

Marek Janiga, Małgorzata Kania
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Oznaczanie związków typu BTEX w wodach metodą chromatografii gazowej, z zastosowaniem techniki *Purge and Trap*

Wprowadzenie

Określanie zanieczyszczenia wód metodami chromatograficznymi zawsze stanowiło duży problem, ze względu na ryzyko:

- dostania się na kolumnę chromatograficzną wody (zniszczenia filmu fazy stacjonarnej),
- zatkania kolumny lub kanałów aparatu przez obecne w wodzie zawiesiny,
- zakłócanie pomiarów niektórych detektorów przez wodę.

Do niedawna przygotowanie próbek wiązało się z czasochłonnym procesem wyodrębnienia analitów z matrycy próbki (np. ekstrakcji rozpuszczalnikiem lub ekstrakcją do fazy stałej). Obecnie dzięki metodzie *Purge and Trap*

element ten pomija się, a próbka wody jest wstrzykiwana bezpośrednio do przystawki *Purge and Trap*. Następnie gaz wymywa zanieczyszczenia z próbki (jest to ekstrakcja gazem) i przenosi na chromatograf. Zanieczyszczenia muszą posiadać odpowiednie właściwości, aby być skutecznie i efektywnie wymywane (np. rozpuszczalność). Odpowiednio dobrany detektor, kolumna chromatograficzna oraz program temperaturowy pozwalają oznaczać anality jakościowo lub ilościowo. Toksycznymi, szkodliwymi dla zdrowia substancjami, zazwyczaj zanieczyszczającymi wody, są węglowodory typu BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, paraksylen, metaksylen oraz ortoksylen). Posiadają one także odpowiednie właściwości do ekstrakcji gazem [3].

Zasada działania urządzeń *Purge and Trap*

Technika wymywania lotnych związków z wody w układzie otwartym została opisana przez Bellara i Lichtenberga w 1974 roku [1]. Dwa główne procesy zachodzące podczas stosowania techniki *Purge and Trap* to: wymywanie i wychwytywanie. Podczas wymywania próbka wody jest przepłukiwana czystym, obojętnym gazem. Skuteczność wymywania (odzysk analitów) jest związana z:

- temperaturą procesu wymywania,
- objętością gazu ekstrahującego,
- polarnością analitów,
- wysalaniem próbki.

Podczas wychwytywania wymyte z wody związki są zatrzymywane na pułapce a następnie desorbowane i podawane na kolumnę chromatograficzną. Wybór pułapki

powinien być dostosowany do rodzaju związków, które mają być badane. Pułapki różnią się głównie rodzajem zastosowanego sorbentu (np. węgiel porowaty, grafityzowana sadza węglowa, węglowe sita molekularne, politlenek 2,6-difenylo-p-fenyloowy lub krzemionka) [1, 2].

Ogólna zasada działania przystawek *Purge and Trap* opiera się na przepuszczaniu obojętnego gazu przez próbkę wody znajdującą się w szklanej U-rurce a następnie przez pułapkę, gdzie wyplukane zanieczyszczenia zostają zaabsorbowane. Kolejnym etapem jest wygrzewanie pułapki (co powoduje uwolnienie zanieczyszczeń i podanie ich na chromatograf), a następnie wygrzewanie urządzenia, w celu jego oczyszczenia.

Efektywność tej metody zależy m.in. od: ilości gazu

przepuszczonego przez próbkę, rodzaju zanieczyszczeń i dopasowania do nich pułapki analitycznej, odpowiedniego ustawienia temperatur poszczególnych elementów (zaworów, pułapek) oraz przepływów a także od właściwości związków zanieczyszczających (ich polarność i lotność) [8].



Rys. 1. Velocity XPT

Przystawka *Purge and Trap* firmy Teledyne Tekmar model Velocity XPT pracuje w trybie pięciofazowym. Każda kolejna faza ma własne parametry pracy, pozwalające urządzeniu działać w najbardziej efektywny sposób.

W fazie *Standby* urządzenie osiąga zadane temperatury oraz przepływy – niekiedy trwa to nawet kilkanaście minut. Po osiągnięciu gotowości przez urządzenie próbka może

być wprowadzona do szklanej U-rurki, a po naciśnięciu ikony *Start* (w programie komputerowym *TekLink*) urządzenie przechodzi do fazy przepłukiwania. Gaz nośny w fazie *Standby* przepływa przez obydwie (nagrzewające się) pułapki, ale omija U-rurkę oraz chromatograf.

Podczas fazy płukania gaz nośny przepływa przez U-rurkę, w której (dzięki obecności spieku) następuje znaczące zwiększenie powierzchni fazy gazowej w próbce. Gaz wypłukuje zanieczyszczenie znajdujące się w matrycy próbki, następnie jego strumień przepływa przez pułapkę wyłapującą wilgoć, a z niej trafia do pułapki o właściwościach sorpcyjnych, która unieruchamia cząsteczki zanieczyszczeń. Gaz, po przeniesieniu zanieczyszczeń z próbki wody na pułapkę, jest uwalniany do atmosfery.

Podczas fazy *Dry Purge* gaz nośny nie przepływa przez próbkę wody; jego strumień ma za zadanie oczyścić pułapkę oraz resztę urządzenia z pozostałości wilgoci.

Podczas fazy desorpcji następuje uwolnienie zanieczyszczeń z pułapki; w wyniku jej podgrzania uwalniają się związki zaabsorbowane podczas fazy płukania, a gaz nośny przenosi zanieczyszczenia z pułapki na czoło kolumny chromatograficznej. Podczas fazy desorpcji następuje również wypchnięcie próbki ze szklanej U-rurki.

Faza wypiekania to etap oczyszczania się urządzenia z zanieczyszczeń pozostałych po poprzednich etapach. Pułapka oraz pułapka wyłapująca wilgoć są wygrzewane, a duże przepływy gazu nośnego pozwalają wyrzucić pozostałości zanieczyszczeń poza urządzenie. Po tej fazie urządzenie przechodzi do stanu *Standby* i ponownie osiąga temperatury potrzebne do rozpoczęcia fazy przepłukiwania [6].

Metodyka badań

Do wykonania oznaczeń związków organicznych w wodach użyto chromatografu gazowego Trace GC Ultra, firmy Thermo Scientific. Gazem nośnym był hel, a wykorzystywanym detektorem – FID. Przepływ gazu nośnego został ustawiony na 1,8 ml/min, z funkcją *Split*. Przepływ gazu rozcieńczającego wynosił 11 ml/min, co dało współczynnik rozcieńczenia równy 6. Temperaturę dozownika ustawiono na 180°C. Przepływy gazów w detektorze FID ustalono następująco: powietrze – 350 ml/min; wodór – 35 ml/min oraz gaz kompensujący (hel) – 30 ml/min. Temperatura detektora wynosiła 250°C. Program temperaturowy został ustalony w oparciu o notę aplikacyjną firmy Agilent Technologies, zatytułowaną *Optimized analysis of gasoline (BTEX) in water and soil using GC/FID with Purge and Trap*. Początek programu temperaturowego to 40°C, utrzy-

mywane przez 3 minuty. Następnie temperatura wzrasta do 125°C (w tempie 7°C/min) oraz do 220°C (w tempie 35°C/min). W temperaturze 220°C piec utrzymywano przez 6 minut. Wygrzewanie kolumny w maksymalnej temperaturze pozwoliło w wystarczającym stopniu pozbyć się zanieczyszczeń pozostałych po analizie [4].

Do badań wykorzystywano przystawkę *Purge and Trap* firmy Teledyne Tekmar, model Velocity XPT. Program do jej obsługi, *TekLink*, pozwala ustawić temperatury prawie każdego elementu oraz przepływy gazu w dowolnej fazie działania urządzenia. Parametry pracy urządzenia zostały dobrane w oparciu o noty aplikacyjne firmy Teledyne Tekmar: *Reducing carryover and cycle time using accelerated purge and trap technology with Velocity XPT* oraz *Velocity XPT Purge and Trap throughput enhancements: implementing*

a new technology to improve the process. Najważniejszym parametrem jest przepływ gazu nośnego, który wpływa na ilości substancji wymytych z próbek. Ten model przystawki *Purge and Trap* pozwala ustawić przepływ gazu nośnego nawet na 450 ml/min, co znacząco skraca czas trwania analizy. Istotnymi są również temperatury sześcioportowego zaworu i linii transferowej – ustawione na 200°C. Pozwala to na wyeliminowanie wahań temperatury gazu desorbującego zanieczyszczenia z pułapki analitycznej (przenoszącego je na chromatograf) [5, 7].

Faza wyflukiwania trwa 11 minut – przez cały ten czas przepływ gazu nośnego utrzymywany jest na poziomie 40 ml/min. Podczas fazy *Dry Purge*, trwającej 1 minutę, przepływ gazu nośnego wzrasta do 200 ml/min. Piec oraz linia transferowa osiąga ją temperaturę 200°C. Podczas

obydwu tych faz pułapka nie jest nagrzewana (utrzymuje się ją w temperaturze odpowiednio: 32 i 40°C). Pułapka wyłapująca wilgoć ma temperaturę 175°C.

W fazie desorpcji przepływ gazu nośnego nadal wynosi 200 ml/min, a temperatury pieca i linii transferowej – 200°C. Pułapka jest podgrzewana do temperatury 245°C i dopiero wówczas następuje początek desorpcji. W dalszej kolejności temperatura pułapki wzrasta do 250°C – faza ta trwa 2 minuty.

Podczas fazy „wypiekania” przepływ gazu nośnego wzrasta do 450 ml/min. Tak wysoki przepływ gazu, wraz z zachowaniem wysokich temperatur pułapki (250°C) oraz pułapki wyłapującej wilgoć (300°C), pozwala na szybkie usunięcie z urządzenia resztek zanieczyszczeń. Faza ta trwa 5 minut.

Część doświadczalna

Używając standardu GRO Mix firmy Supelco wykonano 3 mieszanki wzorcowe, o stężeniach składników: 0,2 vppm, 0,02 vppm i 0,002 vppm. Następnie wykonano krzywe kalibracyjne benzenu, toluenu, etylobenzenu, paraksylenu, metaksylenu oraz ortoksylenu. Współczynnik korelacji krzywych wzorcowych wynosił:

- benzenu – 1,
- toluenu – 0,9999999,
- etylobenzenu – 0,9999995,
- paraksylenu – 1,
- metaksylenu – 0,9999998,
- ortoksylenu – 1.

Zazwyczaj przyjmuje się, że gdy współczynnik korelacji jest wyższy niż 0,999 to metoda jest liniowa – według tego kryterium opisywana metoda jest liniowa dla każdego składnika. Następnie sporządzono mieszanki o zawartości analitów 0,1 vppm i 0,0006 vppm.

Rysunek 2 przedstawia chromatogram mieszanki o stężeniu każdego ze składników równym 0,1 vppm. Jest to typowy chromatogram wykreslany podczas stosowania metody w zakresie dla niej przewidzianym. Piki są strzeliste i dobrze rozdzielone (nie licząc pików etylobenzenu i paraksylenu, które występują bardzo blisko siebie). Ich powierzchnia jest na tyle duża, że można zaniedbać wahania linii podstawowej, a jednocześnie ich stosunkowo mała wysokość (nieprzekraczająca 100 mV) wskazuje, że na kolumnę oraz detektor nie trafia duża ilość próbki, która mogłaby trwale zanieczyścić chromatograf.

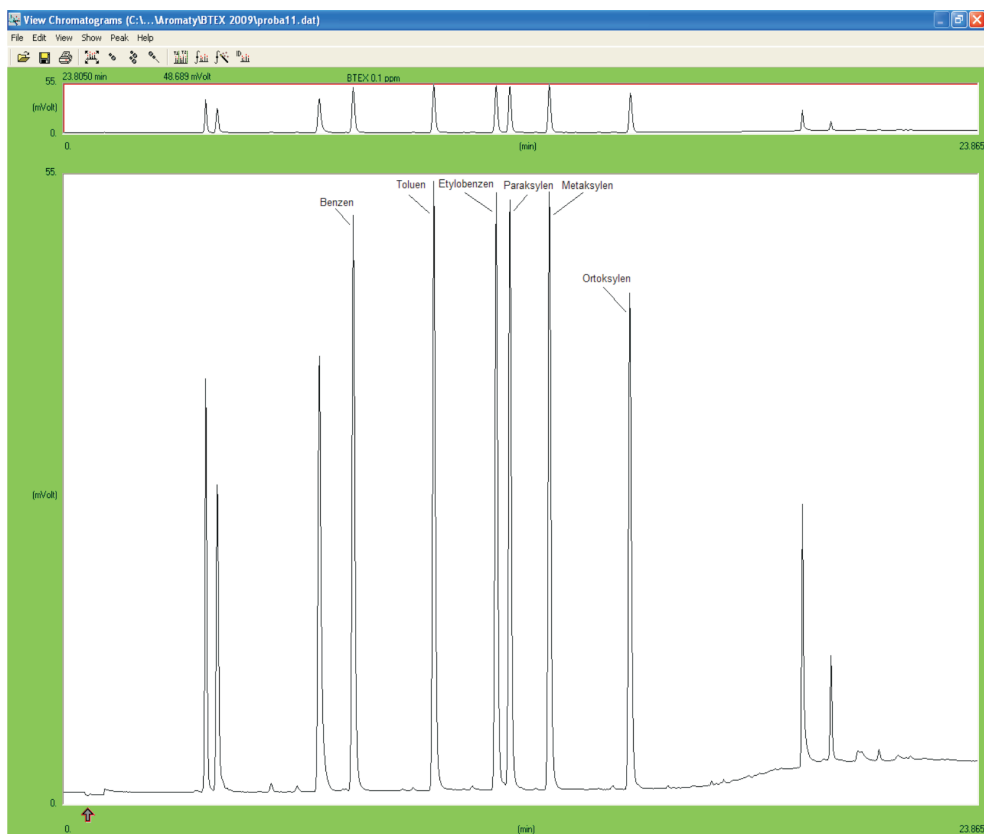
Rysunek 3 przedstawia chromatogram mieszanki o stężeniu każdego ze składników równym 0,0006 vppm – jest na nim widocznych wiele małych pików, pochodzących

z zanieczyszczeń wody lub urządzeń. Przy większych stężeniach związków w próbce wody zaburzenia linii podstawowej można pominąć ze względu na ich znikomy wpływ na pole powierzchni pików. Niestety przy tak małych pikach analizowanych substancji wpływ ten może być już znaczny – metodą tą nie powinny być badane stężenia rzędu dziesiątych części vppb, ponieważ otrzymane wyniki mogą być bardzo niedokładne.

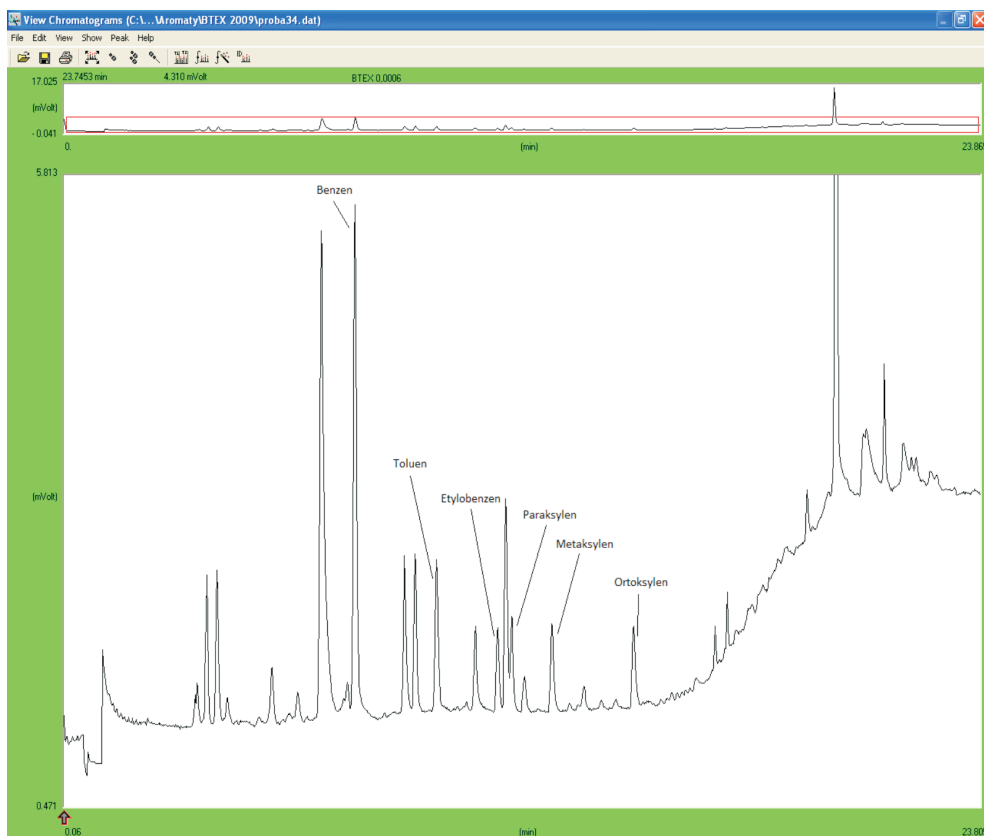
W celu sprawdzenia powtarzalności metody wykonano po sześć oznaczeń świeżo sporządzonych roztworów, o zawartości badanych związków: 0,1 vppm, 0,04 vppm i 0,002 vppm (tablica 1). Względne odchylenia standardowe oznaczeń roztworów 0,1 i 0,04 vppm są na poziomie zadowalającym, natomiast w przypadku roztworu 0,002 vppm sięgają one 20% – co jest rezultatem wysoce niekorzystnym.

Ponieważ pomiędzy względnymi odchyleniami standardowymi oznaczeń roztworów o zawartościach związków 0,002 vppm i 0,04 vppm jest bardzo duża różnica, postanowiono ponownie sprawdzić powtarzalność metody dla roztworu o zawartości 0,01 vppm. W związku z tym powtórnie wykonano sześć oznaczeń świeżo sporządzonych roztworów, o zawartości badanych składników na poziomie 0,01 vppm (tablica 2). Względne odchylenia standardowe dla benzenu, toluenu, etylobenzenu i metaksylenu wynoszą poniżej 5%, a w przypadku pozostałych składników nieznacznie przekraczają ten poziom. Zawartość analitów rzędu 10 vppb można traktować jako dolną granicę zakresu stosowania metody w laboratorium.

W celu zbadania dokładności metody wykorzystano certyfikowany materiał referencyjny (CRM – *Certified*



Rys. 2. Chromatogram mieszanki o stężeniu po 0,1 vppm benzenu, toluenu, etylobenzenu, paraksyleny, metaksyleny i ortoksyleny



Rys. 3. Chromatogram mieszanki o stężeniu po 0,0006 vppm (0,6 vppb) benzenu, toluenu, etylobenzenu, paraksyleny, metaksyleny i ortoksyleny

Tablica 1. Względne odchylenia standardowe z sześciu oznaczeń roztworów o zawartości 0,1; 0,04 i 0,002 vppm benzenu, toluenu, etylobenzenu, paraksyleny, metaksyleny i ortoksyleny

	Względne odchylenie standardowe roztworu 0,1 vppm	Względne odchylenie standardowe roztworu 0,04 vppm	Względne odchylenie standardowe roztworu 0,002 vppm
[%]			
Benzen	2,15	1,95	20,00
Toluen	5,27	4,94	13,48
Etylobenzen	4,89	4,39	7,07
Paraksylen	5,06	5,42	12,74
Metaksylen	3,68	2,18	6,25
Ortoksylen	6,55	5,43	4,68

Tablica 2. Względne odchylenia standardowe z sześciu oznaczeń roztworu o zawartości 0,01 vppm benzenu, toluenu, etylobenzenu, paraksyleny, metaksyleny i ortoksyleny

	Benzen	Toluen	Etylobenzen	Paraksylen	Metaksylen	Ortoksylen
[%]						
Względne odchylenie standardowe roztworu 0,01 vppm	2,67	4,36	4,72	5,89	4,07	5,94

Tablica 3. Wartości rzeczywiste i średnie, odchylenia standardowe oraz wartości przedziałów dla sześciu oznaczeń benzenu, toluenu, etylobenzenu, paraksyleny, metaksyleny i ortoksyleny

	Wartość rzeczywista CRM	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Dolna wartość przedziału	Górna wartość przedziału
Benzen	0,05	0,054907	0,003513	0,047880	0,061934
Toluen	0,05	0,048512	0,002648	0,043215	0,053808
Etylobenzen	0,05	0,047933	0,001634	0,044666	0,051201
Paraksylen	0,05	0,046328	0,002304	0,041720	0,050937
Metaksylen	0,05	0,047923	0,001389	0,045145	0,050701
Ortoksylen	0,05	0,046578	0,002512	0,041555	0,051602

Reference Material). Wykonano 6 niezależnych pomiarów, a następnie obliczono wartości średnie, odchylenia standardowe oraz wartości przedziałów dla każdego z oznaczanych składników (tablica 3). Wartości przedziałów, pomiędzy którymi powinny znajdować się wartości rzeczywiste certyfikowanego materiału referencyjnego obliczono ze wzoru:

$$\mu_x \in (\bar{x} - 2 \cdot s; \bar{x} + 2 \cdot s)$$

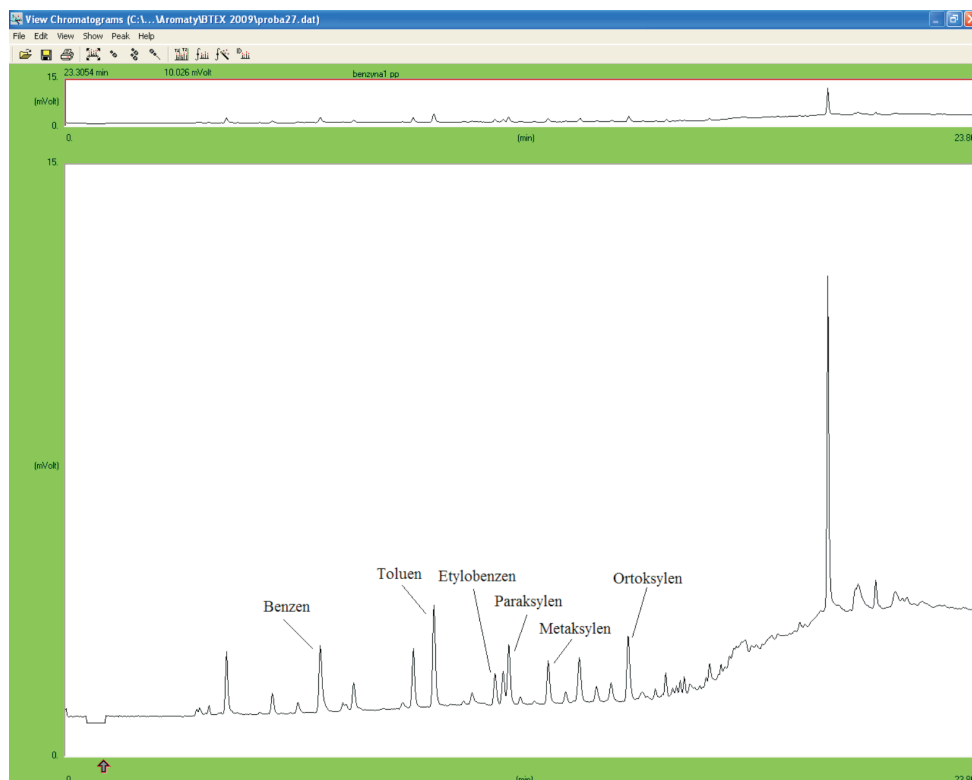
Dla każdego oznaczanego składnika wartość rzeczywista CRM zawierała się w obliczonym przedziale, co oznacza, że metoda ta nie jest obciążona błędem.

Możliwość praktycznego zastosowania powyższej metody oznaczania związków typu BTEX została sprawdzona przy pomocy roztworów wody dejonizowanej z benzyną. Benzyna PB95 została zakupiona na stacji Lukoil. Przebadano mieszanki o stężeniu: 0,5 vppm (rysunek 4), 5 vppm (rysunek 5), 20 vppm oraz 50 vppm benzyny w wodzie dejonizowanej.

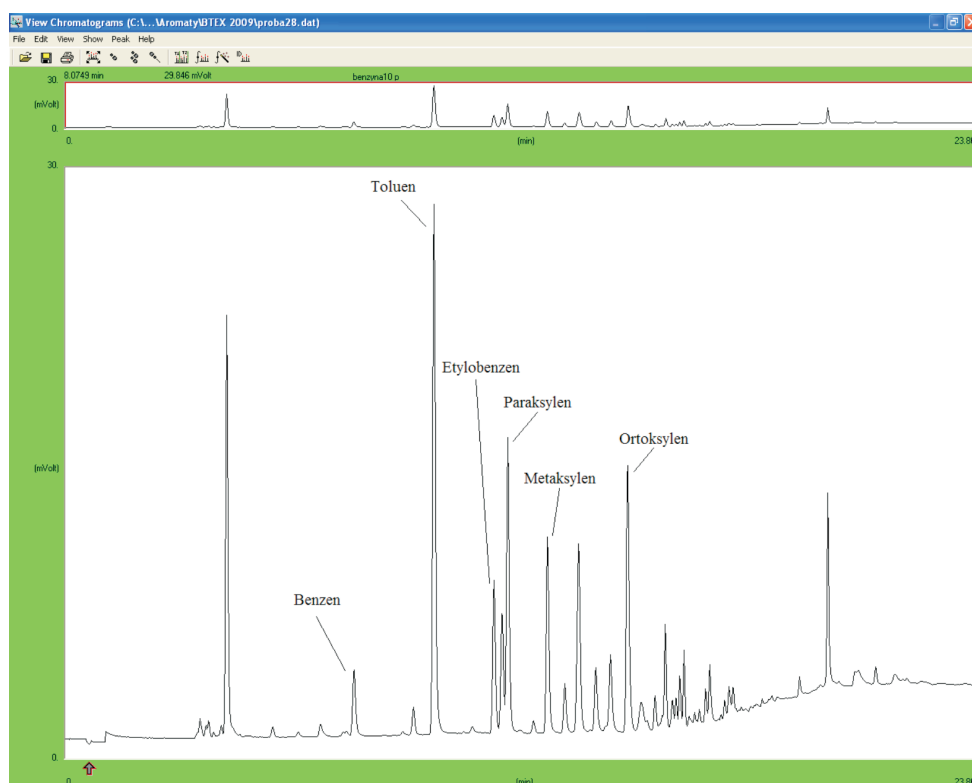
Próbka o stężeniu 0,5 vppm benzyny zawiera w swoim składzie związku typu BTEX w stężeniach rzędu kilku vppb. Benzen jest poniżej granicy oznaczalności, a związkiem dominującym jest toluen (tablica 4).

Tablica 4. Zawartości benzenu, toluenu, etylobenzenu, paraksyleny, metaksyleny oraz ortoksyleny w próbce wody o stężeniu benzyny 0,5 vppm [vppm]

	Benzen	Toluen	Etylobenzen	Paraksylen	Metaksylen	Ortoksylen
Próbka z 0,5 vppm benzyny	-	0,0043	0,0014	0,0027	0,0018	0,0032



Rys. 4. Chromatogram próbki wody o stężeniu benzyny 0,5 vppm



Rys. 5. Chromatogram próbki wody o stężeniu benzyny 5 vppm

W próbce o stężeniu 5 vppm benzyny większość związków ma wyraźne piki. Toluen jest związkiem dominującym, a benzen jest wyraźnie mniej w porównaniu do innych związków typu BTEX (tablica 5).

W próbce o stężeniu 20 vppm benzyny zawartości toluenu, paraksyleny i ortoksyleny są tak wysokie, że nie można ich oznaczyć. W próbce o stężeniu benzyny 50 vppm związkiem oznaczanym jest już tylko benzen –

Tablica 5. Zawartości benzenu, toluenu, etylobenzenu, paraksyleny, metaksyleny oraz ortoksyleny w próbce wody o stężeniu benzyny 5 vppm [vppm]

	Benzen	Toluen	Etylobenzen	Paraksylen	Metaksylen	Ortoksylen
Próbka z 5 vppm benzyny	0,0057	0,0515	0,0130	0,0265	0,0168	0,0283

stężenia pozostałych składników również są zbyt wysokie aby dało się je oznaczyć. Jak więc widać, jest to dobra metoda do oznaczania zanieczyszczenia benzyną w wodach. Pozostałe węglowodory benzyny nie nakładają się,

ani nie zaburzają pików związków typu BTEX. Piki są dobrze rozdzielone, jednak w przypadku dużych zawartości oznaczanych składników próbka powinna dodatkowo zostać rozcieńczona.

Wnioski

Przedstawiona metoda oznaczania związków typu BTEX (benzenu, toluenu, etylobenzenu, paraksyleny, metaksyleny oraz ortoksyleny) za pomocą przystawki *Purge and Trap* i chromatografu gazowego jest skuteczna i szybka w realizacji. Olbrzymią jej zaletą jest to, że nie zachodzi potrzeba przygotowywania próbki – jest ona od razu wstrzykiwana do Velocity XPT.

Względne odchylenia standardowe podczas sprawdzania powtarzalności metody były zadowalające na poziomie dziesiątych i setnych części vppm zawartości badanych

związków w roztworze. Na poziomie ppb oznaczenia nie powinny już być wykonywane, ze względu na obciążenie metody dużym błędem.

W przypadku bardzo dużych stężeń oznaczanych analitów próbka powinna zostać rozcieńczona.

Przebadanie zanieczyszczonych benzyną próbek wody pokazało praktyczną przydatność tej metody do oznaczania zanieczyszczeń typu BTEX. Pozostałe składniki benzyny nie zaburzają oznaczeń benzenu, toluenu, etylobenzenu, paraksyleny, metaksyleny oraz ortoksyleny.

Artykuł nadesłano do Redakcji 27.05.2011 r. Zatwierdzono do druku 4.08.2011 r.

Recenzent: dr inż. Andrzej Froński, prof. INiG

Literatura

- [1] Bellar T.A., Lichtenberg J.J.: *Determining Volatile Organics at Microgram-per-liter Levels by Gas Chromatography*. Journal of the American Water Works Association, 1974.
- [2] Gierak A., Charnas B., Lebeda R.: *Chromatograficzne oznaczanie lotnych zanieczyszczeń wód metodą „Purge and Trap Injection”*. Ochrona Środowiska, 1993.
- [3] Namieśnik J., Jamrógiewicz Z.: *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1998.
- [4] Optimized analysis of gasoline (BTEX) in water and soil using GC/FID with Purge and Trap, Agilent Technologies, 2000.
- [5] Reducing carryover and cycle time using accelerated purge and trap technology with Velocity XPT, Teledyne Tekmar, 2003.
- [6] Velocity XPT Accelerated Purge and Trap Sample Concentrator, manual Teledyne Tekmar.
- [7] Velocity XPT Purge and Trap throughput enhancements: implementing a new technology to improve the process, Teledyne Tekmar, 2003.
- [8] Wójcik A.: *Możliwość analiz chromatografii gazowej z wykorzystaniem techniki Purge and Trap w monitoringu środowiska*. III Szkoła Gospodarki Odpadami, Rytyo 2000.



Mgr inż. Marek JANIGA – absolwent wydziału Geologii, Geochemii i Ochrony Środowiska. Asystent w Laboratorium Nafty i Gazu, w Zakładzie Geologii i Geochemii Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie.



Mgr Małgorzata KANIA – ukończyła Wydział Chemii UJ o specjalizacji nowoczesna synteza i fizykochemia organiczna oraz Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie, ze specjalizacją: analityka i kontrola jakości. Asystent w Zakładzie Geologii i Geochemii INiG w Krakowie. Specjalizuje się w analizach chromatograficznych, a także w rozwoju i walidacji metod analitycznych.