

# Új megoldás az automatikus termodeszorberrel csatolt kapilláris gázkromatográfiás mérés módszerénél

Fekete Jenő, Bobály Balázs, Ritz Ferenc, Sipkó Enikő, Jenei Péter

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, HPLC csoport, 1111 Budapest, Szent Gellért tér 4.

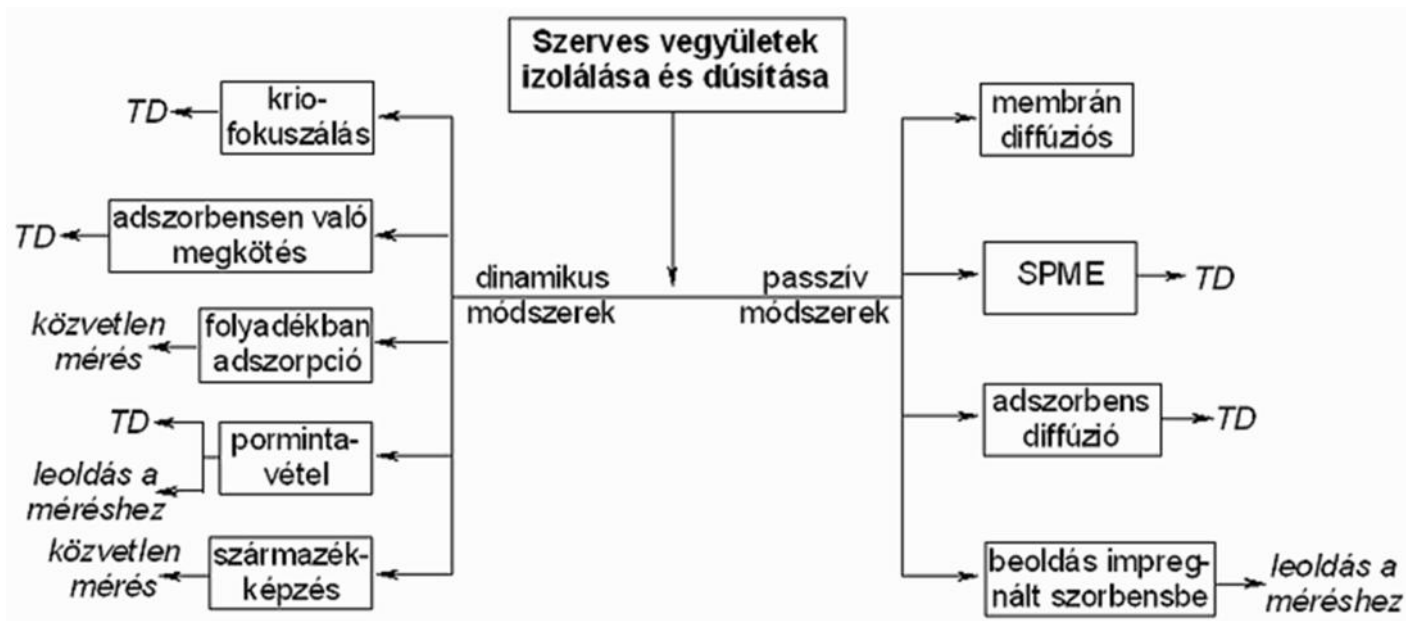
## 1. Bevezetés

Az automatikus termodeszorber (ATD), amelyet közvetlenül (on-line módon) a kapilláris gázkromatográf (GC) összekötnek, a jelenleg használt készülékek közül a legkisebb anyag mennyiségek kimutatására alkalmas eszköz. Ennek több oka van, ezek közül csak kettőre hívnánk fel a figyelmet. Légszennyezés vizsgálatoknál a levegőből a mintavétel az elkülönül (off-line) a közvetlenül csatolt (on-line) ATD-GC-MS(FID) rendszertől. A levegőben várt szennyező koncentrációjától függően a mintavételi térfogat pár litertől pár köbméterig terjedhet. Majd a mintavételi csőrel a teljes anyagmennyiség az ATD-GC-MS(FID) készülékre kerül. Egyszerű példával szemlélítve, ha 1m<sup>3</sup> a levegő mintavétel térfogata, és az ebben lévő összes anyag mennyiség mérésre kerül, akkor ng/m<sup>3</sup> koncentráció alá mehetünk a kimutatási határral. Ezzel a módszerrel közvetlenül is vizsgálhatók szilárd anyagból kipárolgó komponensek, például gyermekjátékokból kipárolgó káros anyagok. Ha a mintatartó csövet ilyen szilárd anyaggal (10g) töltjük fel, a kipárolgó illékony anyagokat teljes mennyiségben a kolonnára juttathatjuk. Ez jól mutatja, hogy az ATD mintaadagoló és mintaelkészítési funkciót is betölthet egyidejűleg.

Az ATD-GC módszer nagy szelektivitását az adja, ha detektorként tömegspektrométert (MS) használunk. A mai technikai megoldások megengedik, hogy az MS-el egyidejűleg más gázkromatográfiás detektort például lángionizációs detektort használjunk (FID) alifás és aromás vegyületek meghatározására, vagy elektronbefogásos detektort többszörösen halogénezett vegyületek mérésére. Használata az illékony szerves vegyületek mérésére terjed ki. Illékony szerves vegyületek alatt (volatile organic compounds, VOC) azokat a szerves vegyületeket értjük, melyek gőznyomása 20°C-on 0.01 kPa (IUPAC). Ez a vegyületek forráspontját tekintve 250°C-jelent. A WHO a VOC-ken belül több kategóriát különböztet meg: very volatile organic compounds (VVOC, forráspont <100°C), VOC (50-100°C<forráspont<240-260°C), valamint semi volatile organic compounds (SVOC, forráspont: 240-260°C-380-400°C). A kapilláris gázkromatográfiával, a hőstabil vegyületeknél a 600°C körüli forráspontú anyagok választhatók el. A gyakorlatban ez annyit jelent, hogy a gázkromatográfián vizsgálható vegyületek 40-50%-nál az ATD technika mintaadagolásra vagy mintaelkészítésre használható. Környezetvédelmi és egészségre káros anyagoknál ez az arány elérheti az 60-70%-ot. Ehhez párosul, hogy oldószermentes mintaadagolási és mintaelkészítési módszer, amely nagymértékben automatizált és mechanizált. Nagyszámú minta sorozat mérését teszi lehetővé. A gázkromatográfia is a zöld analitikai módszerek közé sorolt, így az oldószermentes mintaelkészítés közvetlenül csatolt az oldószermentes mérési módszerhez. Automatizáltsága és a zöld jellegének köszönhetően elreláthatólag a jövőben a használata növekedni fog.

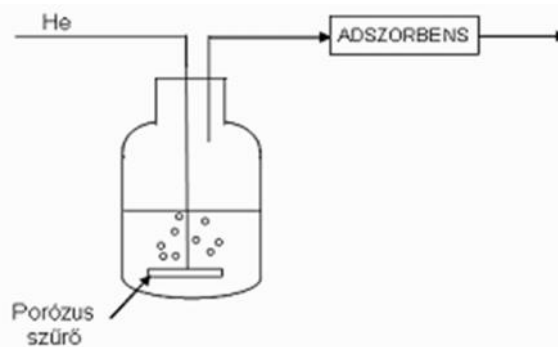
## 2. Az ATD-GC-MS(FID) helye és szerepe a szerves anyagok meghatározásában.

Az ATD-GC-MS(FID) szerepét az illékony szerves anyagok meghatározásában az 1. ábra segítségével szeretnénk bemutatni.



1. ábra. Szerves anyagok levegőben történő mintavételi és meghatározási lehetőségei, az ATD-GC-MS alkalmazási lehetősége.

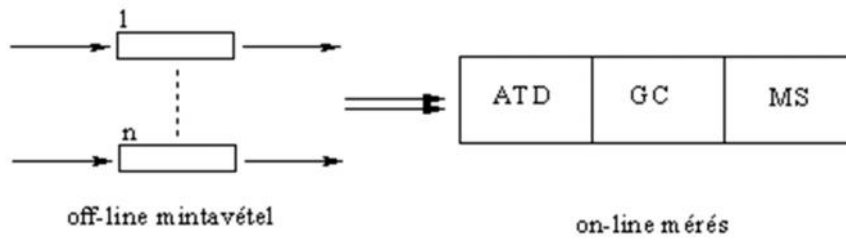
Az illékony anyagok levegőben általában kis koncentrációban fordulnak elő, ezért mintavételüket sok esetben mintadúsítással kell egybekötni. A mintavétel lehet aktív vagy dinamikus, ilyenkor a levegőt kényszeráramoltatják és különböző módszerek alkalmazásával dúsítják a mérendő komponenseket. A másik módszer, amikor diffúzióval kerülnek a mérendő komponensek a mintavevőre és dúsítóra, ezt passzív módszernek nevezzük. Anélkül, hogy az egyes módszerek előnyeit és hátrányait részletesen diszkutálnánk, most csak a termodeszorpciós módszerek alkalmazására hívnánk fel a figyelmet. Az aktív (dinamikus) módszereknél a krio-fokuszálás történhet adszorbensen, vagy anélkül, és az így előkészített mintát termodeszorpcióval összekötött gázkromatográfiás rendszeren mérhetjük. Az illékony anyagokat (VVOC, VOC, SVOC) a szobahőmérsékleten megfelelő adszorbensen való megkötés után szintén a fenti módszerrel vizsgálhatjuk. Az SVOC anyagok nagymértékben adszorbeálódnak a levegőben lévő szilárd anyagon. Pormintavétel után az összegyűjtött mintában lévő illékony komponenseket az ATD-GC-MS(FID) módszerrel mérhetjük. A passzív módszerekkel gyűjtött mintákat is hasonlóan vizsgálhatjuk. Vízmintáknál a dinamikus gázterest mintaelőkészítés után (off-line) vihetjük a mintacsomagtérre az ATD-GC-MS(FID) rendszerre (2. ábra).



2. ábra. A kihajtás (purge) és csapdázás (trap) elve, dinamikus gázterest analízises mintaelőkészítés az ATD-GC-MS(FID) mérésekhez.

A dinamikus gázterest analízis mintaelőkészítésénél a mintaelőkészítés térben és időben elkülönül a méréstől, így nagyszámú minta készíthető nagy átérésztel képességgel az ATD-GC-MS(FID) mérésekre. Ismételten hangsúlyozzuk a mérések nagy érzékenységét (kis kimutatási határt). Mivel szervesetlen és szerves gázok meghatározása abban különbözik az 1. ábrán bemutatott ATD(TD) alkalmazásoktól, hogy a gázok

megkötésére nagy fajlagos felület adszorbenseket kell alkalmazni. Összegezve, a levegő 1 és víz 1 történő mintavételeket és méréseket off-line, független mintavétellel, dúsítás után on-line, az ATD-GC-MS(FID) rendszerbe történő közvetlen mintaadagolással végezzük (3. ábra).

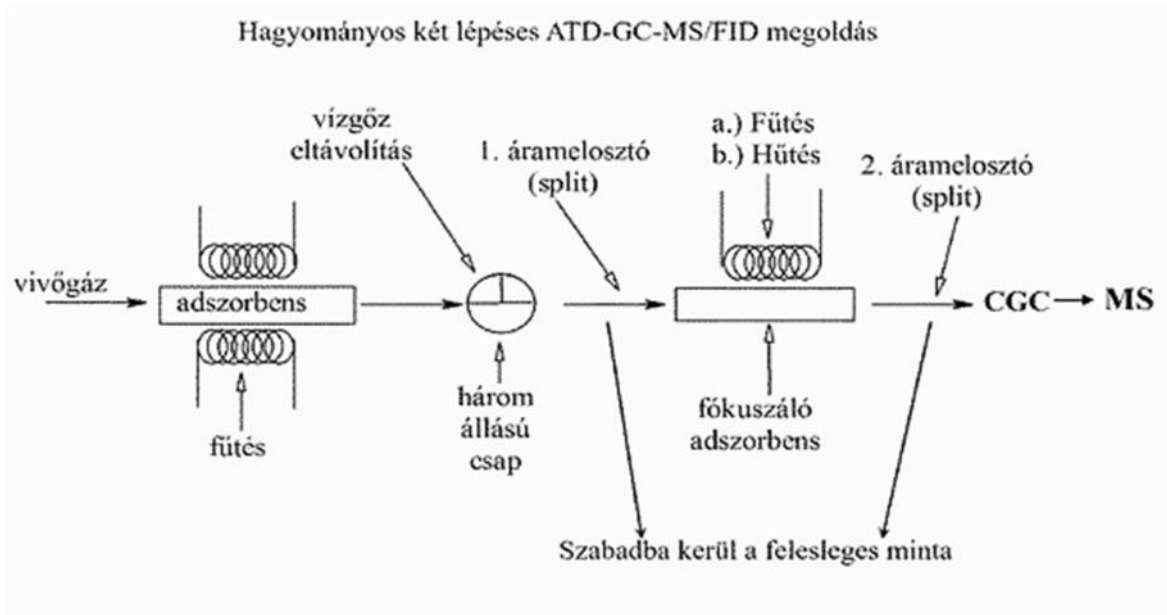


3. ábra. Levegő 1 és víz 1 történő mintavétel off-line, független mintavétel és dúsítás után on-line, közvetlen mintaadagolás történik az ATD-GC-MS(FID) rendszerbe

Az adszorbenscsövek szerepével majd az új szervezés ATD-GC-MS(FID) ismertetése után foglalkozunk.

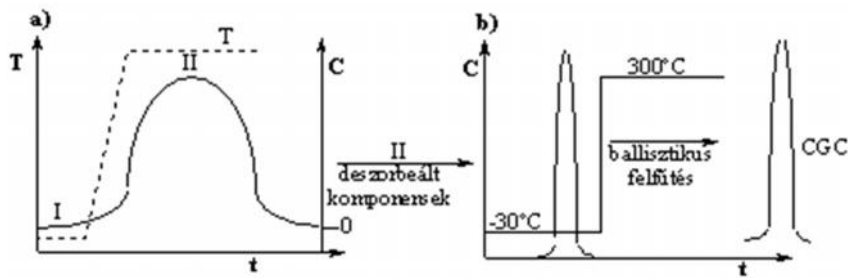
### 3. Az új felépítés ATD-GC-MS

Ahhoz, hogy új felépítés ATD-GC-MS működését, s új lehetőségeit megértsük, elsőnek a hagyományos két lépéses ATD-GC-MS(FID) készülék működési elvét ismertetjük. A modern kapilláris kolonnákat használó ATD kapcsolt technikáknál a kétlépéses megoldás alapvető. A készülék elvi felépítését a 4. ábrán adtuk meg.



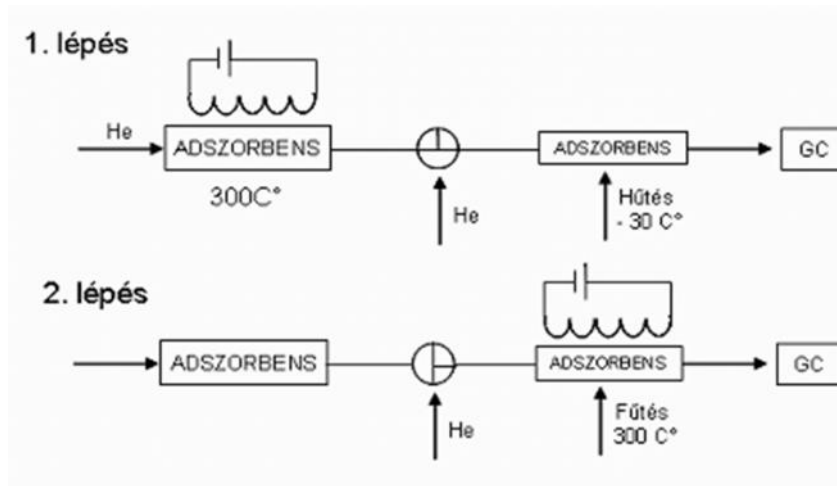
4. ábra. A hagyományos kétlépéses ATD-GC-MS(FID) felépítése

A két lépés elnevezés arra vezethető vissza, hogy az első lépésben deszorbeált anyag nagy vízgáz térfogatban van. Amelyet, ha közvetlenül a kapilláris kolonnára vezetnénk, szélesebb kromatográfiai csúcsokat eredményezne, s az elválasztás jelentős mértékben csökkenne. Szükséges, tehát a mintát kis térfogat részben lévő adszorbensen összegyűjteni, majd pillanatszerűen deszorbeálva a kolonnára juttatni. Ezt a hatást mutatjuk be az 5. ábrán.



5. ábra. H mérseklet és koncentrációs profilok a termodeszorpciós (a) és a fókuszálási és mintaadagolási (b) lépésekben

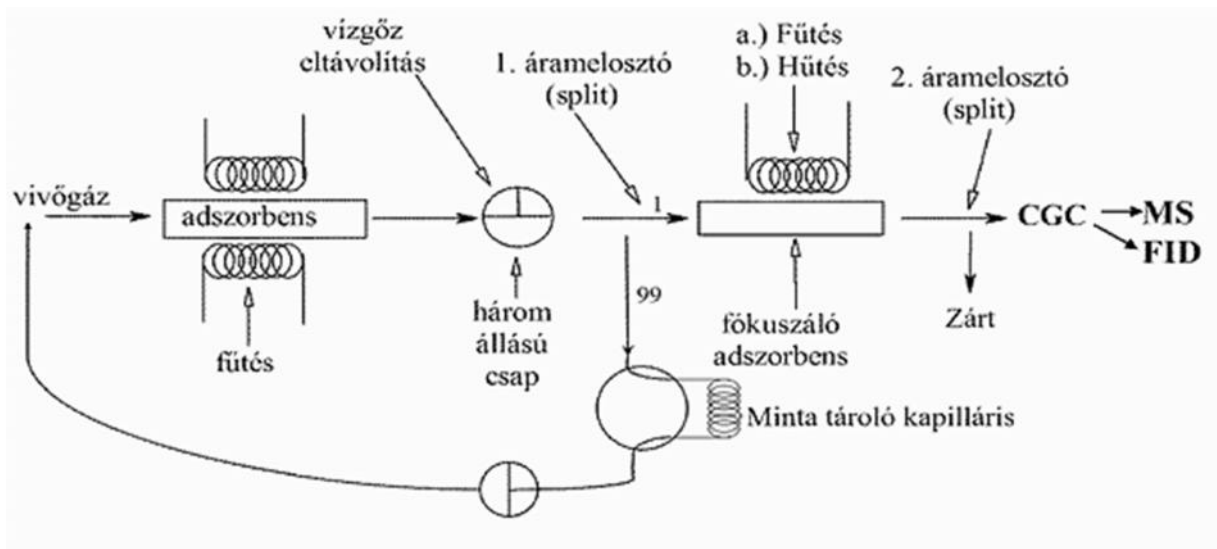
Az 5a. ábrán a mintavev cs r l a h deszorpciókor a minta koncentráció profilja látható. Ekkor a 6. ábrán 1. lépésnél megadott paraméterek mellett m ködik az ATD-GC. A deszorbeáló kemencében adszorbenst 300 °C-ra f tik, s viv gáz a kis térfogatú, h tött adszorbensre szállítja a mérend anyagot. Ott -30 °C-on kondenzál és adszorbeálódik. A mintacsövön keresztül a deszorpció befejezése után már nem áramlik a viv gáz, hanem a 6. ábra 2. lépésének megfelel en, a deszorbeáló kemencét elkerülve, a kis térfogatú, adszorbenst tartalmazó, második deszorberen keresztül, amelyet kb. 900 °C/perc sebességgel felf tenek. Így kis zónaszélességben adszorbeálódik a mérend anyag és jut a kapilláris kolonnára.



6. ábra. Mérés az ATD-GC módszerrel.

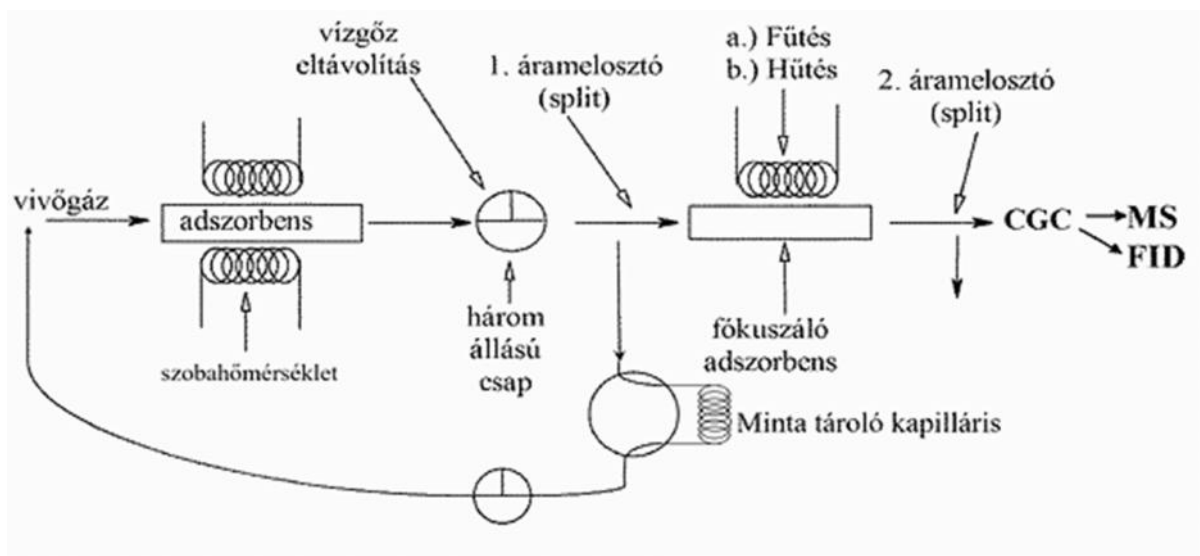
1. A minta deszorpciója az adszorbensr l, 2. mintaadagolás a kapilláris kolonnára

A kapilláris kolonnára jutó anyag mennyiségét két helyen is szabályozhatjuk. A második adszorbens el tt, s a kolonnára jutás el tt is. A problémát az jelenti, hogy nem tudjuk el re a várható anyagmennyiséget, így nincs biztos alapunk az áramlás leosztók (split) beállítására. Ha rosszul állítjuk be az áramlás leosztásokat (split), például túl nagyra, akkor nem kapunk jelet, ha túl kicsire, akkor a detektorjel telítésbe megy. Az ilyen felépítés ATD-GC rendszerénél nincs lehetőség a mérés ismétlésére. Egyszer en kifejezve egy mintacs , egy mérés. A mérés ismételhet ségéhez párhuzamos mintavételt kellene végeznünk, mert a mintavétel, például környezet analitikai méréseknél nem ismételhet . Ahhoz, hogy az áramlás leosztásokat jól tudjuk beállítani, a készüléket alkalmassá kellett tenni a mérés ismételhet ségére. Ezt a következ képp oldották meg. A második adszorbens el tti áramlásleosztónál a minta nem a szabadba kerül, hanem egy nagy térfogatú mintatartó hurokba (7. ábra).



7. ábra. A többszöri mintaadagolást lehetővé tevő ATD-GC-MS(FID)

A deszorbeált minta áramot adott áramlás leosztással két részre osztjuk, 1% megy a második, a többi adszorbensre, míg 99%-a mintatároló hurokba. Majd megtörténik a mérés, ebből a mérésből már a minta koncentrációja megadható. Közben a mintatartó hurokban tárolt minta vagy a már aktivált csőre, vagy új aktivált mintatartócsőre kerül (lásd a 8. ábrát)



8. ábra. A mintatároló hurokból a minta a szobahőmérséklet adszorbens csövön adszorbeálódik

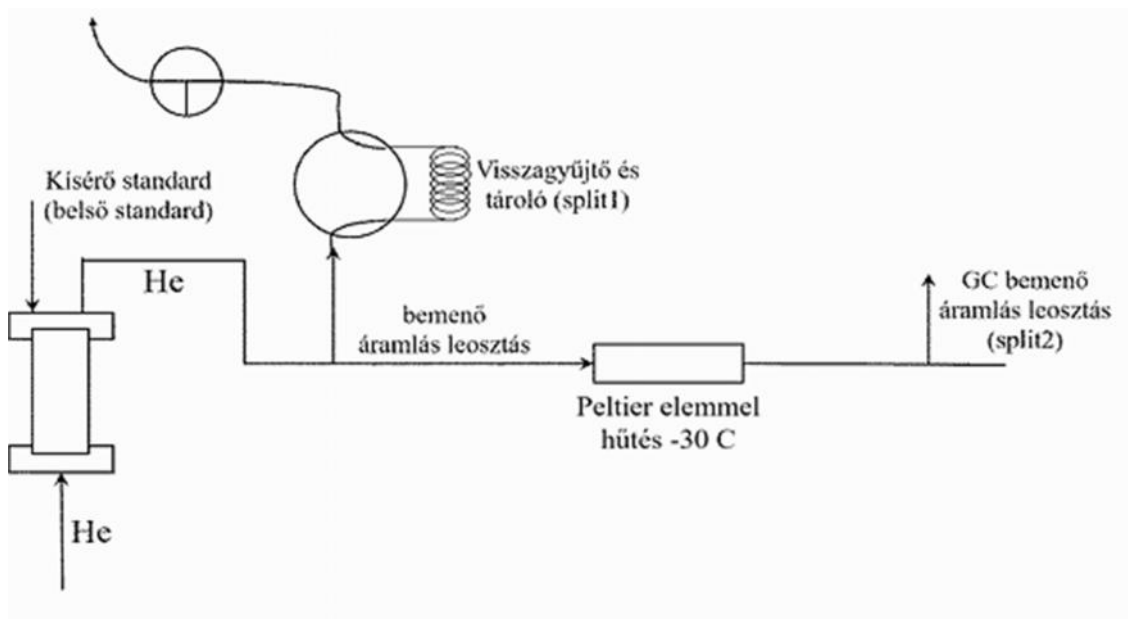
Az első mérés eredménye alapján a megfelelő áramlás leosztási arányok beállíthatók. Szükség esetén újabb tárolható az első áramlás leosztó vonalára beépített mintatartó hurokban, és újra mérhető. Az áramlás leosztási arányból számolható az anyagmennyiség. Ezzel az eddigi egy mintacs, egy mérés bizonytalanság nem korlátozza az ATD-GC-MS(FID) használatát.

#### 4. Kísér (surrogate) vagy belső sztenderd alkalmazása

Elsőnek a két fogalmat kell tisztáznunk. Általános értelemben kísér (surrogate) sztenderdek a minta-előkészítés előtt, a meghatározandó vegyületekhez szerkezetileg hasonló komponens hozzáadását értjük. A hozzáadott komponens az összes minta-előkészítési lépésen keresztül megy, és hasonló hatások

érik, mint a mérendőket. Az ATD-GC-MS(FID) módszernél a termodeszorpció előtt kerül hozzáadására a mintához a hasonló szerkezetű anyag. Így feltételezhető, hogy hasonló lesz a visszanyerése és egyéb vesztesége, mint a mintáé. Az eredmények kiszámolásánál használt relatív területek függetlenek lesznek a veszteségektől, így hiba kompenzáció eredményeképp pontos eredményt kapunk.

Belső sztenderdet, ami szerkezetileg szintén hasonló a meghatározandó vegyületekéhez, közvetlenül a mérés előtt, a már előkészített mintához tesszük, és elsődlegesen a módszer megbízhatóságát ellenőrizzük vele. Ha az ATD-GC-MS(FID) módszernél az adszorbens csöveket tekintjük mérendő mintának, akkor ezt a hozzáadott vegyületet tekinthetjük belső sztenderdnek. Ez az oka, hogy mind a kísérő, mind a belső sztenderd elnevezést használja a szakirodalom. A kísérő sztenderd elnevezés tartalmilag jobban kifejezi a fogalmat, amire használjuk, ezért mi a továbbiakban ezt használjuk, és javasoljuk a módszer leírásokban a használatát. A 9. ábrán mutatjuk be a kísérő sztenderd hozzáadását.

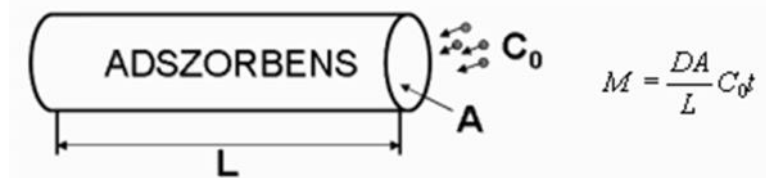


9. ábra. Kísérő (belső) sztenderd hozzáadása a mérendő mintához

A tömegspektrométer, mint az ATD-GC-MS detektora lehetőséget ad az izotóppal jelzett kísérő sztenderdek alkalmazására, amely a meghatározás megbízhatóságát növeli.

## 5. Mintavevő csövek

Az 1. ábrán bemutatottaknak megfelelően a légtérben lévő mintavételnek két lehetséges módja van. ennek megfelelően külön kerülnek forgalomba a mintavevő csövek aktív és passzív mintavételre. A passzív mintavételnél alapvetően, hogy csak diffúzióval jussanak a komponensek a mintavevő csőre.



$M$  = a megkötött anyag mennyisége

$D$  = a komponensek diffúziós állandója

$A$  = a cső keresztmetszete

$L$  = a cső hossza

$C_0$  = a komponens koncentrációja  
 $t$  = a mintavételi idő

10. ábra. Cs típusú passzív mintavevő az ATD-GC-MS(FID) mérésekhez

Az adszorbens anyagának megválasztása a mérendő anyag illékonyaságától függ. A nagy illékonyaságú anyagokat a nagy fajlagos felületű adszorbensek kötik meg, például a különböző molekulasziták (lásd az 1. táblázatot). A kis illékonyaságú anyagok termoszorpciója csak a kis fajlagos felületű adszorbensre

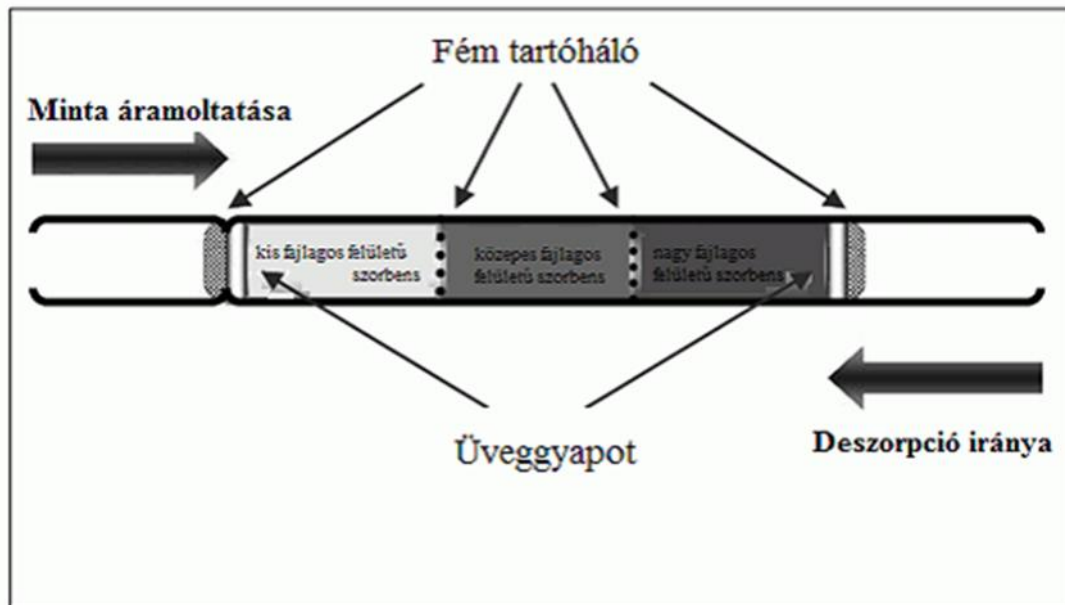
valósítható meg, ilyenek a Tenax TA és TR.

Szorbens típusa	Fajlagos felület [m <sup>2</sup> /g]	Maximális hőmérséklet [°C]	Összetétel	Vizsgálható VOC vegyületek	Előnyben részesített deszorpciós technikák
<b>Porózus szerves polimerek</b>					
Tenax TA és GR	35	<350		aromás vegyületek, apoláris VOC (fp.>100°C)	termodeszorpció
Chromosorb 102	750	20-250	sztírol-divinilbenzol kopolimer	alkoholok, ketonok, alifás szénhidrogének	termodeszorpció
Chromosorb 106	350	20-250	polisztirol	C <sub>7</sub> -C <sub>12</sub> szénhidrogének, oxigén tartalmú VOC-k	termodeszorpció
Porapak N	300	20-190	polivinilpirrolidon	acetilén, alifás szénhidrogének	termodeszorpció
Porapak Q	550	20-190	etilvinil-benzol-divinilbenzol kopolimer	oxigén tartalmú VOC-k	oldószeres extrakció
<b>Grafitizált szén szorbensek</b>					
Carbotrap	12	>400	grafitizált szén, amelynek fajlagos felülete a grafitizálás hőmérsékletétől függ	C <sub>10</sub> -nál kisebb széntatomszámú szénhidrogének, alkil-benzolok	termodeszorpció
Carbograph	100	>400		ketonok, alkoholok, aldehidek	
Carbopack	12	>400			
<b>Molekulasziták</b>					
Spheroorb	1200	>400	szerves polimerek (pl. poli-(vinil-klorid) pirolízise során keletkezik	Nagy illékonyosságú VOC-ok, metanol, aceton	termodeszorpció
Unicarb	>1000	>400			
Carbosieve III	800	400			
Carboxen	>1200	400			
Molecular Sieve 13X, 5A		350-400		1,3-butadién	
Aktív szén	>1000	400	növényi szén alacsony hőmérsékletű oxidációja során keletkezik	alifás és aromás szénhidrogének (pl. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	termodeszorpció vagy oldószeres extrakció

1. táblázat. Az ATD-GC-MS(FID) módszernél a leggyakrabban használt adszorbensek.



Aktív mintavételnél, ahol az adszorbens csöveken átszívjuk a levegőt és nagyon eltérő forráspontról és polaritású anyagokat kell meghatározni, akkor a 10. ábrán látható szendvics technikát kell alkalmazni.



10. ábra. Szendvics technika alkalmazása eltérő polaritású és forráspontról komponensek mintavételére

A mintaáramlás útjának olyannak kell lennie, hogy a kis megkötő képességű, kis fajlagos felületű adszorbensen keresztül áramoljon a levegő minta. A nagy forráspontról komponensek ezen az adszorbensen megkötődnek. A közepes illékonyosságú komponensek a 300-500m<sup>2</sup>/g fajlagos felületűn, míg a nagy illékonyosságúak a 800-1000m<sup>2</sup>/g felületűn adszorbeálódnak. A hő deszorpció az ATD-GC-MS(FID) készülékben a mintavétel irányával ellentétes.

## 6. Az ATD-GC-MS(FID) néhány alkalmazási példája

Az egyik nagy terület a levegőt szennyező anyagok meghatározása, mint általános környezetvédelmi feladat, valamint ugyanilyen fontosságú a munkahelyi légtérbe kijutó komponensek mérése [1-3].

1. M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marcé, Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air sample, Trends in Analytical Chemistry, 28 (2009) 347-361.
2. N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, F. Borrull, R.M. Marcé, Comparative study of solvent extraction and thermal desorption methods for determining a wide range of volatile organic compounds in ambient air, Talanta, 82 (2010) 719-727.
3. M. Mar , B. Zabiegała, J. Namieńnik, Testing and sampling devices for monitoring volatile and semi-volatile organic compounds in indoor air, Trends in Analytical Chemistry, 32 (2012) 76-85.

A nagyon eltérő illékonyosságú anyagok szendvics mintavevő csövön történő megkötésének hatékonyságát az egyedi anyagot tartalmazóhoz képest a következő tanulmány mutatja be.

1. E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, X. Guardino, Comparative study of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs), *Talanta*, 81 (2010) 916-924.

Ebben a cikkben különböző eszközök illékony anyag emisszóját vizsgálja közvetlen hűtés deszorpcióval.

1. E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, G. Sánchez, P. Esplugas Characterization and determination of the odorous charge in the indoor air of a waste treatment facility through the evaluation of volatile organic compounds (VOCs) using TD–GC/MS *Waste Management*, 32 (2012) 2469-2481.

Ebben a cikkben szennyvíz tisztító telepen vizsgálták a szaghatású anyagok elfordulását és keletkezését.

1. E. Gallego, J.F. Perales, F.J. Roca, X. Guardino, Surface emission determination of volatile organic compounds (VOC) from a closed industrial waste landfill using a self-designed static flux chamber, *Science of the Total Environment*, 470–471 (2014) 587–599.

Új mintavételi eljárás kidolgozása után ATD-GC-MS módszerrel mérték a hulladék tárolóból kikerülő vegyületeket (emissziós mérés).

1. E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, G. Sánchez, P. Esplugas, Characterization and determination of the odorous charge in the indoor air of a waste treatment facility through the evaluation of volatile organic compounds (VOCs) using TD–GC/MS, *Waste Management*, 32 (2012) 2469–2481.

Analitikai szempontból fontos a minták hosszú távú tárolása. Az alábbi cikkben bizonyították, hogy Tenax TA-ra vett minták több hónapig közel 100%-os határfokkal visszanyerhetők. Ennek megfelelően, a kettős mintavétel második (ellenőrző) csöve több hónapig tárolható.

1. V.M. Brown, D.R. Crump, N.T. Plant, I. Pengelly, Evaluation of the stability of a mixture of volatile organic compounds on sorbents for the determination of emissions from indoor materials and products using thermal desorption/gas chromatography/mass spectrometry *Journal of Chromatography A*, 1350 (2014) 1–9.

Ezekkel az irodalomból vett példákkal kívántuk illusztrálni az ATD-GC-MS széles felhasználási körét, a teljesség igénye nélkül. Kiemelnénk újból, hogy a többszöri mintaadagolási lehetőséggel a módszer megbízhatósága, ahogy az előzőekben kiemeltük jelentősen megnőtt. Nem kell egy ismeretlen koncentrációjú minta esetén sokszorozni a felhasznált csöveket, nem kell párhuzamos mintavételi rendszereket kialakítani. Megjegyezzük, hogy amennyiben nagy mennyiségű mintát gyűjtöttünk a mintavevés során, akkor a visszagyűjtött mintát is utólagos ellenőrzésre hosszú ideig tárolhatjuk.