
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

NOVÝ PLYNOVOCHROMATOGRAFICKÝ DÁVKOVACÍ PRIESTOR PRE METÓDU IHLOVÉHO ADSORPČNÉHO KONCENTRÁTORA

JÁN HRIVNÁK^a a EVA KRÁĽOVIČOVÁ^b

^a Expertízne a analytické služby, Astrová 46, 821 01 Bratislava, ^b Regionálny úrad verejného zdravotníctva Bratislava, hlavné mesto Slovenskej republiky, Ružinovská 8, 820 09, Bratislava, Slovenská Republika
janhrivnak@post.sk

Došlo 29.9.08, prepracované 23.3.09, prijaté 23.4.09.

Kľúčové slová: ihlový koncentrátor, termická desorpcia, Tenax, BTEX

Úvod

Metóda ihlového adsorpčného koncentrátora (INCAT – inside needle capillary) je jednou z často používaných bezrozpúšťadlových obohacovacích techník z plynnej alebo kvapalnej (voda) vzorky. Pri tejto technike sa známy objem vzorky vedie do ihly, ktorá je plnená adsorbentom alebo jej vnútorné steny sú pokryté vrstvou adsorbenta. Po skončení odberu vzorky sa analyty z ihly (prepichnutím septa plynovochromatografického dávkovacieho priestoru) termálne desorbujú a z dávkovacieho priestoru vedú prúdom nosného plynu na kapilárnu kolónu a analyzujú^{1–5}. Metóda INCAT bola verifikovaná, optimalizovaná, validovaná a porovnaná s inými technikami^{3–5}. Určitou nevýhodou je rozmývanie pík², potreba použitia hrubších filmov a väčších priemerov kapilárnych kolón^{2–5}, čo zužuje aplikovateľnosť metódy len pre prchavejšie zlúčeniny. Metóda sa úspešne používa na analýzu BTEX (benzén, toluén, etylbenzén a xylény) v plyných a vodných vzorkách^{3–5}.

Cieľom tejto práce bolo pre metódu INCAT navrhnúť nové usporiadanie dávkovacieho priestoru, založené na priamom spojení ihlového adsorpčného koncentrátora s kolónou, za účelom využitia plnej účinnosti kapilárnej kolóny.

Experimentálna časť

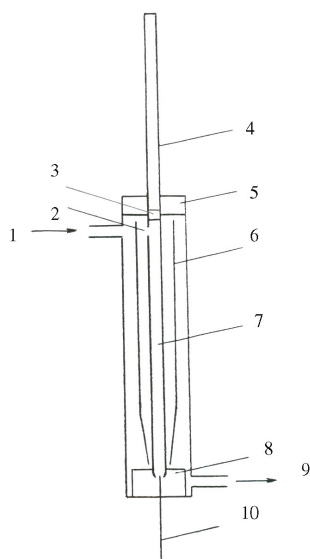
Prístroj a chemikálie

Na GC-FID analýzu sa použil plynový chromatograf GC 800 Top Series, CE Instrument (Rodano-Milano, Taliansko) s FID detektorom a héliom ako nosným plynom. Na chromatografickú separáciu sme použili kremennú kapilárnu kolónu SupelcowaxTM 10 (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) s teplotným programom 30–130 °C pri gradiente 5 °C/min a tlaku nosného plynu (hélium) 60 kPa. Pri dávkovaní bol tlak nosného plynu 0 kPa a bezprostredne po vsunutí ihly nastavený na 5 kPa. Termálna desorpcia prebiehala počas 1 min pri teplote inletu 230 °C a teplote kolóny 30 °C. Po skončení desorpcie bol tlak nastavený na 60 kPa a spustený teplotný program. Ako adsorbent sme použili 10 mg (60–80 mesh) Tenax TA (Deerfield, Altech, USA). Injekčná ihla (Chirana Injecta, Stará Turá, Slovensko) mala vnútorný priemer 0,9 mm a dĺžka náplne bola 40 mm. Ako modelovú vzorku sme použili roztok BTEX v *n*-pentáne (2,4–2,6 mg/100 ml), z ktorého sme pripravili aj plynú zmes (2,4–2,6 μg/l vzduchu). Na dákovanie plynnej modelovej vzorky do INCAT ihly sme použili 1 ml celosklenú injekčnú striekačku (Poulten & Graf, Wertheim, Nemecko) napojenú pomocou 1 cm hadičky na ihlu. Údaje sme spracovali počítačovým programom Class-VP7.2, SP1 (Shimadzu, Japonsko).

Benzén a toluén boli od Aldrich (Milwaukee, USA), etylbenzén od Merck (Schuchardt, Nemecko) a xylény od Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Nemecko). Na prípravu štandardného roztoku analytov sme použili *n*-pentán (Uvasol, Merck, Darmstadt, Nemecko).

Výsledky a diskusia

Na obr. 1 je schematický diagram nového dávkovacieho priestoru s ihlovým adsorpčným koncentrátorom v polohe dákovania a chromatografovania. Ihla počas chromatografovania ostáva v dávkovacom priestore. Kapilárna kolóna vyčnieva zo dna jamky, do ktorej je vsunutá ihla (pritlačená septom dávkovacieho priestoru), pričom kolóna siaha 1–2 mm do ihly. Spoj medzi septom a ihlou je plynosťný avšak nie mechanicky pevný, čo umožňuje vytiahnutie ihly po skončení analýzy. Výhodou tohto usporiadania je vyradenie mŕtveho objemu pôvodného dávkovacieho priestoru z chromatografického systému. Súčasným dávkovacím priestorom je vlastne ihla, čo sa prejavuje potlačením rozmývania pík na chromatogramoch. V skutočnosti ide o priame dákovanie na kolónu.

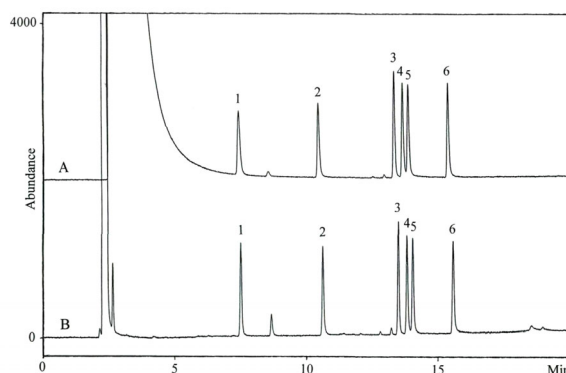


Obr. 1. Schematický diagram dávkovacieho priestoru: 1 – nosný plyn, 2 – otvor pre vstup nosného plynu do adsorbentom vyplnenej časti ihly, 3 – zaslepenie (septum), 4 – injekčná ihla, 5 – septum dávkovacieho priestoru, 6 – vodiaca trubička, 7 – adsorbentom vyplnená časť ihly, 8 – spoj (septum), opatrený v hornej časti otvorom pre vsunutie ihly, 9 – nosný plyn (5–7 ml min⁻¹), 10 – kapilárna kolóna

Rozmývanie píkov je zapríčinené aj zriedňovaním vzorky prúdom nosného plynu počas desorpcie. Urýchliť desorpciu je možné zvyšovaním teploty, prípadne znižovaním zrnitosti adsorbenta. Zvyšovanie teploty je limitované termickou stabilitou adsorbenta a znižovanie zrnitosti zase vedie k stúpaniu odporu proti prietoku nosného plynu. V našich prácach používame zrnitosť 60–80 mesh (cit.^{6–11}).

Ďalšou možnosťou ako zabrániť zriedňovaniu vzorky nosným plynom je znižovanie jeho prietoku počas desorpcie. Preto sme chromatografický proces rozdelili na dve časti, a to na časť desorpcie pri nízkom prietoku a na časť vlastného chromatografovania pri zvýšenom, optimálnom prietoku (podľa druhu kolóny a použitého nosného plynu). Experimentálne sme zistili, že pre desorpciu vyhovujú tlaky 5–10 kPa (cit.^{6–11}).

Na rozmývanie píkov pôsobí aj doba desorpcie, čím je dlhšia, tým viac sa uplatňuje pozdĺžna difúzia. Doba desorpcie, okrem už spomínaných parametrov, závisí aj od



Obr. 2. A) Chromatogram BTEX získaný klasickým dávkovaním (1 µl) analytov v pentáne injekčnou striekačkou pri použití deliča 1:10, B) Chromatogram desorbovanej (1 ml) plynnej BTEX zmesi použitím upraveného podľa obr. 1 dávkovacieho priestoru; píky: 1 – benzén, 2 – toluén, 3 – etylbenzén, 4 – *p*-xylén, 5 – *m*-xylén, 6 – *o*-xylén

veľkosti povrchu adsorbenta, pre Tenax sú postačujúce 1 až 2 min (cit.⁷).

Za predpokladu, že mŕtvý objem ihly je kompatibilný s mŕtvym objemom kolóny, stáva sa ihla s adsorbentom prakticky časťou kapilárnej kolóny, čo sa prejavuje možnosťou plného využitia účinnosti kapilárnej kolóny. V týchto prípadoch je možné použiť aj menšie priemery kolón s tenkými filmami stacionárnej fázy (bez použitia kryofokusácie alebo subambietnej teploty).

Na obr. 2 je chromatogram (A) klasickým injektovaním (1 µl) analytov v *n*-pentáne (pri deliacom pomere 1 : 10) do neupraveného dávkovacieho priestoru a chromatogram (B) získaný desorpciou 1 ml plynnej modelovej vzorky z ihly v upravenom dávkovacom priestore podľa obr. 1. Absolútne množstvá analytov na oboch chromatogramoch sú v oblasti 2,4–2,6 ng/zložka. Porovnaním širok píkov *n*-pentánu je vidieť, že jeho úzka zóna (obr. 2B) potvrdzuje, že v prípade novej metódy INCAT ide o priame dávkovanie na kolónu.

V tab. I sú uvedené šírky píkov z chromatogramov (obr. 2). Porovnaním nameraných hodnôt je možné dokumentovať, že metóda umožňuje plné využitie účinnosti kapilárnej kolóny.

Štatistické vyhodnotenie 5 následných analýz plynnej modelovej vzorky (obr. 2B) je v tab. II, z ktorej je vidieť, že relatívne štandardné odchýlky (*s_r*) sú v rozmedzí 2,0 až 3,4 %, čo je vyhovujúce pre stopovú analýzu.

Tabuľka I

Šírky píkov (min.) na chromatogramoch A, B (obr. 2)

Názov analytu	Benzén	Toluén	Etylbenzén	<i>p</i> -Xylén	<i>m</i> -Xylén	<i>o</i> -Xylén
Chromatogram A	0,402	0,393	0,305	0,233	0,300	0,408
Chromatogram B	0,360	0,307	0,315	0,225	0,382	0,417

Tabuľka II
Štatistické vyhodnotenie 5 následných analýz štandardnej plynnej zmesi

Zlúčenina	Plocha píku (imp.)					Priemer	s ^a	s _r % (n=5) ^b
Benzén	4824	4973	4701	4625	4992	4823	162,1	3,4
Toluén	4619	4752	4514	4517	4837	4648	143,6	3,1
Etylbenzén	5320	5409	5283	5214	5486	5342	106,7	2,0
<i>p</i> -Xylén	4984	5047	4812	4715	5109	4933	164,9	3,3
<i>m</i> -Xylén	5186	5200	5047	4928	5289	5130	142,3	2,8
<i>o</i> -Xylén	5194	5271	5118	4982	5307	5174	129,9	2,5

^a s – štandardná odchýlka, ^b s_r – relatívna štandardná odchýlka

Navrhovaný plynovochromatografický dávkovací priestor pre metódu INCAT je jednoduchý, odstraňuje problémy súvisiace s rozmyvaním pík, vzorka sa dávkuje systémom na kolónu a optimalizáciou tlakov počas desorpcie a vlastného chromatografického procesu je možné dosiahnuť plné využitie účinnosti kapilárnej kolóny.

LITERATÚRA

1. Fowler W. K., Duffey C. H., Miller H. C.: *Anal. Chem.* 51, 2333 (1979).
2. Qin T., Xu X., Polák T., Pacáková V., Štulík K., Jech L.: *Talanta* 44, 1683 (1997).
3. Kubinec R., Berezkin V. G., Górová R., Addová G., Mračnová H., Soják L.: *J. Chromatogr., B* 800, 295 (2004).
4. Přikryl P., Kubinec R., Jurdáková H., Ševčík J., Ostrovský I., Soják L., Berezkin V.: *Chromatographia* 64, 65 (2006).
5. Jurdáková H., Kubinec R., Jurčišinová M., Krkošová Ž., Blaško J., Ostrovský I., Soják L., Berezkin V. G.: *J. Chromatogr., A* 1194, 161 (2008).
6. Tölgyessy P., Hrivňák J., Šilhárová K.: *Petrol. Coal* 46, 88 (2004).
7. Kráľovičová E., Hrivňák J., Tölgyessy P.: *Petrol. Coal* 48, 61 (2006).
8. Tölgyessy P., Hrivňák J.: *J. Chromatogr., A* 1127, 295 (2006).
9. Tölgyessy P., Vrana B., Hrivňák J.: *Chromatographia* 66, 815 (2007).
10. Kružlicová D., Mocák J., Hrivňák J.: *J. Food Nutr. Res.* 47, 37 (2008).
11. Hrivňák J., Kráľovičová E., Tölgyessy P.: *Petrol. Coal* 50, 11 (2008).

J. Hrivňák^a and E. Kráľovičová^b (^a*Expertise and Analytical Services, Bratislava,* ^b*Regional Authority of Public Health Service, Bratislava, Slovak Republic*):
A New on Column Inlet for the Inside Needle Capillary Method

The needle concentrator in the developed column inlet was directly connected to the capillary column. Eliminating the dead volume of the injection port, the efficiency of the column could be fully exploited. A schematic diagram of the inlet and an example of the benzene, toluene, ethylbenzene and xelenes analysis are presented.