekter av dietylamin (1,0 $\mu$ L) i luft. Dietylamin gir et veldig lite signal (det minste signalet av alle analyserte aminer), og det har i tillegg ganske lang responstid og halveringstid. For analyser med MS/MS vil m/z 58 være den eneste opplagte kandidaten. Molekylionet m/z 73 er helt fraværende fra massespekteret. ....                                     | 34 |
| Figur 20: TI-profil og massespekter av trietylamin (1,0 $\mu$ L) i luft. Skannområde 40-150. Trietylamin viser positive resultater. Responstiden er ganske lav (3,6 minutter). Imidlertid er halveringstiden noe lang.....   | 35 |
| Figur 21: TI-profil og massespekter av dipropylamin (1,0 $\mu$ L) i luft. Molekylionet ved m/z 101 er fraværende. ....   | 36 |
| Figur 22: TI-profil og massespekter av tripropylamin (1,0 $\mu$ L) i luft. Massespekteret viser immoniumioner med m/z-verdier 58, 86 og 114. Molekylionet ved m/z 143 er meget svakt i intensitet. ....  | 37 |
| Figur 23: TI-profil og massespekter av pentylamin (1,0 $\mu$ L) i luft. Det er ingen forklaring på den lille toppen ved cirka 6,5 minutter. Pentylamin ble applisert ved 5 minutter. Pentylamin er et primært amin med mange ioner i massespekteret med lave m/z-verdier, i følge referansespekter. Det gjør pentylamin uegnet til luftanalyse med MIMS. ....  | 38 |
| Figur 24: TI-profil og massespekter av diisopropyletylamin (1,0 $\mu$ L) i luft. Molekylionet ved m/z 129 er til stede i små mengder. ....   | 39 |
| Figur 25: TI-profil og massespekter av piperidin (1,0 $\mu$ L) i luft. Toppene m/z 56 og 58 stammer nok i stor grad fra stoffet som ble analysert før piperidin, nemlig dietylamin. Massespekteret viser at de karakteristiske toppene til piperidin ikke er til stede, og at piperidin derfor ikke er spesielt egnet for analyse på denne måten. Signalet til piperidin er også svært lite. ....      | 40 |
| Figur 26: TI-profil og massespekter av piperazin i luft. Applikasjonen skjedde ved 8,3 minutter. Etter 33,5 minutter ble temperaturen satt opp fra 40 °C til 60 °C, og ned igjen til   |    |

|  |    |
|--|----|
| 40 °C etter 40 min. Massespekteret rundt 29 minutter og rundt 37 minutter var så å si identiske. Det store signalthoppet skyldes endringen i temperatur. Verdiene i tabellen for piperazin er basert på den første toppen som har maksimum rundt 29 minutter. Disse verdiene vil være best for sammenlikning med andre stoffer siden temperaturen er 40 °C her, som for resten av analysene. Følgelig er ingen halveringstid oppgitt for piperazin. Den siste toppen kan tjene som et godt eksempel på at signalet blir betydelig kraftigere ved temperaturøkning..... | 41 |
| Figur 27: TI-profil og massespekter av morfolin (1,0 µL) i luft. Massespekteret er ikke helt bra sammenlignet med referansespekter.....  | 42 |
| Figur 28: TI-profil og massespekter av pyrrol (1,0 µL) i luft. Pyrrol utmerker seg som et av aminene som viser de beste egenskapene for analysene med MIMS. Både respons- og halveringstid er korte, og signalet relativt høyt. Den største utfordringen er at referansespekteret for pyrrol indikerer mange topper rundt m/z 40, men det er problematisk for disse luftanalysene å analysere ved slike m/z-verdier. ....  | 43 |
| Figur 29: TI-profil og massespekter av pyridin (1,0 µL) i luft. Pyrrol utmerker seg som et av aminene som viser de beste egenskapene for analysene med MIMS. Både respons- og halveringstid er korte, og signalet relativt høyt. ....  | 44 |
| Figur 30: TI-profil og massespekter av kinolin (1,0 µL) i luft. Massespekteret stemmer godt overens med referansespekter.....  | 45 |
| Figur 31: TI-profil og massespekter av anilin (1,0 µL) i luft. Den noe spesielle formen til anilins TI-profil skyldes ingen ytre påvirkning som endring i temperatur.....  | 46 |
| Figur 32: Massespekter fra MS/MS-analyse av dietylamin. Forløperion m/z 58. ....   | 48 |
| Figur 33: Massespekter fra MS/MS-analyse av trietylamin. a) Forløperion m/z 58, b) forløperion m/z 86. ....  | 49 |
| Figur 34: Massespekter fra MS/MS-analyse av dipropylamin. a) Forløperion m/z 58, b) forløperion m/z 72. ....   | 49 |
| Figur 35: Massespekter fra MS/MS-analyse av tripropylamin. a) Forløperion m/z 58, b) forløperion m/z 86, c) forløperion m/z 114. ....  | 50 |
| Figur 36: Massespekter fra MS/MS-analyse av diisopropyletylamin. a) Forløperion m/z 72, b) forløperion m/z 114. ....   | 51 |
| Figur 37: Massespekter fra MS/MS-analyse av piperidin. a) Forløperion m/z 56, b) forløperion m/z 84. ....  | 51 |
| Figur 38: Massespekter fra MS/MS-analyse av pyrrol. a) Forløperion m/z 39, b) forløperion m/z 67. ....   | 52 |

|  |    |
|--|----|
| Figur 39: Massespekter fra MS/MS-analyse av pyridin. a) Forløperion m/z 50, b) forløperion m/z 79. ....  | 52 |
| Figur 40: Massespekter fra MS/MS-analyse av kinolin. a) Forløperion m/z 102, b) forløperion m/z 129. ....  | 53 |
| Figur 41: Massespekter fra MS/MS-analyse av anilin. a) Forløperion m/z 66, b) forløperion m/z 93. ....   | 53 |
| Figur 42: Oversikt over responstider ( $t_{90-10}$ ) for analyserte aminer i vann (bufferløsning).....   | 54 |
| Figur 43: TI-profil og massespekter av trietylamin i fosfatbuffer. Signalet går relativt hurtig fra basislinje til cirka 90 % av maksimum, men fortsetter etter det å stige sakte, men jevnt, tilsynelatende uten å nå et maksimum. ....   | 57 |
| Figur 44: TI-profil og massespekter av piperazin i boratbuffer. Massespekteret viser topper som kan indikere toluen (m/z 65, 91 og 92), mens m/z 85 tilhører piperazin. Den nederste TI-profilen er brukt i beregninger. Den øverste er skannet fra m/z 40, mens den nederste er skannet fra m/z 53. Det kan være et godt eksempel på at naturlig forekommende stoffer, som for eksempel CO <sub>2</sub> (m/z 44), bidrar til å øke signalet betraktelig, men dette ville uansett blitt tatt bort ved bakgrunnssubtraksjon. .... | 58 |
| Figur 45: TI-profil og massespekter av pyridin i fosfatbuffer. I midten er massespekteret for den første toppen, nederst er massespekteret for det siste toppnivået. Det nederste massespekteret er bakgrunnssubtrahert mot det lille plataet ved cirka 15 minutter etter den første kraftige toppen. ....   | 59 |
| Figur 46: Sammenlikning av responstider for tre aminer i luft og vann. ....  | 62 |
| Figur 47: TI-profil av monoetanolamin i luft. ....   | 74 |
| Figur 48: TI-profil av dietanolamin i luft. Temperaturøkning førte til signaløkning, som ikke er DEA, men rester fra stoffet som ble analysert før (trietylamin). ....   | 74 |
| Figur 49: TI-profil av metyldietanolamin i luft. ....  | 74 |
| Figur 50: TI-profil av 2-amino-2-metyl-1-propanol i luft. ....   | 74 |
| Figur 51: TI-profil av monoetanolamin i fosfatbuffer. ....   | 75 |

## Tabelliste

|  |    |
|--|----|
| Tabell 1: Oversikt over analyserte aminer i dette prosjektet med tilhørende molar masse og kokepunkt samt renhetsgrad og leverandør dersom det var tilgjengelig. ....  | 19 |
| Tabell 2: Utstyr brukt i analyser av aminer i luft. ....   | 24 |
| Tabell 3: Utstyr brukt i analyser av aminer i vann. ....   | 27 |
| Tabell 4: Responstid, halveringstid og maksimum intensitet med henvisning til massespekter og TI-profil for aminer i luft. ....  | 29 |
| Tabell 5: Forløperioner og produksjoner for aminer analysert med tandemmassespektrometri med henvisning til spekter. ....  | 47 |
| Tabell 6: Responstid og maksimum intensitet med henvisning til massespekter og TI-profil for aminer i vann. ....   | 54 |
| Tabell 7: Inndeling av analyserte aminer i luft i tre grupper etter hvilke resultater analysene gir. Inndelingen er basert på respons- og halveringstid, løselighet i PDMS og likhet med referansemassespekter. .... | 63 |



## Forkortelser

|       | <b>Engelsk</b>                          | <b>Norsk</b>                          |
|-------|---|---------------------------------------|
| CCS   | Carbon capture and storage              | Karbonfangst- og lagring              |
| EI    | Electron ionization                     | Elektronionisering                    |
| m/z   | Mass-to-charge ratio                    | Masseladningsforhold                  |
| MIMS  | Membrane introduction mass spectrometry | Membranintroduksjonsmassespektrometri |
| MS    | Mass spectrometry                       | Massespektrometri                     |
| MS/MS | Tandem mass spectrometry                | Tandemmassespektrometri               |
| PDMS  | Polydimethylsiloxane                    | Polydimetylsiloksan                   |
| SVOC  | Semi-volatile organic compounds         | Semiflyktige organiske forbindelser   |
| TIC   | Total ion current                       | Total ionestrøm                       |
| VOC   | Volatile organic compounds              | Flyktige organiske forbindelser       |



# 1. Innledning

## 1.1. Bakgrunn

Overvåkning av ulike stoffers tilstedeværelse i naturen er viktig både med tanke på miljø og helse. En rekke stoffer som slipper ut i luft, vann og jord kan være skadelig for mennesker, dyr og planteliv. Det finnes etter hvert mange kvalitative og kvantitative analysemetoder som kan utføres på et laboratorium. Det er derimot ønskelig at noen analyser kan foregå ute i felten, for å spare både tid, penger og andre ressurser spares (Llamas et al., 2007). På bakgrunn av dette er det viktig å teste og prøve ut nye metoder for miljøovervåkning for å se om metodene kan tas med ut og brukes kontinuerlig ute i felt.

En metode som viser potensial for bruk til kontinuerlige analyser i felt er membranintroduksjonsmassespektrometri (MIMS) (Davey et al., 2011). Her settes en semipermeabel membran inn foran et massespektrometer slik at bare noen av stoffene i en prøve blir transportert gjennom membranen til massespektrometeret, hvor de blir ionisert, separert og detektert. Denne membranen er ofte laget av den hydrofobe polymeren polydimetylsiloksan (PDMS). Det er særlig flyktige og relativt upolare organiske forbindelser som kan analyseres med denne teknikken. MIMS er en enkel, sensitiv og selektiv metode for analyse av komponenter i vann, luft og jord (Davey et al., 2011; Johnson et al., 2000; Ketola et al., 2002).

Mange nitrogenholdige stoffer, deriblant aminer, har en rekke anvendelser innenfor forskning, industri og andre områder (Lawrence, 2004). Det er viktig å kontrollere om disse stoffene slipper ut i miljøet hvor mange av dem potensielt kan true helse og dyre- og planteliv og være en risiko for helse og miljø. Studier av hvordan aminer oppfører seg ved bruk av MIMS under gitte betingelser er nødvendig dersom denne metoden reelt skal kunne brukes. Det er også interessant i seg selv å prøve MIMS på andre stoffer enn det som er gjort tidligere, og det kan være en start på eventuelt større og andre studier der ulike betingelser endres, som for eksempel temperatur, ioniseringsteknikk, ulike skann som SIM og MS/MS samt testing av ulike membranmaterialer.

Opprinnelig skulle denne oppgaven handle spesielt om MIMS-analyse av aminer som kan brukes i fangst og lagring av karbondioksid (CO<sub>2</sub>), men etter noe analyse viste det seg at noen av disse aminene ikke var spesielt egnet for analyse med MIMS. Derfor ble det besluttet å analysere andre aminer i tillegg, slik at dette prosjektet i stor grad er en generell kvalitativ studie av hvordan utvalgte aminer oppfører seg ved analyse med MIMS i luft og vann.

## **1.2. Mål med oppgaven**

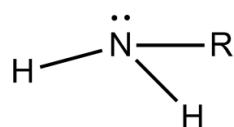
Oppgavens overordnede mål er å finne ut om det er mulig å bruke membranintroduksjonsmassespektrometri (MIMS) for analyse av utvalgte aminer i luft og vann. Dette inkluderer å finne ut om stoffene lar seg analysere med MIMS og hvordan de kan identifiseres kvalitativt. Det er videre et mål å antyde noe om hvilke egenskaper som avgjør hvor gode analysene er, samt legge grunnlag for flere og mer omfattende studier av MIMS og analyse av aminer.

## 2. Teori

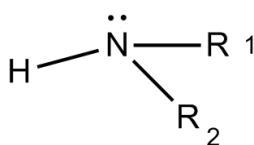
### 2.1. Aminer

Aminer er organiske forbindelser som inneholder ett basisk nitrogenatom. Dette nitrogenatomet har et ledig elektronpar (lone pair). Egenskaper til aminer er sterkt knyttet til nitrogenatomets ledige elektronpar (Lawrence, 2004). Slik definerer IUPAC aminer: “Compounds formally derived from ammonia by replacing one, two or three hydrogen atoms by hydrocarbyl groups, and having the general structures  $\text{RNH}_2$  (primary amines),  $\text{R}_2\text{NH}$  (secondary amines),  $\text{R}_3\text{N}$  (tertiary amines)” (McNaught & Wilkinson, 1997).

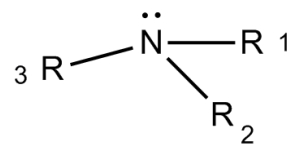
Aminene er altså avledninger fra ammoniakk ( $\text{NH}_3$ ), og de klassifiseres som primære, sekundære eller tertiære etter om det er henholdsvis én, to eller tre alkyl- eller arylgrupper direkte bundet til nitrogenatomet (Solomons & Fryhle, 2008). Figur 1 viser generelle strukturer av primære, sekundære og tertiære aminer. Aminer er moderat polare forbindelser. På grunn av primære og sekundære aminers mulighet for å danne sterke hydrogenbindinger med hverandre og vann, har de nokså høye kokepunkt. Tertiære aminer kan danne hydrogenbindinger med vann, men ikke med hverandre. Stoffene er relativt svake baser, og aminer med lav molekylvekt er flyktige (Solomons & Fryhle, 2008). Den karakteristiske lukten av råtten fisk skyldes aminer. Generelt har mange aminer en sterk og ofte ubehagelig lukt (Manahan, 2005).



Primært amin



Sekundært amin



Tertiært amin

**Figur 1:** Generelle strukturer av primært, sekundært og tertiært amin.

### **2.1.1. Heterosykliske aminer**

En heterosyklisk forbindelse er en syklisk forbindelse der minst ett av atomene i ringen er av et annet grunnstoff enn karbon. Dette kan for eksempel være nitrogen, oksygen eller svovel. Det finnes en rekke heterosykliske aminer, blant annet pyridin. Heterosykliske aminer kan være både umettet og mettet. De kan også ha et konjugert system av delokaliserte  $\pi$ -elektroner og være aromatiske, noe som er tilfellet for nettopp pyridin, som dermed er heteroaromatisk (Solomons & Fryhle, 2008).

### **2.1.2. Bruk av aminer**

Aminer har en mengde ulike anvendelser. En del aminer har blitt testet for bruk i CO<sub>2</sub>-håndtering. Videre brukes en rekke forskjellige aminer blant annet i plantevernmidler (pesticider), som inhibitorer mot korrosjon, i smøreoljer, som antioksidanter i gummi og takbelegg, i legemidler og kosmetikk og som beskyttelse mot gammastråling (Lawrence, 2004).

Fangst og lagring av karbon (CCS) er en teknologi som skal hindre store mengder av hovedsaklig CO<sub>2</sub> å slippe ut i atmosfæren etter forbrenning av fossile brennstoffer i blant annet energiverk og industri. Denne teknologien består av å fange CO<sub>2</sub> før den slipper ut i atmosfæren, transportere gassen til en lagringsplass og til sist pumpe den under bakken der den kan lagres trygt og permanent (GlobalCCSInstitute, 2011).

En måte å fange CO<sub>2</sub> på før den går ut i atmosfæren er ved bruk av aminer. Gass med innhold av CO<sub>2</sub> blir ledet inn i bunnen av et absorbatortårn, hvor gassen stiger oppover og kommer i kontakt med en væske bestående av vann og aminer. CO<sub>2</sub> vil da kunne absorberes av aminene. Denne reaksjonen kan reverseres for å utskille CO<sub>2</sub>, som deretter kan komprimeres og lagres (TCM, 2010).

Aminer som kan brukes til dette er blant annet monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA) og metyldietanolamin (MDEA) (Eide-Haugmo et al., 2009). Spesielt for disse forbindelsene, som også kalles aminoalkoholer, er at de kan klassifiseres som både amin og alkohol, henholdsvis på grunn av nitrogenatomet og hydroksylgruppa. Strukturer av disse stoffene finnes i Figur 8.

Aminene resirkuleres ved CO<sub>2</sub>-fangst, men noe av aminene vil kunne slippe ut i atmosfæren. Det er da nødvendig å vite hvilke konsekvenser dette kan få for helse og miljø. Derfor er det viktig å få på plass gode metoder for å finne mengden aminer i luft og vann. Det er også sentralt å vite hvordan aminene oppfører seg i miljøet, om de reagerer med andre stoffer og hvordan de brytes ned. Det synes klart at noen aminer, spesielt nitrosaminer, er kreftfremkallende. Aminene som slippes ut fra fangstprosessen er vanligvis ikke farlige i seg selv, men de kan inngå i reaksjoner i luften og danne nye og mer potensielt farlige stoffer, deriblant nitrosaminer. Dette kan skje ved fotooksidasjon. Studier fra andre halvår 2011 tyder på at konsentrasjonene ved utslipp av nitrosaminer i luft ikke så høye som fryktet, men at det er behov for å undersøke hvordan nitraminer brytes ned i vann (KLIF, 2011).

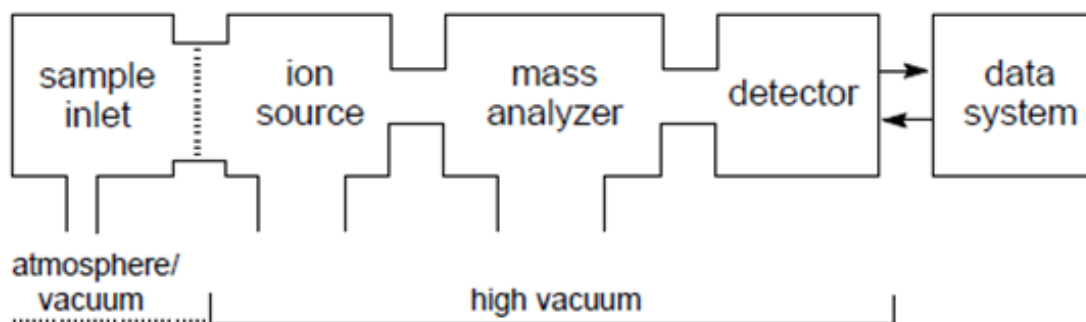
### **2.1.3. Miljø og helse**

Aminer slippes ut i atmosfæren fra en rekke kilder, både naturlige og antropogene. En naturlig kilde er nedbrytning av organisk materiale som inneholder nitrogen, for eksempel proteiner. Blant de antropogene kildene finnes forbrenningsanlegg, renseanlegg for kloakk, gårdsbruk, industri, tobakksrøyk og biltrafikk. Aminer finnes også i forskjellige matvarer (Fekete et al., 2010; Neurath et al., 1977; Shalaby, 1996). En rekke heterosykliske aminer produseres under grilling og steking av kjøtt og fisk ved vanlige temperaturer, og disse kan bidra til utviklingen av kreft. Mennesker kan med andre ord eksponeres jevnlig for disse stoffene gjennom dietten (Toribio et al., 2002). Nitrosaminer og nitraminer er oppfattet som noen av de mest toksiske aminforbindelsene for mennesker. Nitrosaminer, som finnes i blant annet tobakksrøyk, er også kreftfremkallende. Disse stoffene er, som nevnt tidligere, noen av dem man frykter skal dannes ved utslipp av aminer etter fangst av CO<sub>2</sub>.

## 2.2. Massespektrometri

Massespektrometri (MS) blir beskrevet som en uunnværlig analysemetode i kjemi, biokjemi, farmasi og medisin. Blant annet kan massespektrometri gi informasjon om molekylærstrukturer, og metoden kan brukes til miljøanalyser, dopingkontroller og kvalitetskontroll av matvarer (Gross, 2011). MS er særlig attraktivt på grunn av sin sensitivitet og selektivitet. Forhold som tidligere satte begrensninger for bruken av MS, spesielt utenfor laboratoriet, som vekt, størrelse og kompleks instrumentering er i stor grad ryddet av veien med bruk av betraktelig mindre instrumenter og avanserte datasystemer som styrer analyseprosesser og behandler data (Llamas et al., 2007).

Enkelt sagt er massespektrometri en teknikk som baserer seg på å generere ioner fra prøvemolekyler, hvor ionene deretter blir separert etter masseladningsforhold ( $m/z$ ), og til sist detektert ved telling av antall ioner tilhørende én  $m/z$ -verdi. Dette blir så opptegnet som et massespekter med  $m/z$ -verdier horisontalt og intensitet vertikalt (Silverstein et al., 2005). Et massespektrometer består grunnleggende av tre deler, som oftest er i vakuum: ionekilde, masseanalytiker og detektor. Se Figur 2 for en skjematisk oversikt.



**Figur 2:** Skjematisk oversikt over delene i et typisk massespektrometer (Gross, 2011).

### 2.2.1. Elektronionisering

Elektronionisering (EI) har lenge vært og er kanskje fortsatt den mest vanlige ioniseringsteknikken i massespektrometri. I EI blir prøvemolekylene, som er i gassfase, bestrålt med energirike elektroner. Dette fører til at molekylet blir ionisert ved at det mister ett elektron, og det dannes et molekylion (Gross, 2011):



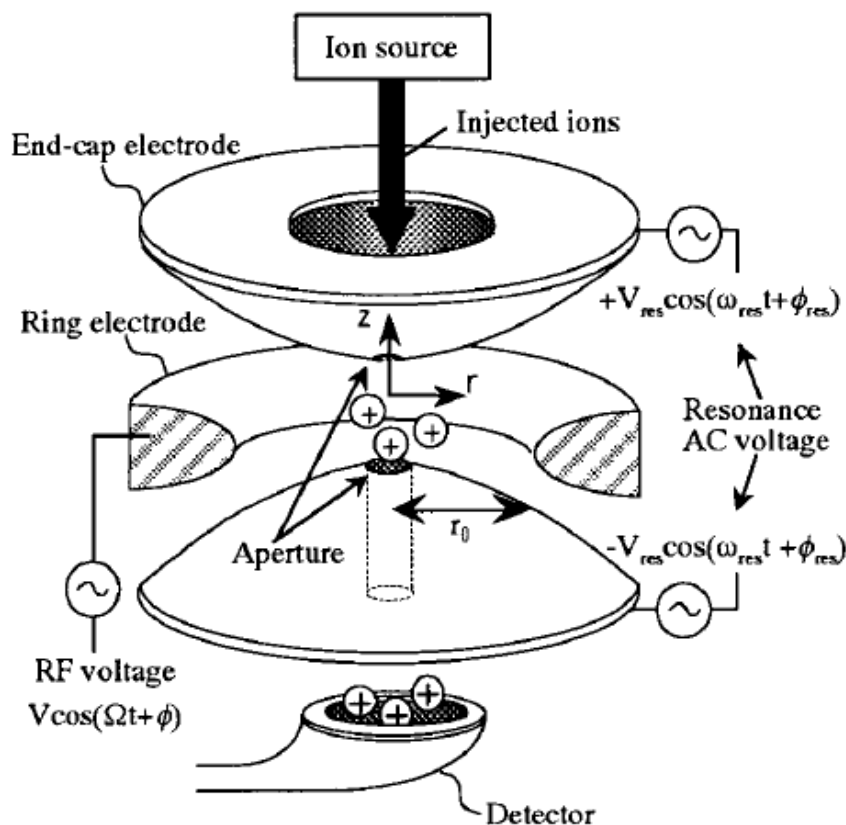


Forutsetningen for at dette skal skje, er at energien til elektronet er større enn ioniseringsenergien til molekylet. EI benytter seg av et oppvarmet filament, eller glødetråd, som gir fra seg elektroner. Disse blir akselerert mot en anode og vil kollideres med molekylene til prøven som skal analyseres (Hoffmann & Stroobant, 2007). Elektronene har ofte en energi på 70 eV. Dette er som regel mye mer enn ioniseringsenergien for et molekyl. Det betyr at det er mye energi til overs, og dette fører til at molekylionet fragmenteres i mindre deler. Et enkelt molekyl kan derfor splittes i mange deler ved bruk av EI, og dette er typisk for MS utført med elektronionisering. Dette kan sies å være både en fordel og en ulempe. Et stoff kan gi et karakteristisk og reproducerbart massespekter med mange diagnostiske toppe som kan brukes til identifikasjon. Derimot kan en blanding av ulike stoffer gi et svært uoversiktlig spekter som det nærmest er umulig å hente noe informasjon om molekylstruktur fra, og i tillegg kan molekylionet ofte være fraværende fra massespekteret.

### **2.2.2. Ionefelle**

Kvadrupol ion trap (QIT), eller ionefelle, også kalt Paul ion trap, er en av flere masseanalyserer som kan anvendes i MS. En ionefelle består typisk av en ringelektrode med to runde endeelektroder med hyperbolsk tverrsnitt på toppen og i bunnen. Altså er det tre elektroder som til sammen utgjør ionefellen (Gross, 2011). Ringlektroden er separert fra de to elektrodene på toppen og i bunnen av to ringer laget av kvarts. En skjematisk oversikt over en ionefelle er vist i Figur 3.

Ionefellen bruker et oscillerende elektrisk felt til å fange, eller lagre ioner. Den anvender et RF (radiofrekvens) kvadrupolart felt som fanger ioner som oftest i tre dimensjoner (Hoffmann & Stroobant, 2007; March & Todd, 2005). Ioner med ulike og bestemte masser er fanget samtidig inne i ionefellen i stabile baner. En RF-spenning, som kan varieres, blir påsatt ringlektroden. Etter hvert som RF-spenningen øker, blir ionene ustabile og kastet ut etter masseladningsforhold til detektoren. I ionefellen finnes en heliumgass med lavt trykk. Denne er der for å fjerne overskudd av energi fra kollisjoner mellom ionene. Mathieulikningen beskriver hvordan ionene oppfører seg i ionefellen under nærmere angitte betingelser (March & Todd, 2005).



**Figur 3:** Skjematisk oversikt over en ionefelle (Yoshinari, 2000).

Ved å analysere med et fullt skann skanner masseanalysatoren over hele det valgte masseområdet. Derimot ved å utføre selected ion monitoring (SIM) stilles masseanalysatoren inn til kun å detektere bestemte  $m/z$ -verdier. SIM er godt egnet for sporanalyser, men det er ikke mulig å foreta søk opp mot bibliotek fordi dette krever et fullt spekter.

### 2.2.3. Elektronmultiplikator

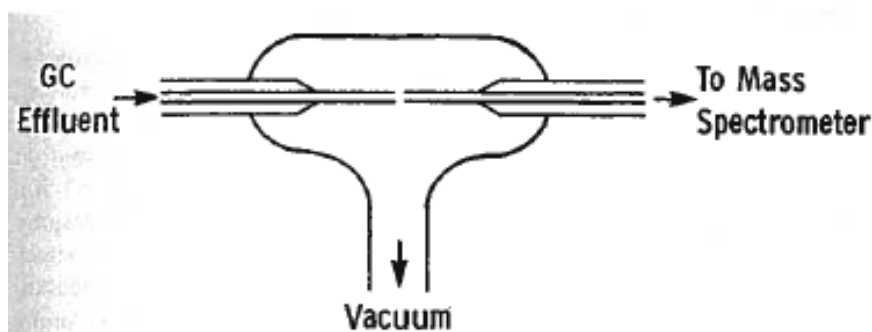
En av flere mulige anvendbare detektorer i et massespektrometer er elektronmultiplikatoren, som nok er den mest brukte (Hoffmann & Stroobant, 2007). Detektorens oppgave er å generere en elektrisk strøm som er proporsjonal med antall ioner tilhørende én  $m/z$ -verdi som er blitt separert i masseanalysatoren. I elektronmultiplikatoren blir ionene akselerert til en høy hastighet. En dynode påsettes et potensial, ofte mellom 1200-1500 V, med motsatt ladning som ionene. Når et positivt ion kommer i kontakt med dynoden, sendes det ut flere såkalte sekundære partikler, som i størst grad er anioner og elektroner. Disse konverteres til elektroner ved den første dynoden, som blir kalt konverteringsdynode, og elektronene blir deretter forsterket i elektronmultiplikatoren slik at det blir produsert en strøm (Hoffmann & Stroobant, 2007).

Diskret dynode elektronmultiplikator består av flere individuelle dynoder. Dette fører til at større elektronstrømmer genereres, som øker det dynamiske området til systemet, og at mengden støy blir redusert. Elektronene fra konverteringsdynoden blir akselerert videre til en rekke dynoder i elektronmultiplikatoren hvor det for hver dynode dannes en større gruppe elektroner, som det til slutt blir målt strøm av (Hoffmann & Stroobant, 2007).

#### 2.2.4. Gasskromatografi-massespektrometri (GC-MS)

Massespektrometri har stor anvendelse sammen med en viktig separasjonsteknikk, gasskromatografi (GC). Ved først å separere forskjellige stoffer i en blanding med GC, for deretter å bruke MS som detektor har man en svært kraftig kvalitativ og kvantitativ analysemetode for mange typer stoffer (Poole, 2003). Dette er blant annet brukt i miljøanalyser (for eksempel ved analyse av polysykliske aromatiske hydrokarboner, PAH), dopinganalyser og i forbindelse med etterforskning av kriminalitet.

Som overgangskobling mellom gasskromatografen og massespektrometeret kan det brukes en jetseparator. Denne brukes som oftest mellom pakkede kolonner og massespektrometeret (Greibrokk et al., 1998). Stoffene som kommer fra gasskromatografen går her gjennom en trang åpning hvor de ekspanderer inn i et oppvarmet vakuum (supersonisk jet). Her vil de lette bæregassmolekylene diffundere bort, mens det skjer en oppkonsentrering av prøvemolekylene, som går videre inn i massespektrometeret. En av ulempene med jetseparatoren er at oppkonsentreringen av prøvemolekylene avtar når flyktigheten til analytten øker (Poole, 2003). En skisse av jetseparatorens oppbygning er vist i Figur 4.



**Figur 4:** Jetseparator for bruk i GC-MS (Poole, 2003).

### 2.2.5. Tandemmassespektrometri

Tandemmassespektrometri (MS/MS) er en metode som involverer minst to trinn med masseanalyse (Hoffmann & Stroobant, 2007). Et forløperion (moderion), som stammer fra den første og opprinnelige ioniseringen/fragmenteringen, blir valgt ut til å fragmentere videre, enten spontant eller ved en påvirkning, for å gi ett eller flere produktioner (datterioner) (Silverstein et al., 2005). Dette kan gjøres mange ganger, så det er mulig å snakke om både  $MS^2$  og  $MS^3$ , og i teorien opptil  $MS^n$ . MS/MS kan utføres på to måter, enten i tid eller i rom. Ved å utføre dette i rom kobles to eller flere masseanalytatorer inn etter hverandre. Tandemmassespektrometri i tid utføres ved at for eksempel en ionefelle programmeres slik at to eller flere trinn utføres suksessivt i samme ionefelle. Ioner blir lagret og sluppet løs etter hvert som forsøket går framover (Hoffmann & Stroobant, 2007).

Kollisjonsindusert dissosiasjon (CID) er en teknikk som brukes for å fragmentere ioner i gassfase. Forløperionet fragmenteres ved kollisjon med nøytrale molekyler i gassfase, for eksempel helium. Det dannes da produktioner. Fragmenteringen skjer på grunn av overskudd av kinetisk energi som fører til at bindinger brytes (Hoffmann & Stroobant, 2007).

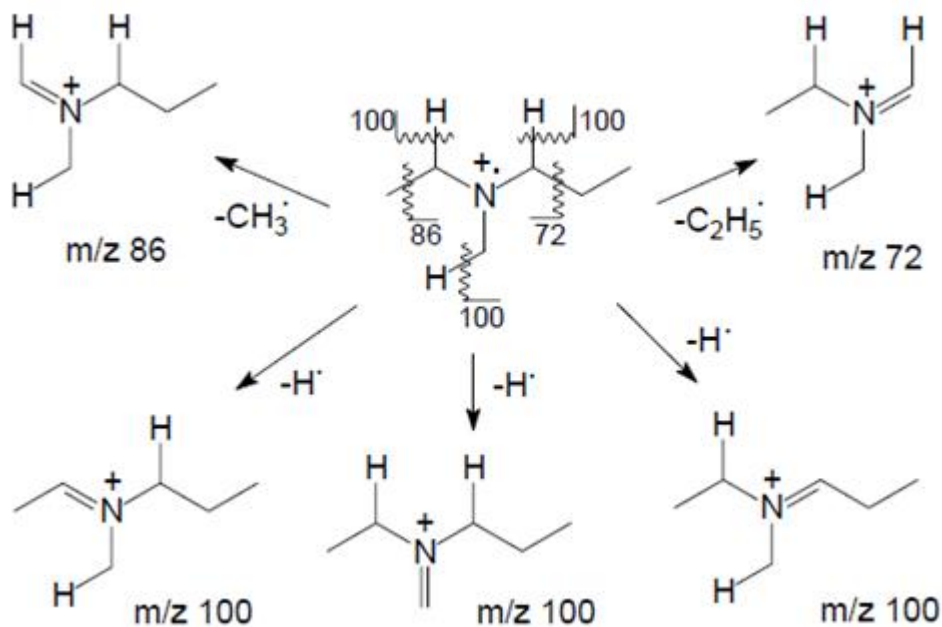
Tandemmassespektrometri med en enkel ionefelle utføres i tid og starter med at ionene tilhørende en  $m/z$ -verdi blir holdt inne i fellen, mens alle andre ioner blir kastet ut. De gjenværende ionene blir deretter fragmentert ved kollisjon med heliumgass og en ny masseanalyse skjer. Dette kan skje opptil flere ganger for å oppnå  $MS^n$ -spekter (Hoffmann & Stroobant, 2007).

MS/MS har en rekke anvendelser, dette inkluderer blant annet strukturoppklaring, bestemmelse av ulike fragmenteringsmekanismer, og ikke minst ved analyser av prøver der det kreves høy sensitivitet og selektivitet (Hoffmann & Stroobant, 2007). Det kan ofte være en utfordring ved analyse av komplekse prøver at det er problematisk å skille stoffet som er av interesse fra bakgrunnsmatrisen. Ved å isolere utvalgte ioner og fragmentere disse på nytt kan dette problemet bli redusert betraktelig. Sannsynligheten for at matrisen og analytt både deler ioner med en bestemt masse og som også fragmenterer likt er svært liten. MS/MS er en svært selektiv metode som er meget nyttig ved kvantifisering.

## 2.2.6. Massespektrometri og aminer

Molekylionet til alifatiske aminer med ett nitrogenatom har en odde verdi, det har ofte svak intensitet, og i aminer med lange kjeder er det udetekterbart. Et typisk fragmenteringsmønster for alifatiske aminer er  $m/z$  30, 44, 58, 72..., som kommer av bryting av C-C-bindinger (Silverstein et al., 2005). Denne serien representerer immoniumioner,  $[C_nH_{2n+2}N]^+$  (Gross, 2011), se Figur 5.

Derimot er molekylionet hos aromatiske aminer, for eksempel anilin, og sykliske aminer sterkt i intensitet. Sykliske aminer har også ofte en M-1 topp med sterk intensitet, som skyldes fjerning av ett  $\alpha$ -hydrogenatom, dette gjelder for eksempel piperidin.



**Figur 5:** Typiske framenteringer som kan skje med et alifatisk amin, i dette tilfellet N-ethyl-N-methyl-propanamine. Ioner med  $m/z$ -verdi 100 er her termodynamisk ugunstig sammenliknet med avspalting av metyl (Gross, 2011).

### 2.3. Membranintroduksjonsmassespektrometri (MIMS)

Membranintroduksjon er en teknikk for å introdusere analytter til for eksempel et massespektrometer. Teknikken kalles da membranintroduksjonsmassespektrometri (MIMS). MIMS utføres ved at det blir satt inn en semipermeabel membran mellom prøven og massespektrometeret. Gjennom denne membranen går stoffene som skal analyseres og som er av interesse. Stoffene som passerer membranen, transporteres deretter til massespektrometeret for ionisering, separasjon og deteksjon, mens en stor del av prøvemediet (matriks) holdes tilbake. Membranintroduksjonsmassespektrometri er en enkel, sensitiv og selektiv metode som blant annet kan brukes til kjemiske miljøanalyser av forbindelser i vann, luft eller jord (Davey et al., 2011; Johnson et al., 2000; Ketola et al., 2002).

Det er særlig flyktige organiske forbindelser (VOC) som kan analyseres på denne måten, og det er tradisjonelt slike forbindelser, samt halogenerte stoffer og gasser som har blitt analysert med MIMS (Davey et al., 2011). I det senere har det blitt rapportert om vellykkede analyser av blant annet mindre flyktige forbindelser (SVOC) (Thompson et al., 2006). En av metodens fremste egenskaper og fordeler er muligheter for kontinuerlig måling av forbindelser i naturen, kjemiske og biokjemiske prosesser, altså ”real-time”-analyser. Andre store fordeler med MIMS er at metoden er rask, prøveopparbeidelse er vanligvis ikke nødvendig, den krever liten eller ingen bruk av løsningsmidler og kostnaden per prøve er lav (Ketola et al., 2002).

MIMS har vist lave deteksjonsgrenser for enkelte stoffer. Dette gjelder særlig flyktige organiske forbindelser, som for eksempel toluen, som har blitt målt i vann helt ned til ppq-området,  $10^{-15}$  (Soni et al., 1995). Andre har funnet deteksjonsgrenser for noen stoffer i området ppb-ppt (Cisper et al., 1995).

Ofte brukes elektronionisering som ioniseringsteknikk i MIMS. Det er imidlertid mulig å bruke andre, blant annet kjemisk ionisering (CI) og ladningsutvekslingsionisering (eng. *charge exchange ionization*). CI er en mykere teknikk enn EI og fører ofte til mindre fragmentering (Hoffmann & Stroobant, 2007; Ketola et al., 2002). I ladningsutvekslingsionisering nyttiggjør man seg av oksygen som diffunderer gjennom membranen som reagens. Dette er en utprøvd metode for analyse av polare forbindelser (Cisper et al., 1996).

### 2.3.1. Kort historikk og utvikling

MIMS ble for første gang omtalt og lansert som metode av George Hoch og Bessel Kok i 1963 (Hoch & Kok, 1963; Ketola et al., 2002). De brukte metoden for in-situ-studier av kinetikken i fotosyntesen ved måling av oksygen og karbondioksid (Srinivasan et al., 1997). Metoden ble etter hvert brukt som kobling mellom kromatograf og massespektrometer. Varianten med hulfibermembran laget av silikon ble lansert i 1974 (Westover et al., 1974). Det i dag en av de mest brukte versjonene av MIMS. Senere har MIMS blitt utviklet og har for alvor fått en posisjon som analysemetode innenfor miljøanalyse, og da spesielt online overvåkning.

Mange har beskrevet analyser av ulike stoffer i vann, luft og jord med MIMS, blant annet Johnson et al. og Ketola et al. (Johnson et al., 2000; Ketola et al., 2002). I de senere år har mindre og transportable massespektrometer, andre ioniseringsteknikker og endrete egenskaper hos membranmaterialene ført til at MIMS har kunnet blitt anvendt på andre stoffer og områder enn det som var tilfellet tidligere (Creaser et al., 2002; Davey et al., 2011; Janfelt et al., 2008; Ouyang & Cooks, 2009; Sanders et al., 2010). MIMS er en analysemetode som har vokst og antakelig vil vokse i bruk, omfang og anvendelse i årene som kommer.

### 2.3.2. Membranen og ulike membranmaterialer

Mange materialer kan brukes som membran i MIMS, men materialet som brukes oftest er polydimetylsiloksan (PDMS), eller silikon (Ketola et al., 2002). Denne organiske polymeren er et mye brukt silisiumbasert materiale. Molekylformelen er  $(C_2H_6OSi)_n$ . Dette er for øvrig samme materiale som kan brukes som stasjonærfase i gasskromatografi. PDMS er et hydrofobisk, ikke-porøst materiale. Membraner laget av polydimetylsiloksan har dominert i MIMS blant annet på grunn av at de er billige, lett tilgjengelige og at de egner seg godt for analyse av små hydrofobe analytter (Davey et al., 2011). Forbindelser som er relativt upolare og ikke altfor store adsorberes på den upolare membranen, diffunderer gjennom membranen, fordampes og transporteres til massespektrometeret i en prosess som kalles pervaporasjon. Dette kalles normal fase MIMS (NR-MIMS) (Creaser et al., 2002).

Hovedsakelig kommer membraner for MIMS i to ulike formater. Enten som et sjikt (eng. *sheet*) eller som kapillær hulfiber (eng. *hollow fiber*) (Johnson et al., 2000). Når PDMS brukes som membranmateriale, er den slangeformet, altså kapillær, og den har gjerne en tykkelse på 0,12 mm og en lengde på cirka 10 cm (Johnson et al., 2000). PDMS er det membranmaterialet som er aller mest studert og brukt i MIMS, men en rekke andre materialer er mulig å bruke alt

etter hvilke stoffer som studeres. (Davey et al., 2011; Johnson et al., 2000; Thompson et al., 2006).

En noe mindre studert utgave av MIMS er det som omtales som omvendt fase MIMS (RP-MIMS). Her velges en membran som slipper igjennom mer polare forbindelser, en hydrofil membran (Creaser et al., 2002). Et mulig brukt membranmateriale her er nafion, som er en sulfonert tetrafluoroetyl basert polymer, og et hydrofilt materiale Nafion kan brukes til analyse av hydroksylerte og relativt polare forbindelser (Davey et al., 2011; Gernátová et al., 2009). Cellulose modifisert med alkylaminer er et annet eksempel på et mulig hydrofilt membranmateriale (Xu et al., 1995).

Ultratynne membraner har blitt forsøkt brukt, og det har vist bedring i responstider og analysetider. Tynne hydrofobe membraner gir en god kombinasjon av rask permeasjon av analytter og lave deteksjonsgrenser. Dette gjelder spesielt for eksperimenter utført med kjemisk ionisering (CI) som ioniseringsteknikk (Srinivasan et al., 1997). Det er også gjort forsøk med membraner laget av allylalkohol (2-propenol). Disse forsøkene, som er utført med kjemisk ionisering, viser bedring i sensitivitet og gir lavere deteksjonsgrenser for analyse av metanol sammenlignet med bruk av membran laget av PDMS (Allen et al., 2001).

Det er også en mulig å derivatisere membraner av PDMS med enzymer. Det er blitt vist studier hvor et enzym har blitt immobilisert direkte på overflaten til oksidert PDMS. Spesielle enzymer kan katalysere hydrolyse av estere, som vil føre til at alkoholer slippes løs fra membranen. Alkoholene kan gå til massespektrometeret og detekteres så lenge de er flyktige og har en noe upolar karakter. Esterne kan dermed analyseres med MIMS ved bruk av en slik enzymmodifisert membran. Dersom det hadde blitt brukt en standard membran, ville analysen vært vanskelig grunnet at esterene er for hydrofile og lite flyktige (Creba et al., 2007). Det er også mulig å ordne membraner med stor overflate slik at deteksjonsgrensene for flyktige eller mindre flyktige stoffer blir lave (Riter et al., 2001).

I utgangspunktet kunne MIMS bare brukes for analyse av flyktige organiske forbindelser, men senere har såkalt semiflyktige organiske forbindelser kommet til. Måten å gjøre dette på er å varme opp membranen for å analysere mindre flyktige stoffer (Thompson et al., 2006). Damptrykk/kokepunkt er avgjørende for hvilke stoffer som kan analyseres med MIMS. Stoffer klassifiseres som VOC når de har et noenlunde høyt damptrykk ved romtemperatur, og det defineres fra EU som et stoff med kokepunkt mindre eller lik 250 °C (EU, 2004).



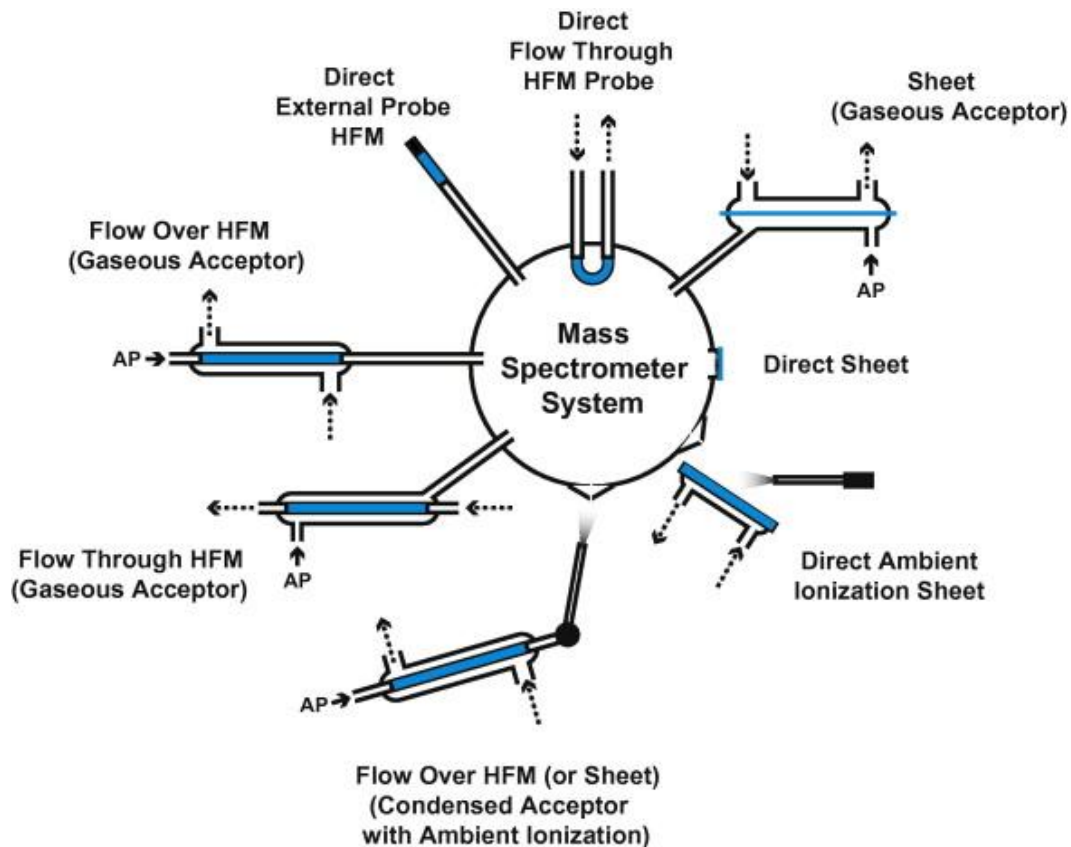
### 2.3.3. Prinsippet og innføringssystemet

I MIMS brukes enten pervaporasjon (hydrofobe membraner) eller diffusjon (hydrofile membraner) som teknikk for selektivt å transportere organiske forbindelser til et massespektrometer for analyse (Kasthurikrishnan et al., 1996). Pervaporasjon er satt sammen av permeasjon og evaporasjon (fordampning) Denne prosessen består av tre hovedpunkter (Johnson et al., 2000):

1. Analytten adsorberes selektivt på membranoverflaten
2. Analytten går gjennom membranen (diffusjon)
3. Analytten desorberer fra membranen og transporteres med en bæregass (ofte helium) til massespektrometerets vakuum

Det er videre hovedsakelig tre forskjellige introduksjonssystemer som kan brukes. Dette er (i) DIMP (direct insertion membrane probe), hvor membranen settes direkte inn i eller tett inntil ionekilden på massespektrometeret (direct flow thorough HFM Probe på Figur 6), (ii) pneumatisk transport for å frakte analytten fra membranen til MS og (iii) en membran som skiller ionekilden fra en beholder hvor en reaksjon skjer (Johnson et al., 2000).

En av flere mulige måter å introdusere prøven på er ved å la en bæregass gå gjennom innsiden av membranen, mens prøven strømmer langs utsiden av membranen. Det som skal analyseres vil diffundere gjennom membranen og fraktes med bæregassen inn til massespektrometeret. Dette er vist som "Flow Over HFM" på Figur 6, hvor en rekke mulige innføringssystemer er illustrert.

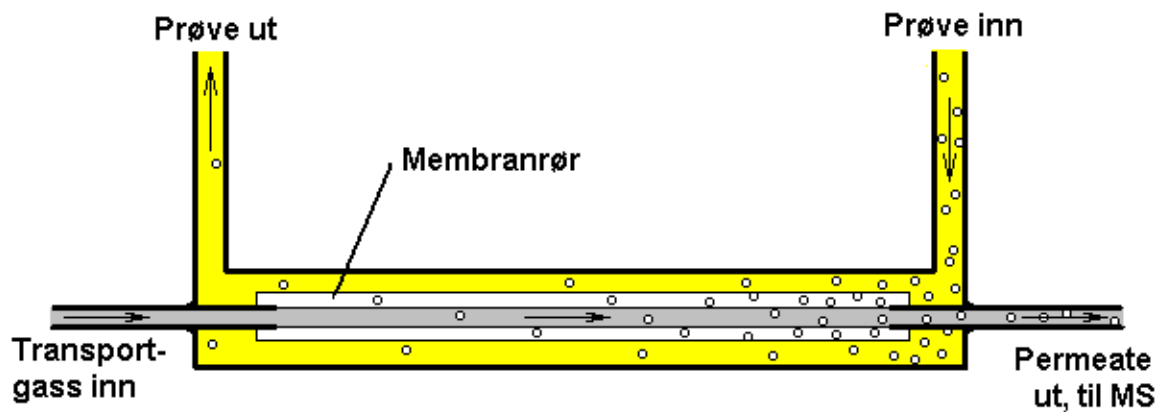


**Figur 6:** Ulike innføringsystemer som kan brukes i MIMS. HFM er hollow-fiber membran. AP er acceptor fase (transportgass) (Davey et al., 2011).

Det er også mulig å bruke jetseparatoren i MIMS. En kombinasjon av membranintroduksjon og jetseparator er mye brukt. Til sammen kan disse to være en effektiv og til en viss grad selektiv introduksjonsmetode. Det er rapportert at et oppsett med jet separator gir lavere deteksjonsgrenser enn et system basert på DIMP. Jetseparatoren bidrar også til å fjerne overskudd av transportgass og eventuelt vanndamp (Dejarme et al., 1993; Wong & Cooks, 1995).

I Figur 7 vises prinsippet for hvordan membranintroduksjon kan skje med teknikken ”flow-over hollow-fiber membran”, med helium som bæregass. Prøven med matriks går inn i røret slik at prøven strømmer på utsiden av membranen. Prøvemolekylene med de rette egenskapene vil diffundere inn i membranen og ut igjen i membranens hulrom. Der vil molekylene transporteres av bæregassen til massespektrometeret. Det er bare innsiden av membranen som er forbundet med massespektrometeret ved hjelp av tynne metallkapillærer. Stoffet som ikke går gjennom membranen går ut av røret.

Silikonmembranen kan plasseres inne i ovnen til en gasskromatograf hvor den ligger inne i et rør av rustfritt stål. Gasskromatografen brukes til termostatering og transport og regulering av bæregass. Kromatografikolonnen er til stede som vanlig, men prøven blir injisert etter kolonnen, slik at kolonnen ikke virker inn i det hele tatt på analysen, men kun brukes til regulering av strømmen av bæregass. Bæregassen går gjennom membranen på innsiden og transporterer analyttmolekylene som har diffundert gjennom membranen til massespektrometeret (Schmid, 2010).



**Figur 7:** Oppsett med hulfibermembran for analyse med MIMS. Stoffene som diffunderer gjennom membranen blir transportert til massespektrometeret av transportgassen (Schmid, 2010).

### 2.3.3.1. Temperaturen innvirkning på MIMS-analyser

Temperaturen virker inn på analyttenes gjennomtrengning (eng. *permeation*) av membranen på to konkurrerende måter. Det ene er at løseligheten av analytten i membranen minker med økende temperatur, mens det andre er at diffusiviteten øker med økende temperatur. Generelt er det slik at løseligheten av et lite organisk molekyl i luft i membranen vil minke kraftig med økende temperatur. Dette overgår den økende diffusjonen, og betyr at luftprøver med flyktige organiske forbindelser bør analyseres ved lave temperaturer (Johnson et al., 2000).

Vannprøver derimot bør analyseres ved høye temperaturer siden en økning i temperaturen for disse vil øke gjennomtrengeligheten på grunn av at den økte diffusiviteten er den dominerende effekten (Johnson et al., 2000). Studier viser at responsen for typiske flyktige forbindelser i luft, for eksempel toluen, avtar når temperaturen øker, mens den øker for de samme forbindelsene i vannløsninger.

#### **2.3.4. MIMS og tandemmassespektrometri**

I utgangspunktet gir MIMS ingen separasjon av stoffene i en blanding, men bare en separasjon av aktuelle analytter og matriks. Tandemmassespektrometri kan brukes i MIMS-analyser, og det gjør MIMS mye mer anvendelig. Selektiviteten av enkelte stoffer i blandinger har blitt mye bedre ved bruk av MS/MS. Det er særlig massespektrometer med ionefelle som er aktuell å bruke ved tandem-MIMS. Tandemmassespektrometri kan brukes til entydig identifikasjon av forskjellige komponenter i blandinger som ikke kan skilles entydig basert på vanlig massespektrometri. MS/MS har etter hvert blitt et kraftfullt verktøy som er med på å øke mulige bruksområder for MIMS (Etzkorn et al., 2009).

#### **2.3.5. Løselighet av aminer i PDMS**

Aminers løselighet i polydimetylsiloksan kan være en utfordring ved bruk av MIMS på aminer. En del aminer, spesielt trietylamin og generelt sekundære og tertiære aminer, er svært godt løselige i silikon (Lee et al., 2003). Det viser seg blant annet at en større grad av svelling observeres for stoffer som har løselighetsparameter lik eller ganske lik løselighetsparameteren for PDMS, som for øvrig er på  $7,3 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ .

Dette kan gi utfordringer ved analyse av aminer, og det kan blant annet gi seg utslag i lange analysetider fordi enkelte stoffer kan bruke svært lang tid på å vandre gjennom membranen. Et spesielt problem kan bli at dersom man ikke tillater lange analyser for å bli kvitt alt av ett stoff, kan stoffet gi topper i massespekteret til neste analyse som ikke har noe med det aktuelle stoffet å gjøre.

### 3. Eksperimentelt

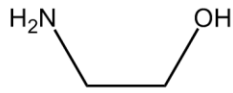
#### 3.1. Aminer i dette prosjektet

En rekke aminer har blitt analysert i dette prosjektet. Alle ble analysert i luft, og noen av dem i vann. Det er gitt nærmere beskrivelse om hvilke under avsnittene omhandlende de ulike analysene. Aminene som har blitt analysert er listet opp i Tabell 1, og strukturer er vist i Figur 8 og Figur 9. Det er brukt rene væsker av alle aminene fra ulike produsenter, bortsett fra piperazin som var i fast form.

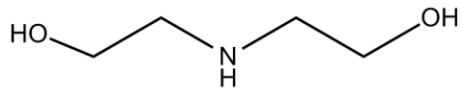
**Tabell 1:** Oversikt over analyserte aminer i dette prosjektet med tilhørende molar masse og kokepunkt samt renhetsgrad og leverandør dersom det var tilgjengelig.

| Amin                             | Molar masse <sup>a</sup><br>(g/mol) | Kokepunkt <sup>a</sup><br>(°C) | Renhetsgrad og leverandør |
|----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Monoetanolamin (MEA)             | 61,08                               | 170,3                          | ≥ 99 %, Sigma-Aldrich     |
| Dietanolamin (DEA)               | 105,14                              | 271,2                          | ≥ 99 %, Sigma-Aldrich     |
| Metyldietanolamin (MDEA)         | 119,16                              | 245                            | ≥ 99 %, Sigma-Aldrich     |
| 2-amino-2-metyl-1-propanol (AMP) | 89,14                               | 163,8                          | 97 %, Sigma-Aldrich       |
| Dietylamin                       | 73,14                               | 55,4                           | 99 %, Acros               |
| Trietylamin                      | 101,19                              | 88,8                           |                           |
| Dipropylamin                     | 101,19                              | 107,5                          | 99 %, Sigma-Aldrich       |
| Tripropylamin                    | 143,27                              | 153                            | ≥ 98 %, Sigma-Aldrich     |
| Pentylamin                       | 87,16                               | 104,7                          | Purum, Fluka              |
| Diisopropyletylamin              | 129,24                              | 114                            | 99 %, Acros               |
| Piperidin                        | 85,15                               | 106,2                          |                           |
| Piperazin                        | 86,14                               | 148,6                          | 99 % (fast stoff)         |
| Morfolin                         | 87,12                               | 128,2                          | Purum, Fluka              |
| Pyrrol                           | 67,09                               | 129,7                          |                           |
| Pyridin                          | 79,10                               | 115,2                          |                           |
| Kinolin                          | 129,16                              | 237,1                          | > 97 %, Merck             |
| Anilin                           | 93,13                               | 184,1                          | Purum, Fluka              |

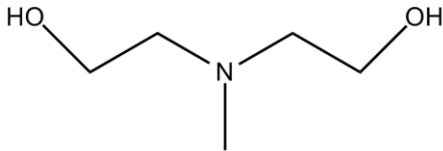
<sup>a)</sup> Hentet fra *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Haynes, 2012).



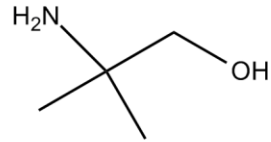
Monoetanolamin (MEA)



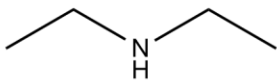
Dietanolamin (DEA)



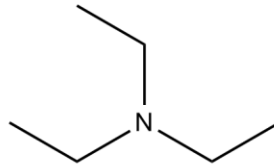
Metyldietanolamin (MDEA)



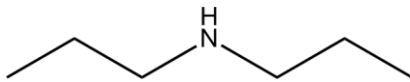
2-amino-2-metyl-1-propanol (AMP)



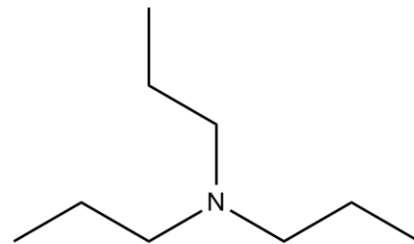
Dietylamin



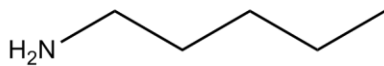
Trietylamin



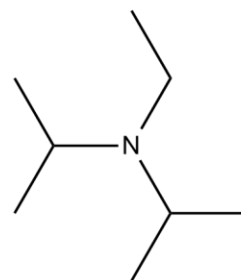
Dipropylamin



Tripropylamin

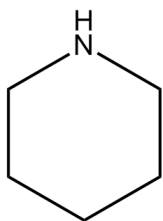


Pentylamin

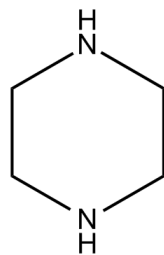


Diisopropyletylamin

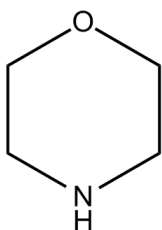
**Figur 8:** Strukturer av analyserte alifatiske aminer.



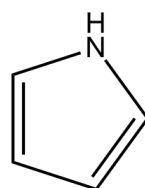
Piperidin



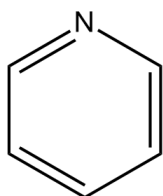
Piperazin



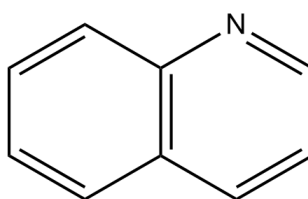
Morfolin



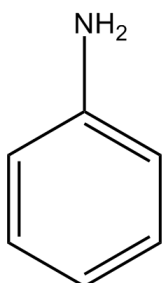
Pyrrol



Pyridin



Kinolin



Anilin

**Figur 9:** Strukturer av analyserte sykliske og aromatiske aminer.

### 3.2. Instrument og membranhet

MIMS-analysene har blitt utført med en gasskromatograf og et massespektrometer som er sammenkoblet (GC-MS). Gasskromatografen som ble brukt er Thermo Scientific Trace GC Ultra utstyrt med en TG-SQC-kolonne (lengde 30 m, 0,25 mm indre diameter). Massespektrometeret er et Thermo Scientific ITQ1100 Ion Trap med elektronmultiplikator som detektor. Programvarene som er brukt for styring av massespektrometeret og databehandling er ITQ1100 Tune 2.1.0 og Xcalibur 2.1. Alle analyser er utført med elektronionisering (EI) som ioniseringsteknikk, med ionekildetemperatur på 200 °C.

Membranen er en 11 cm lang hulfibermembran (indre diameter 0,508 mm, ytre diameter 0,940 mm med mer, Dow Corning) laget av polydimetylsiloksan. Denne er på hver ende blitt tredd inn på to tynne kapillærrør i rustfritt stål (sprøytenåler, Hamilton) og festet med en kobberwire som er surret over membranen og kapillærrøret, slik at membranen er 10 cm lang mellom de to kapillærene. Alt dette ble installert i et 1/4" rør av rustfritt stål (10 cm, indre diameter 4,6 mm). På røret var det på hver ende plassert en 1/4" T-kobling (Swagelok), som ble festet med 1/4" muttere. Denne membranheten ble brukt både for luft- og vannanalyser, og var konstruert som et "flow over HFM"-system. Membranheten er vist i Figur 10.

Membranheten ble festet inne i ovnen på gasskromatografen til to 1/4" rør i rustfritt stål (lengde 30 cm), som står loddrett ned i ovnen og stikker opp på toppen. Oppe på gasskromatografen ble disse forbundet med teflonslanger til det øvrige utstyret. I den ene enden ble membranheten festet til den opprinnelige kromatografikolonnen, som bærer gassstrømmet gjennom, og i den andre enden en tom, deaktivert kapillærkolonne som var koblet til en jetseparator (SGE Scientific, MJSC/HP5890). Fra jetseparatoren ble prøven transportert gjennom et kapillær til massespektrometeret. Helium ble brukt som bærer gass. En mer detaljert framstilling av dette introduksjonssystemet finnes i Figur 7. Dette oppsettet er også beskrevet andre steder (Slivon et al., 1991; Thompson et al., 2006).





**Figur 10:** Membranenheten slik den er før den installeres i ovnen på gasskromatografen. På T-koblingene kobles det inn rør som frakter prøvemidiet til og fra membranenheten. Kapillærrørene tilfører bæregass (høyre rør), og transporterer prøven som er diffundert gjennom membranen til massespektrometeret (venstre rør).

### 3.3. Analyser av aminer i luft

#### 3.3.1. Fullskannanalyser av aminer i luft

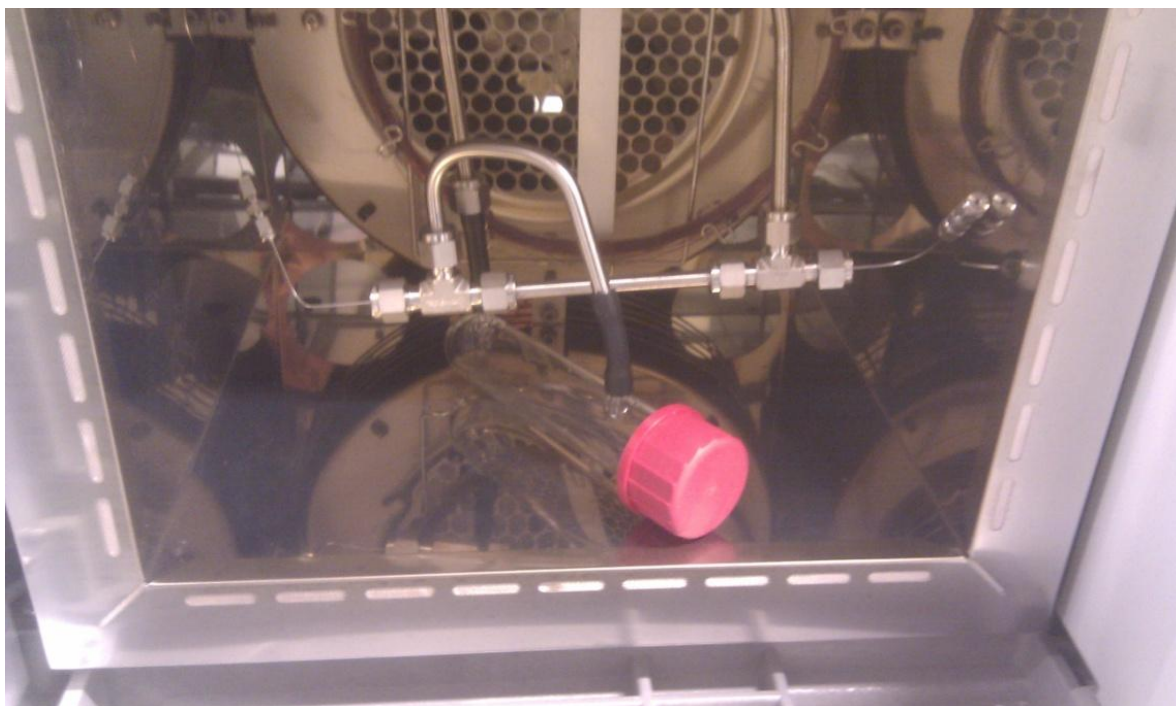
Nødvendig utstyr for gjennomføring av analyser i luft ble satt opp. Dette inkluderer luftinntak med kullfilter, luftpumpe og rotameter, alt forbundet med teflonslanger, se Tabell 2. Dette ble plassert utenfor selve ovnen, se Figur 11. Til venstre på bildet sees luftinntaket med kullfilter. Til høyre, rett over displayet, står rotameteret som er forbundet med slanger til utgangen fra membranenheten og luftpumpe. Kullfilteret er forbundet med teflonslange til røret som fører lufta ned til membranenheten. For luftanalysene ble det plassert et glassrør (ca. 60 mL, diameter 2,5 cm, lengde 12,5 cm) i ovnen. Glassrøret er utstyrt med en kork og to utganger hvor luft strømmer inn og ut. Inne i ovnen ble glassrøret koblet inn mellom luftinntaket og membranen, og dette røret fungerte som prøveapplikasjonspunkt, se Figur 12. Muttere og glassrør ble vasket to ganger i metanol og to ganger i diklormetan. Det ble tørket med varmpistol mellom hver vask. Det ble brukt helt nye slanger. Instrumentet ble deretter tunet/kalibrert. Skjematisk oversikt over oppsettet for luftanalyser er vist i Figur 13.

**Tabell 2:** Utstyr brukt i analyser av aminer i luft.

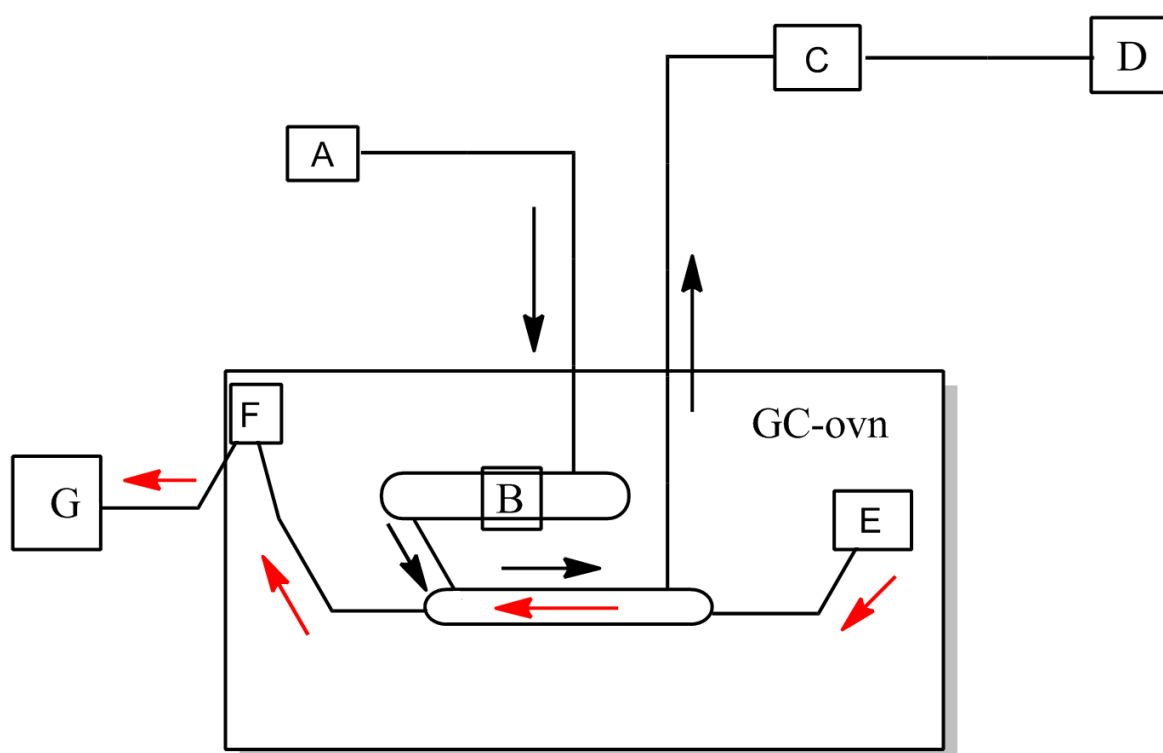
| Utstyr            | Type/modell                                     |
|-------------------|---|
| Kullfilter        | Merck, granulerte pellets aktivt kull           |
| Rotameter         | Aalborg P single flow tube meter (KIT-T1T-TA-A) |
| Luftpumpe         | VWR Vacuum gas pump                             |
| Slanger           | 1/4" Teflon forbundet med 1/4" Viton            |
| Gasskromatograf   | Thermo Scientific Trace GC Ultra                |
| Massespektrometer | ITQ1100 Ion Trap MS                             |



**Figur 11:** Oppsett for luftanalyser. Luftinntak med kullfilter til venstre, rotameter og luftpumpe til høyre.



**Figur 12:** Inne i ovnen ved luftanalyser. Glassrøret var prøveapplikasjonspunkt under de innledende analysene av aminer i luft. Lufta kommer ned røret bakerst til venstre, går gjennom glassrøret og opp igjen det fremste røret og inn i membranenheten.



**Figur 13:** Skjematisk oversikt over oppsettet for luftanalyser. A = Kullfilter, B = Glassrør for prøveapplisering, C = Rotameter, D = Luftpumpe, E = Kromatografikolonne, F = Jetseparator, G = Massespektrometer. Svarte piler indikerer retningen på luftstrømmen, mens røde piler viser retningen til bæregassen.

Det ble utført enkle kvalitative analyser av alle stoffene listet opp i Tabell 1. Det ble applisert 1,0 µL med sprøyte (Hamilton #7001, 1,0 µL) av hvert stoff på aluminiumsfolie, som var lagt inn i glassrøret. Noen korn piperazin ble løst opp i metanol (CH<sub>3</sub>OH) før applisering. Analysene ble utført ved 40 °C, med luftstrøm på 80 mL/min og heliumflow på 1,2 mL/min. Det ble analysert med fullskann med nedre m/z-verdi på 40-50 avhengig av stoffet som ble analysert. Resultater finnes i Tabell 4.

### **3.3.2. MS/MS-analyser av utvalgte aminer i luft**

Det ble benyttet en noe annen injeksjonsmåte enn den som er beskrevet over. Glassrøret ble tatt ut av ovnen, og injeksjonen ble utført utenfor ovnen ved at det ble satt inn en 1/4" T-kobling på toppen av røret som leder luft ned til membranenheden. På toppen av denne ble det satt et septum festet med en mutter for sprøyteinjeksjon direkte inn i 1/4" røret av rustfritt stål ned til membranenheden. Det ble injisert 1,0 µL av hvert stoff.

Aminene i Tabell 1 bortsett fra morfolin, piperazin og pentylamin ble analysert. Det ble valgt ut forløperioner på bakgrunn av de innledende analysene. Disse ionene ble analysert ved tandemmassespektrometri, MS<sup>2</sup>. Analysene ble kjørt med maksimal eksitasjonsenergi (q-verdi) på 0,45 og kollisjonsenergien ble automatisk innstilt av systemet (ACE). Resultater, se Tabell 5.

### **3.4. Analyser av aminer i vann**

Det ble satt opp utstyr for resirkulering av aminer i vann/bufferløsning gjennom membranenheden. Dette er prøvekolbe (1 L, rund 3-halset, se Figur 15), toveisventil (Swagelok) og vannpumpe, se Tabell 3. Gjennom den peristaltiske pumpe brukes slange av viton. Alt dette ble plassert utenfor ovnen i romtemperatur og forbundet med 1/4" slanger av teflon, se Figur 14. Det er bare membranenheden som er inne i ovnen ved vannanalyser. Med toveisventilen kan man velge om man vil resirkulere innholdet i kolben gjennom systemet, eller om man vil pumpe destillert vann gjennom uten prøve, se Figur 15. Prøven trekkes opp fra prøvekolben, går gjennom toveisventilen, ned til membranenheden, gjennom vannpumpe og tilbake i kolben når det resirkuleres. Ellers trekkes det opp vann fra en beholder med destillert vann som går gjennom hele systemet, med avløpsslange til vask. Destillert vann ble brukt for å få en stabil basislinje før prøven ble satt i resirkulering. Det ble analysert med fullskann. Skjematisk oversikt over oppsettet for vannanalyser er vist i Figur 16.

**Tabell 3:** Utstyr brukt i analyser av aminer i vann.

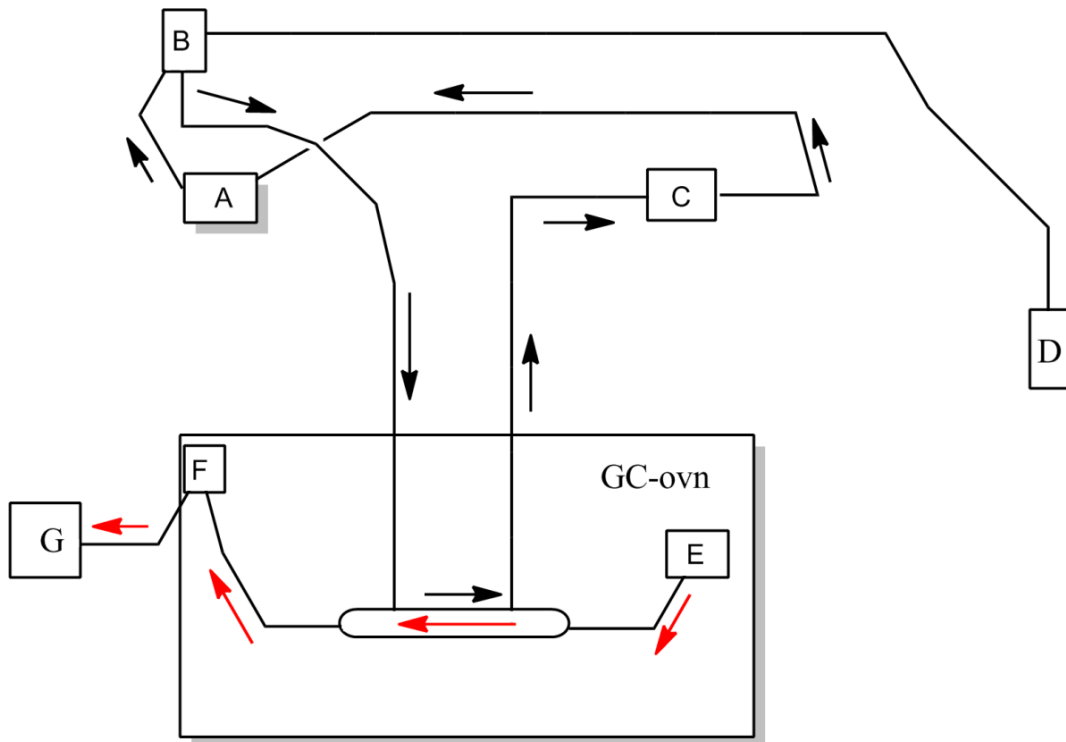
| Utstyr                            | Type/modell   |
|-----------------------------------|---|
| Vannpumpe<br>(peristaltisk pumpe) | Masterflex L/S Easy-Load II med pumpehode Masterflex 77200-62 |
| Slanger                           | 1/4" teflonslanger forbundet med 1/4" slanger av Viton        |
| GC-MS                             | Thermo Scientific Trace GC Ultra. ITQ1100 Ion Trap MS         |



**Figur 14:** Oppsett for vannanalyser med prøvekolbe, toveisventil og vannpumpe.



**Figur 15:** Prøvekolbe og toveisventil for vannanalyser.



**Figur 16:** Skjematisk oversikt over oppsettet for vannanalyser. A = Rundkolbe med prøve og bufferløsning, B = Toveisventil, C = Peristaltisk pumpe, D = Reservoar med destillert vann, E = Kromatografikolonne, F = Jetseparator, G = Massespektrometer. Svarte piler indikerer retningen til prøven, mens de røde pilene angir retningen til bæregassen. På denne figuren er angitt slik det ser ut når prøver ble analysert. Ved å vri ventilen kan det trekkes opp destillert vann fra beholderen, og slangen mellom C og A ble tatt ut og montert slik at vannet går til avløp.

### 3.4.1. Test med boratbuffer

Boratbufferen ble framstilt av dinatriumtetraborat (Borax) ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) og saltsyre (HCl). Boratbuffer (pH 8,9, 0,01 M) ble overført til prøvekolben og piperazin (0,0130 g) ble tilsatt. Utstyret ble satt opp slik det er forklart over med magnetrøring. Hastigheten på pumpa var på 200 mL/min, ellers er det brukt samme betingelser som under luftanalyser.

### 3.4.2. Forsøk med fosfatbuffer

Fosfatbufferen ble framstilt av dinatriumhydrogenfosfat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) og natriumhydroksid (NaOH). Fosfatbuffer (pH 11, 0,01 M) ble overført til prøvekolben og trietylamin (50  $\mu\text{L}$ ) ble tilsatt med sprøyte (Hamilton #705, 50  $\mu\text{L}$ ). Utstyret ble satt opp slik det er forklart over med magnetrøring. Hastigheten på pumpa var på 200 mL/min, ellers er det brukt samme betingelser som under luftanalyser. Det samme ble deretter utført med pyridin og monoetanolamin, men her ble det tilsatt 10  $\mu\text{L}$  av hvert stoff med sprøyte (Hamilton #701, 10  $\mu\text{L}$ ). Resultater er oppsummert i Tabell 6.



## 4. Resultater og diskusjon

### 4.1. Analyser av aminer i luft

#### 4.1.1. Fullskannanalyser av aminer i luft

Tabell 4 viser resultater over analyserte aminer i luft, med henvisning til massespekter og totalioneprofil (TI-profil). Det er gitt TI-profil for hele analyseforløpet og massespekter for toppnivået (tidsintervallet med størst intensitet) for hver enkelt analyse. Massespektrene er bakgrunnssubtrahert mot perioden før det kom signal, altså det som er brukt som grunnlinje. I Figur 17 og Figur 18 er det vist en grafisk oversikt over responstider og halveringstider for alle aminene som er analysert i luft. Alle referansespektrene som det henvises til i teksten er hentet fra NIST WebBook (NIST, 2011).

**Tabell 4:** Responstid, halveringstid og maksimum intensitet med henvisning til massespekter og TI-profil for aminer i luft.

| Amin                           | Responstid, <sup>a</sup><br>t <sub>90-10</sub> (min) | Halveringstid <sup>b</sup><br>(min) | Maksimum<br>intensitet | Massespekter<br>og TI-profil |
|--------------------------------|--|-------------------------------------|------------------------|------------------------------|
| Monoetanolamin                 |  |                                     |                        | Figur 47                     |
| Dietanolamin                   |  |                                     |                        | Figur 48                     |
| Metyldietanolamin              |  |                                     |                        | Figur 49                     |
| 2-amino-2-metyl-<br>1-propanol |  |                                     |                        | Figur 50                     |
| Dietylamin                     | 13   | 35,0                                | 950                    | Figur 19                     |
| Trietylamin                    | 3,6  | 22,0                                | 26 000                 | Figur 20                     |
| Dipropylamin                   | 4,0  | 24,8                                | 3 100                  | Figur 21                     |
| Tripropylamin                  | 1,5  | 7,4                                 | 107 000                | Figur 22                     |
| Pentylamin                     | 4,0  |                                     | 2 300                  | Figur 23                     |
| Diisopropyletylamin            | 1,6  | 8,5                                 | 36 000                 | Figur 24                     |
| Piperidin                      | 11,0   | 45                                  | 1 500                  | Figur 25                     |
| Piperazin                      | 8,5  |                                     | 29 000                 | Figur 26                     |
| Morfolin                       | 5,4  | 3,0                                 | 2 950                  | Figur 27                     |
| Pyrrol                         | 0,6  | 2,5                                 | 205 000                | Figur 28                     |
| Pyridin                        | 0,8  | 3,0                                 | 559 000                | Figur 29                     |
| Kinolin                        | 22,4   |                                     | 17 500                 | Figur 30                     |
| Anilin                         | 2,5  | 36                                  | 102 000                | Figur 31                     |

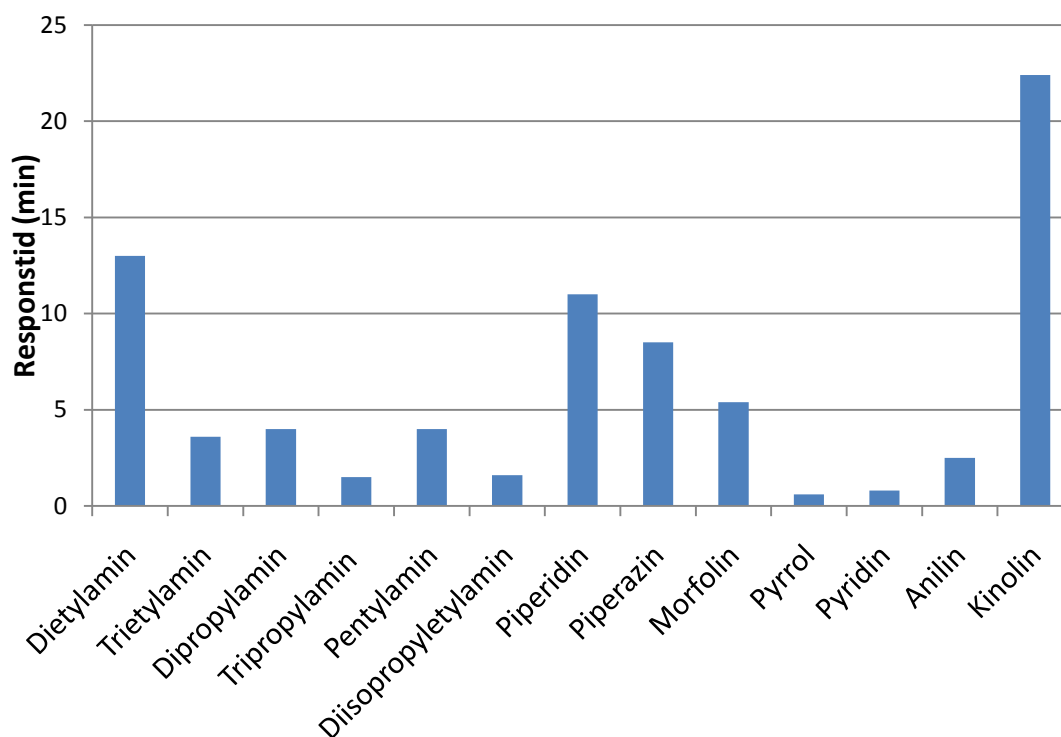
<sup>a)</sup> Responstiden, t<sub>90-10</sub>, betegner tiden det tar for signalet å øke fra 10 % til 90 % av maksimum intensitet.

<sup>b)</sup> Halveringstiden betegner tiden det tar for signalet å avta fra maksimum til 50 % av maksimum intensitet. Ingen halveringstid er oppgitt for aminene som ikke ble analysert lenge nok til at denne kunne beregnes.

Verdiene for maksimum intensitet er beregnet av middelveidien av maksimum intensitet minus middelveidien for intensiteten på grunnlinja (signalet som er mest stabilt like før det øker) slik at bakgrunnsstøyen har blitt fjernet. Det ble under analysearbeidet klart at den generelle intensiteten til massespektrometeret gikk ned mens analysene ble foretatt. Dette ble avdekket ganske sent i arbeidet, og det viste seg at dette skyldtes uren ionefelle. Denne ble vasket og da gikk signalet opp igjen umiddelbart. Verdiene for maksimum intensitet er uansett tatt med for å gi et grovt bilde av hvordan følsomheten varierer for de ulike stoffene. Målet med fullskannanalysene var å få en indikasjon på hvilke stoffer som egner seg for denne typen analyse, og som det kunne arbeides med videre.

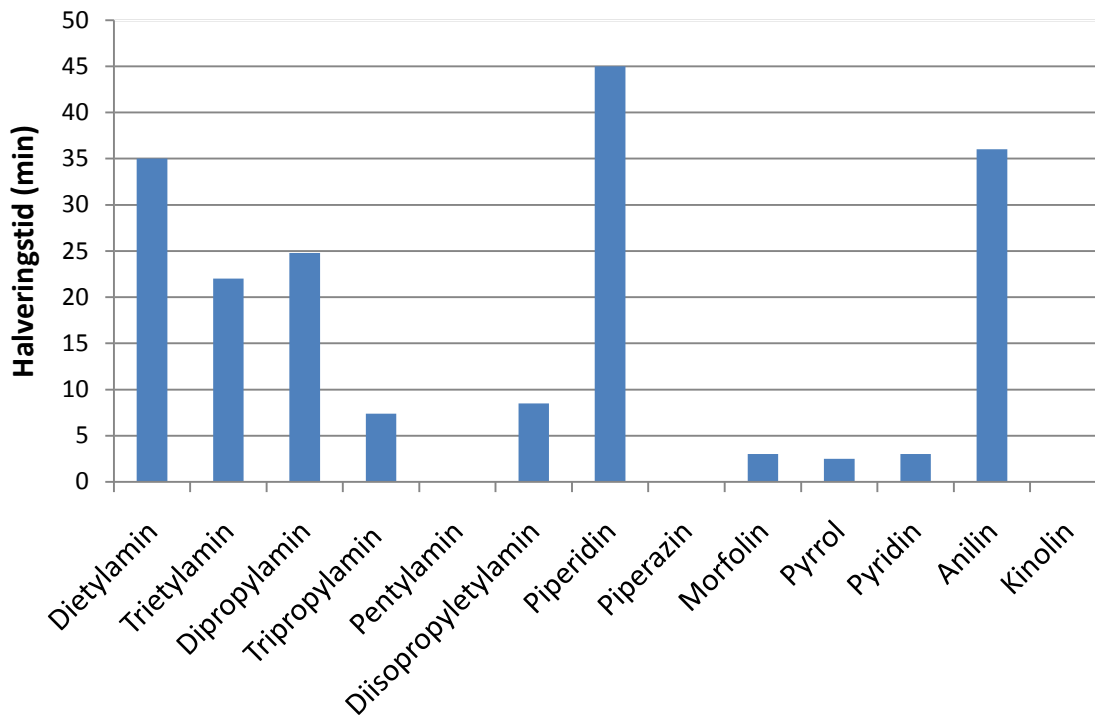
Responstiden er en faktor som kan si noe om hvor vellykket et MIMS-analyse er. Den vil antyde hvor hurtig analytten gikk gjennom membranen (Johnson et al., 2000). Noen av verdiene for responstid og halveringstid i overstående tabell kan være beheftet med ganske stor usikkerhet, men det er vanskelig å tallfeste denne til for eksempel en bestemt prosent. Usikkerheten er naturlig nok høyest for de lengste respons- og halveringstidene.

Åpning og stenging av dør ved prøveapplikasjon gir et lite temperaturfall og kan i teorien virke inn på resultatene, men i praksis så kan nok dette sees bort fra.



**Figur 17:** Oversikt over responstider ( $t_{90-10}$ ) for analyserte aminer i luft.





**Figur 18:** Oversikt over halveringstider for analyserte aminer i luft. For pentylamin, piperazin og kinolin kunne ikke halveringstidene bestemmes siden disse ikke ble analysert lenge nok.

#### 4.1.1.1. Aminoalkoholene

MEA, DEA, MDEA og AMP gav ikke signal ved analyse i luft. TI-profilene viser ingen signal etter injeksjon av de forskjellige aminoalkoholene. Dette kan tyde på at de for polare og/eller for lite flyktige. Det er også mulig å tenke seg at det er injisert for lite stoff og at temperaturen (40 °C) er for lav. Uansett er følsomheten for lav for praktisk bruk til miljøanalyser.

Dermed var resultatene etter fullskannanalyser av aminoalkoholene ikke tilfredsstillende. Dette betyr mest sannsynlig at disse forbindelsene er for polare, og muligens også for tungtflyktige, slik at de ikke pervaporerer gjennom den hydrofobe membranen, som består av polydimetylsiloksan. Både aminer og alkoholer betegnes gjerne som moderate polare forbindelser. Polariteten til nitrogenatomet er mindre enn polariteten til oksygen i hydroksylgruppa, og elektronegativiteten til nitrogen er noe mindre enn oksygen. Altså er det nok hydroksylgruppa som bidrar mest til den polare naturen til disse stoffene.

Det bør imidlertid tas forbehold om at stoffene kan oppføre seg noe annerledes dersom temperaturen hadde blitt satt høyere, men her er det viktig å huske på at luftprøver bør analyseres ved forholdsvis lave temperaturer. Dersom temperaturen økes mye, vil løseligheten av stoffet i membranen minke betraktelig (Johnson et al., 2000).

Det er derfor mulig å konkludere med at disse fire aminoalkoholene ikke kan analyseres med MIMS med silikonmembran ved de betingelsene som var gjeldende under de aktuelle eksperimentene.

#### ***4.1.1.2. Alifatiske, sykliske og aromatiske aminer***

Aminene med kortest responstid er pyrrol og pyridin. Dette er også de to som gir størst signal, og samtidig har kortest halveringstid. Begge disse er heteroaromatiske forbindelser, noe som kan indikere at aromatiske aminer er egnet for analyse med MIMS. Et mye større aromatisk amin, kinolin, har derimot en meget lang responstid. Det viser at kinolin er for tungtflyktig slik at det bruker lang tid på å komme gjennom membranen, jamfør Tabell 1 hvor kinolin sitt kokepunkt er oppgitt (237,1 °C). Anilin, som også er et aromatisk amin, men ikke en heteroforbindelse, har responstid på 2,5 min, noe lengre enn pyrrol og pyridin. Det tyder dermed på at heteroaromatiske aminer er bra egnet for analyse med MIMS, men aromatiske aminer med nitrogengruppa utenfor ringen viser også gode egenskaper.

Blant de alifatiske aminene er det tripropylamin og diisopropyletylamin som har kortest responstid med henholdsvis 1,5 og 1,6 minutter. Disse to er tertiære aminer, det vil si at de er ganske store molekyler i forhold til de andre analyserte alifatiske aminene og de har relativt store og hydrofobe substituenten, og ingen NH-gruppe, som gjør at molekylet blir relativt upolart.

Dipropylamin har noe lengre responstid enn tripropylamin som nok kan forklares med at dipropylamin er et sekundært amin og dermed litt mer polart enn tripropylamin som er tertiært. Derfor bruker dipropylamin noe lengre tid gjennom membranen.

Det kan være verdt å merke seg at trietylamin og dipropylamin er konstitusjonsisomere, altså de har samme molekylformel. Dipropylamin har litt lengre responstid, sannsynligvis er det fordi dipropylamin er et sekundært amin, og dermed er det litt mer polart enn trietylamin som er et tertiært amin. Dipropylamin er også noe mindre flyktig enn trietylamin, jamfør kokepunktene oppgitt i Tabell 1.

#### 4.1.1.3. Lave m/z-verdier

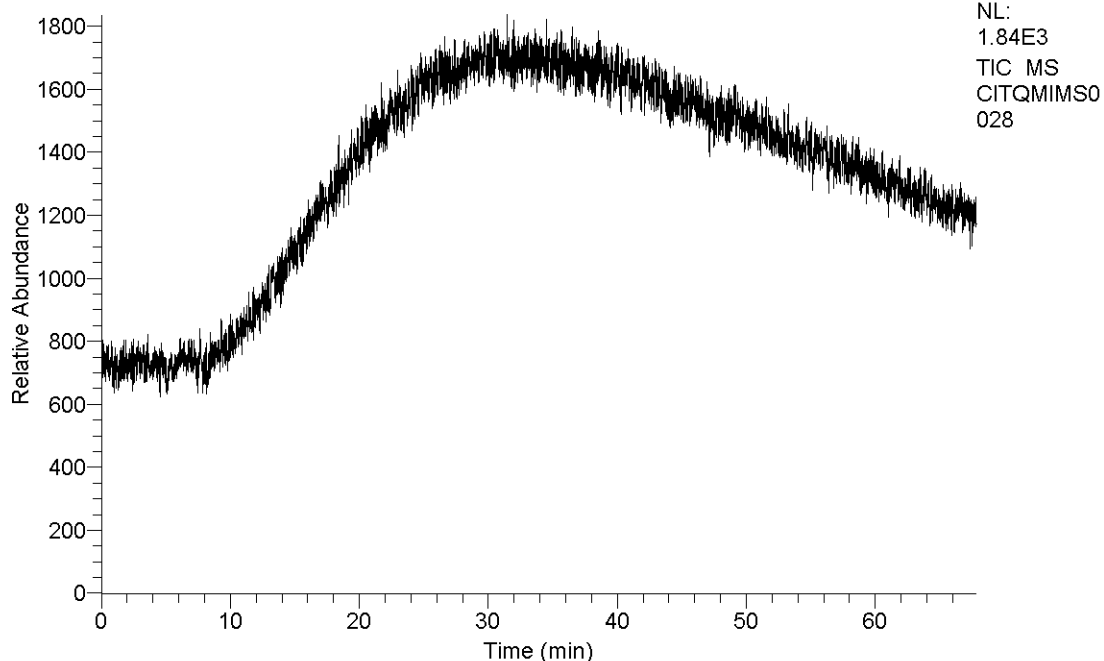
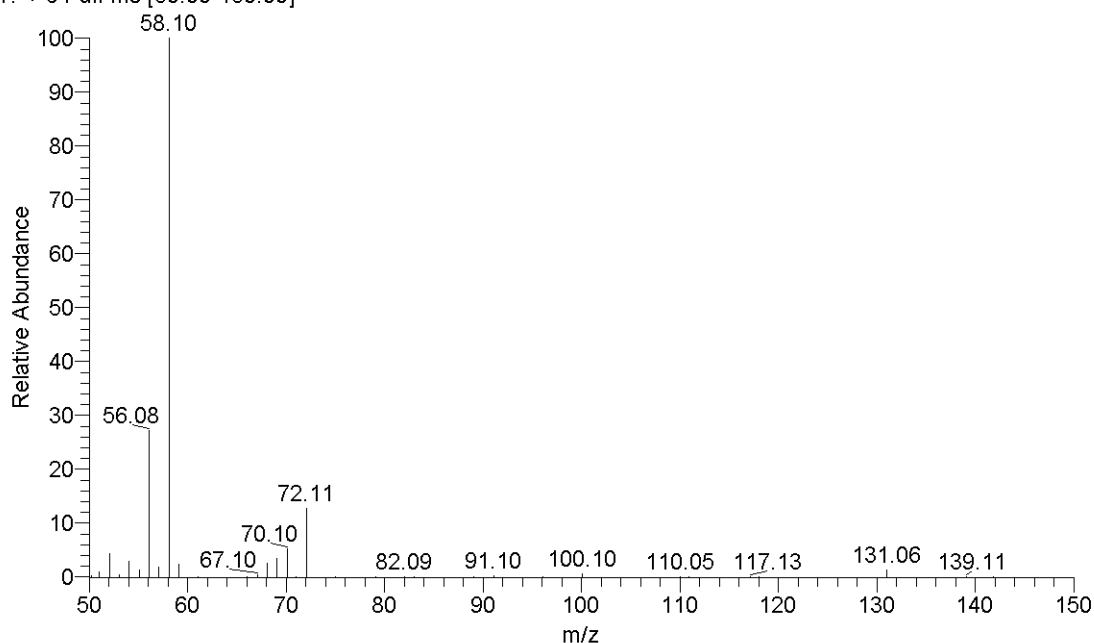
Det viser seg at det er problematisk å analysere aminer med fragmenter under m/z 40-45, og hvert fall under m/z 32. Det er naturlige komponenter i lufta, blant annet CO<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub> og ikke minst O<sub>2</sub>, som gir så store signaler at signal fra de aktuelle aminene ikke vil vises, og de blir også forstyrret ved bakgrunnssubtraksjon. Med utstyret som er i bruk er dette vanskelig å unngå. En del av aminene har fragmenter under m/z 40, og noen har også fragmenter sammenfallende med verdiene m/z 28 (<sup>14</sup>N<sub>2</sub>), 30 (<sup>15</sup>N<sub>2</sub>), 32 (O<sub>2</sub>), 40 (Ar) og 44 (CO<sub>2</sub>). Blant annet har mange alifatiske aminer, som dietylamin og dipropylamin, et fragmention på m/z 30.

Monoalkylaminer (primære aminer), for eksempel pentylamin, er vanskelig å analysere i luft. Det er problematisk å trekke informasjon ut fra massespekteret på grunn av fragmenteringsmønsteret. Disse stoffene har basistopp ved m/z-verdi 30 (NIST, 2011). Denne interfererer med N<sub>2</sub> i lufta. Dette er metylenimmoniumion som oppstår ved avspalting av primært karbon (Gross, 2011). Generelt er det et problem hos disse stoffene med sterke fragmenter under m/z 40-45. Massespekteret for pentylamin, Figur 23, viser klart at det ikke gir noen som helst indikasjon på at det er nettopp pentylamin som har blitt analysert. Dette gjør små primære aminer dårlig egnet, og kanskje til og med uegnet for sporanalyse med MIMS i luft.

Det kunne vært mulig og stilt inn ionefellen slik at den ikke skanner på de interfererende massene, for eksempel 28, 32 og 40, altså sekvensiell skann, eller utført SIM på kun aktuelle topper som på forhånd er hentet ut fra et referansespekter. En annen, og bedre mulighet ville nok vært å bruke kjemisk ionisering (CI) som ioniseringsteknikk. Med CI vil en del av de lave molekylmassene flyttes oppover slik at sammenfallingen i masse med komponenter i lufta vil reduseres.

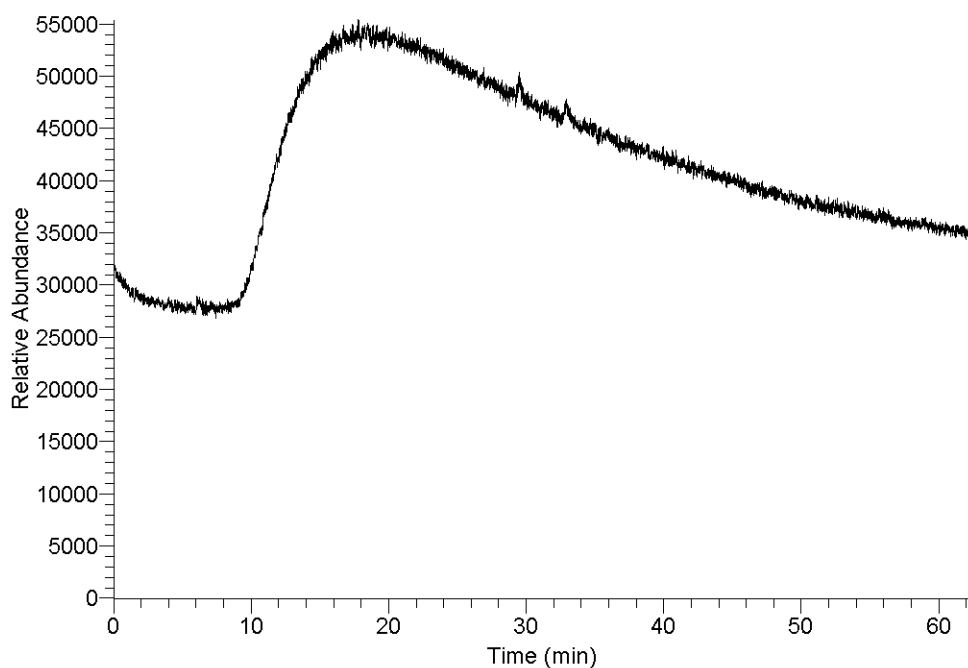
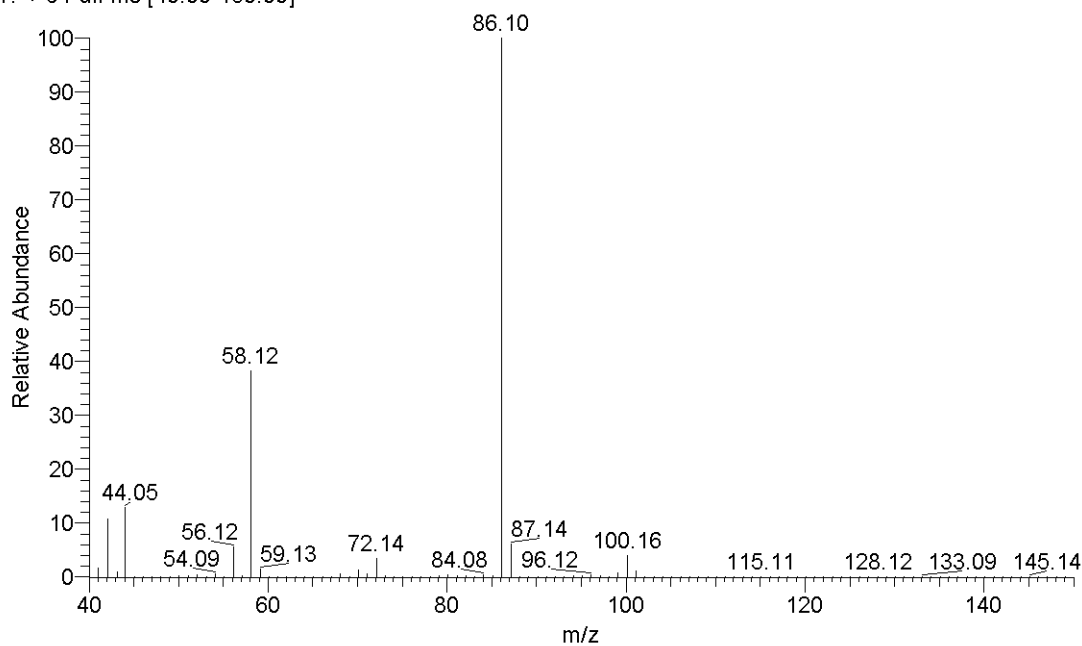
MIMS egner seg nok derfor best til luftanalyse av molekyler med en viss størrelse, der fragmenteringsmønsteret hovedsaklig har ioner over m/z 45. Dette legger helt klart noen begrensninger på anvendelsen av MIMS til luftanalyser med akkurat denne membrantypen og ioniseringsteknikken.

RT: 0.00 - 67.83 SM: 7B

CITQMIMS0028 #6162-6590 RT: 30.97-33.12 AV: 429 SB: 900 0.88-5.39 NL: 6.62E2  
T: + c Full ms [50.00-150.00]

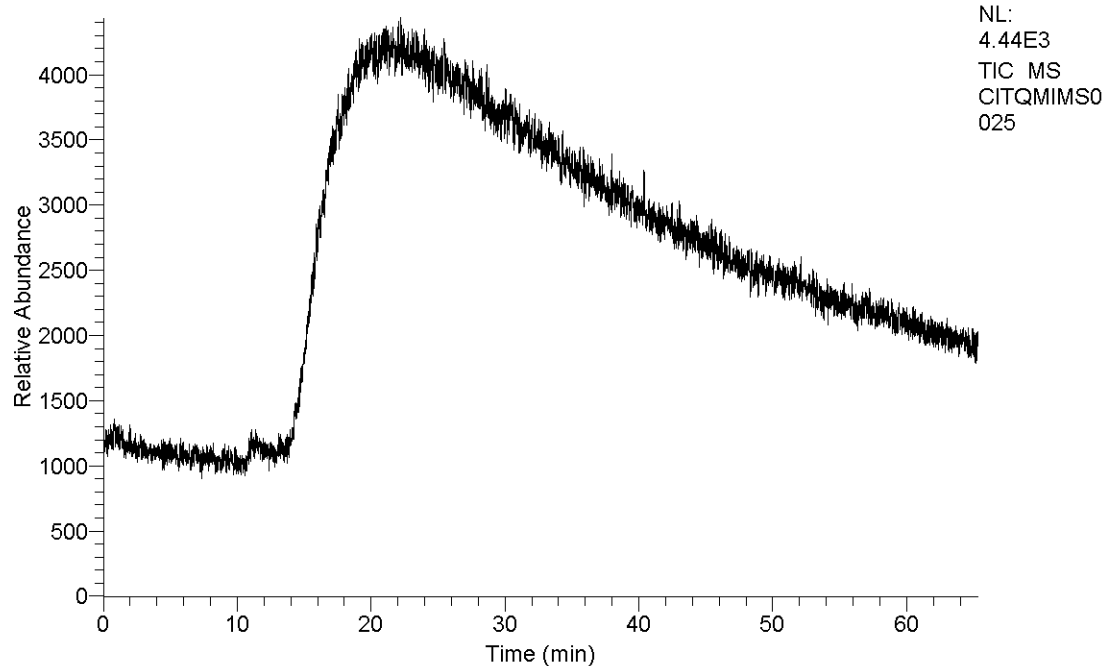
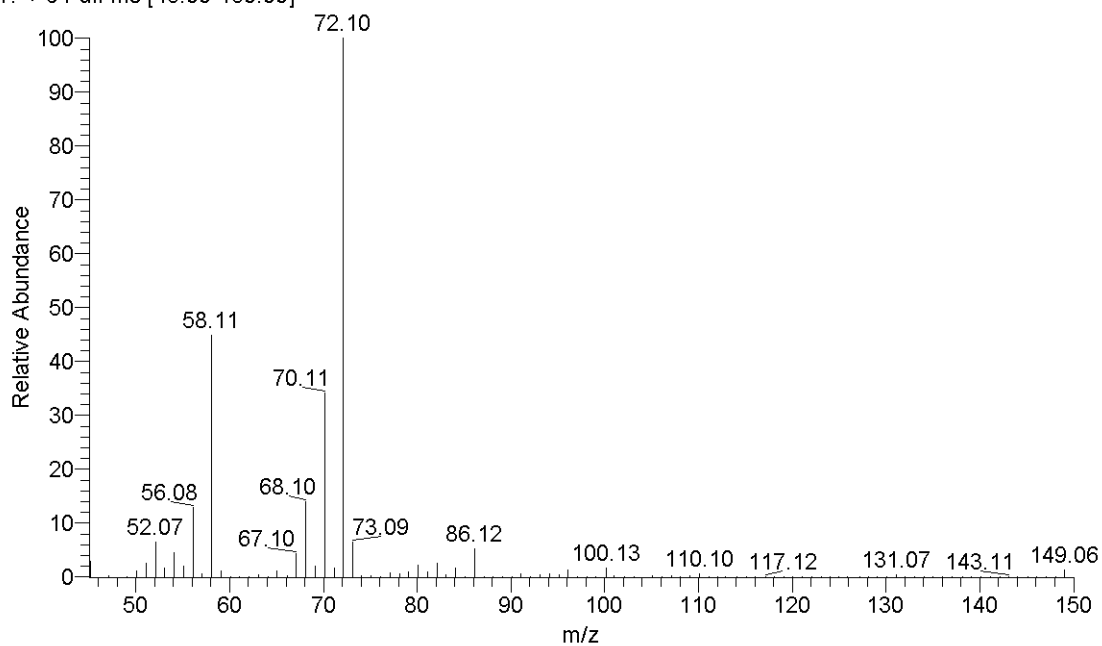
**Figur 19:** TI-profil og massespekter av dietylamin (1,0  $\mu$ L) i luft. Dietylamin gir et veldig lite signal (det minste signalet av alle analyserte aminer), og det har i tillegg ganske lang responstid og halveringstid. For analyser med MS/MS vil m/z 58 være den eneste opplagte kandidaten. Molekylionet m/z 73 er helt fraværende fra massespekteret.

RT: 0.00 - 62.30 SM: 7B

CITQMIMS0010 #3156-4941 RT: 14.62-22.67 AV: 1786 SB: 1977 0.04-9.22 NL: 1.26E4  
T: + c Full ms [40.00-150.00]

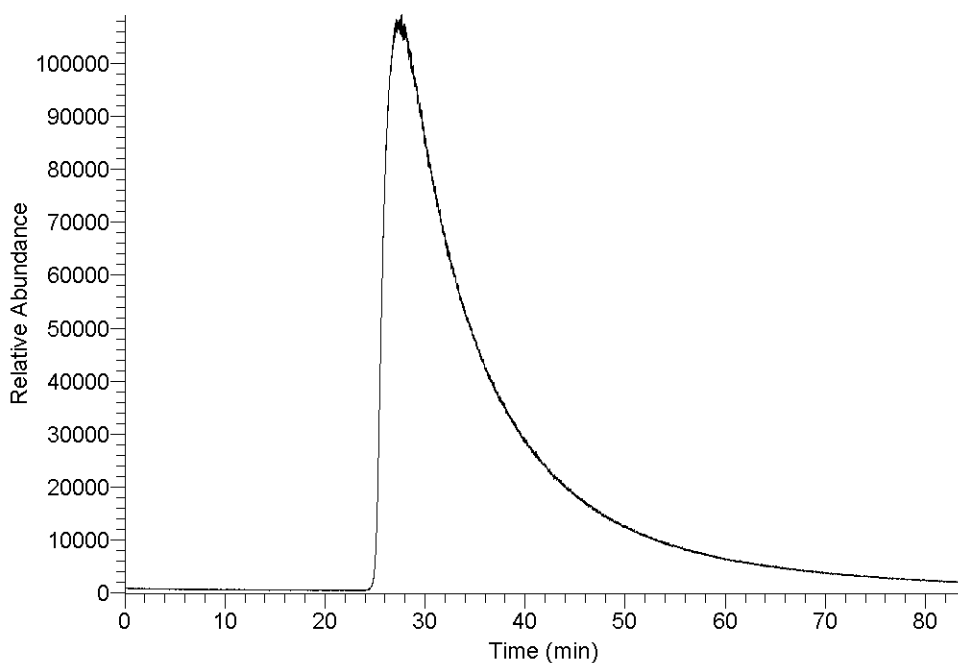
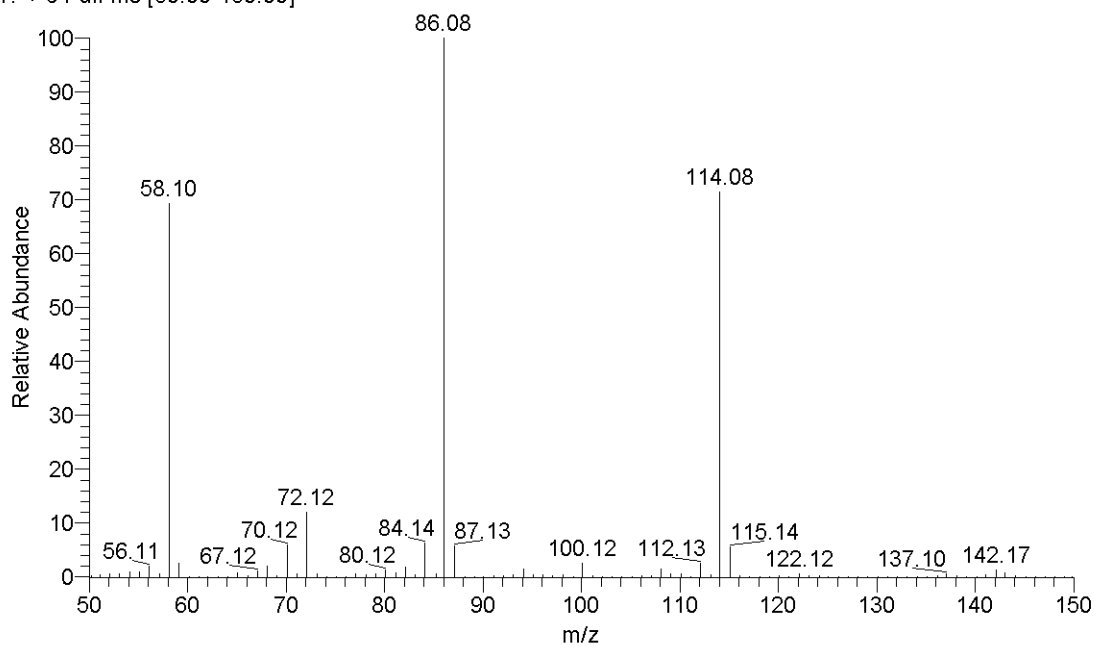
**Figur 20:** TI-profil og massespekter av trietylamin (1,0  $\mu\text{L}$ ) i luft. Skannområde 40-150. Trietylamin viser positive resultater. Responstiden er ganske lav (3,6 minutter). Imidlertid er halveringstiden noe lang.

RT: 0.00 - 65.36 SM: 7B

CITQMIMS0025 #4317-5175 RT: 19.56-23.38 AV: 859 SB: 2968 0.48-13.94 NL: 1.13E3  
T: + c Full ms [45.00-150.00]

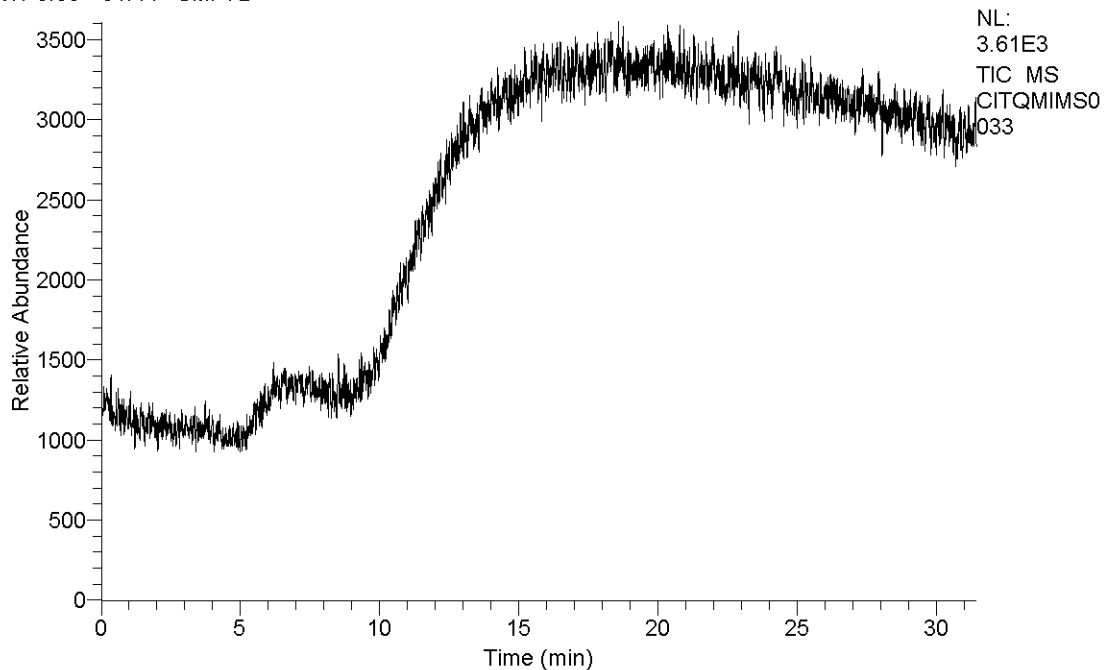
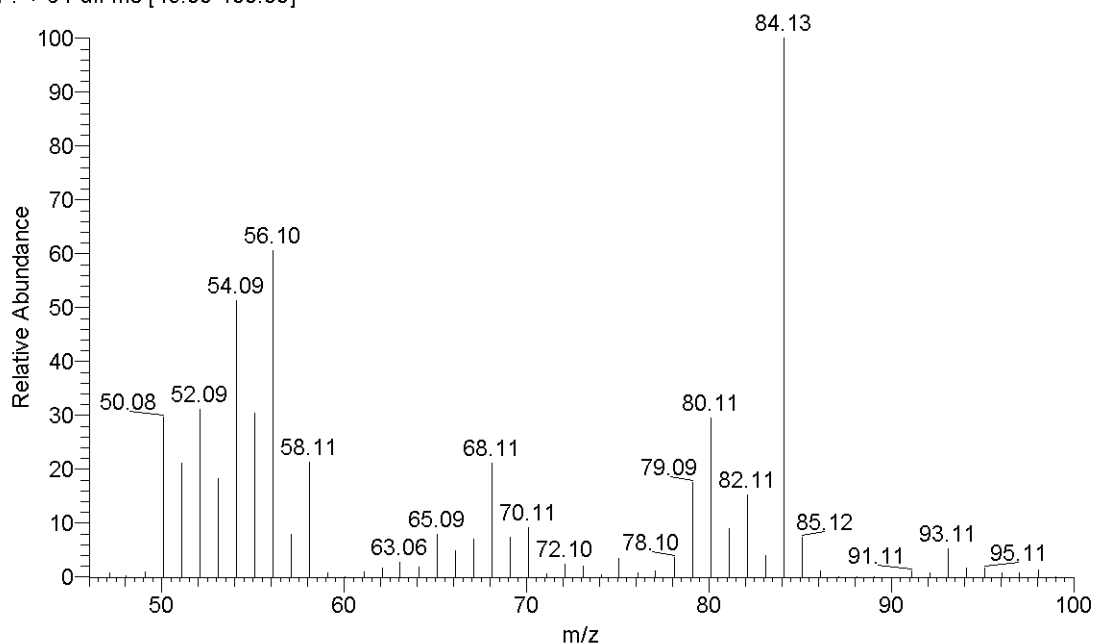
**Figur 21:** TI-profil og massespekter av dipropylamin (1,0  $\mu$ L) i luft. Molekylionet ved m/z 101 er fraværende.

RT: 0.00 - 83.79 SM: 7B

CITQMIMS0026 #5486-5637 RT: 27.14-27.77 AV: 152 SB: 4887 0.21-24.66 NL: 3.32E4  
T: + c Full ms [50.00-150.00]

**Figur 22:** TI-profil og massespekter av tripropylamin (1,0  $\mu$ L) i luft. Massespekteret viser ammoniumioner med m/z-verdier 58, 86 og 114. Molekylionet ved m/z 143 er meget svakt i intensitet.

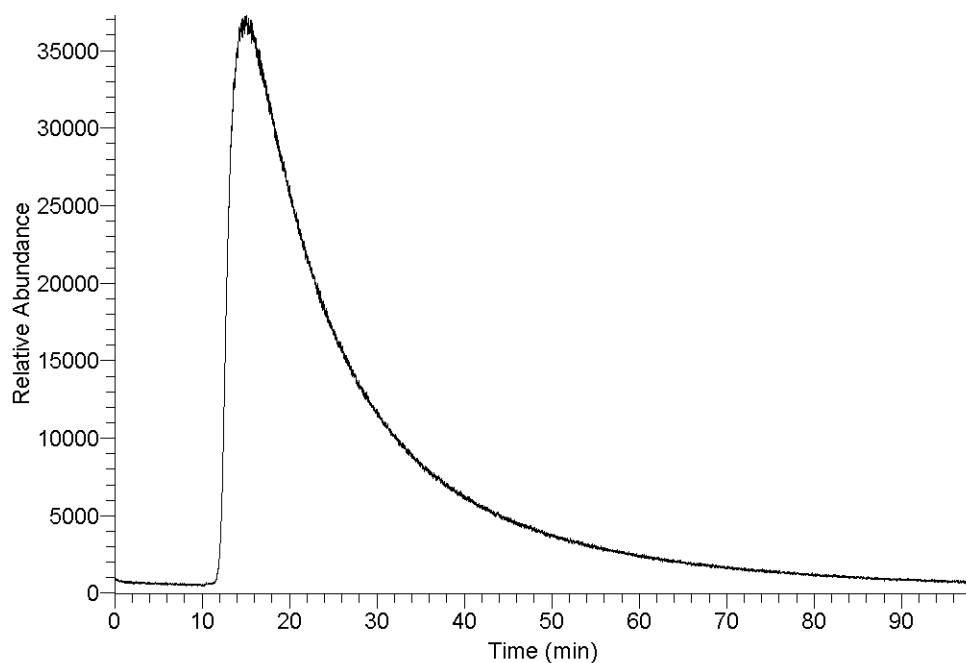
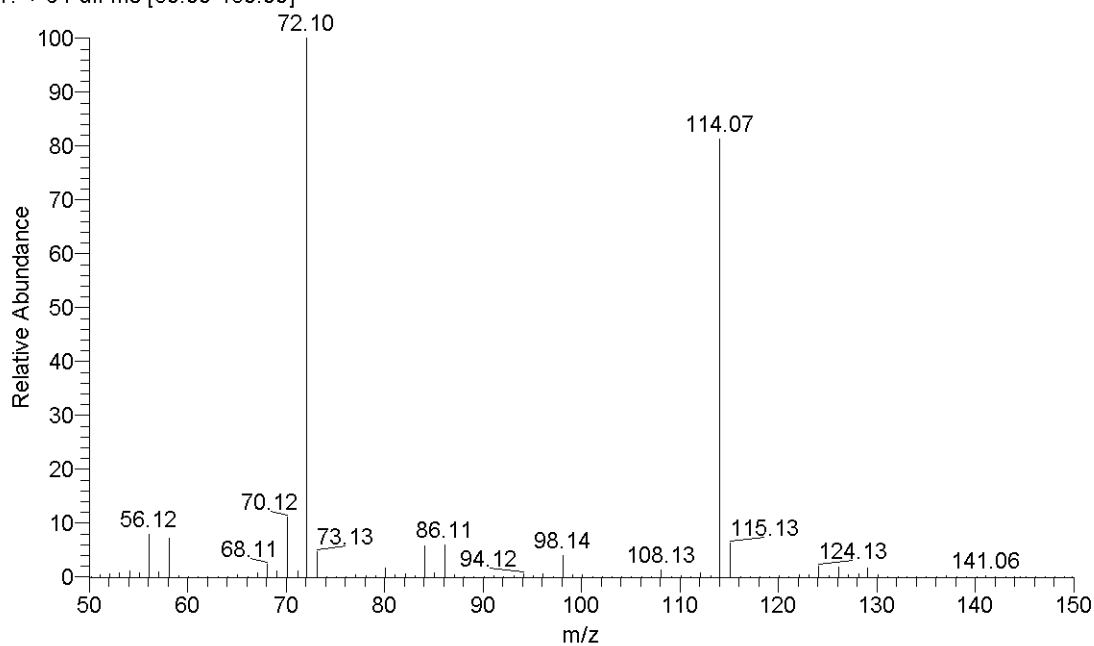
RT: 0.00 - 31.44 SM: 7B

CITQMIMS0033 #4420-5528 RT: 16.90-21.13 AV: 1109 SB: 1044 0.44-4.41 NL: 4.06E2  
F: + c Full ms [46.00-100.00]

**Figur 23:** TI-profil og massespekter av pentylamin (1,0  $\mu$ L) i luft. Det er ingen forklaring på den lille toppen ved cirka 6,5 minutter. Pentylamin ble applisert ved 5 minutter. Pentylamin er et primært amin med mange ioner i massespekteret med lave m/z-verdier, i følge referansespekter. Det gjør pentylamin uegnet til luftanalyse med MIMS.

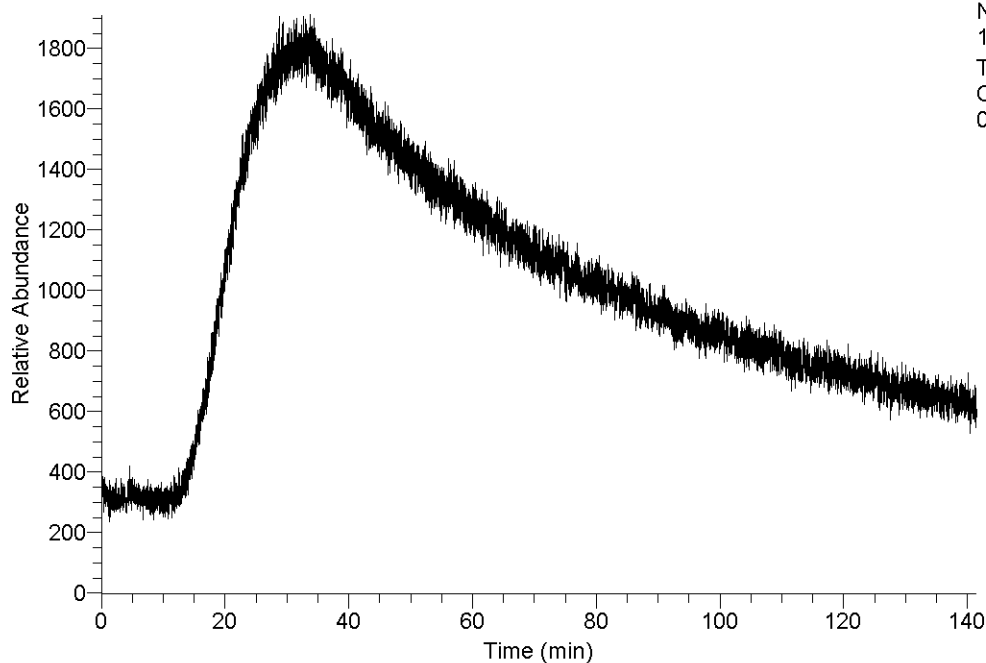
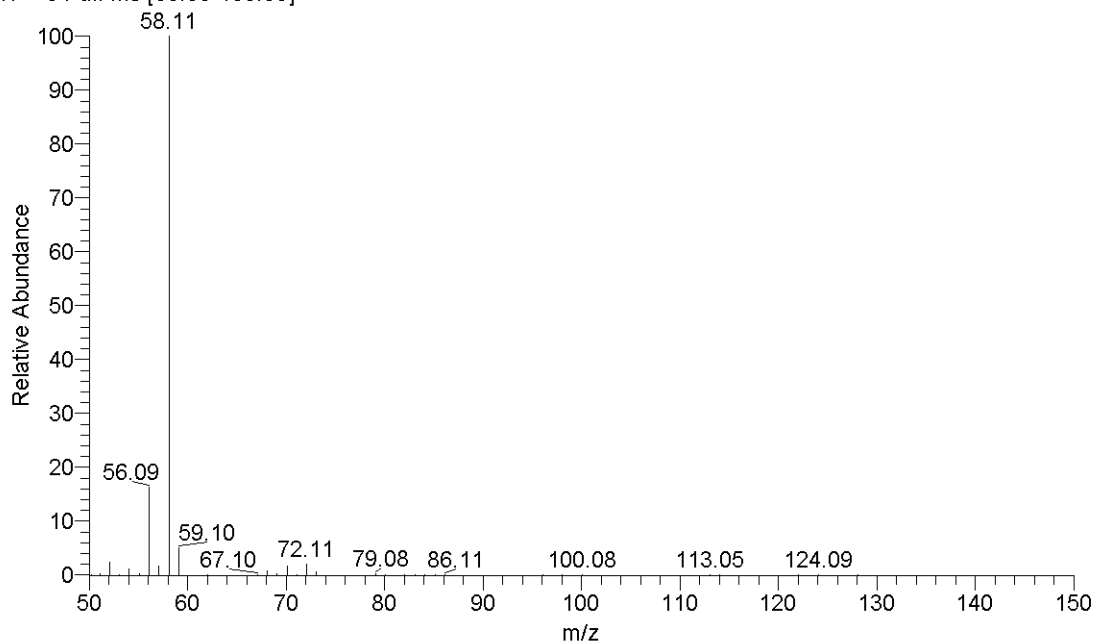


RT: 0.00 - 97.98 SM: 7B

NL:  
3.73E4  
TIC MS  
CITQMIMS0  
036CITQMIMS0036 #2923-3180 RT: 14.42-15.54 AV: 258 SB: 1848 0.24-9.45 NL: 1.34E4  
T: + c Full ms [50.00-150.00]

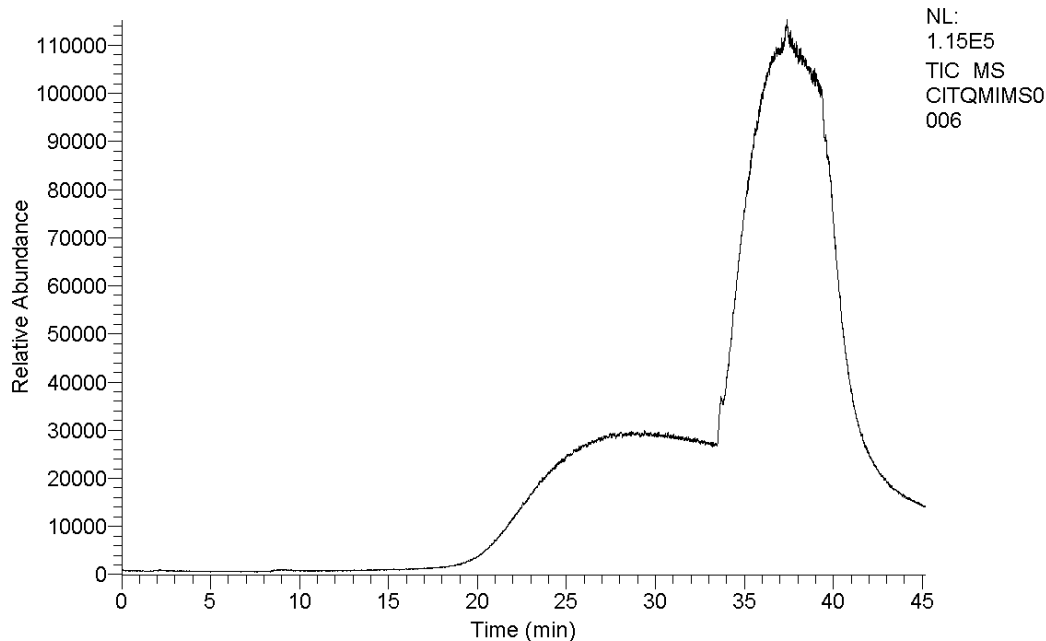
**Figur 24:** TI-profil og massespekter av diisopropyletylamin (1,0  $\mu$ L) i luft. Molekylionet ved m/z 129 er til stede i små mengder.

RT: 0.00 - 141.46 SM: 7B

CITQMIMS0030 #5713-7090 RT: 28.56-35.45 AV: 1378 SB: 2438 0.69-12.85 NL: 1.11E3  
T: + c Full ms [50.00-150.00]

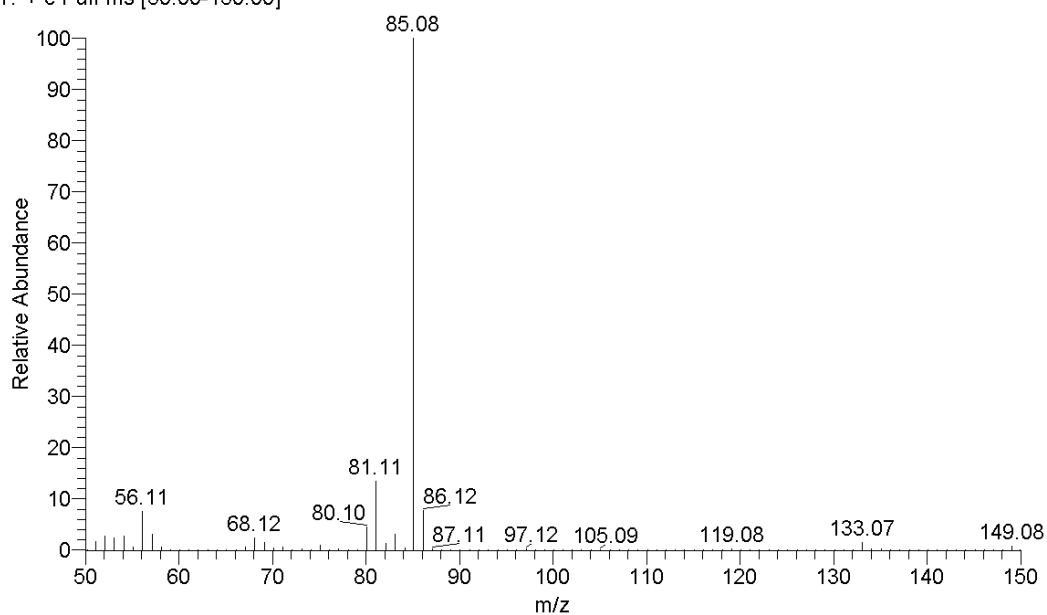
**Figur 25:** TI-profil og massespekter av piperidin (1,0  $\mu$ L) i luft. Toppene m/z 56 og 58 stammer nok i stor grad fra stoffet som ble analysert før piperidin, nemlig dietylamin. Massespekteret viser at de karakteristiske toppene til piperidin ikke er til stede, og at piperidin derfor ikke er spesielt egnet for analyse på denne måten. Signalet til piperidin er også svært lite.

RT: 0.00 - 45.19 SM: 7B



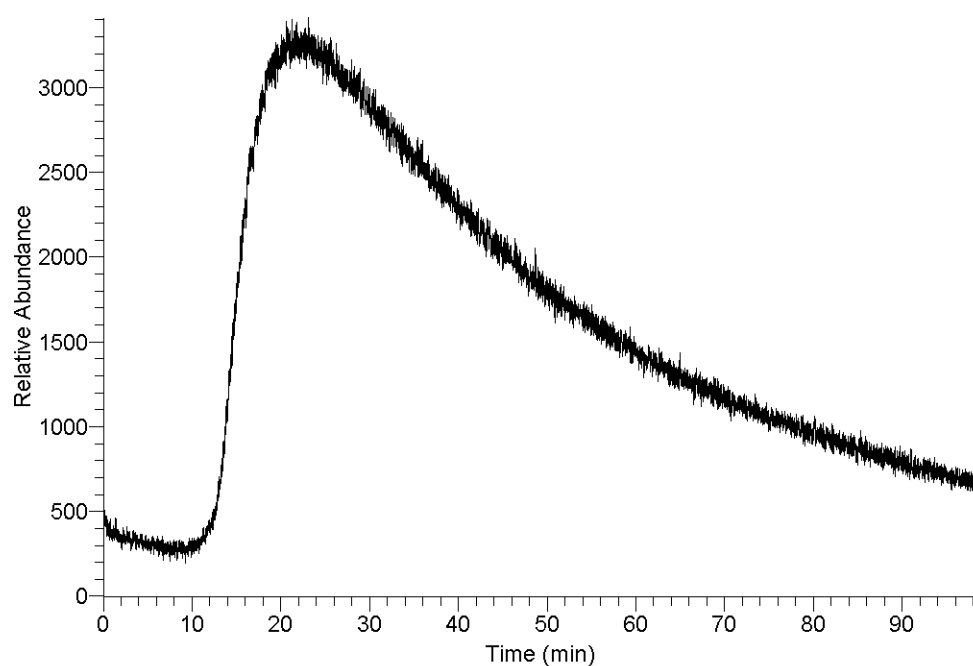
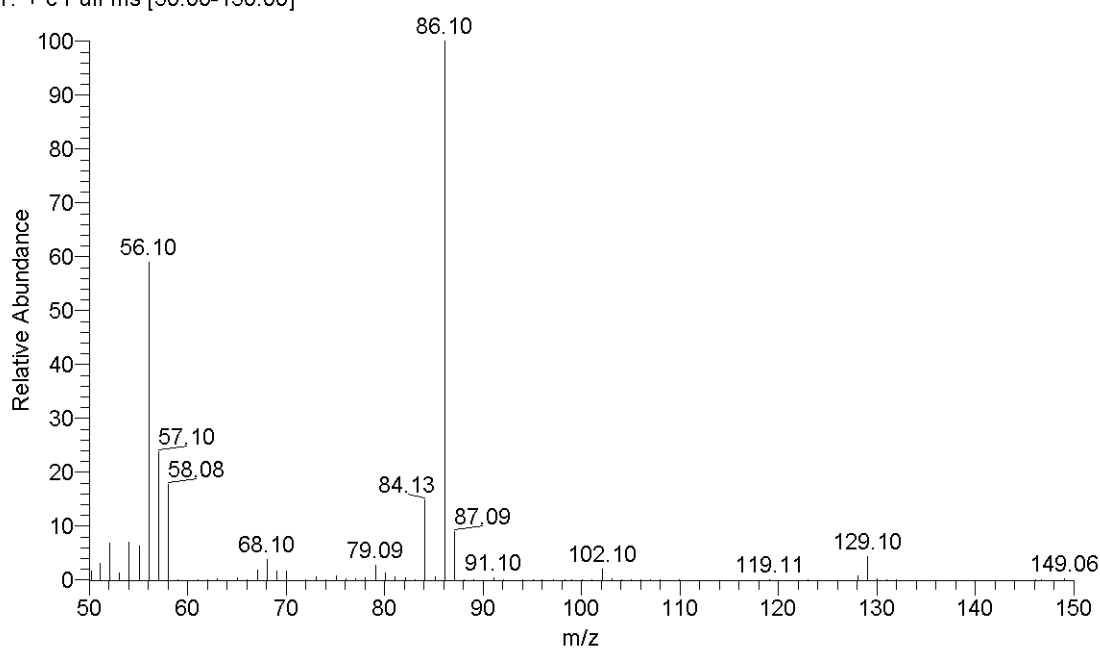
C:\Xcalibur\data\Christian\CITQMIMS0006

1/23/2012 4:14:09 PM

CITQMIMS0006 #7595-8067 RT: 36.55-38.49 AV: 473 SB: 3588 0.34-18.37 NL: 6.50E4  
T: + c Full ms [50.00-150.00]

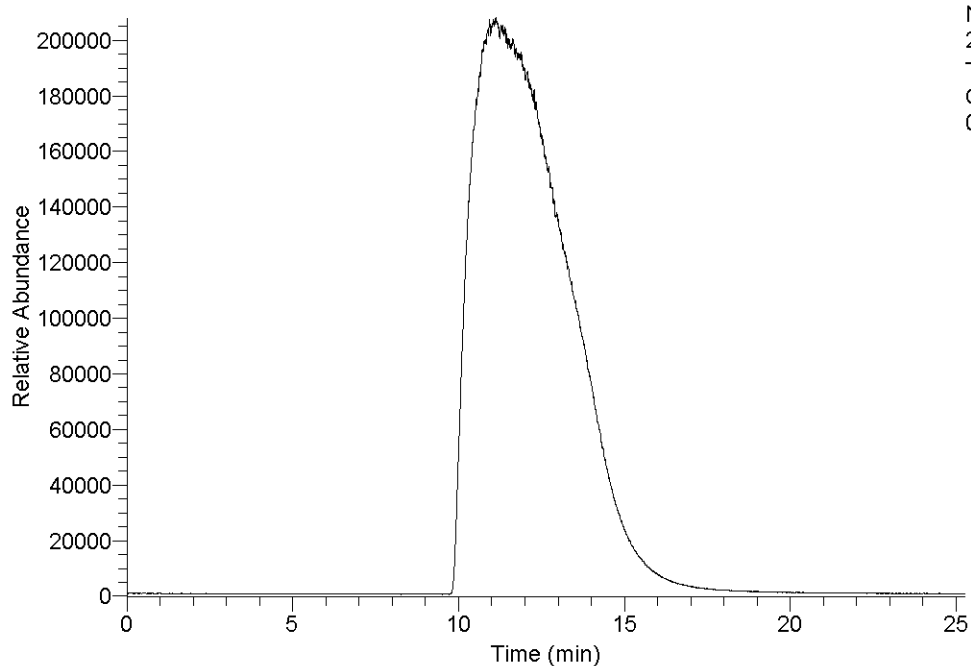
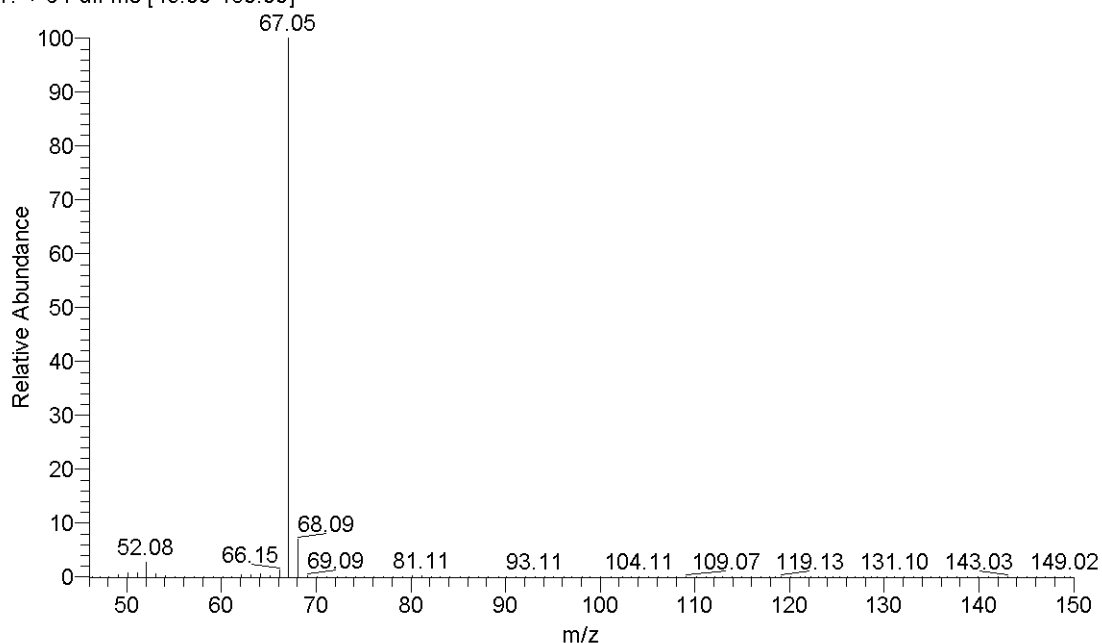
**Figur 26:** TI-profil og massespekter av piperazin i luft. Applikasjonen skjedde ved 8,3 minutter. Etter 33,5 minutter ble temperaturen satt opp fra 40 °C til 60 °C, og ned igjen til 40 °C etter 40 min. Massespekteret rundt 29 minutter og rundt 37 minutter var så å si identiske. Det store signalthoppet skyldes endringen i temperatur. Verdiene i tabellen for piperazin er basert på den første toppen som har maksimum rundt 29 minutter. Disse verdiene vil være best for sammenlikning med andre stoffer siden temperaturen er 40 °C her, som for resten av analysene. Følgelig er ingen halveringstid oppgitt for piperazin. Den siste toppen kan tjene som et godt eksempel på at signalet blir betydelig kraftigere ved temperaturøkning.

RT: 0.00 - 98.57 SM: 7B

CITQMIMS0035 #4006-4707 RT: 20.07-23.59 AV: 702 SB: 2116 0.32-10.87 NL: 1.05E3  
T: + c Full ms [50.00-150.00]

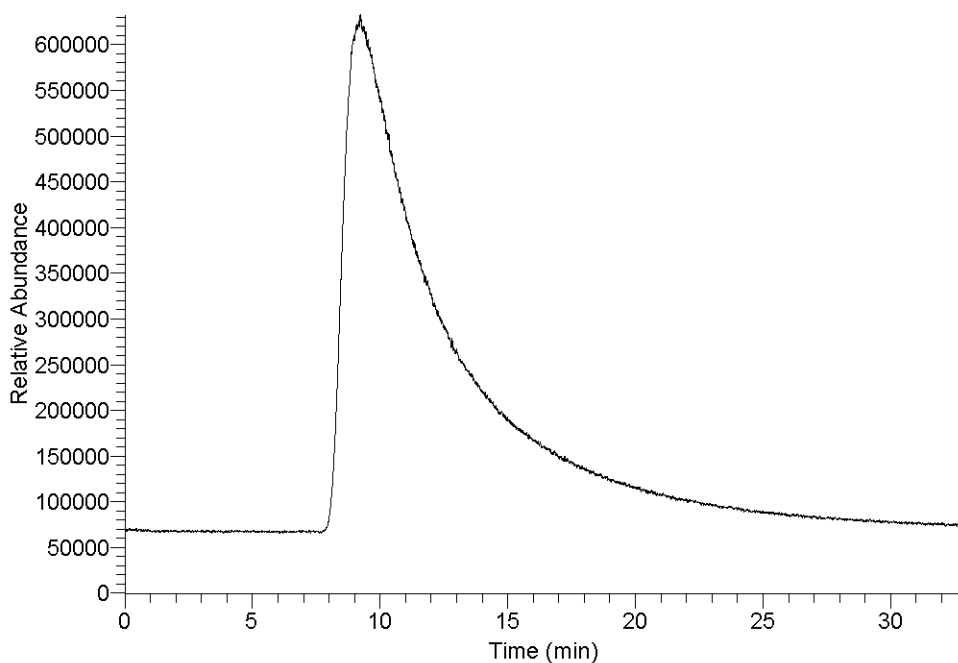
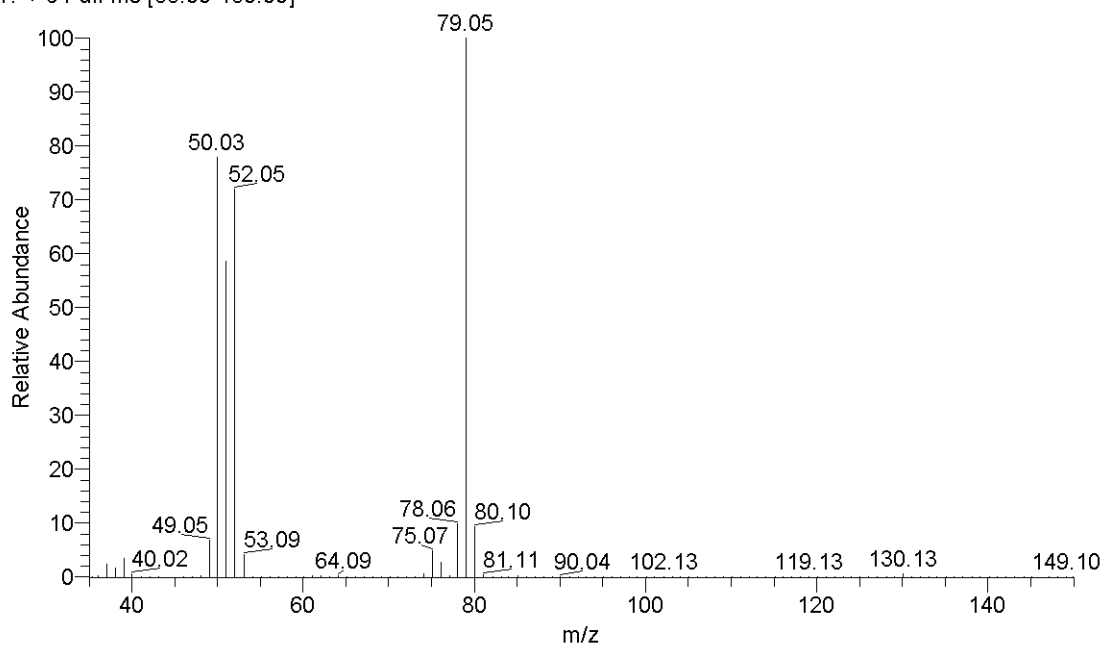
**Figur 27:** TI-profil og massespekter av morfolin (1,0  $\mu$ L) i luft. Massespekteret er ikke helt bra sammenlignet med referansespekter.

RT: 0.00 - 25.27 SM: 7B

NL:  
2.08E5  
TIC MS  
CITQMIMS0  
032CITQMIMS0032 #2358-2574 RT: 10.73-11.59 AV: 217 SB: 2137 0.10-9.90 NL: 1.69E5  
T: + c Full ms [46.00-150.00]

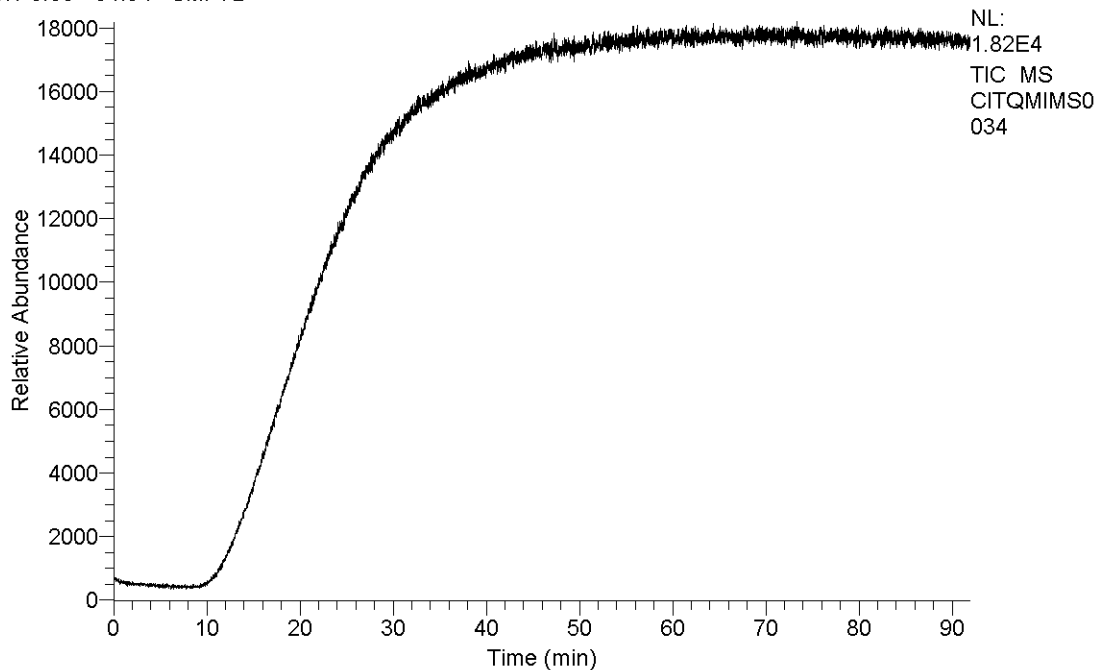
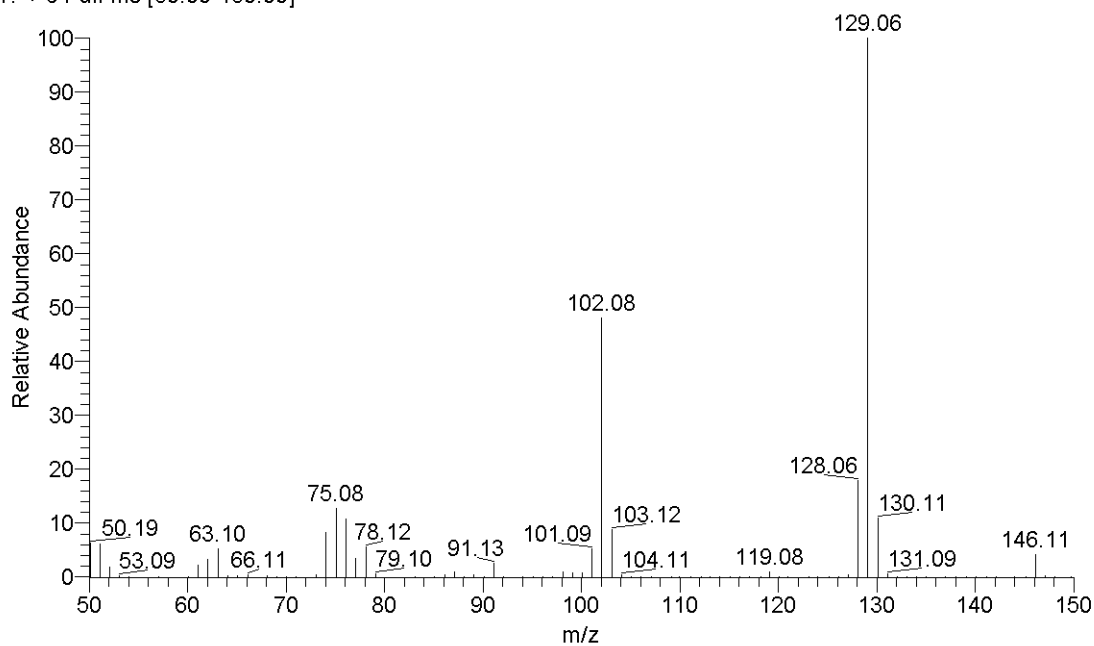
**Figur 28:** TI-profil og massespekter av pyrrol (1,0  $\mu$ L) i luft. Pyrrol utmerker seg som et av aminene som viser de beste egenskapene for analysene med MIMS. Både respons- og halveringstid er korte, og signalet relativt høyt. Den største utfordringen er at referansespekteret for pyrrol indikerer mange topper rundt m/z 40, men det er problematisk for disse luftanalysene å analysere ved slike m/z-verdier.

RT: 0.00 - 32.85 SM: 7B

NL:  
6.32E5  
TIC MS  
CITQMIMS0  
009CITQMIMS0009 #2031-2167 RT: 8.88-9.45 AV: 137 SB: 1780 0.11-7.88 NL: 1.52E5  
T: + c Full ms [35.00-150.00]

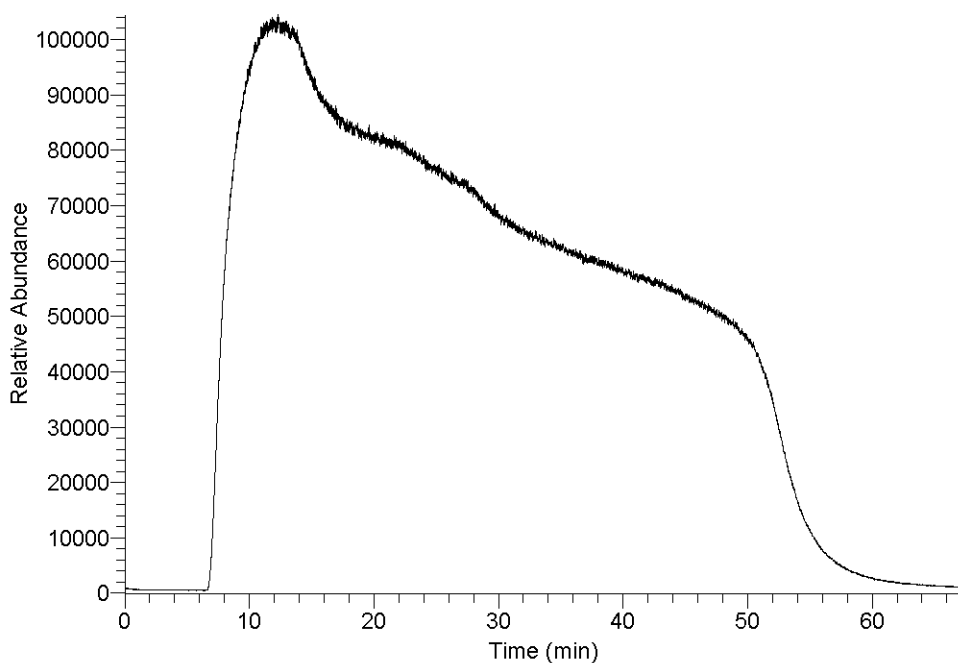
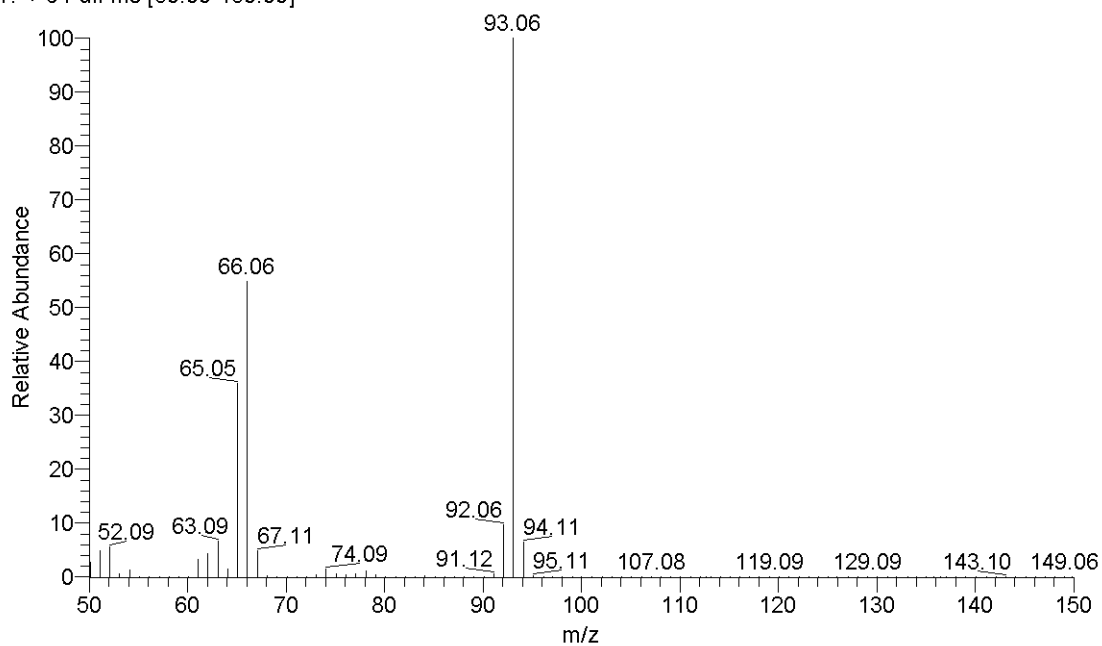
**Figur 29:** TI-profil og massespekter av pyridin (1,0  $\mu$ L) i luft. Pyrrol utmerker seg som et av aminene som viser de beste egenskapene for analysene med MIMS. Både respons- og halveringstid er korte, og signalet relativt høyt.

RT: 0.00 - 91.94 SM: 7B

CITQMIMS0034 #11983-16849 RT: 59.69-83.60 AV: 4867 SB: 724 0.07-3.69 NL: 6.27E3  
T: + c Full ms [50.00-150.00]

**Figur 30:** TI-profil og massespekter av kinolin (1,0  $\mu$ L) i luft. Massespekteret stemmer godt overens med referansespekter.

RT: 0.00 - 67.32 SM: 7B

NL:  
1.04E5  
TIC MS  
CITQMIMS0  
031CITQMIMS0031 #2378-2905 RT: 11.15-13.32 AV: 528 SB: 1313 0.11-6.66 NL: 4.03E4  
T: + c Full ms [50.00-150.00]

**Figur 31:** TI-profil og massespekter av anilin (1,0  $\mu$ L) i luft. Den noe spesielle formen til anilins TI-profil skyldes ingen ytre påvirkning som endring i temperatur.



#### 4.1.2. MS/MS-analyser av utvalgte aminer i luft

Det er i Tabell 5 vist oppsummering av funnene ved analyse av aminer med tandemmassespektrometri. Det er listet opp forløperioner med det eller de mest intense produksjonene.

**Tabell 5:** Forløperioner og produksjoner for aminer analysert med tandemmassespektrometri med henvisning til spekter.

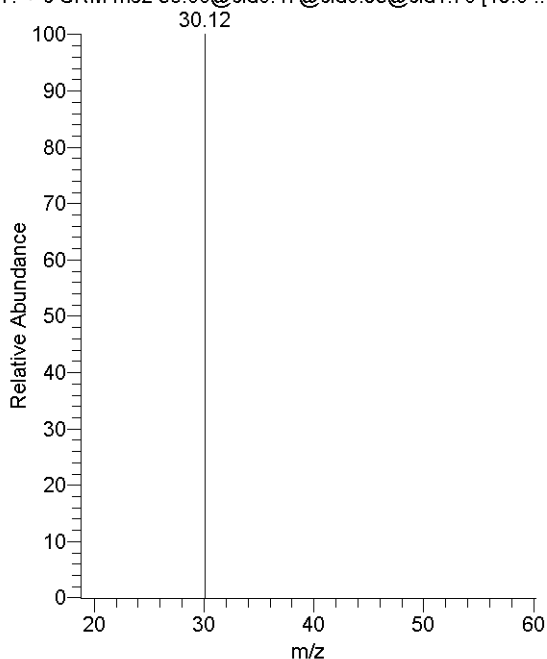
| Amin                | Forløperion<br>(m/z) | Produksjoner<br>(m/z) | Spekter  |
|---------------------|----------------------|-----------------------|----------|
| Dietylamin          | 58                   | 30                    | Figur 32 |
| Trietylamin         | 58<br>86             | 43<br>58              | Figur 33 |
| Dipropylamin        | 58<br>72             | 41<br>44              | Figur 34 |
| Tripropylamin       | 58<br>86<br>114      | 42, 43<br>58<br>86    | Figur 35 |
| Diisopropyletylamin | 72<br>114            | 44<br>72              | Figur 36 |
| Piperidin           | 56<br>84             | 19<br>56              | Figur 37 |
| Pyrrol              | 39<br>67             | 28<br>41              | Figur 38 |
| Pyridin             | 50<br>79             | 18, 32<br>52          | Figur 39 |
| Kinolin             | 102<br>129           | 76<br>102             | Figur 40 |
| Anilin              | 66<br>93             | 39, 40<br>65, 66      | Figur 41 |

På bakgrunn av de innledende analysene ble det valgt ut ioner som kunne undergå videre fragmentering. Morfolin ble ikke analysert ved MS/MS på grunn av at massespekteret som ble funnet etter de innledende analysene var altfor ulikt referansespekteret. Morfolin er ulik de andre sykliske aminene, det har oksygen i ringen. Piperazin og pentylamin ble heller ikke analysert med tandemmassespektrometri. Det var vanskeligheter med å løse opp piperazin, mens pentylamin ikke egner seg for analyse med MIMS, slik det er diskutert andre steder.

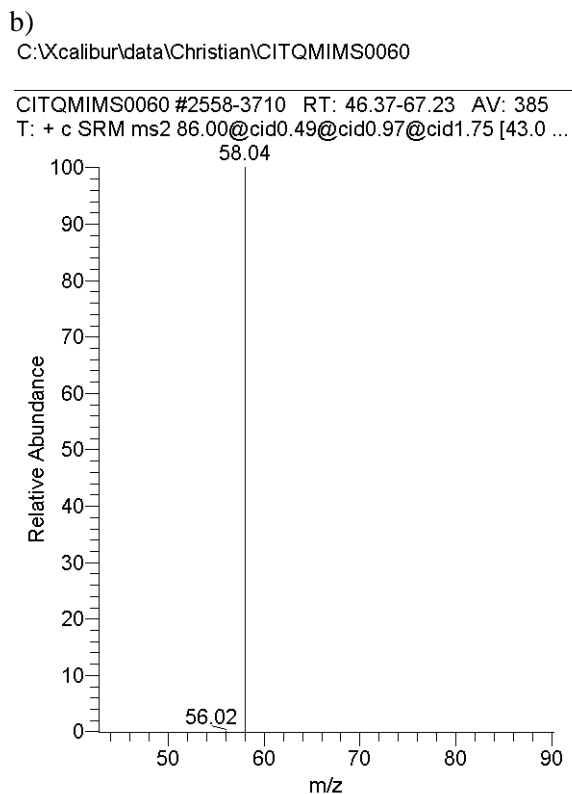
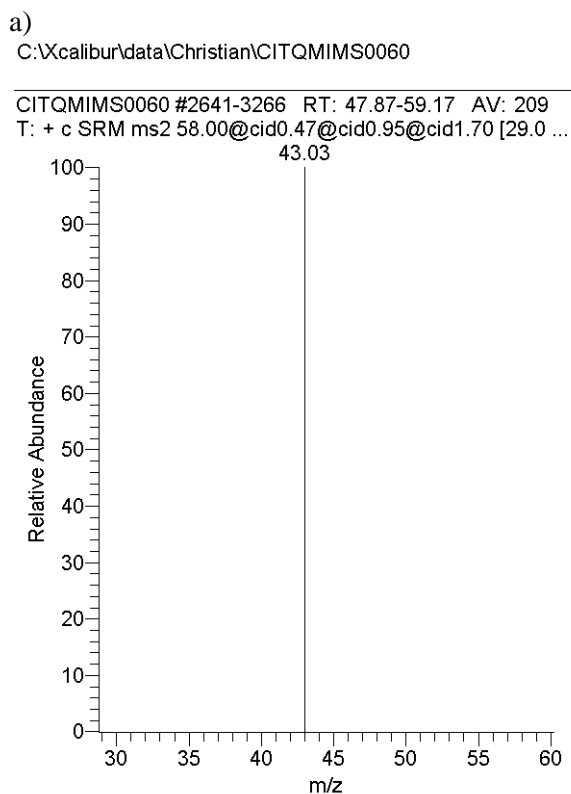
Tripropylamin og trietylamin ganske likt fragmenteringsmønster i MS/MS. Hos trietylamin fragmenteres m/z 58 til 43, mens hos tripropylamin fragmenteres m/z 58 hovedsaklig til 42, med marginale mengder av 43. Man må altså gå lengre ned i m/z-verdi for å finne forløperioner som danner ulike produksjoner. Dette er vanskelig med MIMS grunnet problemer med interfererende stoffer i lufta, som CO<sub>2</sub> og O<sub>2</sub>. Mulige forløperioner ville kunne sammenfalle i masse med for eksempel oksygen. Dette faktumet gjør det litt utfordrende å bruke MS/MS på stoffer som har noe likt fragmenteringsmønster ved lave m/z-verdier. Dersom MS/MS skal kunne brukes på ioner med lave m/z-verdier, må verdiene være ulike m/z-verdiene til komponenter i lufta.

C:\Xcalibur\data\Christian\CITQMIMS0055

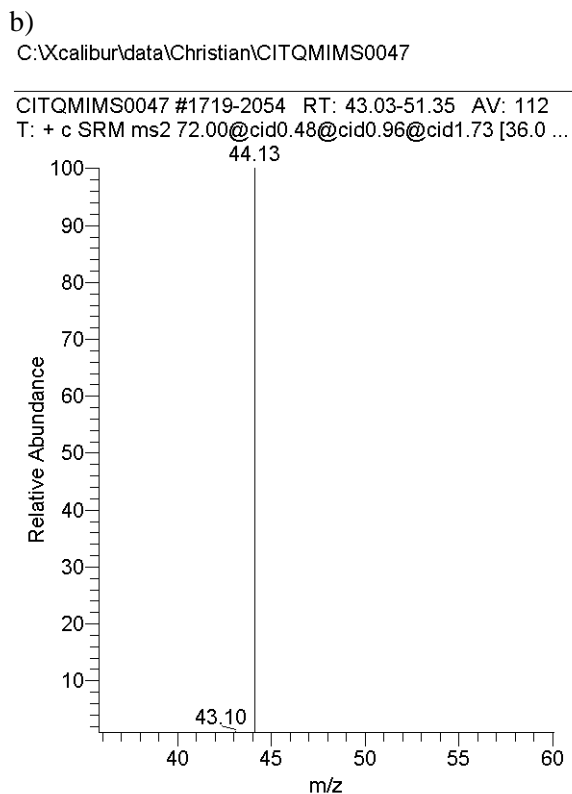
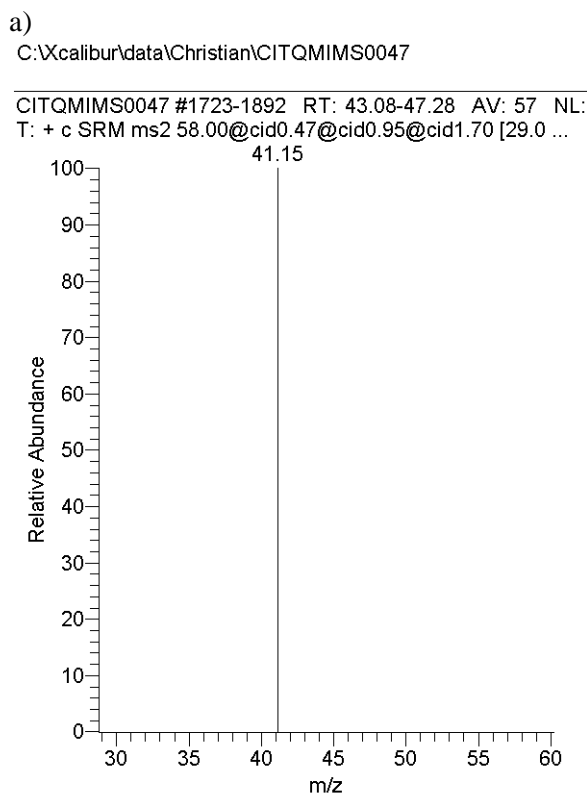
CITQMIMS0055 #1349-1775 RT: 30.08-39.40 AV: 61 NL:  
T: + c SRM ms2 58.00@cid0.47@cid0.95@cid1.70 [19.0 ...



**Figur 32:** Massespekter fra MS/MS-analyse av dietylamin. Forløperion m/z 58.



**Figur 33:** Massespekter fra MS/MS-analyse av trietylamin. a) Forløperion m/z 58, b) forløperion m/z 86.

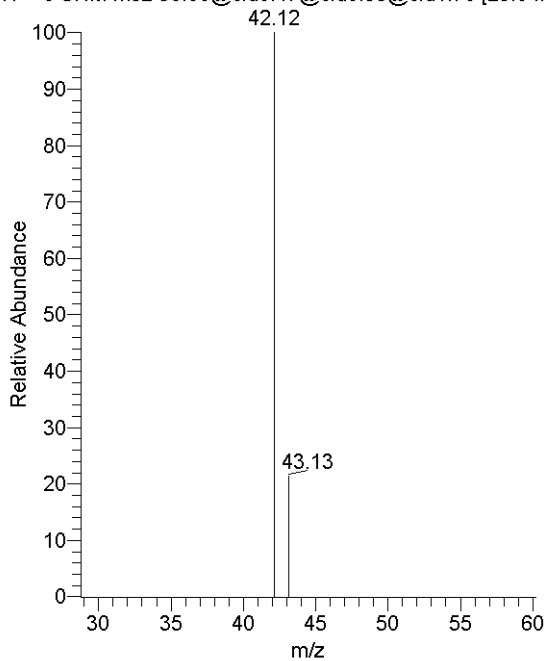


**Figur 34:** Massespekter fra MS/MS-analyse av dipropylamin. a) Forløperion m/z 58, b) forløperion m/z 72.

a)

C:\Xcalibur\data\Christian\CITQMIMS0043

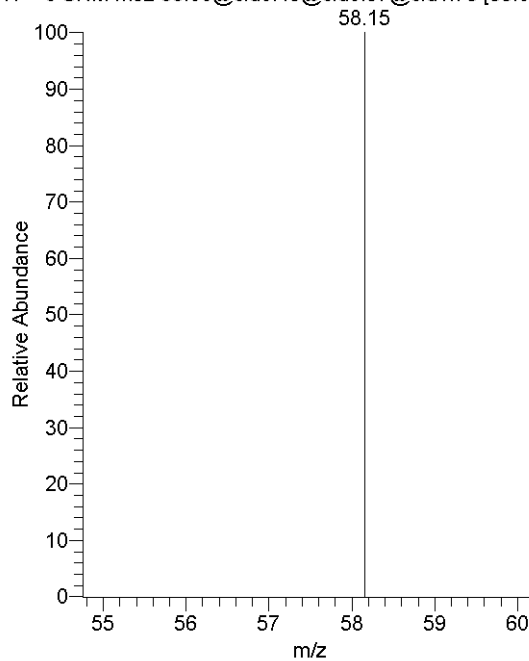
CITQMIMS0043 #411-483 RT: 9.95-11.62 AV: 24 NL:  
T: + c SRM ms2 58.00@cid0.47@cid0.95@cid1.70 [29.0 ...



b)

C:\Xcalibur\data\Christian\CITQMIMS0043

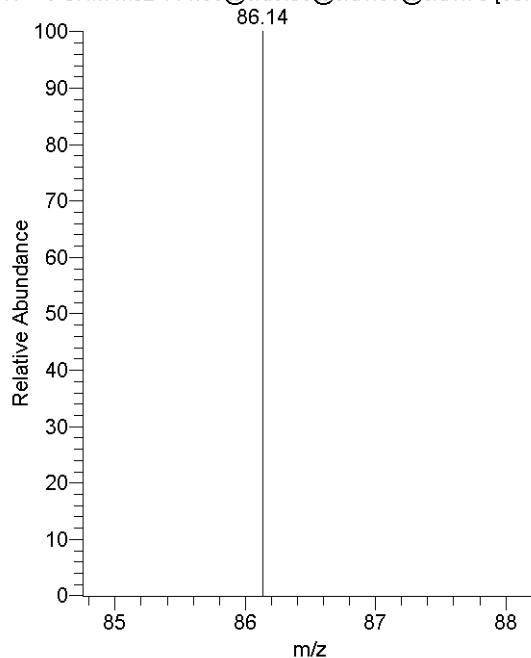
CITQMIMS0043 #367-512 RT: 8.89-12.37 AV: 49 NL:  
T: + c SRM ms2 86.00@cid0.49@cid0.97@cid1.75 [55.0 ...



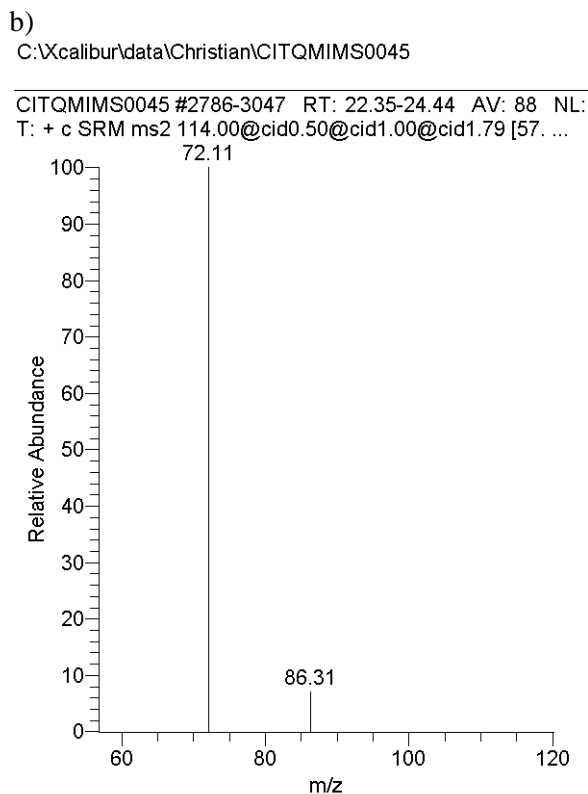
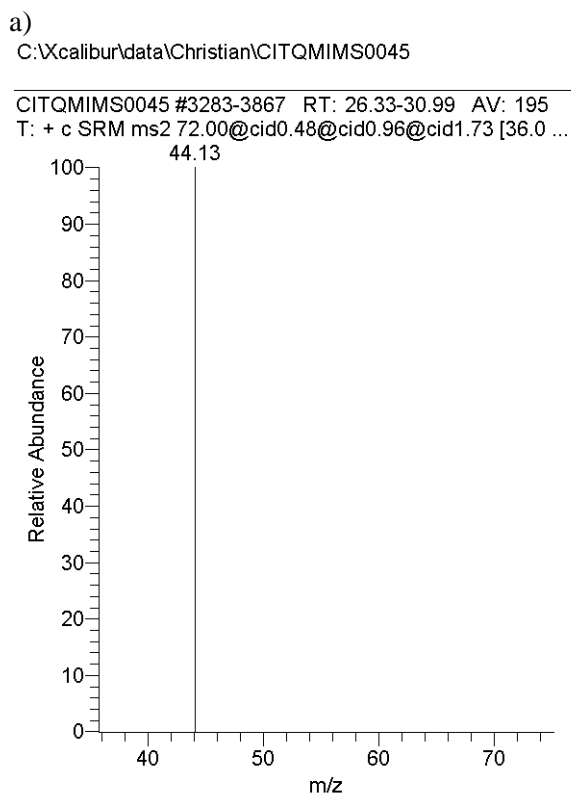
c)

C:\Xcalibur\data\Christian\CITQMIMS0043

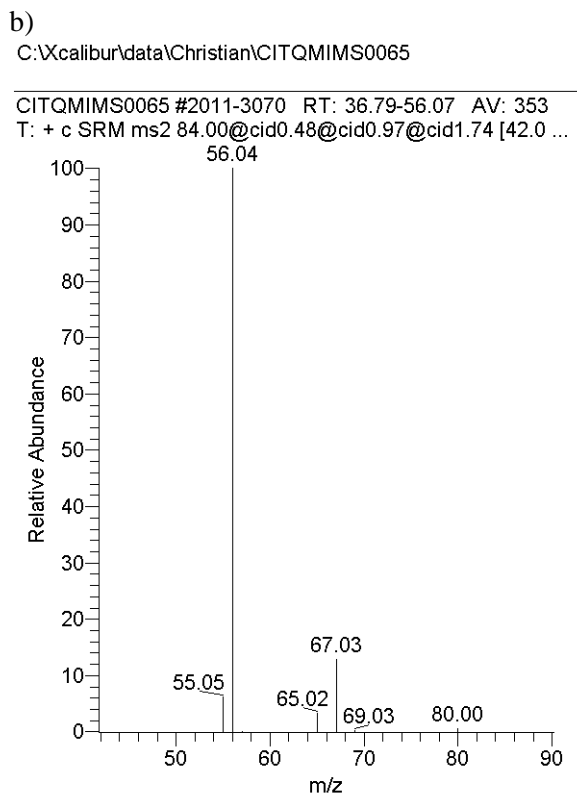
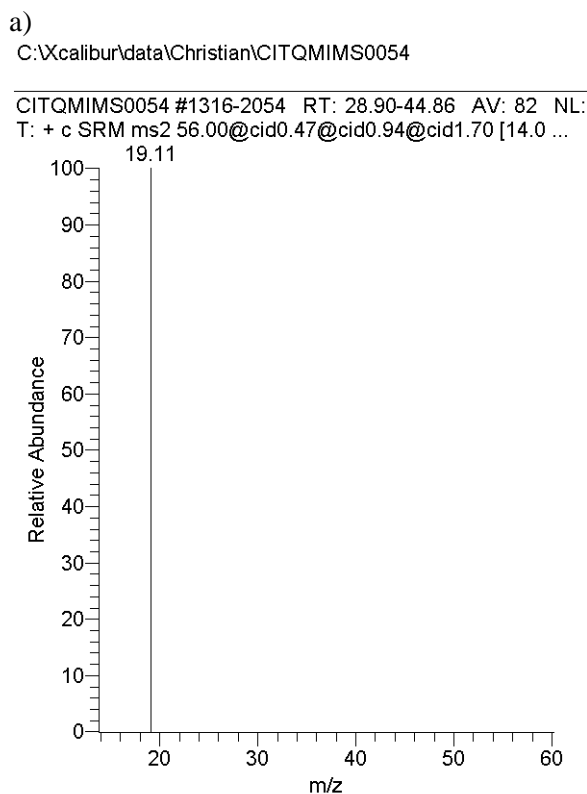
CITQMIMS0043 #392-507 RT: 9.50-12.25 AV: 39 NL:  
T: + c SRM ms2 114.00@cid0.50@cid1.00@cid1.79 [85. ...



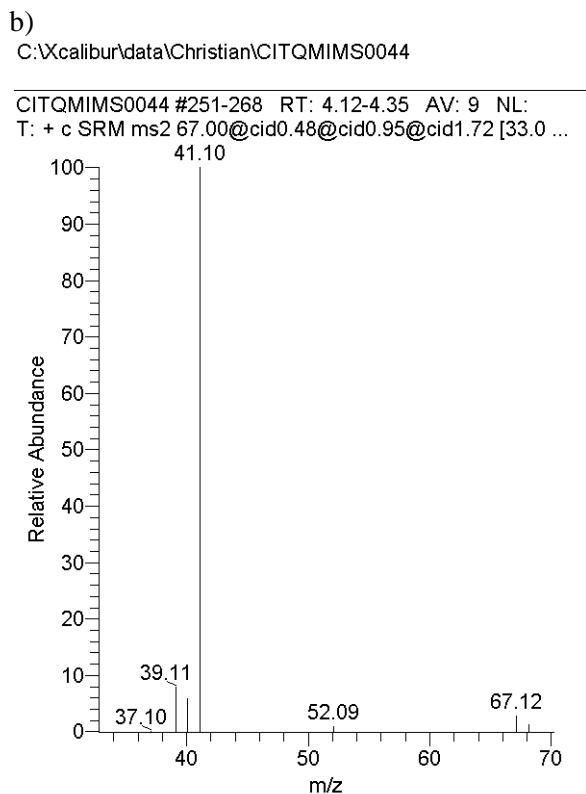
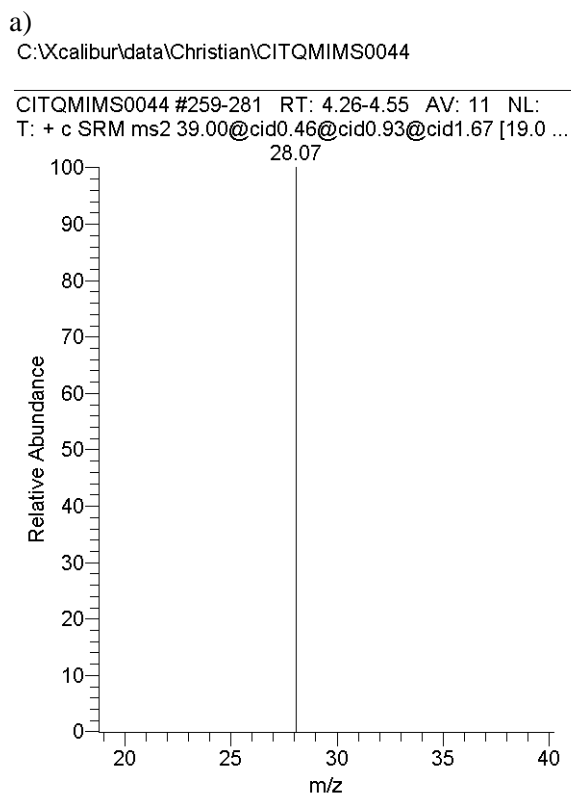
**Figur 35:** Massespekter fra MS/MS-analyse av tripropylamin. a) Forløperion m/z 58, b) forløperion m/z 86, c) forløperion m/z 114.



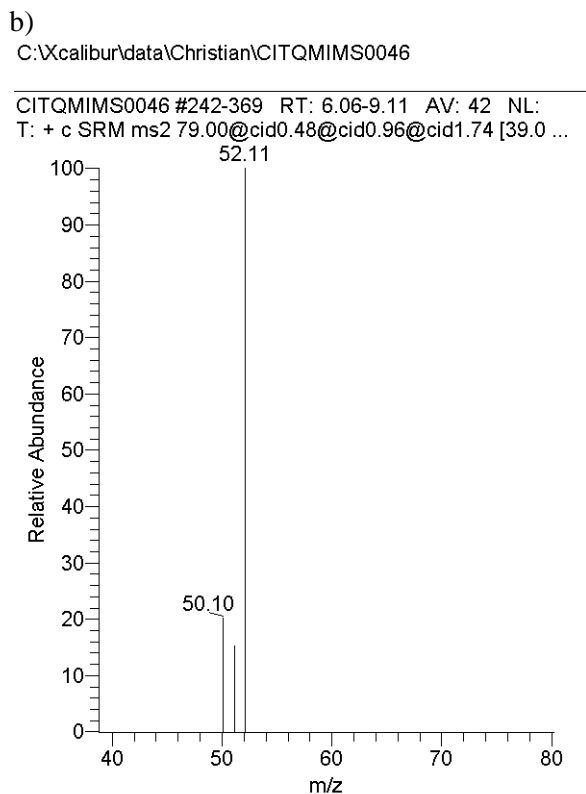
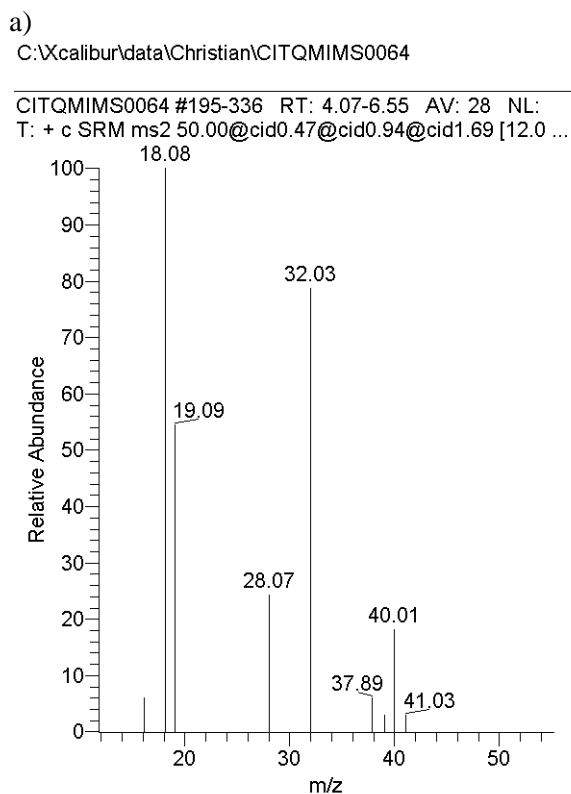
**Figur 36:** Massespekter fra MS/MS-analyse av diisopropyletylamin. a) Forløperion m/z 72, b) forløperion m/z 114.



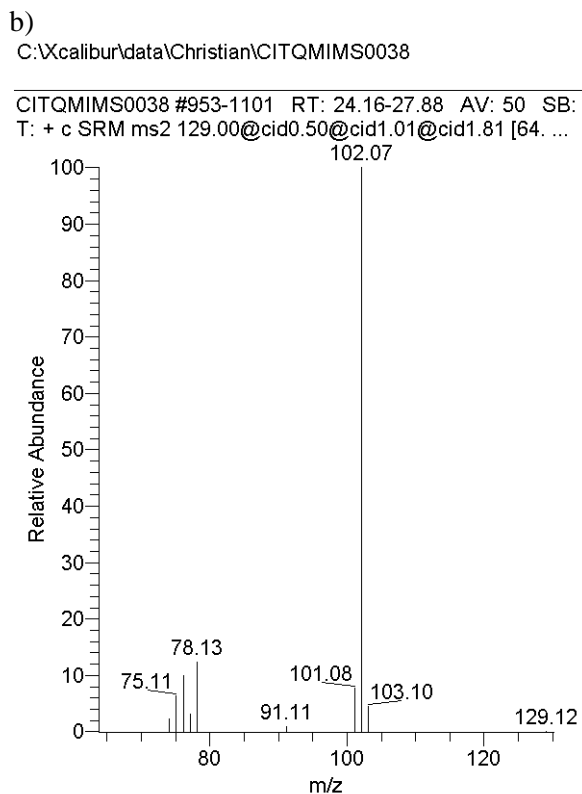
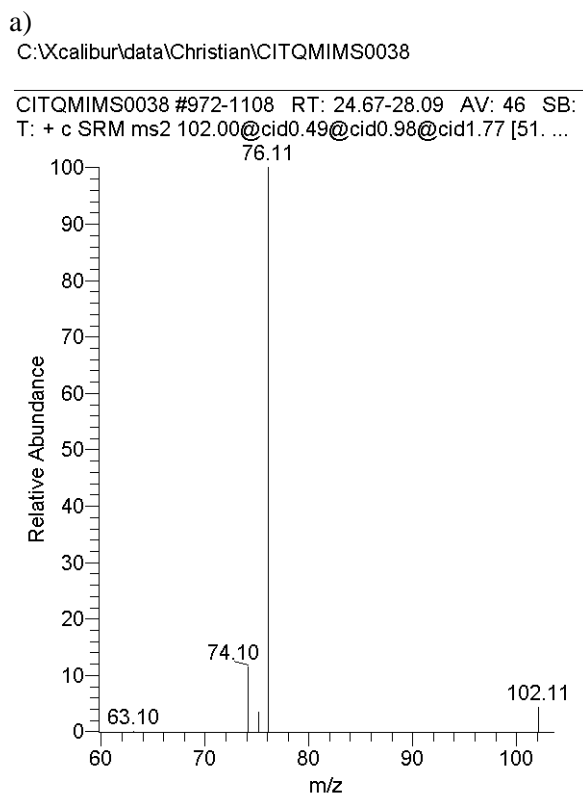
**Figur 37:** Massespekter fra MS/MS-analyse av piperidin. a) Forløperion m/z 56, b) forløperion m/z 84.



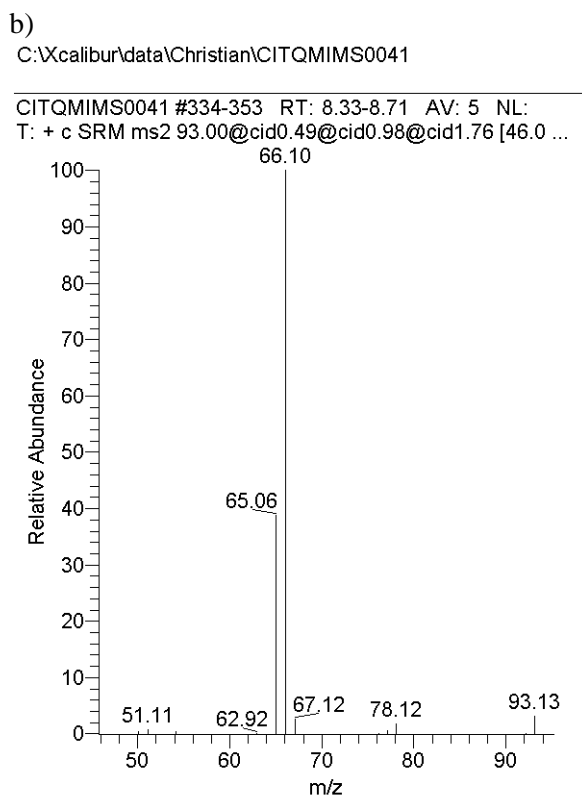
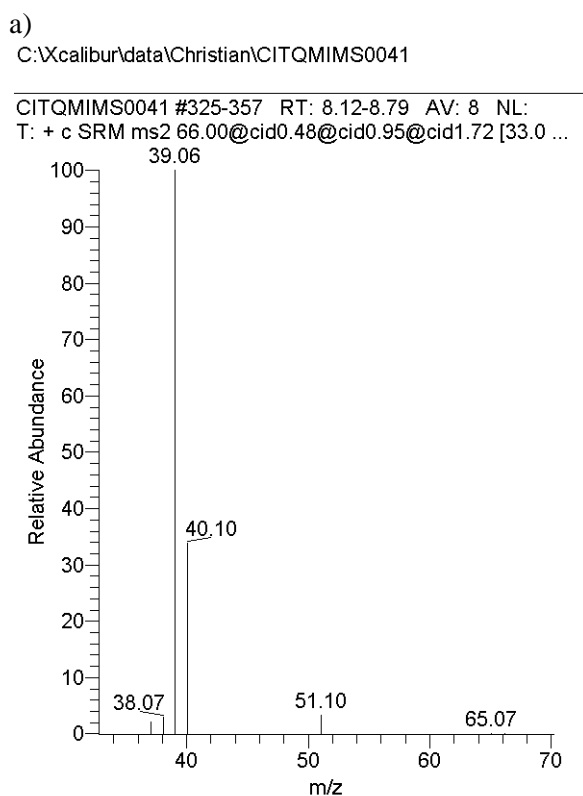
**Figur 38:** Massespekter fra MS/MS-analyse av pyrrol. a) Forløperion m/z 39, b) forløperion m/z 67.



**Figur 39:** Massespekter fra MS/MS-analyse av pyridin. a) Forløperion m/z 50, b) forløperion m/z 79.



**Figur 40:** Massespekter fra MS/MS-analyse av kinolin. a) Forløperion m/z 102, b) forløperion m/z 129.



**Figur 41:** Massespekter fra MS/MS-analyse av anilin. a) Forløperion m/z 66, b) forløperion m/z 93.

## 4.2. Analyser av aminer i vann

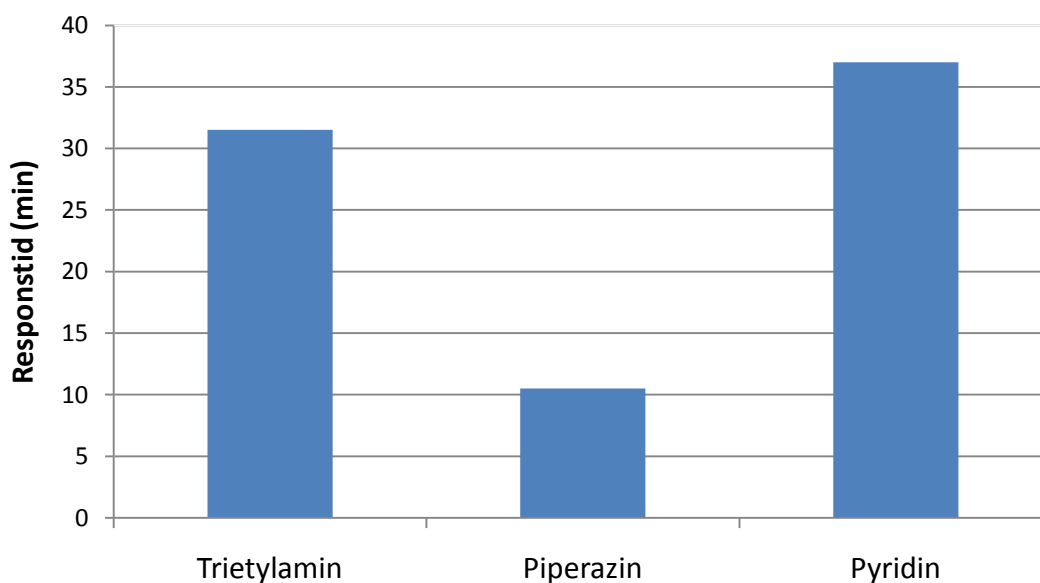
Resultater for analyserte aminer i vann/bufferløsning er vist i Tabell 6. Som for luftanalysene er det også her på samme måte foretatt bakgrunnssubtraksjon på massespektrene. Figur 42 viser en oversikt over responstider for analyserte aminer i vann.

**Tabell 6:** Responstid og maksimum intensitet med henvisning til massespekter og TI-profil for aminer i vann.

| Amin           | Responstid, <sup>a</sup><br>$t_{90-10}$ (min) | Maksimum intensitet | Massespekter og<br>TI-profil |
|----------------|---|---------------------|------------------------------|
| Monoetanolamin |   |                     | Figur 51                     |
| Trietylamin    | 31,5  | 2 000 000           | Figur 43                     |
| Piperazin      | 10,5  | 54 000              | Figur 44                     |
| Pyridin        | 37,0  | 26 450              | Figur 45                     |

<sup>a)</sup> Responstiden,  $t_{90-10}$ , betegner tiden det tar for signalet å øke fra 10 % til 90 % av maksimum intensitet.

Ingen aminer i vann ble analysert lenge nok til at halveringstid kunne beregnes. Maksimum intensitet betegner maksimum intensitet som ble oppnådd i løpet av analysene, og den kunne vært større dersom analysene hadde fått forløpe lenger. Det bemerkes at det ble analysert 50  $\mu\text{L}$  trietylamin, mot 10  $\mu\text{L}$  for de andre stoffene, og at det derfor må tas hensyn til ved sammenlikning av dataene.



**Figur 42:** Oversikt over responstider ( $t_{90-10}$ ) for analyserte aminer i vann (bufferløsning).



Analyse av trietylamin i fosfatbuffer gav gode resultater. Intensiteten er høy og massespekteret er godt, sammenlignet med referansespekter. Imidlertid er responstiden meget lang.

Ved analyse av piperazin i boratbuffer kom det et sterkt signal rett etter at prøven ble kom fram til membranen, se Figur 44. Spekteret som framkommer har liten likhet med referansespekter for piperazin. Signalet kan være fra boratbufferen.

Ved analyser av pyridin i fosfatbuffer dukket det opp en del uventede topper i massespekteret. Blant annet  $m/z$  65, 91 og 92, som kan tyde på at det er toluen tilstede. Hvor toluen eventuelt skal ha kommet fra er vanskelig å si. Det er også noen topper på  $m/z$  49 og 51, som kommer helt i starten av analysen. Pyridin gir respons etter hvert, men dette tar noe lengre tid enn toppene som ligner på toluen. Responstiden for pyridin i vann er lang.

Monoetanolamin gav på samme måte som i luft, heller ikke signal i vann.

Det ble altså brukt to ulike buffere, boratbuffer og fosfatbuffer. Boratbuffer gav noen ukjente og merkelige topper i massespekteret, og det ble besluttet å bruke fosfatbuffer. Begge bufferne ble laget på laboratoriet rett før bruk. Det skulle derfor ikke være noen problemer med at bufferne har blitt oppbevart for lenge før bruk.

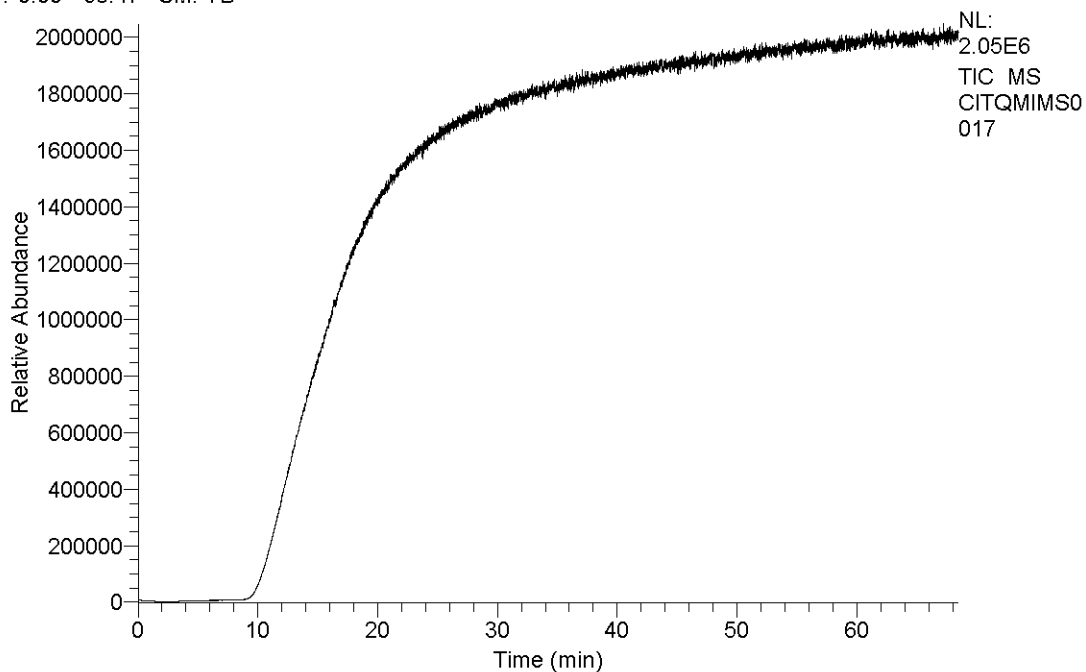
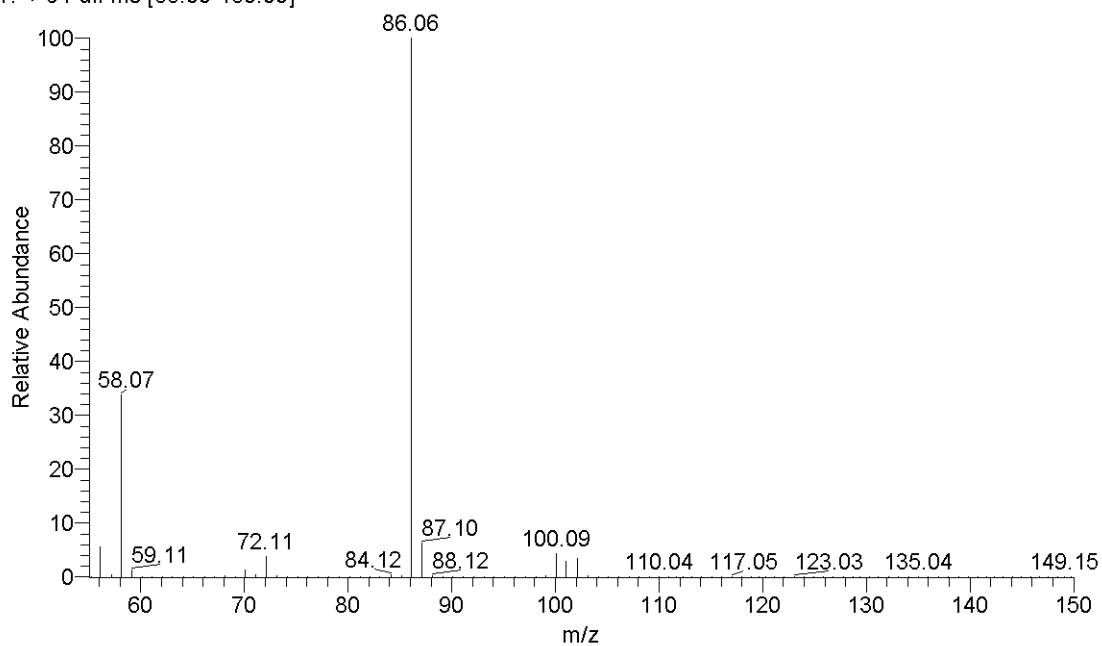
Generelt kan det sies at analyser av aminer i vann tar mye lengre tid enn analyser av aminer i luft. Det er et kjent faktum at analyser av stoffer i vann tar lang tid, dette gjelder for eksempel også oljeprøver i vann analysert med MIMS (Trefjord, 2012). Det er diskutert mer rundt dette i avsnitt 4.4. Andre negative aspekter med vannanalyser er at det er mer komplisert og utstyrskrevenne enn luftanalyser. For aminer og andre baser, eller syrer, er pH-kontroll viktig. pH i vannet (bufferen) må være slik at stoffene vil foreligge i nøytral form. Det er et helt nødvendig krav for at stoffene skal kunne gå gjennom membranen.

Mulige feilkilder i vannanalyser er blant annet at det ikke er helt fylt opp med buffer i kolben (mye plass til luft), hukommelseeffekter fra sprøyta og rester i systemet fra andre stoffer/tidligere analyser. Rester av andre stoffer fra tidligere analyser i systemet vil kunne vise seg ved topper i massespekteret som ikke hører hjemme der. Dersom man er klar over det, vil det nok ikke skape så stort problem som hvis er uvitende om problemet. Det er viktig at dette blir notert og kommentert i skriftlig materiale. Dette siste momentet med

uidentifiserbare topper er for så vidt like gjeldende i luft, men kanskje noe mer aktuelt i vannanalyser siden det her brukes mer slanger og mer utstyr.

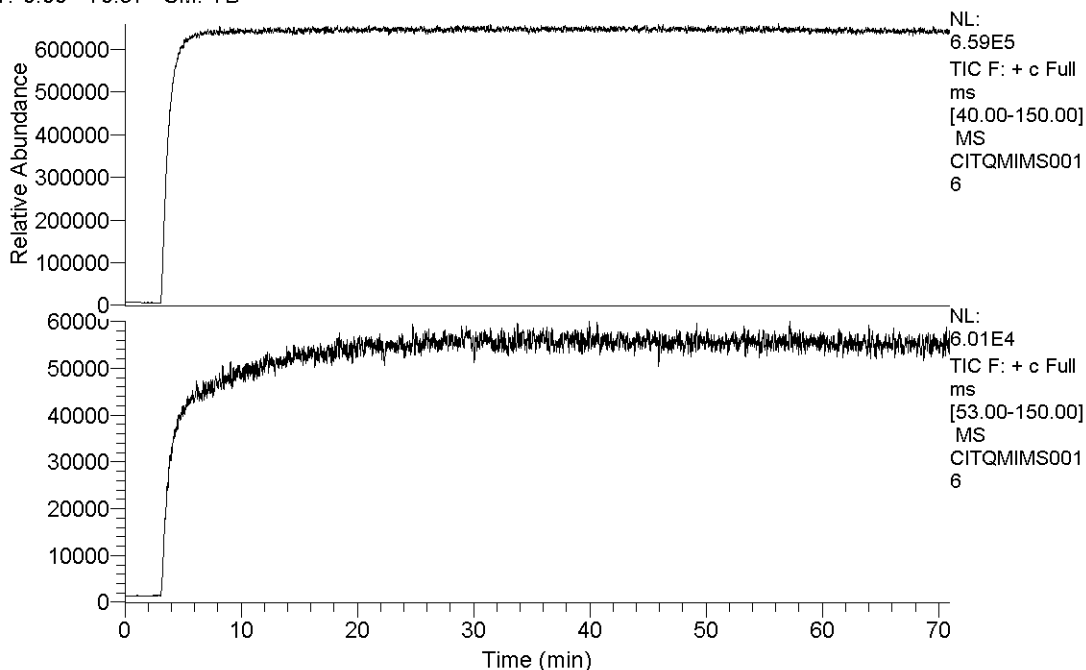
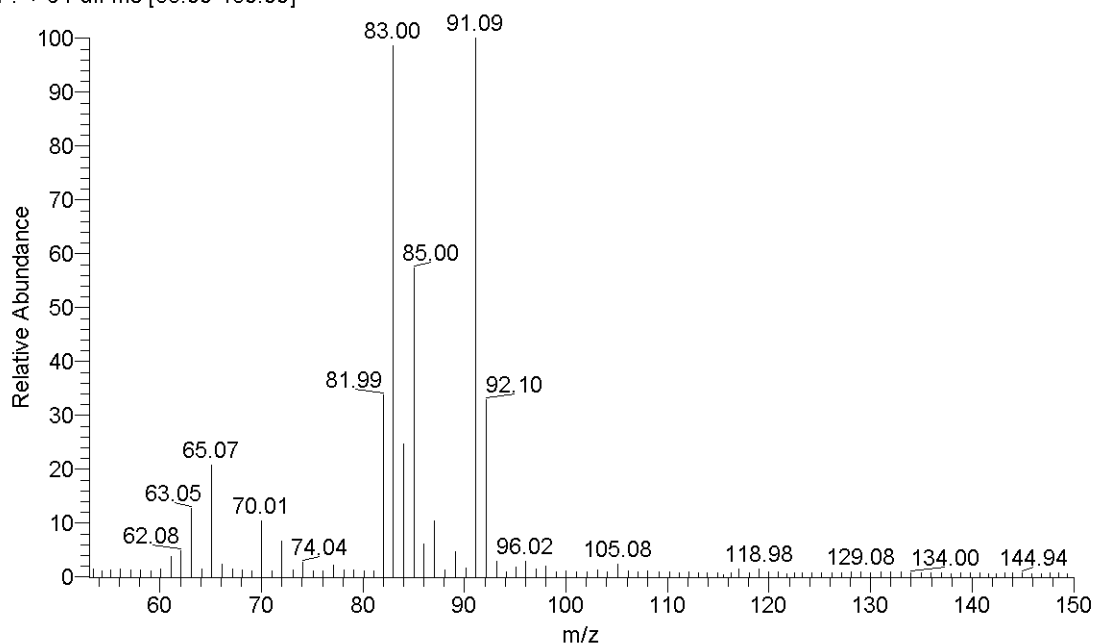
Det var til tider problematisk å bli kvitt stoffene fra membranen etter at maksimum respons ble oppnådd. Det måtte brukes store mengder destillert vann og også destillert vann og syre, som fører til stort vannforbruk og tidkrevende analyser. Å injisere hele 50  $\mu\text{L}$  trietylamin må sies å være en nybegynnerfeil, og det forklarer hvorfor det tok så enormt lang tid å bli kvitt trietylamin og hvorfor signalet ble så kraftig.

RT: 0.00 - 68.47 SM: 7B

CITQMIMS0017 #15202-17240 RT: 59.82-67.68 AV: 2039 SB: 2161 0.29-9.62 NL: 1.18E6  
T: + c Full ms [55.00-150.00]

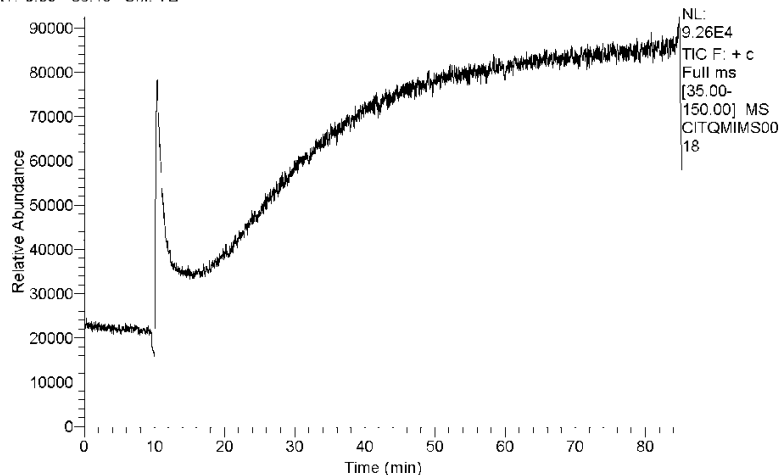
**Figur 43:** TI-profil og massespekter av trietylamin i fosfatbuffer. Signalet går relativt hurtig fra basislinje til cirka 90 % av maksimum, men fortsetter etter det å stige sakte, men jevnt, tilsynelatende uten å nå et maksimum.

RT: 0.00 - 70.97 SM: 7B

CITQMIMS0016 #12148-15337 RT: 53.87-67.85 AV: 1595 SB: 335 0.24-3.72 NL: 9.75E3  
F: + c Full ms [53.00-150.00]

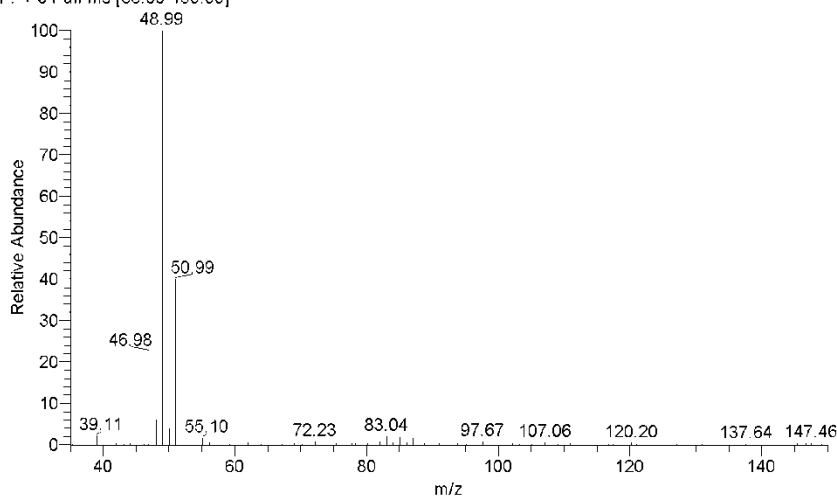
**Figur 44:** TI-profil og massespekter av piperazin i boratbuffer. Massespekteret viser topper som kan indikere toluen ( $m/z$  65, 91 og 92), mens  $m/z$  85 tilhører piperazin. Den nederste TI-profilen er brukt i beregninger. Den øverste er skannet fra  $m/z$  40, mens den nederste er skannet fra  $m/z$  53. Det kan være et godt eksempel på at naturlig forekommende stoffer, som for eksempel  $\text{CO}_2$  ( $m/z$  44), bidrar til å øke signalet betraktelig, men dette ville uansett blitt tatt bort ved bakgrunnsborttrekking.

RT: 0.00 - 85.19 SM: 7B



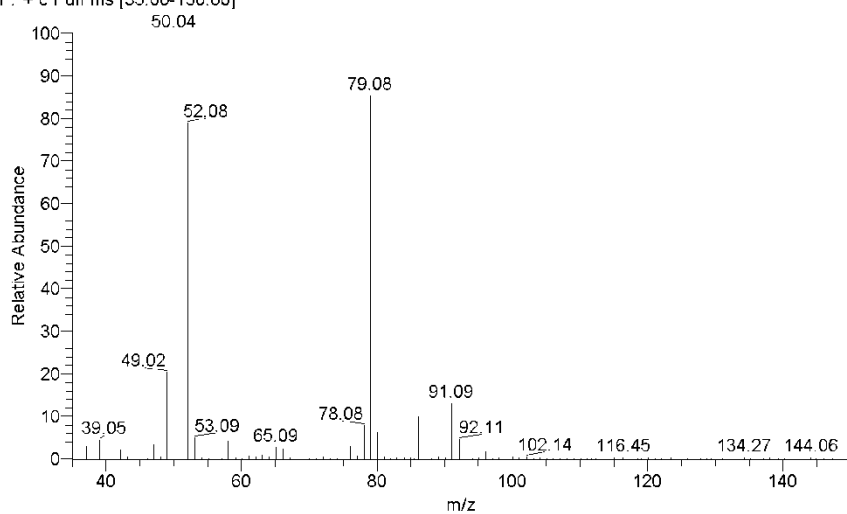
C:\xcalibur\data\Christian\CITQMIMS0018

2/2/2012 2:40:38 PM

CITQMIMS0018 #2182 RT: 10.37 AV: 1 SB: 887 0.28-8.69 NL: 3.25E4  
F: + c Full ms [35.00-150.00]

C:\xcalibur\data\Christian\CITQMIMS0018

2/2/2012 2:40:38 PM

CITQMIMS0018 #18282-18729 RT: 82.25-84.20 AV: 224 SB: 3739 0.70-35.31 NL: 1.08E4  
F: + c Full ms [35.00-150.00]

**Figur 45:** TI-profil og massespekter av pyridin i fosfatbuffer. I midten er massespekteret for den første toppen, nederst er massespekteret for det siste toppnivået. Det nederste massespekteret er bakgrunnsstrahert mot det lille plataet ved cirka 15 minutter etter den første kraftige toppen.

Den relativt skarpe toppen ved 10 minutter skyldes noen uidentifiserte topper som kom til syne rett etter av bufferløsningen med pyridin ble koblet inn, se massespekteret i midten. Det er ikke klart hva disse representerer, men det tyder på at de kommer fra bufferen siden de fortsatt er til stede etter bakgrunnssubtraksjon er foretatt.

Vannanalyse av aminer krever enda mer kartlegging. Det bør også undersøkes hvilke buffere som er best egnet for bruk til testing av MIMS-analyser av aminer i vann.

### **4.3. Generelle kommentarer og mulige feilkilder**

Utvelgelsen av andre aminer enn aminoalkoholene var først og fremst basert på hva som var tilgjengelig på tidspunktet analysene skjedde. Det ble imidlertid forsøkt å få med homologe serier og aminer som kunne sammenlignes i etterkant. Det var også et poeng å ta med noen aminer som har bestemte anvendelsesområder og som er spesielt utfordrende med tanke på helse og miljø.

Piperidin, anilin, pyrrol og kinolin var noe forurenset og hadde farge. De skal være klare i ren tilstand. Dette kan være noe av forklaringen på at spesielt morfolin har et massespekter her som avviker ganske mye fra referansespekteret. Morfolin er både amin og eter, og skiller seg på den måten fra de andre stoffene som er analysert.

Selv om bakgrunnssubtraksjon skulle fjerne det meste av bakgrunn, kan det være noen topper i enkelte spekter som stammer fra stoffer som ble analysert før. Det beste for slike spesifikke analyser av ett og ett stoff er å få bort alt stoff før man går over til neste analyse. Da omgås problemet med topper i et spekter som stammer fra tidligere analyser.

Det kunne vært et riktigere alternativ å måle halveringstider ved å la ren luft strøme over membranen. På den måten ville det ikke kommet mer stoff fra glassrøret inn i membranenheten, men man ville fått en mer naturlig nedgang fra maksimum intensitet uten at eventuelt mer stoff ville kommet inn og innvirket på nedgangen i signal.

Repetibarheten til systemet burde blitt testet. Det kunne for eksempel blitt gjort ved at det ble analysert samme mengde av et stoff under mest mulig like betingelser tre ganger.

Det har vært svært vanskelig å finne publisert materiale som omhandler MIMS og aminer. Tradisjonelt omhandler mye av litteraturen om MIMS analyse av typiske flyktige organiske forbindelser i luft og vann. Flyktige forbindelser som ofte omtales er blant annet benzen og toluen. Aminene i dette prosjektet er for det meste mindre flyktig enn stoffer som tradisjonelt har blitt analysert med MIMS. Dette fører til betydelig lengre analysetider enn det som er rapportert i litteraturen, hvor det snakkes om generelle responstider rundt 15-120 sekunder som typisk for MIMS (Srinivasan et al., 1997).

En annen studie som er gjort er analyse av ulike oljer med MIMS. Både relativt flyktige og tunge oljer har blitt analysert i luft og vann. Denne studien viser blant annet at spesielt lette oljer kan analyseres med MIMS. Det ble funnet lange analysetider for oljer i vann (Trefjord, 2012).

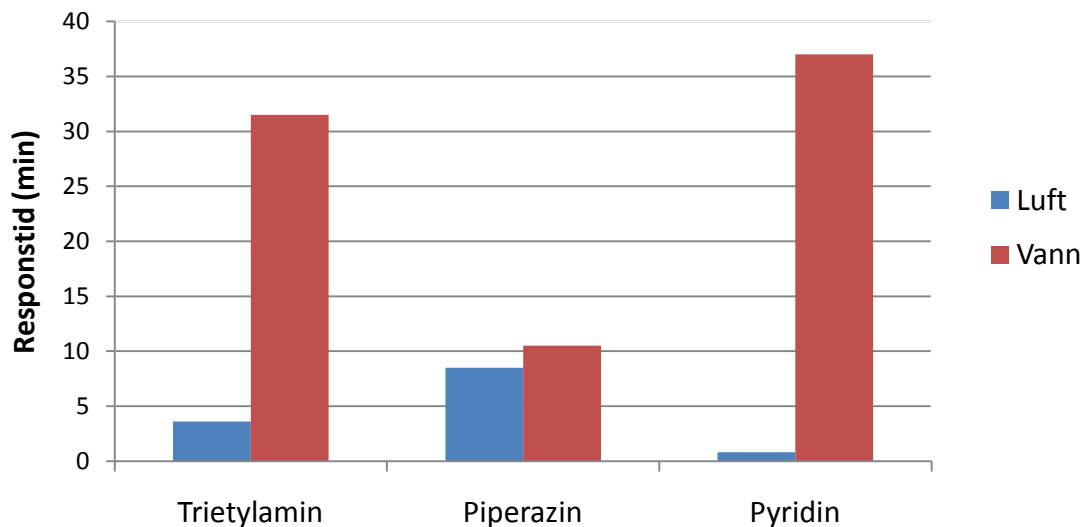
#### **4.3.1. Problemer med massespektrometeret**

Det ble etter standard vedlikehold av massespektrometeret og oljeskift på pumpene oppdaget at en ventil på pumpa til jetseparatoren ikke var skudd helt opp. Dette hadde medført at det en tid hadde blitt analysert med et "fore pressure" på 40 mTorr istedenfor rundt 20 mTorr. Det er imidlertid lite sannsynlig at dette har påvirket analysene i noen stor grad.

Som det er nevnt tidligere, ble det under analysene registrert at følsomheten til massespektrometeret gradvis gikk ned. Det ble etter en del undersøkelse oppdaget at dette skyldtes uren ionefelle. Etter vask av denne steg følsomheten igjen med en gang. Det er heller ikke her noen grunn til å tro at dette påvirker resultatene i noen særlig grad, ettersom resultatene bare diskuteres kvalitativt.

#### 4.4. Sammenlikning av analyser i luft og vann

Figur 46 viser en sammenlikning av responstider for de tre aminene som ble analysert både i luft og vann. Figuren viser helt tydelig det faktum at vannanalyser tar lang tid. Responstiden for piperazin er imidlertid ikke mye lengre i vann enn i luft. Pyridin er i den andre enden av skalaen, hvor vannanalyse tar over 40 ganger så lang tid, og her ble analysen avbrutt før maksimum signal ble nådd slik at det egentlig vil ta enda lengre tid.



**Figur 46:** Sammenlikning av responstider for tre aminer i luft og vann.

Det er interessant å spørre seg hvorfor pyridin bruker så mye lengre tid i vann enn luft. Det er en mulighet at det skjer en reaksjon mellom bufferen og pyridin, og at det ikke er membraneffekter som fører til den lange responstiden. Det er antydning at ved analyse av polare forbindelser i vann med silikonmembran så er interaksjoner mellom vann og analytt vel så viktig som interaksjoner mellom membran og analytt (Cisper et al., 1996). Denne observasjonen kan dermed forklare hvorfor pyridin har mye lengre responstid i vann enn i luft, men den holder neppe for trietylamin som er mindre polar enn pyridin. Pyridin har dipolmoment på 2,2 D, mens trietylamin har et dipolmoment på 0,7 D (Lee et al., 2003).



#### 4.5. Løselighet av aminer i PDMS og vurdering av aminer i luft

Det tar generelt lang tid å få mange av aminene ut fra membranen igjen. Dette skyldes nok mange av aminenes, spesielt sekundæres og tertiæres, høye løselighet i PDMS (Lee et al., 2003). Det er slik at primære og sekundære aminer er mer polare enn tertiære aminer, og korte og færre alkylsubstituenten på nitrogenatomet gjør molekylet mer polart enn flere og lengre substituenten (Schmid, 2012).

Det er forsøkt å foreta en grov inndeling av stoffene som er analysert i luft etter hvordan stoffene oppfører seg ved analyse med MIMS med hydrofob membran, se Tabell 7. Det er også i inndelingen prøvd og tatt hensyn til hvordan massespekteret til det analyserte stoffet ser ut. Dette har avgjørende betydning dersom analysene skal ha praktisk anvendelse.

**Tabell 7:** Inndeling av analyserte aminer i luft i tre grupper etter hvilke resultater analysene gir. Inndelingen er basert på respons- og halveringstid, løselighet i PDMS og likhet med referansemassespekter.

| <b>Gruppe I<sup>a</sup></b><br><b>Stoffer som viste gode</b><br><b>egenskaper</b> | <b>Gruppe II<sup>a</sup></b><br><b>Stoffer som ikke viste gode</b><br><b>egenskaper</b> | <b>Gruppe III</b><br><b>Stoffer som ikke passerte</b><br><b>membranen</b> |
|---|---|---|
| Tripropylamin   | Dietylamin  | Monoetanolamin  |
| Diisopropyletylamin   | Trietylamin   | Dietanolamin  |
| Pyrrrol   | Dipropylamin  | Metyldietanolamin   |
| Pyridin   | Piperidin   | 2-amino-2-metyl-1-propanol  |
| Kinolin   | Piperazin   |   |
|   | Morfolin  |   |

<sup>a)</sup> Kinolin og morfolin har henholdsvis lange og korte respons- og halveringstider, men massespektrene er henholdsvis gode og dårlige. Derfor er de plassert slik som de er selv om dette kan virke motsatt av gruppeinndelingen.

Pentylamin er ikke egnet for analyse med MIMS (se tidligere diskusjon), og er ikke tatt med i denne inndelingen. Dersom pentylamin skulle vært med, ville det nok vært plassert i gruppe II. Selv om responstiden er relativt kort, er det umulig å hente informasjon ut fra pentylamin sitt massespekter. Anilin er heller ikke tatt med i inndelingen, se diskusjon nedenfor.

I gruppe I finnes stoffer som har relativt korte respons- og halveringstider, som har moderat løselighet i PDMS og moderat til høy polaritet. Dipolmomentet til stoffene ligger rundt 2 D, for eksempel har pyrrrol dipolmoment på 1,7 D og kinolin på 2,25 D (Abboud & Notari, 1999). Stoffene har også massespekter som er meget likt referansespekteret. Det virker å være disse stoffene fra dette prosjektet som viser de beste egenskapene og resultatene for analyse med MIMS. Dette gjelder for eksempel pyridin og pyrrrol. Kinolin passer i gruppe I basert på

kvaliteten på massespekteret som framkommer, men det har meget lang responstid. Det må derfor foretas en avveining om hva som er viktigst, informasjon om masser og struktur eller hurtig respons/analyse.

Stoffene i gruppe II er stoffer som har lang analysetid. For de fleste av stoffene er det halveringstiden som er lang, og dette indikerer at stoffene har god og høy løselighet i PDMS. Den høye løseligheten i PDMS kan forklares med at løselighetsparameteren til det aktuelle stoffet har en verdi som ligger nærme verdien for løselighetsparameteren til PDMS. Dette er tilfellet for trietylamin. Stoffene har også gjerne lavt dipolmoment, trietylamin har dipolmoment på 0,7 D (Lee et al., 2003). I denne gruppen fra dette prosjektet finnes for eksempel piperidin, piperazin og trietylamin og dipropylamin. Noen av stoffene har gode massespekter (trietylamin), mens noen ikke har det (piperidin og morfolin). Morfolin er plassert i gruppe II på grunn av den dårlige kvaliteten på massespekteret, analysetiden til morfolin er derimot akseptabel.

Gruppe III består av stoffer som ikke vil gå gjennom membranen. Disse er for polare og pervaporerer ikke gjennom den hydrofobe membranen. Stoffene har ikke noen signifikant løselighet i PDMS. Dette gjelder i dette prosjektet de fire analyserte aminoalkoholene.

Det ser ut til at jo mer polart et stoff er, jo lenger blir responstiden, men dersom stoffet er for polart, vil det ikke pervaporere gjennom membranen. Store og mange upolare substituentter (for eksempel alkylkjeder) gir kortere responstid, mens mindre og færre upolare substituentter (molekylet blir mer polart) fører til lengre responstider.

Det er verdt å kommentere at anilin virker å skille seg noe fra den grove inndelingen som er gjort over. Anilin er moderat polar og har moderat løselighet i PDMS (Lee et al., 2003). Allikevel ble det i dette prosjektet funnet at anilin har meget lang halveringstid. TI-profilen til anilin, se Figur 31, har en noe spesiell form. Anilin burde nok vært analysert en gang for å sjekke analysens repeterbarhet og reproduserbarhet. Om omtrent samme forløp hadde vist seg en gang til, kunne det blitt konkludert med at anilin skiller seg fra inndelingen som er forsøkt gjort. Anilin er dessuten det eneste aromatiske stoffet som er analysert som ikke har nitrogenatomet i ringen. Det er verdt å påpeke at anilin er et av de stoffene med et massespekter som er mest likt referansespekter, og at det derfor er gode muligheter for å identifisere anilin i en blanding av stoffer.

Det virker å være dietylamin, trietylamin og dipropylamin som har størst løselighet i PDMS. I publisert materiale slås det fast at trietylamin og dipropylamin har ekstrem løselighet i PDMS (Lee et al., 2003). I tillegg ser dietylamin ut til å være nokså lik disse to. Disse tre stoffene har alle halveringstider på 22-35 minutter. Stoffene er relativt upolare og ser derfor ut til å trives godt i den hydrofobe membranen, men de er ikke så upolare som tripropylamin og diisopropyletylamin. De to sist nevnte stoffene ser noe overraskende ut til å ha liten/moderat løselighet i PDMS selv om de har minst like mange og like store upolare substituentter som dietylamin, trietylamin og dipropylamin.

Dipropylamin er klassifisert som et reaktivt løsningsmiddel. Dette betyr at det kan reagere med PDMS slik at polymerstrukturen ødelegges og PDMS brytes ned til mindre deler (Lee et al., 2003). Det er imidlertid slik at dipropylamin må være i kontakt med PDMS over mange uker for at dette skal skje. Derfor er det ikke ansett som et problem her.

Det sentrale etter denne diskusjonen er at et stoff må ha noe løselighet i PDMS, men ikke altfor stor da dette kan føre til meget lange halveringstider. Noe forenklet kan det sies at responstiden er mest påvirket av diffusjonen gjennom membranen og fordelingskoeffisienten, mens halveringstiden i stor grad bestemmes av løseligheten i PDMS. Dersom et stoff har kort analysetid, men et massespekter som avviker stort fra referansespekter, vil ikke stoffet være spesielt egnet for analyse med MIMS. Stoffene dette gjelder i dette prosjektet bør undersøkes for å finne årsaken til ulikhetene mellom spektrene.

## 4.6. Videre arbeid

For det første så bør det foretas analyse av aminene som ikke er analysert i vann for å komplettere analyseserien.

Aminer som viser lik fragmentering ved  $MS^2$ -analyser kan analyseres med  $MS^3$ . Dette gjelder for eksempel trietylamin og tripropylamin. Da ville man nok med stor sikkerhet fått ulike fragmenteringsmønstre. Det er meget liten sannsynlighet for at de vil dele samme fragmenter jo lenger ned i masse man går (Hoffmann & Stroobant, 2007).

Kvantifisering med intern standard og bestemmelse av deteksjonsgrenser er også noe som må gjøres. Dette vil gi en helt ny kvantitativ dimensjon til dette temaet. Ved å finne deteksjonsgrenser kunne man fått et helt annet sammenlikningsgrunnlag mot andre stoffer som er analysert med MIMS.

Det ville vært interessant og gjort analyser med andre membranmaterialer. Nafion er nevnt tidligere som et mulig membranmateriale for analyse av polare og hydroksylerte forbindelser (Davey et al., 2011). Nafion vil nok være mer egnet enn PDMS for analyse av aminoalkoholer. Videre er det interessant å prøve ut MIMS på andre stoffer enn det som tradisjonelt har vært gjort.

Oppvarming av membranen kan være et alternativ for analyse av mindre flyktige stoffer. Det er vist at dette bedrer sensitiviteten ved analyse av tyngre forbindelser (Thompson et al., 2006). Kanskje er oppvarming sammen med bruk av andre membraner det som må til for å analysere aminoalkoholene.

Det er videre mulig å foreta analyse med andre ioniseringsteknikker, for eksempel kjemisk ionisering (CI). Bruk av CI fører ofte til mindre fragmentering grunnet lite overskudd av energi (Hoffmann & Stroobant, 2007). Ved å bruke CI, kan det fås ioner med større  $m/z$ -verdier slik at interferens med naturlige stoffer i lufta kan reduseres eller elimineres.

## 5. Konklusjon

Analyse av aminer med membranintroduksjonsmassespektrometri (MIMS) har gitt ulike resultater. Det kan konkluderes med at aminenes egenskaper, som polaritet, størrelse og løselighet i polydimetylsiloksan (PDMS), er helt avgjørende for hvor vellykket analysene blir. Det er også av betydning hvordan massespekteret til et stoff ser ut. Dette må være mest mulig likt referansespekter for at kvalitativ identifikasjon skal være mulig.

Aminoalkoholer lar seg ikke analysere med MIMS ved betingelsene som var gjeldende her. Disse stoffene er for polare og diffunderer ikke gjennom den hydrofobe membranen. Følsomheten er også for lav slik at praktisk bruk av MIMS i miljøanalyser av aminoalkoholene ikke er et alternativ.

Andre aminer kan imidlertid analyseres med MIMS og viser interessante muligheter. Dette gjelder spesielt moderat polare stoffer med lav løselighet i PDMS, som for eksempel diisopropyletylamin, tripropylamin, pyridin og pyrrol. Alle disse har lave respons- og halveringstider, og det virker som at følsomheten er relativt god, spesielt for de tre siste. Generelt er det slik at aminer som er upolare til moderat polare og har moderat løselighet i PDMS egner seg for analyse med MIMS. Dette gjelder da blant annet en del små heteroaromatiske forbindelser, som pyridin, og tertiære alifatiske aminer med relativt store upolare substituent, som tripropylamin.

Når det gjelder analysene, konkluderes det med at luftanalyser er både mindre tidskrevende og utstyrskrevende enn vannanalyser. Vannanalyser av aminer krever kontroll av pH siden aminene må foreligge i nøytral form dersom analyse skal være mulig.

Tandemmassespektrometri er mulig å gjøre på de fleste av aminene. Det er viktig her at aminene viser et fullskannmassespekter der det er mulig å finne ioner som egner seg for videre fragmentering. MS/MS er et meget kraftfullt hjelpemiddel for analyse av blandinger med mange stoffer som ikke lar seg skille entydig ved enkel massespektrometri.

Det er gode muligheter for utvikling av analysene som er gjort her. Blant annet kan andre ioniseringsteknikker og andre membranmaterialer testes ut. Ikke minst kan det gjøres kvantitative analyser for eksempel med bruk av intern standard hvor det kan forsøkes å bestemme deteksjonsgrenser for aminene.

## 6. Litteraturliste

Abboud, J.-L. M., & Notari, R. (1999). Critical compilation of scales of solvent parameters. Part I. Pure, non-hydrogen bond donor solvents. *Pure and Applied Chemistry*, 71(4): 645-718.

Allen, T. M., Falconer, T. M., Cisper, M. E., Borgerding, A. J., & Wilkerson, C. W. (2001). Real-Time Analysis of Methanol in Air and Water by Membrane Introduction Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73(20): 4830-4835.

Cisper, M. E., Gill, C. G., Townsend, L. E., & Hemberger, P. H. (1995). Online Detection of Volatile Organic Compounds in Air at Parts-per-Trillion Levels by Membrane Introduction Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 67(8): 1413-1417.

Cisper, M. E., Garrett, A. W., Cameron, D., & Hemberger, P. H. (1996). Analysis of Polar Organic Compounds Using Charge Exchange Ionization and Membrane Introduction Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 68(13): 2097-2101.

Creaser, C. S., Lamarca, D. G., Brum, J., Werner, C., New, A. P., & Freitas dos Santos, L. M. (2002). Reversed-phase membrane inlet mass spectrometry applied to the real-time monitoring of low molecular weight alcohols in chloroform. *Analytical Chemistry*, 74(1): 300-304.

Creba, A. S., Weissfloch, A. N. E., Krogh, E. T., & Gill, C. G. (2007). An Enzyme Derivatized Polydimethylsiloxane (PDMS) Membrane for Use in Membrane Introduction Mass Spectrometry (MIMS). *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 18(6): 973-979.

Davey, N. G., Krogh, E. T., & Gill, C. G. (2011). Membrane-introduction mass spectrometry (MIMS). *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(9): 1477-1485.

Dejarne, L. E., Bauer, S. J., Cooks, R. G., Lauritsen, F. R., Kotiaho, T., & Graf, T. (1993). Jet separator/membrane introduction mass spectrometry for on-line quantitation of volatile organic compounds in aqueous solutions. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 7(10): 935-942.

Eide-Haugmo, I., Brakstad, O. G., Hoff, K. A., Sørheim, K. R., da Silva, E. F., & Svendsen, H. F. (2009). Environmental impact of amines. *Energy Procedia*, 1(1): 1297-1304.

Etzkorn, J. M., Davey, N. G., Thompson, A. J., Creba, A. S., LeBlanc, C. W., Simpson, C. D., Krogh, E. T., & Gill, C. G. (2009). The Use of MIMS-MSMS in Field Locations as an On-Line Quantitative Environmental Monitoring Technique for Trace Contaminants in Air and Water. *Journal of Chromatographic Science*, 47(1): 57-66.

EU. (2004). *Directive 2004/42/CE of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products and amending Directive 1999/13/EC.* <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32004L0042:EN:NOT>. European Parliament, Council. (lastet ned 10. mai 2012).

Fekete, A., Malik, A. K., Kumar, A., & Schmitt-Kopplin, P. (2010). Amines in the Environment. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 40(2): 102-121.

Gernátová, M., Janderka, P., Marcinková, A., & Ostřížek, P. (2009). Use of Nafion as a membrane separator in membrane introduction mass spectrometry. *European Journal of Mass Spectrometry*, 15(5): 571-577.

GlobalCCSInstitute. (2011). *Carbon Capture and Storage (CCS).* <http://www.globalccsinstitute.com/ccs/what-is-ccs>. Global CCS Institute. (lastet ned 4. november 2011).

Greibrokk, T., Lundanes, E., & Rasmussen, K. E. (1998). *Kromatografi. Separasjon og deteksjon*. 3. utg., 2. opplag, Opptrykt av Pensumtjeneste A/S, 2005. Universitetsforlaget.

Gross, J. H. (2011). *Mass Spectrometry - A Textbook*. 2. utg. Berlin, Springer-Verlag.

Haynes, W. M. M. (red.). (2012). *CRC Handbook of Chemistry and Physics. Internet Version 2012*. 92 utg. Boca Raton, CRC Press Inc.

Hoch, G., & Kok, B. (1963). A mass spectrometer inlet system for sampling gases dissolved in liquid phases. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 101(1): 160-170.

Hoffmann, E. d., & Stroobant, V. (2007). *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. 3. utg. Chichester, John Wiley & Sons Ltd.

Janfelt, C., Graesboll, R., & Lauritsen, F. R. (2008). Characterization and optimization of membrane inlets for a miniature ion trap mass spectrometer operating at a high background pressure of humid air. *International Journal of Mass Spectrometry*, 276(1): 17-23.

Johnson, R. C., Cooks, R. G., Allen, T. M., Cisper, M. E., & Hemberger, P. H. (2000). Membrane introduction Mass Spectrometry: Trends and applications. *Mass Spectrometry Reviews*, 19(1): 1-37.

Kasthurikrishnan, N., Cooks, R. G., & Bauer, S. (1996). Thin Pervaporation Membranes for Improved Performance in On-line Flow Injection Analysis Membrane Introduction Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 10(7): 751-756.

Ketola, R. A., Kotiaho, T., Cisper, M. E., & Allen, T. M. (2002). Environmental applications of membrane introduction mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 37(5): 457-476.

KLIF. (2011). *Ny dokumentasjon om aminer i CO2-fangst*. <http://www.klif.no/no/Aktuelt/Nyheter/2011/August-2011/Ny-dokumentasjon-om-aminer-i-CO2-fangst/?cid=36666>. Klima- og forurensningsdirektoratet (KLIF). (lastet ned 4. november 2011).

Lawrence, S. A. (2004). *Amines: synthesis, properties and applications*. Cambridge, Cambridge University Press.

Lee, J. N., Park, C., & Whitesides, G. M. (2003). Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices. *Analytical Chemistry*, 75(23): 6544-6554.



Llamas, A. M., Ojeda, C. B., & Rojas, F. S. (2007). Process Analytical Chemistry—Application of Mass Spectrometry in Environmental Analysis: An Overview. *Applied Spectroscopy Reviews*, 42(4): 345-367.

Manahan, S. E. (2005). *Environmental Chemistry*. 8. utg. Boca Raton, CRC Press.

March, R. E., & Todd, J. F. J. (2005). *Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry*. 2. utg. Hoboken, John Wiley & Sons, Inc.

McNaught, A. D., & Wilkinson, A. (red.). (1997). *Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")*. Oxford, Blackwell Scientific Publications.

Neurath, G. B., Dünger, M., Pein, F. G., Ambrosius, D., & Schreiber, O. (1977). Primary and secondary amines in the human environment. *Food and Cosmetics Toxicology*, 15(4): 275-282.

NIST. (2011). *NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69*. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. National Institute of Standards and Technology. (lastet ned 21. mai 2012).

Ouyang, Z., & Cooks, R. G. (2009). Miniature Mass Spectrometers. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2(1): 187-214.

Poole, C. F. (2003). *The Essence of Chromatography*. Amsterdam, Elsevier.

Riter, L. S., Takáts, Z., Charles, L., & Cooks, R. G. (2001). High surface area membrane introduction mass spectrometry for analysis of volatile and semi-volatile organic compounds in air. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 15(17): 1520-1524.

Sanders, N. L., Sokol, E., Perry, R. H., Huang, G., Noll, R. J., Duncan, J. S., & Graham Cooks, R. (2010). Hand-held mass spectrometer for environmentally relevant analytes using a variety of sampling and ionization methods. *European Journal of Mass Spectrometry*, 16(1): 11-20.

Schmid, R. (2010). Massespektrometri som følsom sanntid (real-time) målemetode av flyktige komponenter i luft og vann: MIMS - Membrane Introduced MS. *Massenytt*, 7 (2): 11-12.

Schmid, R. (2012). Personlig kommunikasjon. Institutt for kjemi, NTNU.

Shalaby, A. R. (1996). Significance of biogenic amines to food safety and human health. *Food Research International*, 29(7): 675-690.

Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Hoboken, John Wiley & Sons, Inc.

Slivon, L. E., Bauer, M. R., Ho, J. S., & Budde, W. L. (1991). Helium-purged hollow fiber membrane mass spectrometer interface for continuous measurement of organic compounds in water. *Analytical Chemistry*, 63(13): 1335-1340.

Solomons, T. W. G., & Fryhle, C. B. (2008). *Organic Chemistry*. 9. utg., John Wiley & Sons, Inc.

Soni, M., Bauer, S., Amy, J. W., Wong, P., & Cooks, R. G. (1995). Direct Determination of Organic Compounds in Water at Parts-per-Quadrillion Levels by Membrane Introduction Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 67(8): 1409-1412.

Srinivasan, N., Johnson, R. C., Kasthurikrishnan, N., Wong, P., & Cooks, R. G. (1997). Membrane introduction mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 350(3): 257-271.

TCM. (2010). *Aminteknologi*. <http://www.tcnda.com/no/Teknologi/Amin/>. Technology Centre Mongstad. (lastet ned 30. mai 2012).

Thompson, A. J., Creba, A. S., Ferguson, R. M., Krogh, E. T., & Gill, C. G. (2006). A coaxially heated membrane introduction mass spectrometry interface for the rapid and sensitive on-line measurement of volatile and semi-volatile organic contaminants in air and water at parts-per-trillion levels. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 20(13): 2000-2008.

Toribio, F., Moyano, E., Puignou, L., & Galceran, M. T. (2002). Ion-trap tandem mass spectrometry for the determination of heterocyclic amines in food. *Journal of Chromatography A*, 948(1–2): 267-281.

Trefjord, T. (2012). *Investigations on the Applicability of Membrane Introduction as a Sampling Technique for Oil in Air and Water with Flame Ionization Detector (FID) and Mass Spectrometry (MS) Detection*. Masteroppgave. Trondheim, Institutt for kjemi, Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (NTNU).

Westover, L. B., Tou, J. C., & Mark, J. H. (1974). Novel mass spectrometric sampling device. Hollow fiber probe. *Analytical Chemistry*, 46(4): 568-571.

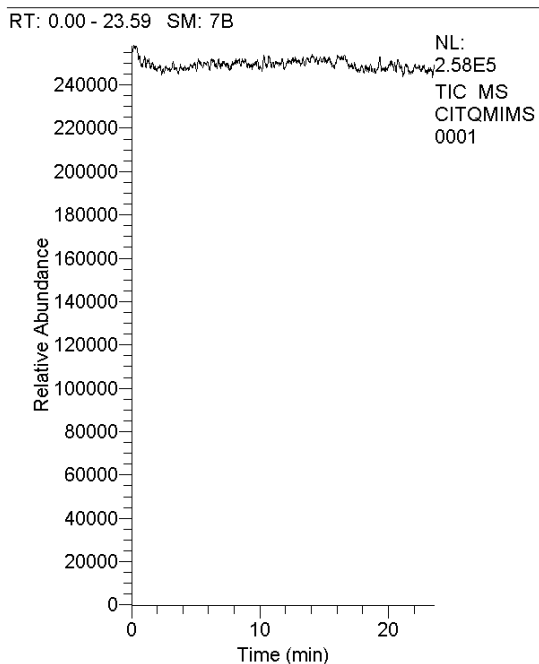
Wong, P. S. H., & Cooks, R. G. (1995). Trace level analysis of volatile and semi-volatile organic compounds in water using a membrane/jet separator interfaced to an ion trap mass spectrometer. *Analytica Chimica Acta*, 310(3): 387-398.

Xu, C., Patrick, J., & Cooks, R. G. (1995). Affinity membrane introduction mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 67(4): 724-728.

Yoshinari, K. (2000). Theoretical and numerical analysis of the behavior of ions injected into a quadrupole ion trap mass spectrometer. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 14(4): 215-223.

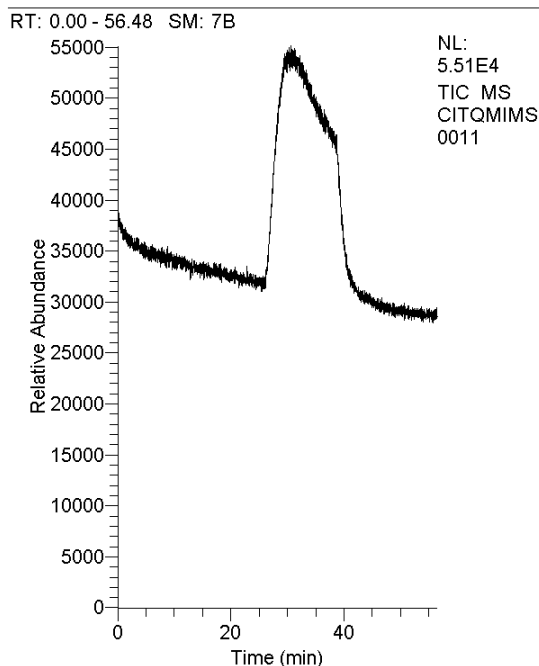
## Vedlegg: TI-profiler av aminoalkoholer

C:\Xcalibur\data\Christian\CITQMIMS0001



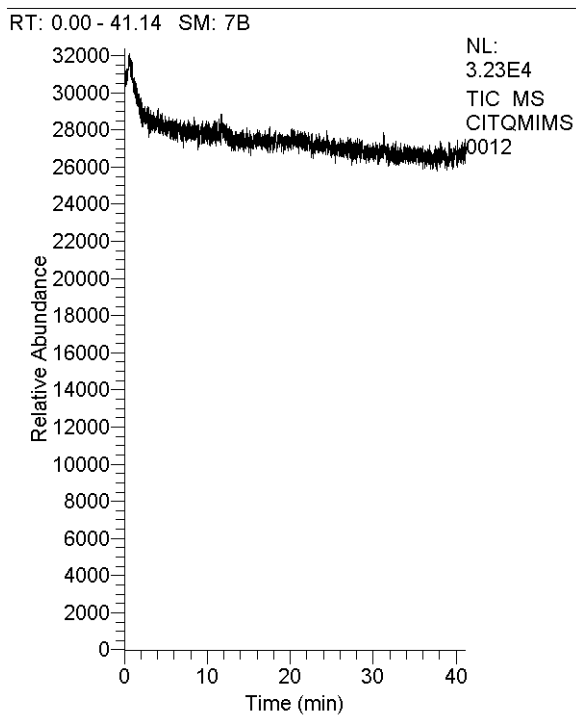
**Figur 47:** TI-profil av monoetanolamin i luft.

C:\Xcalibur\data\Christian\CITQMIMS0011



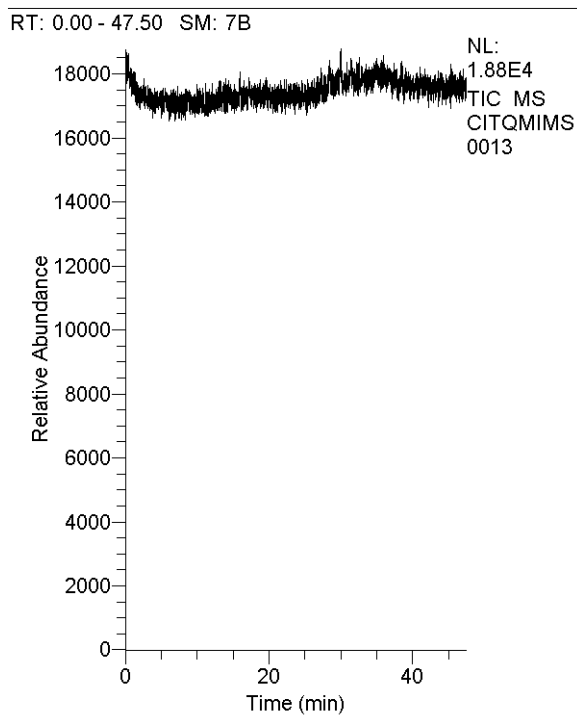
**Figur 48:** TI-profil av dietanolamin i luft. Temperaturøkning førte til signaløkning, som ikke er DEA, men rester fra stoffet som ble analysert før (trietylamin).

C:\Xcalibur\data\Christian\CITQMIMS0012



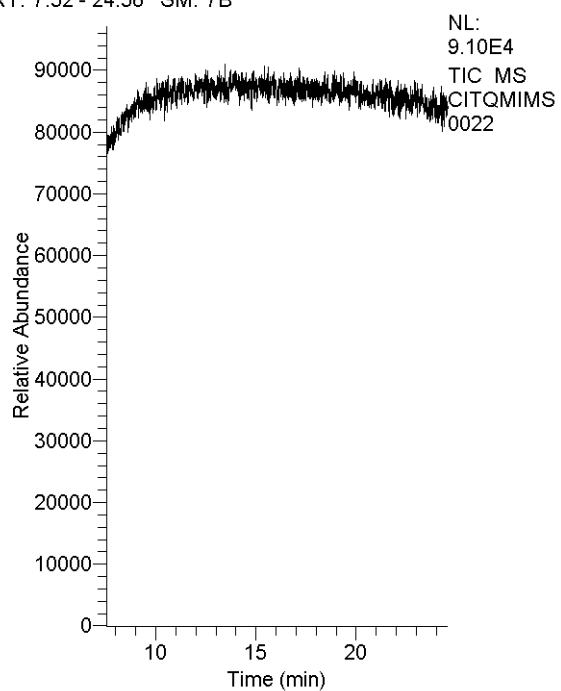
**Figur 49:** TI-profil av metyldietanolamin i luft.

C:\Xcalibur\data\Christian\CITQMIMS0013



**Figur 50:** TI-profil av 2-amino-2-metyl-1-propanol i luft.

RT: 7.52 - 24.56 SM: 7B



**Figur 51:** TI-profil av monoetanolamin i fosfatbuffer.