

STUDIUM KINETIKY SORPCE TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK NA VLÁKNA SPME PŘI ANALÝZE METODOU GC/MS

STUDY OF KINETICS OF SORPTION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS ON THE SPME FIBRE IN THE ANALYSIS BY GC/MS METHOD

Jana KRYKORKOVÁ, Tomáš ČAPOUN
jana.krykorkova@ioolb.izscr.cz

Abstract

Study of the analysis of volatile organic compounds by using the gas chromatograph with mass detector was aimed at comparison sorption abilities of different commercial SPME fibre for organic substances of different properties. The aim of this work was to determine the optimal conditions for sampling gases and vapors on the SPME fibre in order to achieve maximum sensitivity analysis. The SPME fibres were compared in terms of time dependence quantities of volatile organic compounds, which were extracted.

Keywords

Air sampling, the gas chromatograph mass detector, volatile organic compound, technique SPME.

1. Úvod

V souvislosti se zavedením problematiky zjišťování příčin vzniku požárů a metodiky plynové chromatografie s hmotnostní detekcí do analytické praxe chemických laboratoří HZS krajů a Institutu ochrany obyvatelstva¹ bylo studováno využití techniky mikroextrakce na tuhou fázi (SPME). Jedná se progresivní metodu přípravy vzorků, která je rychlá, ekonomická, univerzální pro mnoho aplikací a nevyžaduje použití rozpouštědla. Kromě toho šetří čas a náklady pro preparaci a často zvyšuje citlivost analýz^{2,3}. Proto se rychle zařadila mezi standardní metody přípravy vzorku pro plynovou chromatografii.

Technika SPME je předepsána při analýzách souvisejících se zjišťováním příčin vzniku požárů, které jsou založeny na GC/MS identifikaci potenciálních akceleračních hoření, ale v běžné praxi chemických laboratoří HZS má i řadu dalších aplikačních uplatnění. Pro dosažení reprodukovatelných výsledků je důležitá volba vhodného vlákna, která záleží především na vlastnostech analytů.

Předcházející práce⁴ byla zaměřena na vzájemné porovnání jednotlivých druhů vláken při identifikaci par různých organických látek při jediné době extrakce, a to 10 minut. Experimenty byly realizovány s využitím mobilního

plynového chromatografu s hmotnostním detektorem EM 640. Ověřována byla komerční vlákna SPME, jejichž přehled uvádí tabulka 2.

Z porovnání vláken SPME z hlediska množství a druhů sorbovaných organických látek ze vzdušných směsí⁴ vyplynulo, že celkové množství extrahovaných organických látek různých vlastností bylo nejvyšší na vláknech s divinylbenzenem, tj. Carbowax/Divinylbenzen a Polydimethylsiloxan/Divinylbenzen. U ostatních polárních materiálů byla výtěžnost extrakce srovnatelná na vlákna Divinylbenzen/Carboxen/Polydimethylsiloxan, Carboxen/Polydimethylsiloxan a Carbowax/Polyethylenglykol a byla ve srovnání s vlákny Carbowax/Divinylbenzen a Polydimethylsiloxan/Divinylbenzen zhruba o 1 až 2 řády nižší. Nejnižší množství látek bylo absorbováno na nepolární polydimethylsiloxanové vlákno.

Z porovnání relativních podílů jednotlivých látek zachycených ze směsi za stejných podmínek vyplynulo, že většina polárních vláken (Carbowax/Divinylbenzen, Polydimethylsiloxan/Divinylbenzen, Divinylbenzen/Carboxen/Polydimethylsiloxan, Carboxen/Polydimethylsiloxan) v podstatě preferuje málo těkavé látky bez ohledu na jejich polaritu. Rozhodující vlastností je zde evidentně těkavost látky a nikoliv např. molekulová hmotnost či polarita. Výjimku mezi nimi tvoří vlákno Carbowax / Polyethylenglykol, které přednostně extrahuje polární látky a evidentně nezachycuje nepolární látky oktan a hexan.

Zcela odlišných výsledků bylo dosaženo při extrakci na nepolární vlákno Polydimethylsiloxan. Absorbované množství látek ze vzdušné směsi o nízké koncentraci, přepočtené na jednotkovou koncentraci ve směsi, bylo u všech látek řádově srovnatelné bez ohledu na jejich vlastnosti. Pořadí podle množství zachycených látek vyjádřených plochou chromatografických píků přepočítanou na jednotkovou koncentraci ve vzdušné směsi jednoznačně ukázalo na rozhodující vliv polarit látky ve prospěch látek nepolárních.

Znovu je třeba zdůraznit, že všechny uvedené závěry⁴ platí pro dobu extrakce 10 minut. K rozvoji těchto poznatků byly sledovány závislosti množství jednotlivých látek sorbovaných na vlákna SPME na době extrakce a z hlediska uvedených závislostí potom byla vlákna porovnána s cílem vytipování optimálního vlákna a doby extrakce.

2. Experimentální část

Jednotlivá vlákna byla porovnáována při analýze par směsi látek uvedených v tabulce 1. Snahou bylo studovat vlákna na analýzách směsi organických látek různých vlastností, zahrnující látky od těkavých po netěkavé a od polárních po nepolární⁵.

Tabulka 1
Přehled měřených látek ve zkušební směsi

<i>Látka</i>	<i>Specifikace</i>	<i>Charakteristika</i>
n-Hexan	p.a., 96%, Anasolv-V, Analytika Praha	nepolární, těkavý
Aceton	p.a., Analytika Praha	středně polární, těkavý
Trichlorethylen	pur., Merck, č. šarže K 31883158	středně polární, středně těkavý
Toluen	p.a., Merck, č. šarže K 20567325	nepolární, středně těkavý
n-Propanol	pro synt., Merck, č. šarže 33989371	vysoce polární, středně těkavý
n- Oktan	č., Lachema	nepolární, netěkavý
n-Heptanol	pur., Fluka, č. šarže 2630391087	polární, netěkavý
1,2-Dichlorbenzen	pro synt., Merck, č. šarže S 3891938	středně polární, netěkavý

V rámci řešení úkolu byly ověřovány a porovnány 4 typy vláken. Jejich přehled včetně některých vlastností uvádí tabulka 2.

Tabulka 2
Přehled testovaných SPME vláken

<i>Barevné označení</i>	<i>Stacionární fáze (zkratka)</i>	<i>Tloušťka filmu [μm]</i>	<i>Typ sorpce</i>	<i>Polarita</i>	<i>Určení^b</i>
Bledě-modré	Carboxen/Polydimethylsiloxan (CAR/PDMS)	85	adsorpce	bipolární	stopové koncentrace těkavých látek
Červené	Polydimethylsiloxan (PDMS)	100	absorpce	nepolární	těkavé a středně těkavé látky, nepolární až slabě polární
Růžové	Polydimethylsiloxan/Divinylbenzen (PDMS/DVB)	65	adsorpce	bipolární	těkavé polární látky, aminy, nitroaromáty i ve stopových množstvích
Fialové	Carbowax/ Polyethylenglykol (PEG)	60	adsorpce	bipolární	alkoholy a jiné polární látky

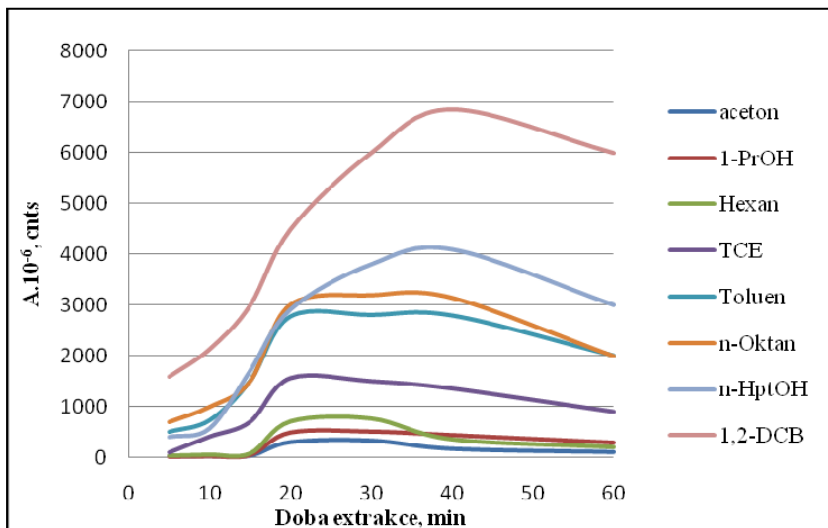
Při experimentech byly analyzovány rovnovážné koncentrace par nad hladinou kapalně směsi při 80 °C. Do vialky objemu 4 ml bylo pipetováno 0,1 ml kapalně směsi látek podle tabulky 1. Vialka byla uzavřena a vložena do blokového termostatu vyhřátého na 80 °C, kde byla ponechána po dobu 30 minut. Potom bylo septem vialky v termostatu zavedeno zařízení SPME s příslušným vláknem, vlákno bylo vysunuto a ponecháno ve vialce po různě dlouhou dobu. Potom následovala GC/MS analýza při následujících 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 250 °C.
- Scan range: 30-400 amu.
- Nástřik: 15 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.

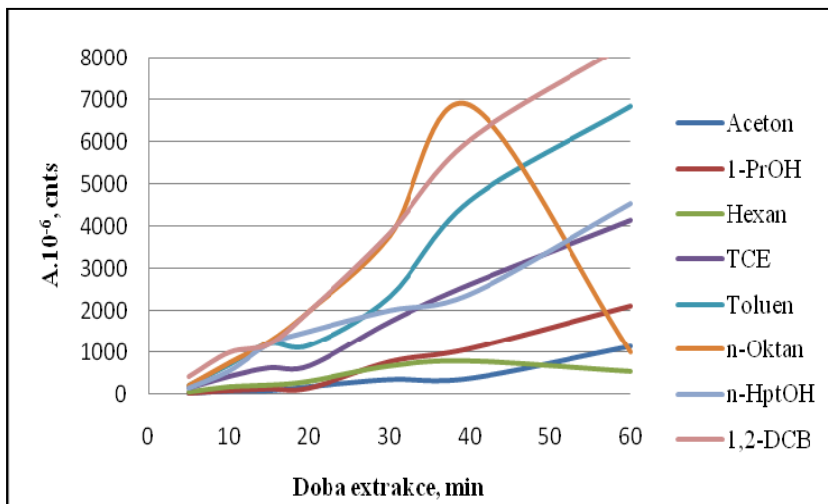
Výsledkem studia jsou časové závislosti množství extrahovaných látek ze směsi, charakterizovaných plochou chromatografického píku. Z hlediska těchto závislostí byla jednak porovnána aplikovaná vlákna podle schopnosti sorbovat organické látky různých vlastností a jednak srovnány studované analyty podle dispozic sorpce na jednotlivá vlákna.

3. Závislosti množství extrahovaných látek na době sorpce

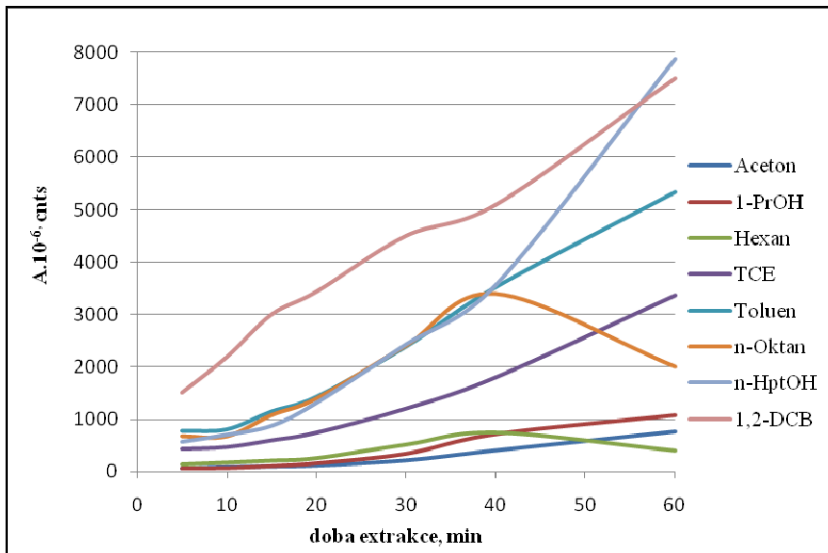
Závislosti množství extrahovaných látek, vyjádřené plochami chromatografických píků látek, na době sorpce na jednotlivá vlákna SPME znázorňují obrázky 1 až 4.



Obr. 1
Závislost plochy piků analyzovaných látek na době extrakce na vlákno
PDMS/DVB

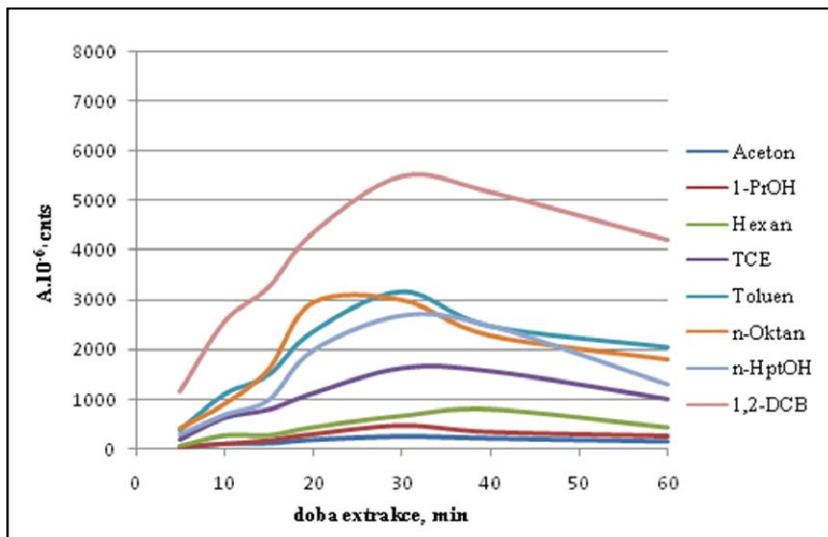


Obr. 2
Závislost plochy piků analyzovaných látek na době extrakce na vlákno **PEG**



Obr. 3

Závislost plochy píků analyzovaných látek na době extrakce na vlákno **CAR/PDMS**



Obr. 4

Závislost plochy píků analyzovaných látek na době extrakce na vlákno **PDMS**

Z obrázků vyplývá, že uvedená vlákna mají pro látky různých vlastností rozdílné sorpční schopnosti z hlediska její kinetiky. Je možno konstatovat, že zhruba do 15. minuty sorpce platí pro všechna vlákna v plné míře to, co bylo konstatováno v předcházející práci⁴ v porovnání látek u sorpce po dobu 10 minut, a to že:

- u polárních vláken **CAR/PDMS** a **PDMS/DVB** je rozhodující vlastností těkavost látky a nikoliv např. molekulová hmotnost či polarita;
- výjimku mezi polárními vlákny tvoří vlákno **PEG**, které přednostně extrahuje polární látky;
- při extrakci na nepolární vlákno **PDMS** je rozhodující vliv polarity látky ve prospěch látek nepolárních.

Při dalším prodlužování doby extrakce nad 15 minut se však vzájemné poměry začínají měnit, a to pro jednotlivá vlákna různě.

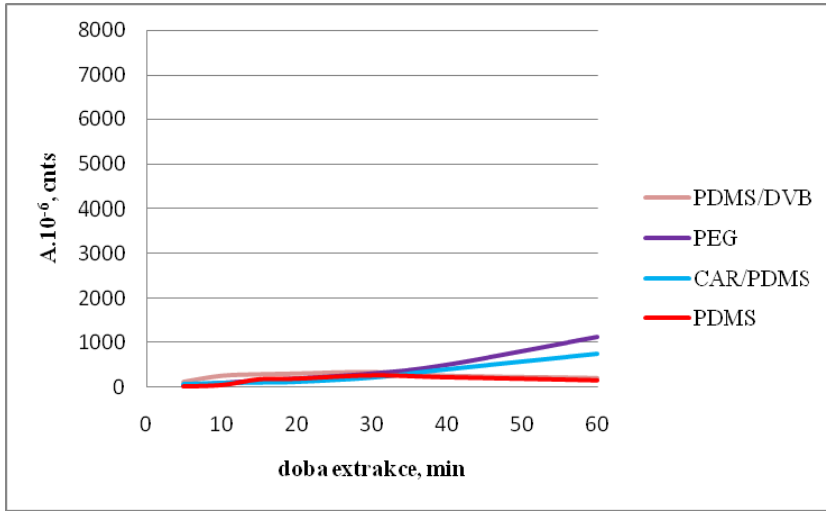
Při sorpci na vlákno **PDMS/DVB** množství extrahovaných látek mírně roste v uvedeném pořadí a v tomto pořadí zůstávají látky až do 60. minuty, přičemž celkové množství látek nevýrazně klesá od 40. minuty výše. Maximum sorbovaného množství látek je po 30 až 40 minutách sorpce.

Při sorpci na vlákno **CAR/PDMS** a **PEG** po dobu vyšší než 15 minut začíná množství extrahovaných látek relativně prudce vzrůstat. Nejstrmější vzrůst zaznamenávají polární látky. Při době extrakce nad 40 minut pak dále roste extrahované množství polárních látek, především heptanolu, dichlorbenzenu, ale roste i množství toluenu, acetonu, propanolu, trichlorethylenu. Tento vzrůst se děje na úkor látek nepolárních, které jsou při dlouhé době extrakce z vláken vytěšňovány, což na obrázcích 2 a 3 dokumentují klesající závislosti pro hexan a oktan.

Časový průběh sorbovaného množství na vlákno **PDMS** je podobný jako na vlákno **PDMS/DVB**. Extrahované množství látek mírně roste, přičemž nejstrmější růst je patrný u látek nejméně těkavých. Množství extrahovaných látek roste s časem do 30. až 40. minuty a dále zůstává přibližně stejné u látek těkavých (aceton, propanol) a látek nepolárních a středně polárních (hexan, oktan, toluen, trichlorethylen), zatímco množství polárních netěkavých látek (heptanol, dichlorbenzen) klesá při době extrakce delší než 30 minut výrazně.

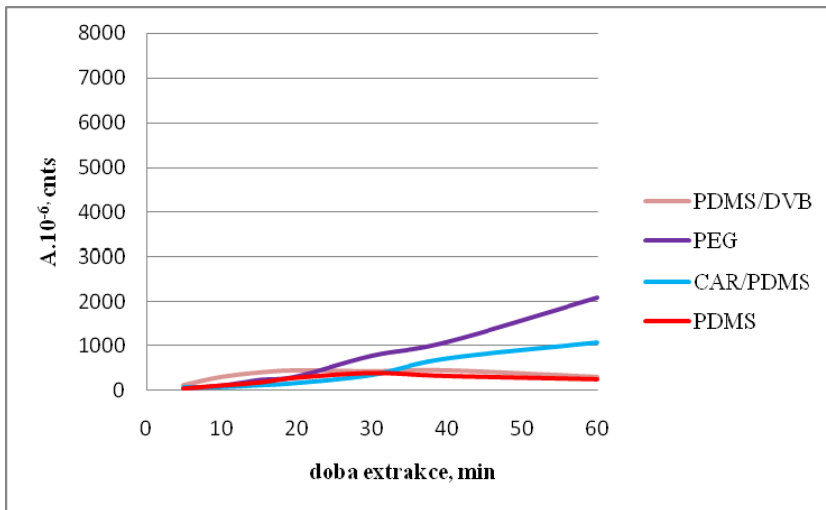
4. Porovnání vláken z hlediska kinetiky sorpce

Porovnání časových průběhů sorpce analyzovaných látek na jednotlivá vlákna je provedeno na obrázcích 5 až 12, na kterých je množství extrahovaných látek vyjádřeno plochami chromatografických piků. Na obrázku 13 je potom závislost celkového extrahovaného množství, charakterizovaného součtem ploch chromatografických piků všech látek, na době extrakce.



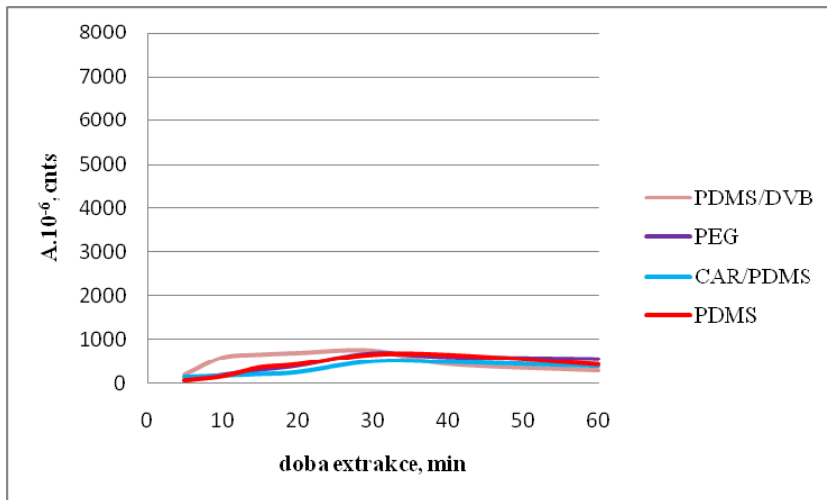
Obr. 5

Závislost množství **acetonu** extrahovaného na jednotlivá vlákna SPME na době extrakce



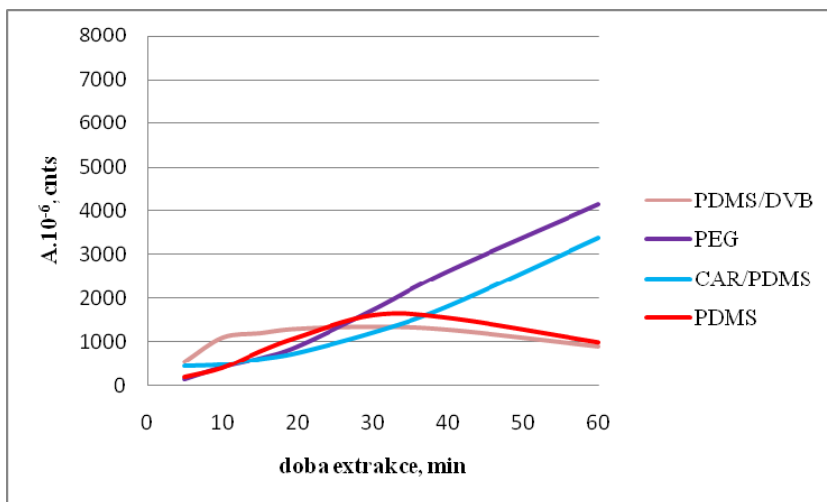
Obr. 6

Závislost množství **1-propanolu** extrahovaného na jednotlivá vlákna SPME na době extrakce



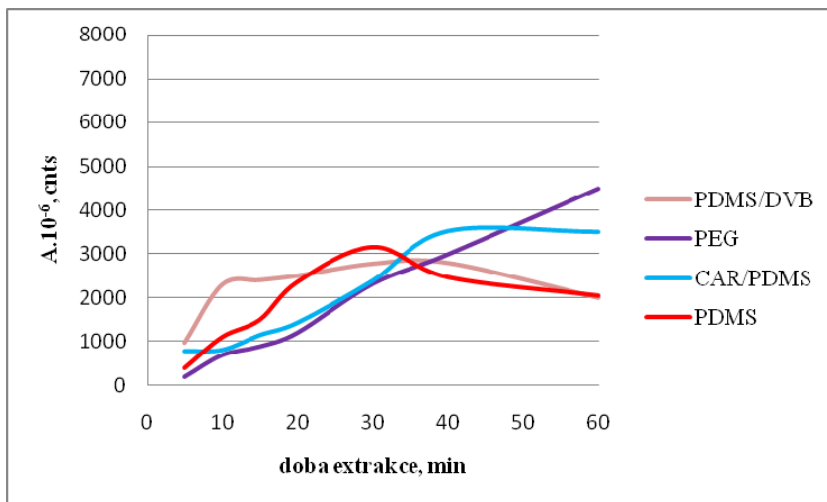
Obr. 7

Závislost množství *n*-hexanu extrahovaného na jednotlivá vlákna SPME na době extrakce



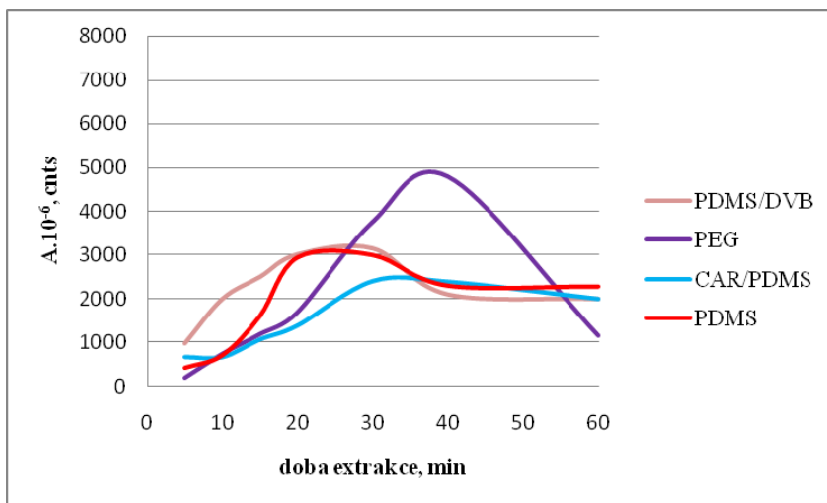
Obr. 8

Závislost množství trichlorethylenu extrahovaného na jednotlivá vlákna SPME na době extrakce



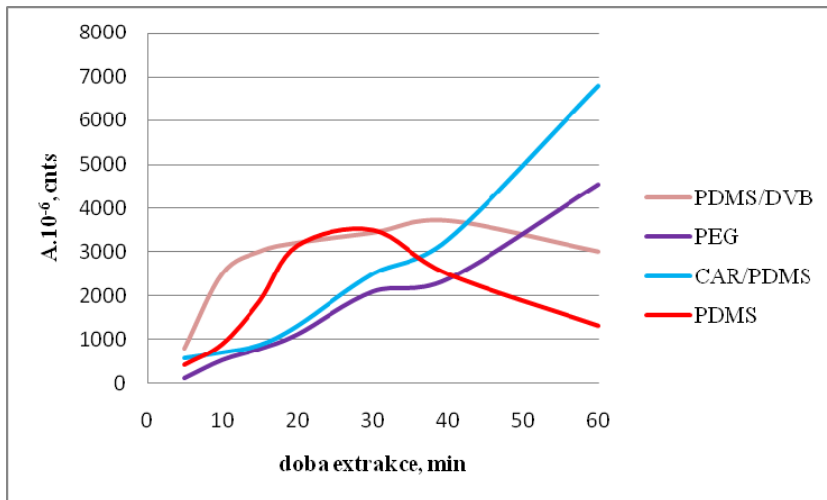
Obr. 9

Závislost množství **toluenu** extrahovaného na jednotlivá vlákna SPME na době extrakce



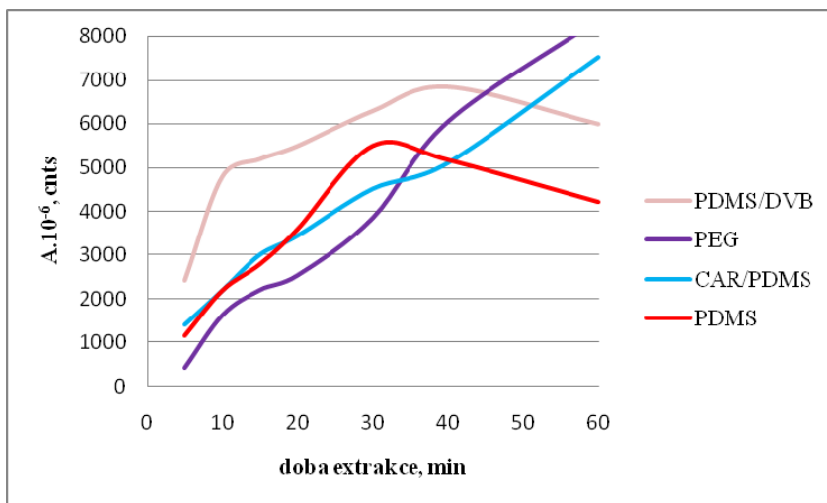
Obr. 10

Závislost množství **n-oktanu** extrahovaného na jednotlivá vlákna SPME na době extrakce



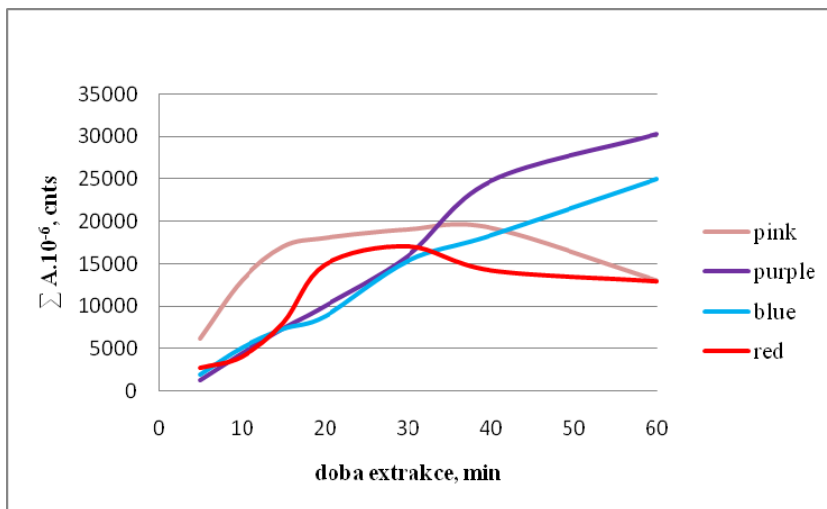
Obr. 11

Závislost množství **1-heptanolu** extrahovaného na jednotlivá vlákna SPME na době extrakce



Obr. 12

Závislost množství **1,2-dichlorobenzenu** extrahovaného na jednotlivá vlákna SPME na době extrakce



Obr. 13

Závislost součtu ploch piků všech analyzovaných látek na době extrakce na jednotlivá vlákna SPME

Z uvedených obrázků je zřejmé, že porovnání studovaných vláken SPME musí být pro různou dobu extrakce rozdílné. Rovněž se ukázalo, že výrazně vyšší extrakční schopnost vlákna **PDMS/DVB** proti jiným vláknům, zjištěná při době extrakce 10 minut⁴, se s prodlužující dobou extrakce snižuje, až se při době extrakce 30 až 40 minut rozdíly mezi vlákny stírají.

Z hlediska časového průběhu sorpce látek je možno studovaná vlákna rozdělit na dvě skupiny. Z tohoto hlediska mají podobné vlastnosti vlákna **PDMS/DVB** (pink) a **PDMS** (red), zatímco odlišně se chovají vlákna **PEG** (purple) a **CAR/PDMS** (blue).

Vlákna **PDMS/DVB** a **PDMS** při krátkých dobách extrakce vykazují s rostoucím časem zvyšující se extrakční schopnost do doby extrakce 30 až 40 minut. Rozdíl mezi oběma vlákny je v tom, že do doby extrakce 15 minut je rostoucí závislost extrahovaného množství látek na čase velmi strmá u vlákna **PDMS/DVB**, ale pozvolná u vlákna **PDMS**. S dalším prodlužováním doby extrakce již zůstává množství extrahovaných látek zhruba stejné nebo mírně klesá. Strmý pokles množství extrahované látky s časem při době extrakce od 40. minuty výše vykazuje u obou vláken těkavý hexan a u nepolárního vlákna **PDMS** rovněž polární 1-heptanol. Na základě těchto závislostí lze konstatovat, že optimální doba extrakce činí pro vlákna **PDMS/DVB** a **PDMS** 30 až 40 minut.

Polární vlákna **PEG** a **CAR/PDMS** vykazují pro všechny polární a středně polární látky (jak těkavé tak netěkavé) rostoucí extrakční schopnost s časem. V rozmezí doby extrakce 5 až 60 minut by pro většinu analyzovaných

látek bylo možné s dostatečným přiblížením tuto závislost popsat rovnicí přímky. Z obrázků 7 a 10 vyplývá, že při delších dobách extrakce se polární a středně polární látky extrahují na úkor látek nepolárních reprezentovaných hexanem a oktanem. Extrahovaná množství těchto látek klesají při době extrakce delší než 30 minut.

5. Závěr

Studium kinetiky sorpce těkavých organických látek na vlákna SPME při analýze metodou GC/MS ukázalo, že porovnání studovaných vláken SPME je pro různou dobu extrakce rozdílné. Testované čtyři druhy vláken lze v zásadě rozdělit do dvou skupin.

Vlákna Polydimethylsiloxan/Divinylbenzen a samotné vlákno polydimethylsiloxanové vykazují při krátkých dobách extrakce s rostoucím časem zvyšující se extrakční schopnost do doby extrakce 30 až 40 minut a s dalším prodlužováním doby extrakce již zůstává množství extrahovaných látek zhruba stejné nebo mírně klesá. Optimální doba extrakce činí pro tato vlákna 30 až 40 minut.

Polární vlákna Carbowax/Polyethylenglykol a Carboxen/Polydimethylsiloxan vykazují pro všechny polární a středně polární látky těkavé i netěkavé rostoucí extrakční schopnost s časem až do 60. minuty. Při delších dobách extrakce se polární a středně polární látky extrahují na úkor látek nepolárních reprezentovaných hexanem a oktanem. Extrahovaná množství nepolárních látek klesají při době extrakce delší než 30 minut.

Z hlediska využití při analýze akceleračních hoření v rámci zjišťování příčin vzniku požárů, kdy se z chemického hlediska jedná v první řadě o analýzu alifatických a aromatických uhlovodíků, vyplývá ze závěrů studia jednotlivých vláken SPME, že optimální bude aplikace vlákna Carboxen/Polydimethylsiloxan a doba extrakce 30 minut, která zabezpečuje nejvyšší množství alifatických uhlovodíků. Výsledky práce jsou však vedle zjišťování příčin požárů plně využitelné v podmínkách chemických laboratoří HZS též při identifikaci kontaminantů ovzduší a dalších expertizách ve prospěch ochrany obyvatelstva.

Résumé

Study of kinetics of sorption of volatile organic compounds on the SPME fibre in the analysis by GC/MS method showed that the comparison of SPME fibres is for various times of extraction different. Tested fibres may be divided into two groups.

Fibres Polydimethylsiloxane /Divinylbenzen (PDMS/DVB) and Polydimethylsiloxane (PDMS) reported in short periods of extraction with increasing extraction time, the increasing extraction ability until 30 to 40 minutes. The amount of extracted substances remains almost the same or slightly

decreasing for a longer extraction period. The optimum extraction time is 30 to 40 minutes for these fibres.

Polar fibres Carbowax/Polyethyleneglycol and Carboxen/Polydimethylsiloxane show for all the polar and medium polar compounds volatile and non-volatile increasing extraction ability to the 60th minutes. Polar and medium polar substances are extracted at longer times of extraction at the expense of non-polar represented by Hexane and Octane. Extracted amount of non-polar substances decrease after a period longer than 30 minutes.

In terms of use for the analysis of akcelerant burning, when the chemical point of view it is mainly the analysis of aliphatic and aromatic hydrocarbons, clear conclusions from the study of individual SPME fibres, that the application of fibre Carboxen/ Polydimethylsiloxane and extraction time 30 minutes will be optimum. It provides the highest amount of aliphatic hydrocarbons.

Literatura

- [1] Optimalizace výkonu státního požárního dozoru zjišťováním příčin vzniku požárů (s využitím analýzy SWOT). Praha: MV – GŘ HZS ČR, 2008.
- [2] ARTHUR, C.L. aj. *LC.GC*, 1992, roč. 10, s. 656.
- [3] MANI, V. a WOOLLEY, C. *LC.GC*, 1995, roč. 13, s. 734.
- [4] KRYKORKOVÁ, J. a ČAPOUN, T. Příspěvek k využití techniky SPME při analýze těkavých organických látek metodou GC/MS. *The Science for Population Protection*, 2008, roč. 0, č. 0, s. 57.
- [5] ČAPOUN, T., KRYKORKOVÁ, J., URBANOVÁ, D. a LOČÁRKOVÁ, P. *Metodiky analýzy organických látek mobilním plynovým chromatografem s hmotnostním detektorem EM 640 III. Těkavé organické látky v různých matricích*. [Výzkumná zpráva]. Lázně Bohdaneč: MV - GŘ HZS ČR Institut ochrany obyvatelstva, 2008.
- [6] SPME – mikroextrakce tuhou fází. Příprava vzorku v jednom kroku. Praha: Sigma Aldrich.