

ANALÝZA LÁTEK V OVZDUŠÍ METODOU GC/MS SE SORPČNÍMI TRUBIČKAMI TENAX

ANALYSIS OF SUBSTANCES IN AIR BY USING GC/MS METHOD WITH SORPTION TUBES TENAX

Tomáš ČAPOUN, Jana KRYKORKOVÁ
tomas.capoun@ioolb.izscr.cz

Abstract

For the purposes of identification of hazardous substances in the atmosphere a conventional analytical method consisting in a capture on adsorption tube Tenax and subsequent analysis of thermo desorption device of gas chromatograph with mass detector has been studied. In order to achieve maximum sensitivity, an optimization of the air sampling process with devices has been performed (those devices are available at some units of Fire Rescue Services). A possibility of semi-quantitative determination of identified substances has also been evaluated.

Keywords

Air sampling, gas chromatograph with mass detector, volatile organic compounds, adsorption tube, thermo desorption device, chemical detector CHP – 71.

ÚVOD

Různé vlastnosti organických nebezpečných látek jako potenciálních kontaminantů složek životního prostředí při mimořádných událostech, řešených jednotkami HZS, vyžadují i rozdílné přístupy k úpravě vzorků a analytickému zpracování.

Chemická laboratoř Institutu ochrany obyvatelstva má pro uvedené účely k dispozici mobilní plynový chromatograf s hmotnostním detektorem EM 640. Obecně jsou postupy analýzy systémem GC/MS známy, ale pro každý přístroj i účel použití je třeba optimalizovat a ověřit známé obecné metodiky. Jejich součástí musí být i zhodnocení možnosti realizace v terénních podmínkách.

I. PRINCIP A POPIS METODIKY

Metodika analýzy látek v ovzduší metodou GC/MS se sorpčními trubičkami Tenax je určena pro identifikaci a stanovení těkavých organických látek v ovzduší¹. Látky v proudu vzduchu procházejí adsorpčními trubičkami a adsorbují se na sorbentu Tenax. V termodesorpčním modulu přístroje dochází k desorpci analyzovaných látek a dále k jejich separaci na chromatografické koloně. Software mobilního plynového chromatografu s hmotnostním detektorem EM 640 Bruker DataAnalysis porovnává naměřená hmotnostní spektra analyzovaných látek se

spektry uloženými v knihovnách a provede identifikaci neznámých organických látek ve vzorku. Plocha chromatografického píku dané látky je v určitém rozsahu koncentrací přímo úměrná koncentraci látky v ovzduší.

Záchyt analyzovaných látek adsorpcí má některé výhody, mezi něž patří zejména:

- jednoduchá manipulace a doprava,
- možnost koncentrování analyzované složky,
- možnost získání analyzované složky v původním stavu, tj. bez chemické přeměny.

Tenax patří mezi syntetické sorbenty, které jsou v současné době hojně používány. Hlavní jejich předností je skutečnost, že jejich cílenou přípravou lze dosáhnout požadovaných vlastností. Tenax je chemicky poly-2,6-difenyl-p-fenylenoxid² se specifickým povrchem 19 až 30 m²/g. Studium jeho vlastností^{3,4} bylo zjištěno, že se jedná o mimořádně vhodný sorbent na nejvýznamnější těkavé organické látky typu alkanů, aromatických uhlovodíků a chlorovaných uhlovodíků, a to jak z hlediska sorpce ze vzduchu tak z hlediska následné tepelné desorpce.

Princip záchytu analyzovaných látek na sorbentu přináší možnost aplikace dvou přístupů, které vyplývají z možné eluce analyzovaných látek ze sorbentu průtokem analyzovaného vzduchu⁵:

- trubičkou se prosává pouze takové množství vzduchu, aby nedošlo k eluci nejtěkavější složky ze sorbentu. Množství vzorku vzduchu je zde omezeno zejména specifickým povrchem sorbentu,
- trubičkou se prosává takové množství vzduchu, až dojde nejen k průniku analyzovaných látek trubičkou, ale k ustálení rovnovážného stavu mezi koncentrací analyzovaných látek ve vzduchu a na povrchu sorbentu.

Pro analýzu zcela neznámých látek je pak třeba volit určitý kompromis, aby výtěžnost adsorpce byla co největší a metodika pro různé analyty tak co nejcitlivější. Tato problematika je aktuální právě v případě sorbentu Tenax, jehož specifický povrch není např. v porovnání s aktivním uhlím příliš velký.

S určením především pro odběry vzorků vzduchu tak byly v experimentální části etapy studovány závislosti množství adsorbovaných látek na době a rychlosti prosávání, a to pro těkavé organické látky různých vlastností.

II. OPTIMALIZACE METODIKY ODBĚRU VZORKŮ VZDUCHU NA TRUBIČKY TENAX

1. Provedení experimentů

Při studiu byly analyzovány čtyři látky jako zástupci organických látek různých vlastností:

- n-heptan – nepolární málo těkavá látka,
- 1-butanol – polární málo těkavá látka,
- methylethylketon – polární těkavá látka,
- chlorbenzen – středně polární a středně těkavá látka.

Přesné koncentrace uvedených látek byly připraveny v proudu filtrovaného vzduchu pomocí Dynamické kalibrační jednotky SYCOS K-DPG (Ansyco, SRN) s regulovatelným průtokem vzduchu. Takto byla připravena vzdušná směs látek o koncentraci 2 až 4 ppm a potom směs o koncentraci cca 2,5krát vyšší. Výstup z kalibrační jednotky byl veden přes adsorpční trubičku Tenax (SKC Inc., USA, č. šarže 3106) po určitou dobu a při určitém průtoku vzduchu.

Analýza látek byla provedena pomocí termodesorpčního zařízení plynového chromatografu s hmotnostním detektorem EM 640. GC/MS analýza byla provedena při následujícím chromatografickém programu a parametrech měření:

- Kolona: HP-5 MS, délka 25 m, Ø 0,32 mm, fáze 1 µm.
- Nosný plyn: filtrovaný vzduch 300 hPa.
- Teplota: T Inlet 180 °C, T Injection 200 °C.
- Scan range: 30-400 amu.
- Desorpce: 1,5 minuty při 220 °C.
- Nástřik: 20 s.
- GC program: 40 °C – 2 min, od 40 °C do 130 °C dT/dt 5 °C/min, od 130 °C do 220 °C dT/dt 20 °C/min, 220 °C – 1 min.

2. Závislost výtěžnosti adsorpce na době prosávání vzduchu

Časové závislosti množství látek, které se při průtoku vzduchu 0,5 l/min zachytí na adsorbentu trubičky, jsou uvedeny na obr. 1 a 2. Pro ilustraci vlivu doby prosávání byly zvoleny různé výchozí koncentrace látek, a to 2 až 4 ppm (obr. 1) a dále pak koncentrace cca 2,5krát vyšší (obr. 2).

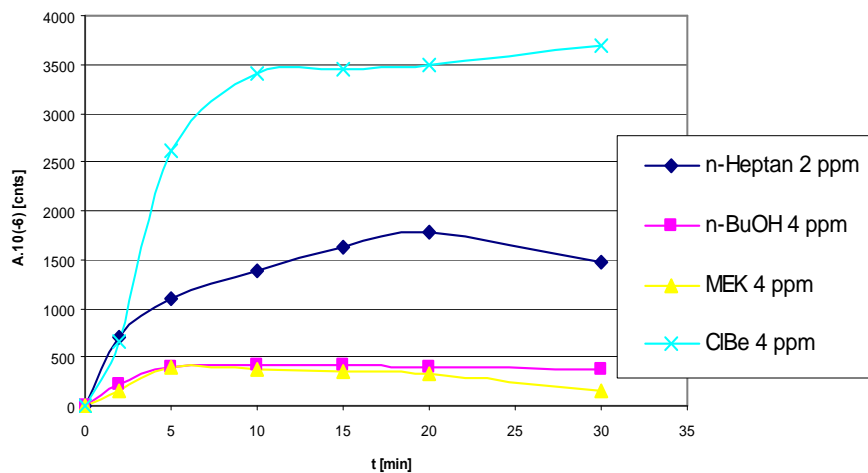
Závislosti na obrázcích ukazují, že pro oba zvolené obory koncentrací je závislost množství zachycené látky na adsorbentu, vyjádřeného plochou chromatografického píku po GC/MS analýze, na době prosávání podobná.

Množství zachyceného **n-heptanu**, jako nepolární málo těkavé látky, s dobou prosávání roste s relativně nízkou strmostí až do doby 15 až 20 minut. Při delších dobách prosávání pak množství mírně klesá v důsledku eluce netěkavé látky z trubičky protékajícím vzduchem.

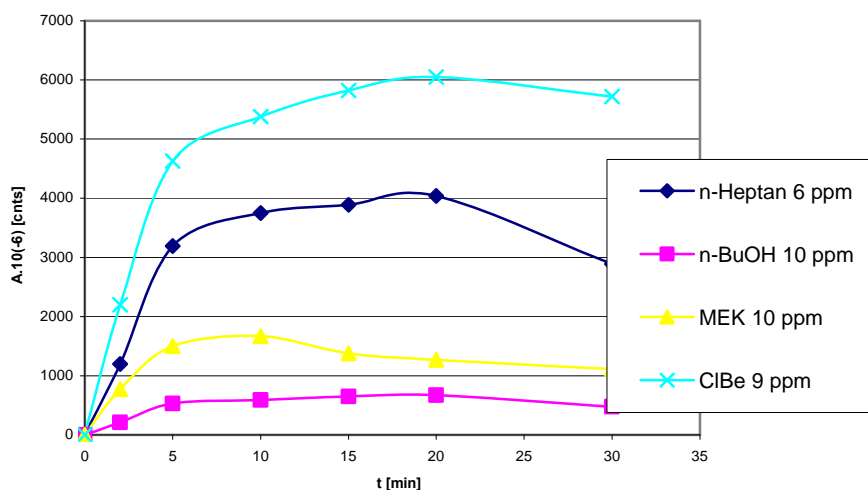
Zcela jiná je časová závislost množství zachyceného **1-butanolu**, tj. polární málo těkavé látky. Již po 5 minutách se vytváří rovnováha mezi koncentrací látky v prosávaném vzduchu a koncentrací na povrchu adsorbentu, takže s další prodlužující dobou prosávání se při průtoku vzduchu 0,5 l/min již adsorbované množství téměř nemění.

U nejtěkavější ze studovaných látek – **methylethylketonu** – roste množství zachycené látky s dobou prosávání do času 5 až 10 minut, kdy je maximální. Dalším průtokem vzduchu dochází ke strhávání již adsorbované látky a snížení výtěžnosti adsorpce, které do času 20 minut není nijak podstatné, ale výrazně se již projevuje při době prosávání 30 minut.

Obr. 1
Časová závislost záchytu par látek na trubičce Tenax,
průtok vzduchu 0,5 l/min



Obr. 2
Časová závislost záchytu par látek na trubičce Tenax,
průtok vzduchu 0,5 l/min



Množství adsorbovaného **chlorbenzenu**, jako zástupce středně polární a středně těkavých látek, s časem strmě roste až do doby prosávání 5 minut. Potom

strmost růstu množství zachycené látky klesá a při době prosávání 15 až 20 minut se vytváří rovnováha mezi koncentrací látky v prosávaném vzduchu a koncentrací na povrchu adsorbentu charakterizovaná již minimálními změnami množství adsorbované látky s časem prosávání.

Celkově je možno hodnotit, že optimální doba prosávání při průtoku vzduchu 0,5 l/min a v daném rozsahu koncentrací látek ve vzduchu činí 20 minut, která představuje z hlediska výtěžnosti adsorpce kompromis pro látky různých vlastností.

3. Závislost výtěžnosti adsorpce na průtoku vzduchu

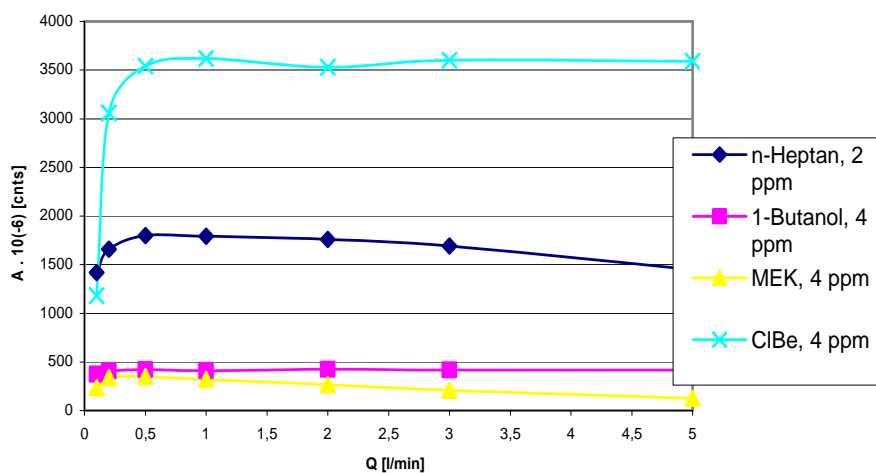
Vliv rychlosti průtoku vzduchu (Q) na množství látky zachycené na adsorbentu byl studován při době prosávání vzduchu 20 minut a koncentracích analyzovaných látek ve vzduchu 2 až 4 ppm. Průtok vzduchu byl regulován v rozmezí 0,1 až 5,0 l/min. Závislosti jsou graficky vyjádřeny na obr. 3.

S rostoucím průtokem vzduchu se v trubičce Tenax podobně chovají **chlorbenzen** a **1-butanol**. Množství zachycené látky roste při době prosávání 20 minut do průtoku 0,5 l/min a další zvyšování rychlosti protékajícího vzduchu již nemá na výtěžnost adsorpce podstatný vliv.

Podobné jsou rovněž závislosti množství zachycených **n-heptanu**, jako nepolární netěkavé látky, a **methylethylketonu**, tj. těkavé látky. S rostoucím průtokem vzduchu roste výtěžnost adsorpce až do rychlosti prosávání 0,5 l/min. S dalším zvyšováním průtoku se zachycené množství téměř nemění do rychlosti 2 l/min, zatímco ještě vyšší průtoky již způsobují eluci látek ze sorbentu.

Ze závislosti vyplývá, že při době prosávání 20 minut činí optimální průtok vzduchu trubičkou 0,5 l/min.

Obr. 3
Závislost záchytu par látek na trubičce Tenax na rychlosti průtoku vzduchu, doba prosávání 20 minut



4. Závěry optimalizace metodiky odběru vzorků a jejich realizace v praxi HZS

Studiem záchytu par látek různých vlastností (polárních, nepolárních, těkavých a málo těkavých) na trubičkách Tenax za účelem následné analýzy mobilním plynovým chromatografem s hmotnostním detektorem EM 640 s využitím termodesorpčního zařízení bylo zjištěno, že z hlediska dosažení maximální citlivosti analýzy představuje optimální postup adsorpce prosávání vzduchu trubičkou po dobu **20 minut** při průtoku vzduchu **0,5 l/min**. To odpovídá množství prosátého vzduchu 10 l.

Hlavním konečným cílem studia bylo stanovení optimální metodiky odběru vzorků vzduchu, a to jak pro jednotky PO tak pro chemické laboratoře HZS krajů. Některé tyto jednotky – avšak nikoliv všechny – jsou vybaveny plynovým odběrovým čerpadlem PCXR4, kde se průtok 0,5 l/min nastaví. Všechny jednotky, jichž se odběr vzorků vzduchu týká, jsou však vybaveny chemickým průkazníkem CHP-71. Proto v rámci řešení úkolu byla pozornost věnována rovněž možnosti dosažení požadovaného průtoku na tomto prostředku.

K tomu byly zkoušeny různé trubičky (vzhledem k jejich rozdílnému odporu), které se k prostředku dodávají, a jejich počet v komoře průkazníku a měření množství protékajícího vzduchu.

Výsledkem těchto zkoušek bylo zjištění, že průtoku 0,5 l/min se s dostatečnou přesností dosáhne tímto postupem: do komory průkazníkových trubiček se zleva (při pohledu proti komoře) umístí 2 otevřené průkazníkové trubičky na yperit (se žlutým pruhem) a 2 trubičky neotevřené. Regulátor průtoku vzduchu se nastaví až do krajní nulové polohy. Na vstup průkazníku se hadičkou připojí adsorpční trubička a průkazník se zapne. Pomalu se otáčí regulátorem průtoku vzduchu až do chvíle, kdy je slyšet chod čerpadla. Po konzultaci s výrobcem bylo zjištěno, že shodnou metodiku lze využít i u inovovaného průkazníku CHP-5.

Uvedený postup odběru vzorků vzduchu byl zaveden do praxe chemických laboratoří a některých jednotek HZS zařazením do Řádu chemické služby HZS ČR⁶.

V praxi výjezdové skupiny Institutu ochrany obyvatelstva a chemických laboratoří HZS krajů je optimalizovaný postup běžně používán pro identifikaci látek. Velice často však žadatel požaduje po výjezdové skupině odhadnout na základě získaných výsledků koncentrace identifikovaných látek. K tomu však chemická laboratoř dosud nemá potřebné podklady. Proto bylo nutné zabývat se závislostí odezvy plynového chromatografu na koncentraci látek ve vzduchu odebraném na trubičku Tenax⁷.

III. SEMIKVANTITATIVNÍ STANOVENÍ LÁTEK V OVZDUŠÍ

1. Provedení experimentů

Při studiu byly analyzovány látky jako zástupci organických látek různých vlastností, které uvádí tabulka 1.

Přesné koncentrace uvedených látek byly připraveny v proudu filtrovaného vzduchu pomocí Dynamické kalibrační jednotky SYCOS K-DPG (Ansyco, SRN) popsané u optimalizace metodiky. Průtok vzduchu byl nastaven na 0,5 l/min. Výstup z kalibrační jednotky byl veden přes adsorpční trubičku Tenax (SKC Inc., USA,

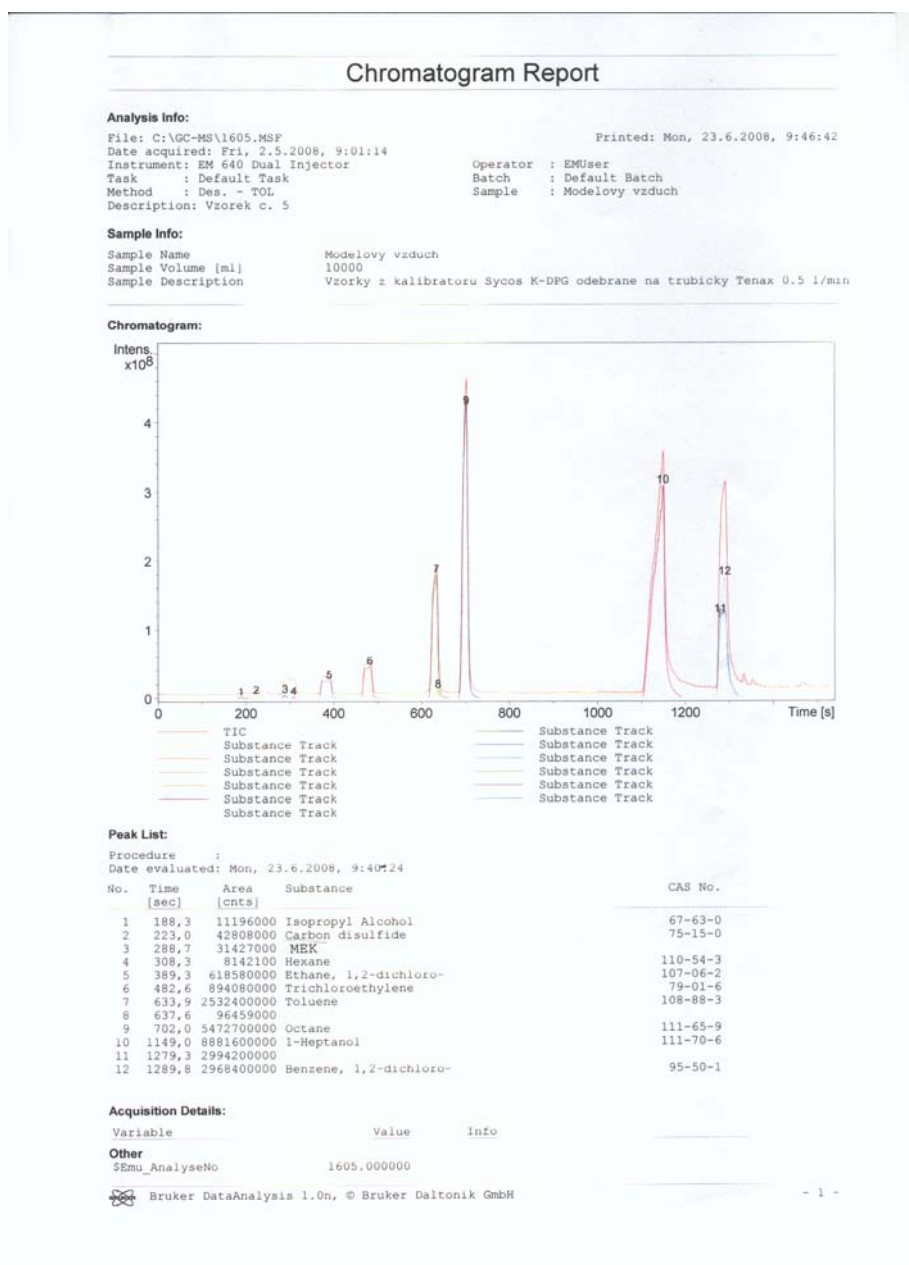
č. šarže 3106) po dobu 20 minut, takže byly dodrženy podmínky odběru vzduchu v souladu s Řádem chemické služby HZS ČR⁶.

Tabulka 1
Přehled analyzovaných látek

<i>Látka</i>	<i>Specifikace</i>	<i>Charakteristika</i>	<i>Rozsah měřených koncentrací [ppm]</i>
Sírouhlík	p.a., Merck, č. šarže EB 125 514	nepolární, vysoce těkavý	0,063 – 5,0
n-Hexan	p.a., 96%, Anasolv-V, Analytika Praha	nepolární, těkavý	0,029 – 2,3
2-Butanon	p.a., Riedel-de Haën	středně polární, těkavý	0,042 – 3,3
1,2-Dichlorethan	č., Lachema	nepolární, středně těkavý	0,048 – 3,8
Trichlorethylen	pur., Merck, č. šarže K 31883158	středně polární, středně těkavý	0,042 – 3,3
Toluen	p.a., Merck, č. šarže K 20567325	nepolární, středně těkavý	0,035 – 2,8
Isopropylalkohol	p.a., Lachema	vysoce polární, středně těkavý	0,049 – 3,9
n- Oktan	č., Lachema	nepolární, netěkavý	0,023 – 1,8
n-Heptanol	pur., Fluka, č. šarže 2630391087	polární, netěkavý	0,027 – 2,1
1,2-Dichlorbenzen	pro synt., Merck, S 3891938	středně polární, netěkavý	0,033 – 2,6

Stanovení látek bylo provedeno pomocí termodesorpčního zařízení plynového chromatografu s hmotnostním detektorem EM 640. GC/MS analýza byla provedena při stejném chromatografickém programu a parametrech měření, jako optimalizace odběru vzorků vzduchu.

Pro každou látku a koncentraci byla provedena 2 paralelní měření. Výsledkem měření byl chromatogram směsi látek, příklad je uveden na obr. 4. Na chromatogramech byla vyhodnocena plocha jednotlivých píků.



Obr. 4
Chromatogram směsi analyzovaných látek

2. Kalibrace

Pro jednotlivé látky byla sestrojena závislost plochy píku v jednotkách cnts na koncentraci látky ve vzdušné směsi a zpracována pomocí statistického software⁸. Bylo zjištěno, že v rozmezí koncentrací podle tabulky 1 jsou tyto závislosti lineární. Příklad kalibrační přímky je uveden na obr. 5.

Parametry těchto přímek popsané rovnicí:

$$A [\text{cnts}] = k \cdot c [\text{ppm}] + q$$

kde A je plocha chromatografického píku a c je koncentrace látky ve vzduchu, uvádí tabulka 2.

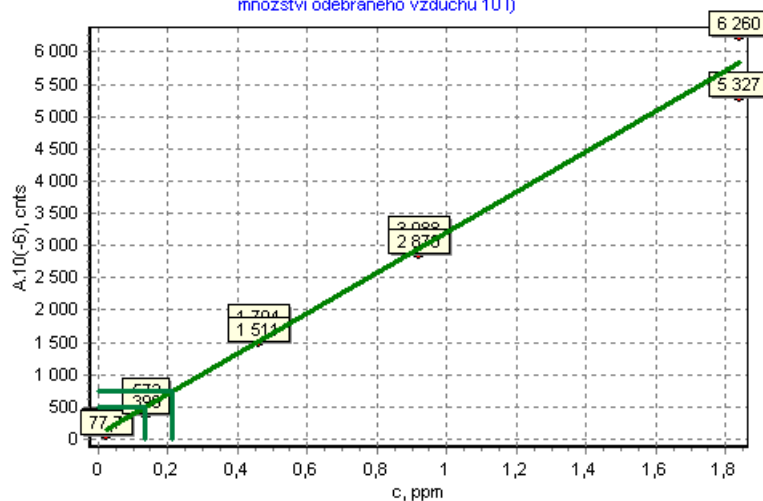
Tabulka 2

Parametry lineární závislosti plochy chromatografického píku na koncentrace látky ve vzduchu odebraném na trubičku Tenax

Látka	Směrnice k [cnts. 10^{-6} /ppm]	Úsek q [cnts. 10^{-6}]
Sirouhlík	23,5	-4,30
n-Hexan	42,8	0,80
2-Butanon	16,4	2,15
1,2-Dichlorethan	177	0,91
Trichlorethylen	273	21,4
Toluen	931	20,9
Isopropylalkohol	51,7	-0,34
n- Oktan	3130	77,2
n-Heptanol	3900	38,5
1,2-Dichlorbenzen	1840	-169

Obr. 5

Závislost plochy chromatografického píku na koncentraci n-oktanu ve vzduchu odebraném na trubičku Tenax (průtok vzduchu 0,5 l/min, doba průtoku 20 min, množství odebraného vzduchu 10 l)



3. Semikvantitativní stanovení látky v ovzduší

Zjištěné kalibrační závislosti popsané v tabulce 2 umožňují odhadnout koncentrace látek ve vzduchu. Možnost použití odhadů k výpočtu koncentrací má následující omezující předpoklady:

- Vzorek vzduchu byl odebrán jednotným předepsaným postupem⁶, tj. průtok vzduchu trubičkou Tenax 0,5 l/min po dobu 20 minut.
- K desorpci a analýze vzdušné směsi je použit systém EM 640 a podmínky separace a analýzy podle kapitoly II.1. této publikace.
- Je alespoň přibližně zajištěna konstantní koncentrace látky ve vzduchu po dobu odběru.

Odhad koncentrace (semikvantitativní stanovení) se provede na základě odečtené plochy chromatografického píku podle tabulky 3.

Tabulka 3

Koeficienty pro odhad koncentrace látek ve vzduchu odebraném na trubičku Tenax

<i>Skupina látek</i>	<i>Příklady</i>	<i>Plocha chromatografického píku $1.10^6 \text{ cnts} = [\text{ppm}]$</i>
1. Vysoce těkavé a těkavé, polární i nepolární	sirouhlík, hexan, isopropylalkohol, 2-butanon	0,03
2. Středně těkavé, středně a málo polární (alifatické chlorované uhlovodíky)	1,2-dichlorethan, trichlorethylen	0,005
3. Středně těkavé nepolární (aromatické uhlovodíky)	toluen	0,001
4. Netěkavé polární i nepolární	oktan, heptanol, dichlorbenzen	0,0005

K ověření spolehlivosti a reprodukovatelnosti uvedených koeficientů k odhadu koncentrace látek v ovzduší se nabízí srovnání s výsledky dosaženými při optimalizaci metodiky odběru vzorků vzduchu na trubičku Tenax¹, kdy práce byly prováděny v květnu 2006 za identických podmínek. Jak je výše uvedeno, optimalizace byla studována na následujících 4 testovacích látkách, přičemž u konečného postupu byly stanoveny tyto koeficienty: pro n-heptan plocha píku 1.10^6 cnts odpovídala koncentraci 0,0007 ppm, pro n-butanol 0,013 ppm, pro 2-butanon 0,02 ppm a pro chlorbenzen 0,0008 ppm. Vzhledem k tomu, že butanol leží přibližně mezi skupinami 1 a 2 a heptan s chlorbenzenem mezi skupinami 3 a 4, je patrná velmi dobrá shoda výsledků, které byly dosaženy ve dvouletém časovém intervalu. Přitom je třeba mít na paměti, že se jedná pouze o odhad koncentrace.

IV. ZÁVĚR

Studiem záchytu par látek různých vlastností (polárních, nepolárních, těkavých a málo těkavých) na trubičkách Tenax za účelem následné analýzy mobilním plynovým chromatografem s hmotnostním detektorem EM 640 s využitím termodesorpčního zařízení bylo zjištěno, že z hlediska dosažení maximální citlivosti analýzy představuje optimální postup adsorpce prosávání vzduchu trubičkou po dobu 20 minut při průtoku vzduchu 0,5 l/min. To odpovídá množství prosátého vzduchu 10 l. Metodika odběru vzorků vzduchu byla zavedena do praxe jednotek PO a chemických laboratoří HZS krajů, které k tomuto účelu využívají plynové odběrové čerpadlo PCXR4 nebo chemický průkazník CHP-71.

Studium závislosti plochy píku na koncentraci 10 látek rozdílných vlastností ve vzdušné směsi odebrané prosáváním trubičkou Tenax a jejich zpracování pomocí statistického software ukázalo, že reprodukovatelnost naměřených výsledků umožňuje využít chromatografická data k odhadu koncentrací látek v ovzduší. Podmínkou je, aby vzorek vzduchu byl odebrán výše uvedeným jednotným předepsaným postupem, aby k desorpci a analýze vzdušné směsi byly použity systém EM 640 a dané podmínky separace a analýzy a aby alespoň přibližně byla zajištěna konstantní koncentrace látky ve vzduchu po dobu odběru. K odhadu koncentrace za těchto podmínek na základě plochy chromatografického píku byly pro jednotlivé skupiny látek stanoveny přepočtové koeficienty.

Résumé

In order to achieve a maximum sensitivity analysis of volatile organic compounds in the air by using GC/MS method, with adsorption to the sorption tube Tenax, an optimal procedure of sampling the air has been developed and verified. Air is drawn through a tube for 20 minutes at a flow rate of 0.5 l / min - equivalent to 10 l air. The methodology for sampling air using a sampler pump gas or chemical detector CHP-71 has been put into practice for fire protection units and regional chemical laboratories Fire and Rescue Services.

A study concerning the dependency of the peak area on the concentration of 10 different substances in the air mixture captured on the sorption tube Tenax showed that the reproducibility of measured results makes the use of chromatography data possible for semi-quantitative determination of substances in the air. To estimate the concentration under prescribed conditions on the basis of the chromatographic peak area, translation rates for each groups of substance were established.

Literatura

1. ČAPOUN, T., KRYKORKOVÁ, J. *Metodiky analýzy organických látek mobilním plynovým chromatografem s hmotnostním detektorem EM 640 I. Těkavé organické látky v ovzduší a vodě.* [Výzkumná zpráva]. Lázně Bohdaneč, MV - GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva 2006.
2. KALAVSKÁ, D., HOLOUBEK, I. *Analýza vod.* 1. vyd. Alfa, Bratislava 1989.

3. BELLAR, T.A., LICHTENBERG, J., J. Amer. Water Works Assoc., **66** (12), 1974, s. 739.
4. BELLAR, T.A., LICHTENBERG, J., Environ. Monitor., Ser. EPA 670/4-74009, USA 1974.
5. UCHYTIL, B. *Stanovení těkavých organických látek plynovou chromatografií*. 1. vyd. Institut CO ČR, Lázně Bohdaneč 1993.
6. Řád chemické služby HZS ČR. Příloha č. 26. MV – GŘ HZS ČR, Praha 2007.
7. ČAPOUN, T., KRYKORKOVÁ, J., URBANOVÁ, D., LOČÁRKOVÁ, P. *Metodiky analýzy organických látek mobilním plynovým chromatografem s hmotnostním detektorem EM 640 III. Těkavé organické látky v různých maticích*. [Výzkumná zpráva]. Lázně Bohdaneč, MV - GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva 2008.
8. EffiValidation 3.0. EffiChem, Oulehla, 2002.