

A Headspace mintabevételi módszer tanulmányozása illékony vegyületek GC-MS-sel történő azonosításához

Hovánszki Dóra – Prokisch József – Győri Zoltán

Debreceni Egyetem Agrártudományi Centrum,
Mezőgazdaságtudományi Kar,
Élelmiszertudományi és Minőségbiztosítási Tanszék, Debrecen
hovanszki@agr.unideb.hu

ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánk során tanulmányoztuk a headspace mintabevételi technika GC-MS méréseknél történő alkalmazását. Módszert dolgoztunk ki talajok benzín, gázolaj eredetű illékony szerves oldószer szennyezésének gyors, mintaelőkészítés nélküli vizsgálatához. Eredményeink alapján ez a technika nagyon jól alkalmazható arra, hogy egy mintáról rövid idő alatt, előkészítés nélkül eldöntsük, tartalmaz-e illékony szerves komponenseket, érdemes-e további vizsgálatoknak alávetni. A mennyiségi analízisre vonatkozó vizsgálatunk tapasztalatai megegyeznek az irodalmakban találtakkal: a mátrix-hatás miatt pontos mennyiségi mérés nem lehetséges.

Kulcsszavak: headspace, talaj

SUMMARY

Headspace sampling was studied for GC-MS measurements. A quick, direct method was developed for the measurement of petrol, gasoline and volatile organic solvent contamination of soil. According to our results this method is suitable for quick qualitative analysis of VOC contamination of soil, and helps to make decisions about further measurements. We concluded that an accurate quantitative measurement is not possible.

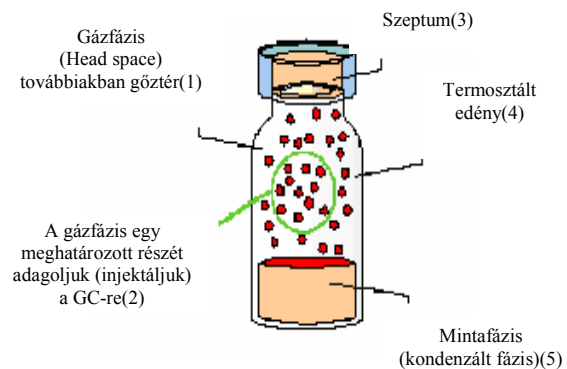
Keywords: headspace, soil

BEVEZETÉS

Napjainkban a környezetvédelmi vizsgálatok egyik fontos részét képezi a talajok ásványolaj és egyéb eredetű illékony komponenseinek meghatározása. Ezen vegyületek mérésére számos módszer létezik, a megfelelő előkészítés után általában valamilyen kromatográfias módszerrel történik az analízis. Az említett eljárásoknál a mintaelőkészítés a legidőigényesebb, és emellett a legtöbb hibalehetőséget magában hordozó lépés. Ma már egyre jobban elterjedtek az oldószermentes vizsgálatok, melyekre lehetőséget ad a gázkromatográfhoz on-line kapcsolódó úgynevezett gőztér analízátor. A módszert először Bovijn és munkatársai (1958) mutatták be, erőműveknél használt víz hidrogéntartalmát vizsgálták. Azóta széles körben használják illékony vegyületek meghatározására (Eriksson et al., 2001; Alpendurada, 2000; Havenga és Rohwer, 1999; Perez Pavon et al., 2004). Nagy előnye, hogy az elemzés idejét jelentősen lecsökkenti, nincs szükség oldószerekre, és a módszer adta kereteken belül a megfelelő körülményekkel végezve hasonlóan megbízható

eredményt nyújt, mint a hagyományos előkészítésen alapuló vizsgálatok. Az eljárás során a vizsgálandó anyagot egy gumiszepummal lezárt tetejű edénybe helyezik (1. ábra).

1. ábra: A gőztéranalízis elve



Forrás: Fekete és Ritz, 2002

Figure 1: The principle of headspace analysis

Gas phase hereunder headspace(1), A limited part of the gas phase is injected to the GC(2), Septum(3), Thermostated pot(4), Sample phase(5)

A mintát ezután a készülék ebben a speciális edényben meghatározott ideig rázatja, illetve adott hőmérsékleten termosztálja. A művelet során a minta és a fölötte lévő gőztér illékony anyag tartalma között egyensúly áll be. Ezt követően a gőztérből egy fűtött tű mintát vesz, és azt közvetlenül a gázkromatográfias készülék kolonnájára juttatja. Az elválasztódás után az egyes komponensek minőségileg és mennyiségileg is jól meghatározhatók. A módszer elméleti alapja, hogy a minta (folyadék vagy szilárd) és a gázfázis között zárt rendszerben állandó hőmérsékleten egyensúly alakul ki (Fekete és Ritz, 2002). Mivel a két fázis között úgynevezett megoszlás jellegű egyensúly alakul ki, ez esetben is alkalmazható a Henry törvény:

$$P_i = H_i x_i, \text{ ahol}$$

P_i = az i összetevő gőztenziója a gőztérben

H = Henry állandó

X_i = az i összetevő móltörtje a kondenzált fázisban

A megoszlási hányadost tekintve:

$$K_i = x_{S(i)} / x_{G(i)}, \text{ ahol}$$

$x_{S(i)}$ = az összetevő töménysége a mátrixban

$x_{G(i)}$ = az összetevő töménysége a gőztérben

Az elméleti alapok teljes részletességgel történő tárgyalása nem célunk, számunkra ebből az a fontos, hogy a konkrét vizsgálatokra vonatkozóan a gőztéranalízis érzékenységét milyen paraméterek befolyásolják. A fenti összefüggések segítségével látható, hogy minden olyan körülmény, mely csökkenti a mátrix felé a megoszlást, az növeli a Henry-állandót, és így növeli a gőztérben a töménységet. Ezzel nyilvánvalóan a meghatározás érzékenysége nő. A legjelentősebb tényezők a hőmérséklet és a só-hatás.

A statikus, vagy más néven egyensúlyi gőztéranalízist az irodalmak alapján széles körben használják. Legjelentősebb alkalmazási területei: környezetszennyező illékony vegyületek meghatározása vízből, benzin- és gázolaj eredetű illékony szénhidrogének vizsgálata talaj- illetve iszapmintákból, környezeti vagy munkahelyi levegő minőségének ellenőrzése, gyógyszerek maradék szerves oldószertartalmának mérése, élelmiszerek aroma- és illatanyagainak vizsgálata.

Ebben a munkában célunk volt talajok benzin és gázolaj eredetű szénhidrogén tartalmának vizsgálata mintaelőkészítés nélkül, az erre vonatkozó módszerfejlesztés illetve mérésügyi alapparaméterek meghatározása.

ANYAG ÉS MÓDSZER

A talajmintákból 2,0 g mennyiségek kerültek bemérésre, melyekhez belső standard oldatként 1:1 arányú hexán-toluol elegyet használtunk, valamint hozzáadtunk 10, 20, 50, 100 µl petrolétert spike mintaként a visszanyerési kísérletekhez. A pontos leírás az 1. táblázatban található. A kísérletekhez Scharlau típusú maradékanalízishez szükséges GC-s tisztaságú oldószereket használtunk.

1. táblázat

A vizsgált minták összeállítására: 2 g talajhoz adott oldószerek mennyisége

Talajminta sorszama(1)	Hozzáadott petroléter mennyisége (µl)(2)	Hozzáadott 1:1 arányú hexán:toluol elegy mennyisége (µl)(3)
1	0	0
2	0	10
3	10	10
4	20	10
5	50	10
6	100	10

Table 1: Preparation of the studied samples: amounts of the added solvents to 2 g soil

Number of the soil samples(1), Amount of the added petrol ether(2), Amount of the added hexane-toluene compound(3)

A méréseket egy VARIAN 4000 típusú GC-MS készülékkel végeztük.

Injektálás módja: GC Headspace
 Fecskendő: 1 ml-es, fűtött

Fecskendő hőmérséklet: 60 °C
 Rázatási hőmérséklet: 60 °C
 Rázatási sebesség: 500 rpm
 Split: 100

Kolonna: CP 8944 (30 m *0,39 mm; belső átmérő: 0,25 mm)

Kolonna fűtés: 30 °C 5 percig, 40 °C/perc 270 °C-ig

A tömegspektrométernél elektron ionizációt alkalmaztunk, a tömeganalizátor ionsapda típusú, a mérés tömegtartománya 30-350 m/z volt.

EREDMÉNYEK

A munka során első célkitűzésünk a megfelelő módszer kifejlesztése volt, ez elsősorban a kolonna fűtési programjára vonatkozott. Ez ugyanis nagyban befolyásolja azt, hogy a minta komponensei hogyan választódnak el, mennyire elkülönítve jönnek le az oszlopról. Ezt a jelenséget nagyon jól szemlélteti a 2. ábra, melynek felső részén egy fejlesztés alatt álló programmal fölvetett, alsó részén pedig egy jó, értékelhető kromatogram látható.

Az anyag és módszer fejezetben már bemutatott felfűtés során a kromatogram és az egyes retenciós időknél jelentkező csúcsokhoz tartozó tömegspektrumok alapján sikerült azonosítanunk a mintákból a hexánt, hexán izomereket, pentánt és a toluolt.

Következő lépésben megvizsgáltuk, hogy mérésünk mennyire reprodukálható. A több ismétlésben elvégzett mérések eredményei alapján a módszer reprodukálhatósága nagyon jó, ez látható a 3. ábrán, az egymás alatt ábrázolt kromatogramokon.

Munkánk utolsó feladatául a kalibrációt tanulmányoztuk. A kromatográfiai vizsgálatoknál a mennyiségi meghatározásra három módszer terjedt el (Fekete és Ritz, 2002).

Kalibrációs módszernél a standard minta jelét hasonlítják össze a mintaösszetevő jelével. Gőztéranalízisnél ez akkor tehető meg, ha mátrixra kalibrálnak. Például az ivóvíz mintához nagy mennyiségű sót adunk, majd a kalibrációhoz használt desztillált vízhez is ugyanannyit.

A belső standard módszert például a vér alkohol koncentráció pontos meghatározása is használják. Normál emberi vérhez (amely nem tartalmaz alkoholt) adják a kalibráló oldatot, és ennek jelét hasonlítják a minta jeléhez.

Az addíciós módszernél a mérendő minta gőztérének elemzése után a meghatározandó anyag ismert mennyiségét adjuk a mintához, és a mért jel növekedéséből becsüljük a minta koncentrációját. Ez a gyakorlatban csak folyadékminták esetén alkalmazható sikerrel, mert a szilárd mintáknál fellépő adszorpció jelentős hatással van a gőztérben kialakuló koncentrációra. Ennek a jelenségnek a tanulmányozására a szilárd talajmintához petrolétert növekvő mennyiségben adagoltunk, majd a gőztérből mértük a hexán és izo-hexán koncentrációt a GCMS készülékkel.

2. ábra: A fűtési program hatása a GC-MS jelre

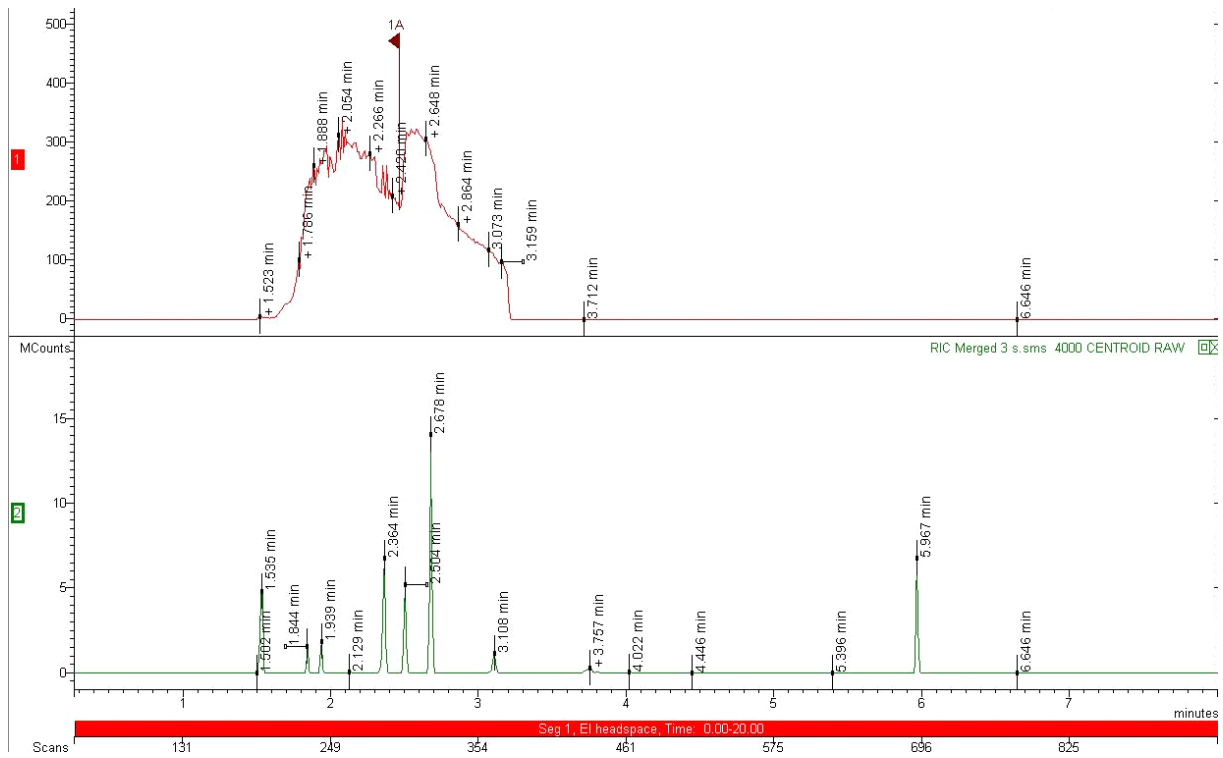


Figure 2: The effect of the column oven to the GC-MS sign

3. ábra: A mérés reprodukálhatósága

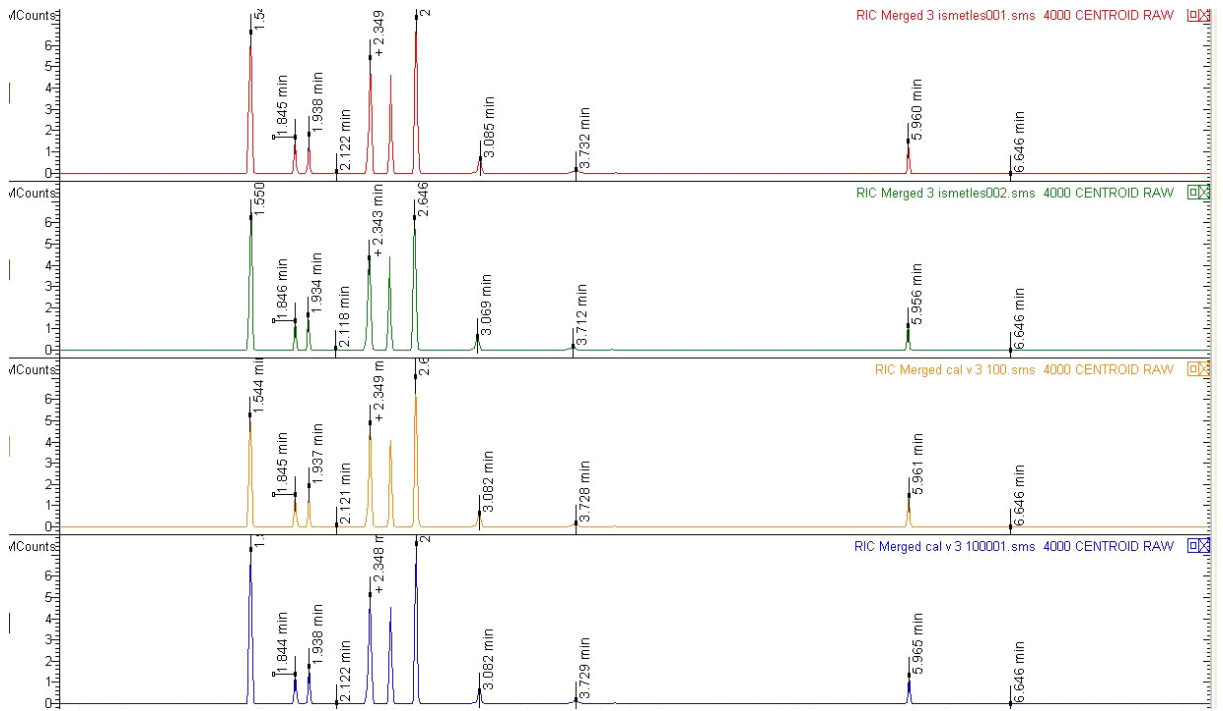


Figure 3: Reproducibility of measurement

A 4. ábrán bemutatott módon a hozzáadott és a mért anyagmennyiség között nem találtunk lineáris összefüggést.

4. ábra: A gőztéranalízissel kapott jel változása a talajhoz hozzáadott petroléter mennyiségének függvényében

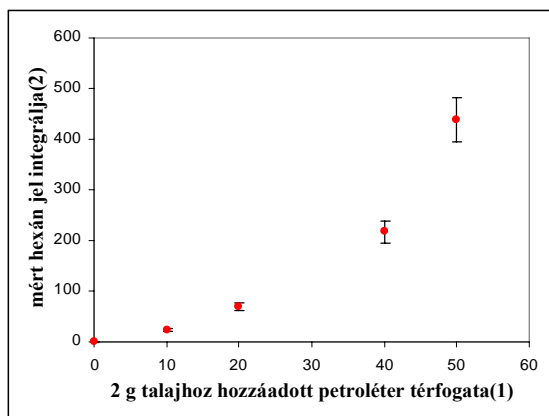


Figure 4: The changes of the sign according to the amount of added petrolether

Volume of the added petrolether to 2 g soil(1), Integral of the measured sign of hexane(2)

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönjük a Bolyai János ösztöndíjalap, az OTKA T038450, T042534 és T034213 támogatását.

Megvizsgáltuk a gőztérből kivett injektálási térfogat és a mért jel összefüggését is. Megállapítottuk, hogy a mért jel valamennyi mérhető komponensre lineáris összefüggést adott a 100-500 µl-es injektálási térfogat tartományban (5. ábra).

5. ábra: Az injektálási térfogat és a kapott jel összefüggése a toluol példáján bemutatva

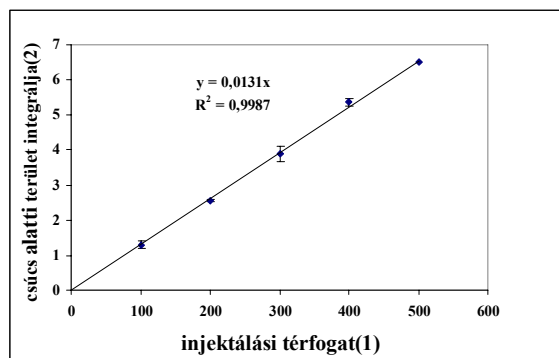


Figure 5: Relationship between the volume of injection and the measured sign presented with the example of toluene

Volume of injection(1), Integral of peak area(2)

IRODALOM

- Alpendurada, M. (2000): Solid phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis. *J. Chromatogr. A.* 889. 3-14.
- Bovijn, L.-Pirrotte, J.-Berger, A. (1958): In: Desty, D.H. (ed.): *Gas Chromatography (Amsterdam Symposium)*, Butterworth, London, 310-320.
- Eriksson, M.-Faldt, J.-Dalhammar, G.-Borg Karlson, A.K. (2001): Determination of hydrocarbons in old creosote contaminated soil using headspace solid phase microextraction and GC-MS. *Chemosphere*, 44. 7. 1641-1648.
- Fekete J.-Ritz F. (2002): Automatizált gőztér-mintaadagoló gázkromatográf (HS-GC) analitikai alkalmazása. *Műszerügyi és Méréstechnikai Közlemények*, 38. 70. 25-33.
- Havenga, W.J.-Rohwer, E.R. (1999): Chemical characterization and screening of hydrocarbon pollution in industrial soils by headspace SPME. *J. Chromatogr. A.* 848 (1-2) 279-295.
- Perez Pavon, J.L.-Pena, A.G.-Piuto, C.G.-Cordero, B.M. (2004): Detection of soil pollution by hydrocarbons using headspace-mass spectrometry and identification of compounds by headspace-fast gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 1047 (1) 101-109.
- Wang, Y. (1997): Sample preparation/concentration for trace analysis in GC/MS Dissertation Submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy