

# DÁVKOVANIE VEĽKÝCH OBJEMOV V KAPILÁRNEJ PLYNOVEJ CHROMATOGRAFII S INJEKTOROM S PROGRAMOVATEĽNOU TEPLOTOU ODPAROVANIA

EVA KORENKOVÁ<sup>a</sup>, EVA MATISOVÁ<sup>b</sup>  
a JAROSLAV SLOBODNÍK<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Environmental Institute, Okružná 784/42, 972 41 Koš, <sup>b</sup>Katedra analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Došlo dne 19.III.2001

Kľúčové slová: kapilárna plynová chromatografia, dávkovanie veľkých objemov, injektor s programovateľnou teplotou odparovania, LC-GC analýza

## Obsah

1. Úvod
2. Typy odparovacích komôriek
3. Techniky dávkovania veľkých objemov do odparovacej komôrky s programovateľnou teplotou odparovania (PTV)
  - 3.1. PTV s deličom solventu
  - 3.2. PTV bez deliča solventu
  - 3.3. PTV bez deliča a s pretekaním pár solventu
  - 3.4. PTV v adsorpčno-termálne desorpčnom móde
  - 3.5. Dávkovanie do systému horúca odparovacia komôrka–predkolóna–ventil pre skorú elimináciu pár
4. Aplikácie
5. Záver

## 1. Úvod

Dávkovanie veľkých objemov vzorky v kapilárnej plynovej chromatografii zohráva v posledných rokoch významnú úlohu pri analýze organických stopových látok v rôznych maticiacich. Okrem zníženia medzí detekcie a možnosti zjednodušenia prípravy vzorky rôzne techniky dávkovania veľkých objemov umožňujú aj čoraz rozšírejšie spájanie kvapalinovej chromatografie s plynovou chromatografiou. V praxi sa používajú tri základné techniky dávkovania veľkých objemov: dávkovanie do „on-column“ injektora spojeného s predkolónou bez stacionárnej fázy, dávkovanie cez slučku a dávkovanie do odparovacej komôrky. Základné princípy a aplikácie prvých dvoch techník boli spracované v prehľadových prácach<sup>1,2</sup>. Dávkovanie do slučky je obmedzené len na analýzu vyššie vrúcich analytov. Techniky využívajúce predkolónu bez stacionárnej fázy sú veľmi presné, ale nedajú sa použiť na analýzu vzoriek s vysokou koncentráciou neprchavých interferujúcich komponentov, alebo vzoriek rozpustených v solventoch s obmedzenými zmáčacími schopnosťami (zmes organických rozpúšťadiel s vodou). Takéto vzorky sa musia dávkovať do odparovacej komôrky. Vzorka sa dávkuje do studeného injektora (pri teplote pod teplotou varu rozpú-

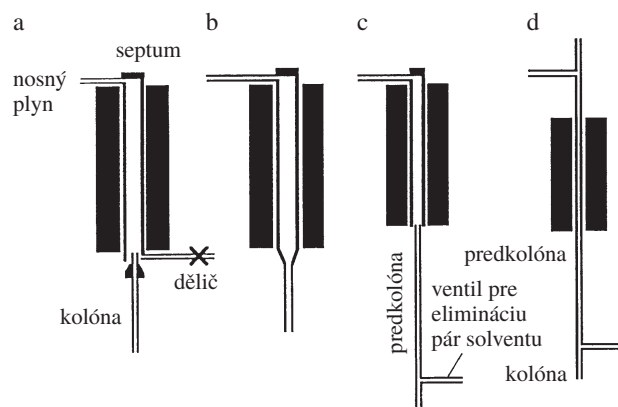
šťadla), alebo do horúceho injektora. K odparovaniu solventu a k separácii analytov od solventu dochádza buď v tej istej časti injektora, alebo sú jednotlivé kroky od seba priestorovo oddelené. Odparovacia komôrka môže byť plnená vhodným sorbentom na zvýšenie jej zadrživacej kapacity pre kvapalinu. Rôzne typy odparovacích komôriek, použitie rôznej počiatocnej teploty injektora pri dávkovaní, rôzne spôsoby odstránenia solventu a separovania solventu od analytov umožňujú mnohé kombinácie pre dávkovanie veľkých objemov.

## 2. Typy odparovacích komôriek

Rôzne odparovacie systémy používané pre dávkovanie veľkých objemov sú porovnané a kriticky zhodnotené v prehľadovej publikácii<sup>3</sup>. Základné dizajnové prvky doteraz používaných odparovacích komôriek sú znázornené<sup>3</sup> na obr. 1. a) Split/splitless injektor klasický alebo s programovateľnou teplotou odparovania (PTV) (obr. 1a) pozostáva zo sklenej trubičky a deliaceho výstupu (split outlet). Pri klasickom dávkovaní bez deliča (splitless) je počas dávkovania deliaci výstup zatvorený a vzorka sa spolu so solventom prenáša do kolóny. Po skončení prenosu slúži deliaci výstup na premývanie lineru.

Veľké objemy vzorky do klasického injektora so zatvoreným deliacim výstupom je možné dávkovať pomocou techniky, ktorá využíva pretekanie pár solventu cez výstup ofuku septa (splitless injection by the vapour overflow technique). Vzorka sa dávkuje do horúceho injektora, pričom dochádza k náhlemu splynutiu a pary solventu spolu s prchavými látkami vychádzajú cez otvorený ofuk septa (septum purge outlet).

Pri dávkovaní veľkých objemov do PTV injektora je teplota injektora pod teplotou varu solventu a solvent sa eliminuje cez otvorený deliaci výstup (PTV solvent split injection). Po skončení odparovania solventu sa deliaci výstup zatvorí a analyty sa prenášajú do kolóny zahriatim injektora.



Obr. 1. Konštrukcie odparovacích komôriek používaných v kapilárnej plynovej chromatografii; a – split/splitless injektor, b – priamy injektor, c – systém odparovacia komôrka–predkolóna–ventil, d – systém in-line odparovacia komôrka–predkolóna–ventil

b) Priamy injektor (direct injector) (obr. 1b) sa odlišuje od split/splitless injektora tým, že nemá deliaci výstup. Kolóna je priamo spojená s odparovacou komôrkou.

c) V systéme odparovacia komôrka–predkolóna–ventil pre elimináciu pár solventu (vapourising chamber–precolumn–solvent split) (obr. 1c) je odparovacia komôrka pripojená k predkolónu buď priamo (obr. 1b), alebo ako v „splitless“ móde (obr. 1a). Predkolóna je zakončená T-kusom, ktorý vedie nosný plyn/pary solventu buď do ventilu pre elimináciu pár, alebo do separačnej kolóny. Na rozdiel od systému a) separácia analytov od solventu sa uskutočňuje v predkolóne a nie priamo v odparovacej komôrke. To umožňuje dávkovanie vzorky do permanentne horúceho injektora bez programovania teploty. Predkolónu tvorí kus kapiláry bez stacionárnej fázy, môže byť zaradená aj zadržiavacia predkolóna so stacionárnou fázou, prípadne ich kombinácia.

d) Systém in-line odparovacia komôrka–predkolóna–ventil pre elimináciu pár solventu (obr. 1d) patrí medzi najdôležitejšie prevodníky na spojenie LC-GC. Na rozdiel od systému c) vyparovaciu komôrkou tvorí kus kapiláry, ktorá spája LC s GC (transfer line). Je to zvyčajne kapilára z taveného kremeňa s vnútorným priemerom 0,32 mm. Kapilára popri prenose LC frakcie a odparovacej komôrke plní zároveň funkciu predkolóny.

V tabuľke I je uvedený súhrn techník dávkovania (veľkých objemov) vzoriek pomocou opísaných odparovacích komôriek. Techniky sú zoradené do dvoch skupín:

- klasické techniky, pri ktorých je teplota injektora konštantná a zvyčajne vysoká, daná odparovaním analytov,
- PTV techniky, pri ktorých je počiatková teplota injektora relatívne nízka, upravená na odparovanie solventu a po skončení dávkovania sa teplota programovateľne zvyšuje, aby sa odparili aj analyty.

V ďalšej časti opíšeme podrobnejšie len tie systémy s odparovacími komôrkami, ktoré umožňujú dávkovanie veľkých objemov vzorky.

#### Tabuľka I

Techniky dávkovania vzoriek pomocou odparovacích komôriek

##### *Odparovacie komôrky s izotermickou teplotou odparovania*

- Klasické dávkovanie s deličom (obr. 1a)
- Klasické dávkovanie bez deliča (obr. 1a)
- Dávkovanie bez deliča s pretekaním pár solventu<sup>a</sup> (obr. 1a)
- Priame dávkovanie (obr. 1b)
- Dávkovanie systémom horúca odparovacia komôrka–predkolóna–ventil pre elimináciu pár solventu<sup>a</sup> (obr. 1c)

##### *Odparovacie komôrky s programovateľnou teplotou odparovania (PTV)*

- PTV dávkovanie s deličom (obr. 1a)
- PTV dávkovanie bez deliča (obr. 1a)
- PTV priame dávkovanie (obr. 1b)
- PTV s deličom solventu<sup>a</sup> (obr. 1a)
- Dávkovanie systémom PTV odparovacia komôrka–predkolóna–ventil pre elimináciu pár solventu<sup>a</sup> (obr. 1c)

<sup>a</sup> Techniky, ktoré umožňujú dávkovanie veľkých objemov

Odparovanie kvapaliny v horúcej komôrke môže spôsobiť nasledujúce problémy<sup>4</sup>:

- a) Oneskorené odparovanie (delayed evaporation) po nahromadení pravdepodobne prehriatej kvapaliny tvorí relatívne veľký objem pár v krátkom čase a spôsobuje tlakovú vlnu.
- b) Striekacie kvapaliny (shooting liquid) – neodparená vzorka prechádza počas dávkovania až do (pred)kolóny a zaplavuje ju, čo vedie k deformácii tvaru píkov. Vrstva pary oddeľuje kvapalinu od horúceho povrchu, takže kvapalina môže prechádzať cez naplnený liner takmer bez odporu. K striekaniu kvapaliny dochádza hlavne, keď sa kvapalina zhromažďuje na konci ihly striekačky, alebo kapiláry spájajúcej LC s GC, a potom kvapká na horúci povrch náplne. Aby sa tomu zabránilo, kvapalina sa musí privádzať priamo na povrch náplne.
- c) Zaplavenie odparovacej komôrky (flooding of the vapourising chamber) ešte neodparenou vzorkou. K tomu dochádza, keď sa celá komôrka ochladí na teplotu varu solventu (alebo rosného bodu zmesi plyn/para) v dôsledku nedostatočného prenosu tepla do zóny odparovania.
- d) V dôsledku odporu odparovacej komôrky voči eliminácii pár solventu je tlak pár solventu vyšší, ako tlak nosného plynu. Vtedy dochádza k spätnému toku pár solventu (backflow) do prívodného systému nosného plynu.

Tieto problémy sa dajú eliminovať vhodnou voľbou odparovacej komôrky<sup>4</sup> (napr. kremenná kapilára, alebo odparovacie komôrky plnené sorbentom), alebo dávkovaním vzorky pri dostatočne nízkej teplote.

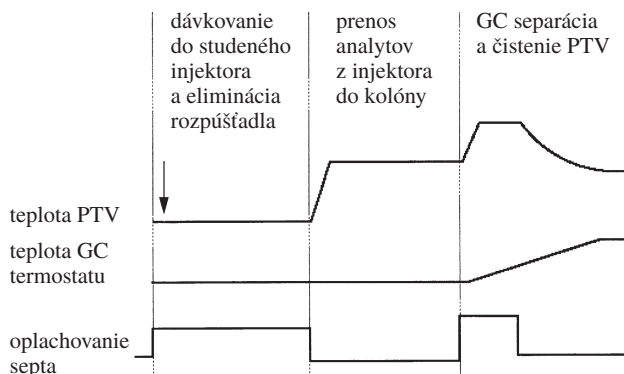
### 3. Techniky dávkovania veľkých objemov do odparovacej komôrky s programovateľnou teplotou odparovania (PTV)

Hlavnou prednosťou injektora s programovateľnou teplotou je možnosť dávkovania vzorky do „studeného“ injektora. Tým sa predchádza nielen problému diskriminácie vysokovrúcich analytov dobre známemu aj pri nástreku malých objemov, ale hlavne problémom spojeným s búrlivým odparovaním kvapaliny pri styku s horúcim povrchom injektora<sup>4,5</sup>. Konštrukcia PTV injektora sa veľmi podobá na klasický „split/splitless“ injektor. Hlavný rozdiel medzi klasickým „split/splitless“ injektorom a PTV injektorom je kontrola teploty. V PTV injektore sa odparovacia komôrka môže rýchlo zahrievať alebo chlaďiť. Teplota sa zvyšuje priamym alebo nepriamym odporovým zahrievaním, zahrievacími blokmi, alebo predhriatym stlačeným vzduchom. Na chladenie sa využíva kvapalnú CO<sub>2</sub>, alebo dusík a Peltierove články<sup>6</sup>.

Pre dávkovanie veľkých objemov pomocou PTV injektora existuje niekoľko techník, ktoré sú podrobnejšie opísané v prehľadovej publikácii<sup>6</sup> a sú spracované v nasledujúcich podkapitolách.

#### 3.1. PTV s deličom solventu (PTV in solvent vent mode)

Celý proces pozostáva z troch krokov: dávkovanie, eliminácia prevažnej časti solventu a prenos látok z injektora do kolóny. Relevantné parametre a ich zmeny v jednotlivých krokoch sú znázornené<sup>7</sup> na obr. 2. Vzorka sa dávkuje pri teplote injektora pod teplotou varu solventu, zvyčajne medzi 0–50 °C pre bežne používané organické rozpúšťadla. Maxi-

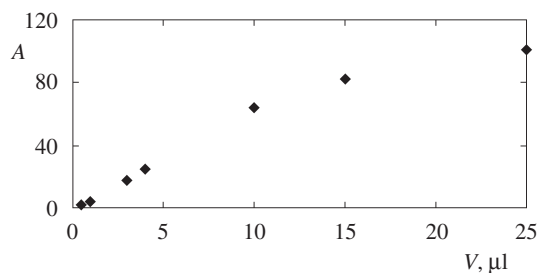


Obr. 2. Princíp dávkovania veľkých objemov do PTV injektora pracujúceho v móde s deličom solventu

málna retencia látok v lineri sa dosahuje nízkou teplotou (cold trapping) a zachytením v solvete (solvent trapping). Počas dávkovania a eliminácie pár solventu je deliaci ventil otvorený. Po takmer úplnej eliminácii solventu sa deliaci ventil zatvorí a analyty sa prenášajú do kolóny zahriatím injektora (splitless transfer). Po ukončení prenosu sa deliaci ventil opäť otvorí a teplota injektora sa zvýši na takú hodnotu, aby sa odstránili vysokovrúce zložky z matrice vzorky. Počas prenosu analytov je teplota kolóny pod teplotou varu solventu, aby sa uľahčilo zaostrenie analytov na vstupe do kolóny. V niektorých prípadoch môže byť výhodné využívať programovanie tlaku. Nízky vstupný tlak počas nástreku a eliminácie pár zvyšuje rýchlosť odparovania solventu, zatiaľ čo vysoký tlak urýchľuje prenos analytov z injektora do kolóny a znižuje termálny rozklad. Pri dávkaní veľkých objemov do PTV injektora pracujúceho v móde s deličom solventu, eliminácia solventu, ako aj separácia solventu a analytov, prebiehajú v injektore súčasne. Prchavé látky sa môžu odparovať spolu so solventom a unikajú cez otvorený deliaci ventil. Parametre, ktoré ovplyvňujú proces odparovania solventu a výťažnosť predovšetkým prchavých analytov, sú nasledovné<sup>8,9</sup>: objem vzorky dávkaný jednorázovo, prípadne rýchlosť dávkovania vzorky, počiatková teplota v PTV, prítok nosného plynu cez deliaci ventil počas dávkovania, vstupný tlak, doba otvorenia deliaceho ventilu, veľkosť lineru a jeho tvar, prípadne typ sorbenta, ktorým sa plní liner. Ako je zrejmé, veľký počet parametrov robí proces optimalizácie pomerne zdĺhavý.

Kapacita lineru určuje maximálny objem kvapaliny,  $V_{\max}$  ktorý je možné jednorázovo (at-once) dávkovať do lineru bez jeho zaplavenia a následného úniku kvapaliny cez deliaci ventil, teda strát prchavých aj neprchavých analytov v nej rozpustených. Kapacita lineru sa experimentálne určuje vizuálne, alebo meraním odozvy analytu v závislosti od dávkaného objemu pre „splitless“ dávkovanie do studeného injektora (obr. 3). Ako je zrejmé z obr. 3, plocha píku hexadekánu lineárne narastá s dávkaným objemom až po 10–15  $\mu\text{l}$ . Pre väčšie dávkané objemy sa začína zakrivovať v dôsledku preťaženia lineru. Zaplavená zóna vytvorená solventom presahuje dĺžku lineru, kvapalina preteká cez dno lineru a je unášaná nosným plynom cez deliaci ventil.  $V_{\max}$  je teda 10  $\mu\text{l}$ .

PTV injektory sú zvyčajne vybavené úzkymi linerami s vnútorným priemerom okolo 1 mm. Takéto linery môžu zadržať



Obr. 3. Určenie kapacity lineru; použitý liner – „open baffled“ s vnútorným priemerom 2 mm, solvent – dichlórmetán, určený  $V_{\max}$  je 10  $\mu\text{l}$ , A – plocha píku

len relatívne malé objemy kvapaliny<sup>7</sup> (10–25  $\mu\text{l}$ ). Pri dávkaní väčších objemov vzorky je nevyhnutné kontrolovať rýchlosť dávkovania. Kapacita lineru sa dá zvýšiť použitím linerov s väčším vnútorným priemerom, alebo naplnením lineru vhodným sorbentom. Použitím lineru s vnútorným priemerom 2,3 mm naplneného sklenenou vatou (dĺžka stĺpca 4 cm) sa zvýšila jeho kapacita na 150  $\mu\text{l}$ , ktoré je možné dávkovať naraz, bez kontroly rýchlosti<sup>8</sup>. Liner s väčším vnútorným priemerom a naplnený sorbentom spôsobuje dva problémy. Po prvé, kvantitatívny prenos analytov z injektora do kolóny trvá dlhšie a analyty sú vystavené dlhšiu dobu vyššej teplote, čo zvyšuje pravdepodobnosť ich tepelnej degradácie. Po druhé, aktívne miesta na sorbente môžu viesť k degradácii analytov, alebo k neúplnému prenosu neprchavých analytov. Pre výber vhodného lineru navrhli Mol a spol.<sup>8</sup> nasledovné kritériá: 1) Na analýzu termolabilných látok sú vhodné linery s vnútorným priemerom cca 1 mm bez sorbentu; pri jednorázovom dávkaní je maximálny dávkaný objem do 20  $\mu\text{l}$ , väčšie objemy je nutné dávkovať kontrolovanou rýchlosťou. 2) Na analýzu termostabilných látok sa môžu použiť linery s vnútorným priemerom 2,5–5 mm; objemy do 150  $\mu\text{l}$  je možné dávkovať jednorázovo, ak je liner naplnený sorbentom, väčšie objemy vyžadujú dávkovanie kontrolovanou rýchlosťou. Dlhší čas potrebný na prenos látok z lineru s väčším vnútorným priemerom sa dá čiastočne kompenzovať zvýšením vstupného tlaku počas prenosu, s následným zvýšením rýchlosti prítoku nosného plynu a urýchlením prenosu látok z injektora do kolóny.

Ďalší parameter, ktorý je potrebné optimalizovať pri dávkaní veľkých objemov do PTV injektora, je čas potrebný na odparenie solventu, teda doba otvorenia deliča solventu. Predčasné zatvorenie deliča solventu spôsobuje rekondenzáciu veľkého množstva solventu na vstupe do kolóny s následnou deformáciou tvaru píkov eluujúcich na začiatku chromatogramu. Zatvorenie deliča príliš neskoro, po odparení aj posledných zvyškov solventu, spôsobuje neprimerané straty prchavých látok. Čas potrebný na elimináciu solventu, skôr ako sa začne prenos analytov do kolóny, závisí od rýchlosti odparovania solventu. Odparovanie solventu spôsobuje ochladenie lineru až o niekoľko desiatok stupňov (cooling effect), ktoré sa prejavuje hlavne v plnených lineroch v dôsledku pomalého prenosu tepla zo stien lineru na miesto odparovania. Teplota v lineri klesá, až kým odparovanie nie je také pomalé, že ochladenie je kompenzované prenosom tepla zo stien lineru. Po úplnom odparení solventu teplota opäť vystúpi na pôvodnú teplotu PTV injektora. Stupeň ochladenia lineru závisí od

rýchlosti odparovania solventu, počiatočnej teploty PTV injektora, prietoku nosného plynu cez delič solventu a od vstupného tlaku<sup>8</sup>. Pokles teploty v lineri je výraznejší počas odparovania prchavých rozpúšťadiel, pri vyššej počiatočnej teplote PTV injektora a pri vyššom prietoku nosného plynu cez delič solventu. Na druhej strane, rýchlosť odparovania solventu klesá s rastúcim vstupným tlakom. Nárast rýchlosti odparovania solventu nie je proporcionálny s rastúcim prietokom cez deliaci ventil, respektíve s klesajúcim vstupným tlakom, pretože rýchlejšie odparovanie je čiastočne kompenzované silnejším chladením. Chladiaci účinok veľkého množstva odparujúceho sa solventu vedie k vzniku nielen axiálneho, ale aj pozdĺžneho teplotného gradientu v lineri<sup>3</sup>. Preto jedným z problémov PTV injektora pracujúceho v móde s deličom solventu je rovnomerné udržiavanie nastavenej teploty pozdĺž celej dĺžky lineru, čo je kritické hlavne počas dávkovania veľkých objemov kontrolovanou rýchlosťou.

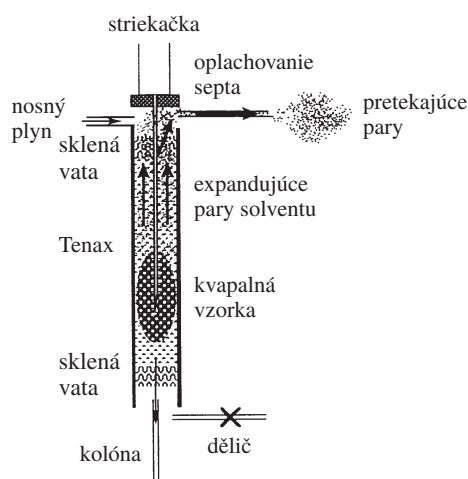
Optimalizácia kritických parametrov PTV injektora (počiatočná teplota injektora, prietok nosného plynu cez deliaci ventil, doba odparovania solventu, rýchlosť dávkovania), ako aj počiatočnej teploty GC termostatu je diskutovaná v cit.<sup>10</sup>

### 3.2. PTV bez deliča solventu (PTV in splitless mode)

Vzorka sa dávkuje pri teplote pod alebo blízko teploty varu rozpúšťadla korigovanej na daný tlak. Počas dávkovania je deliaci ventil zatvorený a solvent sa eliminuje cez analytickú kolónu. Prchavé látky, ktoré sa odparujú spolu so solventom, neunikajú cez deliaci ventil, ale sa koncentrujú v stacionárnej fáze separačnej kolóny, ktorej hrúbka narastá v dôsledku zmáčania solventom (phase-soaking effect). Prietok nosného plynu cez injektor je daný (a zhodný s) prietokom cez kolónu, čo v porovnaní s dávkovaním s deličom výrazne predlžuje čas potrebný na elimináciu solventu.

### 3.3. PTV bez deliča a s pretekaním pár solventu (PTV splitless overflow alebo Splitless large volume injection with vapour overflow)

Princíp dávkovania veľkých objemov vzorky týmto spôsobom do PTV injektora alebo do klasického „split/splitless“ injektora<sup>11</sup> je znázornený<sup>12</sup> na obr. 4. Vzorka sa dávkuje pri teplote vysoko nad teplotou varu rozpúšťadla do spodnej časti lineru naplneného vhodným sorbentom. Prietok nosného plynu je zastavený. Deliaci ventil je zatvorený a ventil na oplachovanie septa (septum purge) je široko otvorený. Cez ten unikajú expandujúce pary búrlivo sa odparujúceho solventu a prchavých analytov. V dôsledku náhleho odparovania solventu dochádza k zníženiu teploty v lineri a vytvárajú sa chladné miesta. Retencia látok v miestach odparovania solventu je výsledkom nízkej teploty a solvatácie<sup>13</sup>. Na konci odparovania sa teplota v lineri rýchlo zvyšuje na pôvodnú teplotu. Nosný plyn opäť začína prúdiť cez odparovaciu komôrku a začína sa prenos analytov z injektora do kolóny. Teplota kolóny sa udržiava aspoň 20 °C nad teplotou varu solventu (korigovaná na vstupný tlak), aby sa zabránilo zaplaveniu kolóny rekondenzujúcimi parami solventu<sup>12</sup>. Použitie tejto techniky je obmedzené len na vyššie vrúce analyty, pretože počas odparovania unikajú cez ventil pre oplachovanie



Obr. 4. Dávkovanie veľkých objemov vzorky bez deliča s pretekaním pár solventu

septu spolu so solventom aj prchavé analyty. Táto metóda bola použitá aj na priame dávkovanie vodných vzoriek<sup>14,15</sup>.

### 3.4. PTV v adsorpčno-termálnom móde (adsorption/thermal desorption alebo SPE/thermal desorption PTV)

Na rozdiel od predchádzajúcich troch techník sa táto metóda používa len na priame dávkovanie vodných vzoriek<sup>16,17</sup>. Vodná vzorka vo forme kvapaliny sa pretláča vysokým prietokom nosného plynu cez liner naplnený vhodným sorbentom. Analyty sa adsorbujú podobne ako pri extrakcii na tuhej fáze. Kvapalina odchádza cez otvorený deliaci ventil. Aby sa zabránilo prieniku vody do kolóny, zavádza sa protiprúd nosného plynu od kolóny smerom k injektoru. Po vysušení sorbentu prúdom nosného plynu (dusíka) sa zachytené látky desorbujú zahriatím injektora a prenášajú prúdom nosného plynu do kolóny.

### 3.5. Dávkovanie do systému horúca odparovacia komôrka-predkolóna-ventil pre skorú elimináciu pár (hot vapourising chamber-precolumn-solvent vapour exit system)

Pri dávkovaní veľkých objemov vzorky do PTV injektora, pracujúceho v móde s deličom solventu (časť 3.1.), a pri dávkovaní do klasického „split/splitless“, alebo PTV injektora v móde bez deliča s využitím pretekania pár (časť 3.3.) prebieha odparovanie solventu a separácia solvent-solút súčasne v tej istej oblasti odparovacej komôrky. To kladie protikladné požiadavky na počiatočnú teplotu odparovacej komôrky. Účinné odparovanie solventu s následným chladiacim efektom vyžaduje vysokú teplotu. Na druhej strane, obmedzenie strát prchavých látok počas eliminácie solventu vyžaduje čo najnižšiu teplotu. Priestorové oddelenie týchto dvoch procesov, teda odparovania solventu a separácie solvent-solút, by

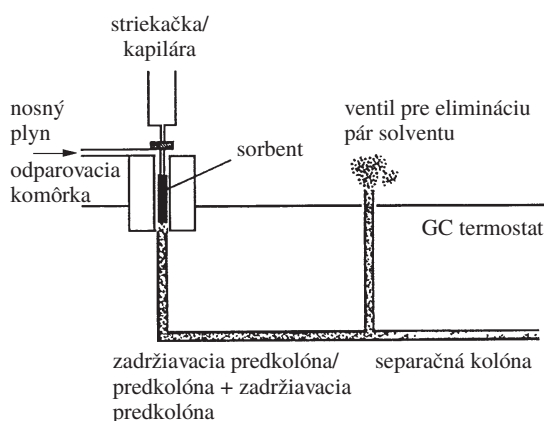
Tabuľka II  
 Aplikácie dávkovania veľkých objemov vzorky do odparovacej komôrky v spojení s GC a LC-GC analýzou

Analyt	Vzorka	Príprava vzorky <sup>a</sup>	Objem dávkovaný do GC	Spôsob dávkovania	Detektor <sup>b</sup>	Medza detekcie	Cit.
Polárne N, P-obsahujúce pesticídy/organochlórovane pesticídy	riečna voda	off-line SPE ( $C_{18}$ ) extrakcia 1 l vody/off-line LLE 1 l vody petroleum éterom	60 $\mu$ l extraktu vody/100–400 $\mu$ l extraktu vody	PTV v SSM	NPD/ ECD	0,03–1 ng.l <sup>-1</sup> v extrakte/0,005–0,025 ng.l <sup>-1</sup> v extrakte	7
Polycyklické aromatické uhľovodíky	sedimenty	soxhlet extrakcia sedimentu hexán:acetón, 1:1	50 $\mu$ l extraktu sedimentu		MS-SIM	0,75 ng.g <sup>-1</sup> sedimentu	
Mono-, dikarboxylové kyseliny, benzoové kyseliny a fenoly	voda, anaeróbné bakteriálne kultúry	5 ml LLE do <i>t</i> -butyl metyl éteru, <i>in-vial</i> metylácia 150 $\mu$ l extraktu	100 $\mu$ l; 70 $\mu$ l.min <sup>-1</sup>	PTV v SSM plinový sklenenou vatou	MS, „full scan“	0,04–0,1 $\mu$ mol.l <sup>-1</sup>	19
Alkylbenzény, chlórované benzény a fenoly, nitrobenzény, atrazín, fenatrin, trifluralin	voda	–	1000 $\mu$ l vzorky	PTV v SSM plinový Tenaxom	FID	–	20
Toluén, etylbenzén, <i>p</i> -dichlórbenzén, 1,2,4-trichlórbenzén, lindán, heptachlór	riečna voda, moč, sérum	predkoncentrácia 2,25 ml vody/0,5 ml moča/0,5 ml séra na „open-tubular trapping column“, desorpčia s $CH_2Cl_2$	75 $\mu$ l	PTV SSM	FID	ppt – nízka ppb	21
Nitro-pížmové zlučieniny, PCBs, organochlórovane pesticídy	ľudský tuk	off-line extrakcia 1 g tuku zmesou voda/acetón/petroleum éter, GPC čistenie	12,5 $\mu$ l	PTV v SSM prázdny liner	AED	–	22
Mono-, di-, tributylcinitie zlučieniny	sedimenty a biomateriál	mikrovlhová extrakcia a derivatizácia	5–20 $\mu$ l	PTV v SSM plinový Tenaxom	QF AAS	5 ng.g <sup>-1</sup>	23
Triazíny, organochlórovane a organofosforečné pesticídy	povrchová voda	–	1000 $\mu$ l vodnej vzorky	PTV v SSM plinový Tenaxom TA	MS-SIM	0,01 $\mu$ g.l <sup>-1</sup>	24
Atrazín, desetylatriazín, simazin, alachlór, metolachlór	morská voda	off-line SPE 200 ml vzorky	40 $\mu$ l; 1,7 $\mu$ l.s <sup>-1</sup>	PTV v SSM prázdny liner	EI-MS/MS, PCI-MS/MS	0,5–5 ng.l <sup>-1</sup>	25
385 pesticídov	ovocie a zelenina	off-line extrakcia, GPC čistenie	12,5 $\mu$ l	PTV v SSM, prázdny liner	AED	10 $\mu$ g.kg <sup>-1</sup> ovocia, zeleniny	26

Tabuľka II – pokračovanie

Analyt	Vzorka	Príprava vzorky <sup>a</sup>	Objem dávkovný do GC	Spôsob dávkovania	Detektor <sup>b</sup>	Medza detekcie	Čit.
Fenylmočoviny a triazíny	voda	off-line LLE, 500 ml s 3×50 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , derivatizácia	100 µl, 500 µl; 90 µl.min <sup>-1</sup>	PTV v SSM, prázdny liner	iónová pasca	0,02–0,07 µg.l <sup>-1</sup>	27
Irgarol 1051 (s-triazín)	voda	off-line SPE 200 ml vzorky	40 µl; 1,7 µl.s <sup>-1</sup>	PTV v SSM, prázdny liner	MS/MS	0,1 ng.l <sup>-1</sup>	28
Triazíny, organofosforečné pesticidy, fenylmočoviny	voda	off-line LLE 20 ml vzorky	25–100 µl; 2,5 µl.s <sup>-1</sup>	„split-splitless“ injektor-predkolóna-SVE	ECD, NPD, FID	0,1 µg.l <sup>-1</sup>	29
Polycyklické aromatické uhľovodíky	cestné splašky	off-line mikroextrakcia 800 ml vody do 2 ml toluénu	70 µl	„split-splitless“ injektor plnený Chromosorbom W	MS-SIM	0,2–1,1 ng.l <sup>-1</sup>	30
Steroly	olivový olej	on-line RPLC-GC predseparácia zriedeného oleja	1050 µl LC eluentu MeOH:H <sub>2</sub> O (75:25); 1400 µl.min <sup>-1</sup>	PTV SSM plnený Tenaxom TA (80–100 mesh)	FID	110–302 µg.l <sup>-1</sup> oleja	31
Ftaláty	pitná a riečna voda	on-line RPLC-GC 10 ml vzorky	720 µl MeOH:H <sub>2</sub> O (85:15); 100 µl.min <sup>-1</sup>	odparovacia komôrka-predkolóna-ventil pre elimináciu pár	MS „full scan“	0,005–0,010 µg.l <sup>-1</sup>	32
Triazíny	riečna voda	priame dávkovanie vzorky <i>in-vial</i> extrakcia <i>t</i> -butyl-metyléterom	500 µl; 10 µl.min <sup>-1</sup> 300 µl; 250 µl.min <sup>-1</sup>	PTV v SSM plnený Tenaxom	NPD	0,01–0,02 µg.l <sup>-1</sup> / 0,01–0,02 µg.l <sup>-1</sup>	9
Pesticidy	riečna voda	on-line RPLC-GC 50 µl vzorky	500–1400 µl MeOH: H <sub>2</sub> O (70:30); 100 µl.min <sup>-1</sup>	PTV v SSM plnený Tenaxom TA	NPD	0,04–1,5 ng.l <sup>-1</sup>	33
Polycyklické aromatické uhľovodíky	pentán	–	120 µl	PTV v SSM plnený Chromosorbom W (60–80 mesh)	FID	–	34
Alkány	minerálny olej	zriedenie pentánom	100 µl	PTV v SSM plnený Chromosorbom W (60–80 mesh)	FID	–	35

<sup>a</sup> LLE – extrakcia kvapalina–kvapalina, GPC – gélová chromatografia, PTV v SSM – injektor s programovateľnou teplotou odparovania pracujúci v móde s deličom solventu, SVE – ventil pre elimináciu pár solventu, RPLC-GC – kvapalinová chromatografia s obrátenými fázami v kombinácii s plynovou chromatografiou; <sup>b</sup> QF AAS – atómový absorpčný spektrometer s kremennou pieckou, EI – elektrónová ionizácia, PCI – pozitívna chemická ionizácia, MS – hmotnostný spektrometer, SIM – selektívne monitorovanie iónov, AED – atómový emisný detektor, ECD – detektor elektrónového záchytu, NPD – detektor na dusík a fosfor, FID – plameňovoionizačný detektor, PCBs – polychlórované bifenyly, TBME – *t*-butylmetyléter



Obr. 5. Schéma systému pre dávkovanie veľkých objemov vzorky pozostávajúceho z odparovacej komôrky, predkolóny a ventilu pre skorú elimináciu pár solventu

značne uľahčilo optimalizáciu. Schéma takéhoto systému, ktorý pozostáva z odparovacej komôrky so sorbentom, predkolóny, ventilu pre skorú elimináciu pár a analytickej kolóny, je znázornená<sup>3</sup> na obr. 5. Vzorka sa dávkuje regulovanou rýchlosťou automatickým dávkovačom, alebo cez kapiláru spájať LC s GC. Odparovacia komôrka plnená sorbentom sa izotermicky zahrieva na 250–300 °C. Pri tejto teplote dochádza k súčasnému odparovaniu solventu aj analytov. Odparovacia komôrka môže byť buď klasický „split/splitless“ injektor, alebo PTV injektor. Injektor s programovateľnou teplotou by mohol byť výhodný hlavne pre analýzu tepelne labilných zlúčenín. Vysokovrúce vedľajšie produkty z matrice ostávajú adsorbované na sorbente, čím sa chráni predkolóna, resp. kolóna. Pary solventu sa eliminujú prúdom nosného plynu cez predkolónu a SVE ventil. Rekondenzáciou časti solventu v predkolóne sa dosiahne separácia solvent–solút a zaostrenie počiatočných zón analytov účinkom solvent efektu, zmáčania stacionárnej fázy solventom a rozdielneho pomeru stacionárnych fáz v predkolóne a separačnej kolóne. Pre solventy bez zmáčacích schopností alebo agresívne solventy sa dá rekondenzácii pár solventu v predkolóne zabrániť jednoduchým zvýšením teploty GC termostatu a menej selektívna separácia solvent–solút (nepriťomnosť solvent efektu) prebieha len v zadrživacej predkolóne (tj. v 2–3 m predkolóne so stacionárnou fázou) účinkom rozdielnej hrúbky stacionárnych fáz. V tomto prípade má eliminácia pár solventu v prúde nosného plynu dodatočnú výhodu (v porovnaní s elimináciou pár samoexpanziou), že zriedením pár nosným plynom sa znižuje rosny bod<sup>18</sup>. Teda teplota zadrživacej predkolóny sa môže úmerne znížiť, čím sa zvýši retencia látok v stacionárnej fáze a zlepši sa zaostrenie ich počiatočných zón.

#### 4. Aplikácie

Technika dávkovania veľkých objemov s využitím PTV injektora v adsorpčno/termálne desorpčnom móde nie je vhodná pre dávkovanie veľkých objemov organických solventov. Z ostatných uvedených techník sa najviac využíva PTV s deličom solventu. Dávkovanie veľkých objemov s PTV v splitless móde je menej vhodné, pretože eliminácia solventu je

neprimerane dlhá, a dávkovanie do klasického „split/splitless“ injektora alebo do PTV injektora s pretakaním pár solventu sa dá aplikovať len na relatívne vysokovrúce zlúčeniny.

Niektoré aplikácie dávkovania veľkých objemov vzorky do odparovacej komôrky sú uvedené v tabuľke II.

#### 5. Záver

Vo väčšine prípadov sa na dávkovanie veľkých objemov používa PTV injektor pracujúci v móde s deličom solventu. Veľkosť dávkovaného objemu závisí od rozmerov a plnenia linera a dá sa zvýšiť opakovaným jednorázovým dávkovaním, alebo dávkovaním s kontrolovanou rýchlosťou. Pozornou optimalizáciou parametrov počas eliminácie solventu (typ linera a sorbent, kryogenické chladenie injektora, prietok nosného plynu cez deliaci výstup, vstupný tlak) je možné redukovať straty prchavých látok. Systém odparovacia komôrka–predkolóna–ventil pre elimináciu pár solventu spája výhody dávkovania do „on-column“ injektora a do odparovacej komôrky. Na jednej strane nedochádza k stratám prchavých analytov, ktoré sa zachytávajú a koncentrujú účinkom solvent efektu v predkolóne bez stacionárnej fázy. V prípade, že solvent nezmača povrch predkolóny, alebo je agresívny, dá sa rekondenzácii solventu v predkolóne zabrániť jednoduchým zvýšením teploty GC termostatu. Vtedy menej selektívna separácia solvent–solút a retencia prchavých analytov prebieha v zadrživacej predkolóne. Na druhej strane vysokovrúce interferujúce komponenty z matrice vzorky neaktivujú predkolónu, keďže ostávajú zachytené na sorbente v odparovacej komôrke, ktorý sa môže podľa potreby meniť.

*Súčasťou riešenia projektu 1/9126/02 (VEGA MŠ SR) je aj táto publikácia.*

#### LITERATÚRA

- Korenková E., Matisová E., Slobodník J.: Chem. Listy 95, 528 (2001).
- Korenková E.: *Rýchla plynová chromatografia a predkoncentračné techniky, Bratislava 2000*, zborník príspevkov. CHTF STU, Bratislava 2000.
- Grob K., Biedermann M.: J. Chromatogr., A 750, 11 (1996).
- Boderius U., Grob K., Biedermann M.: J. High Resolut. Chromatogr. 18, 573 (1995).
- Mol H. G. J., Janssen H. G. M., Cramers C. A., Vreuls J. J., Brinkman U. A. T.: J. Chromatogr., A 703, 277 (1995).
- Engewald W., Teske J., Efer J.: J. Chromatogr., A 842, 143 (1999).
- Mol H. G. J., Althuisen M., Janssen H.-G., Cramers C. A.: J. High Resolut. Chromatogr. 19, 69 (1996).
- Mol H. G. J., Janssen H.-G., Cramers C. A.: J. High Resolut. Chromatogr. 18, 19 (1995).
- Mol H. G. J., Hendriks J. M., Janssen H.-G., Cramers C. A.: J. High Resolut. Chromatogr. 18, 124 (1995).
- Stan H. J., Linkerhägner M.: J. Chromatogr., A 727, 275 (1996).
- Kaufmann A.: Chromatographia 46, 275 (1997).
- Grob K., Brem S., Fröhlich D.: J. High Resolut. Chromatogr. 15, 659 (1992).

13. Grob K., Brem S.: *J. High Resolut. Chromatogr.* *15*, 715 (1992).
14. Grob K., Fröhlich D.: *J. High Resolut. Chromatogr.* *16*, 224 (1993).
15. Grob K., Fröhlich D.: *J. High Resolut. Chromatogr.* *17*, 792 (1994).
16. Teske J., Efer J., Engewald W.: *Chromatographia* *46*, 580 (1997).
17. Teske J., Efer J., Engewald W.: *Chromatographia* *47*, 35 (1998).
18. Hyötyläinen T., Grob K., Riekkola M. L.: *J. High Resolut. Chromatogr.* *20*, 657 (1997).
19. Zapf A., Stan H. J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* *22*, 83 (1999).
20. Mol H. G. J., Janssen H. G. M., Cramers C. A., Brinkman U. A. T.: *J. High Resolut. Chromatogr.* *16*, 459 (1993).
21. Mol H. G. J., Janssen H. G. M., Cramers C. A.: *J. High Resolut. Chromatogr.* *16*, 413 (1993).
22. Linkerhägner M., Stan H. J., Rimkus G.: *J. High Resolut. Chromatogr.* *17*, 821 (1994).
23. Szpunar J., Ceulemans M., Schmitt V. O., Adams F. C., Łobiński R.: *Anal. Chim. Acta* *332*, 225 (1996).
24. Müller S., Efer J., Engewald W.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* *357*, 558 (1997).
25. Steen R. J. C. A., Freriks I. L., Cofino W. P., Brinkman U. A. T.: *Anal. Chim. Acta* *353*, 153 (1997).
26. Stan H. J., Linkerhägner M.: *J. Chromatogr., A* *750*, 369 (1996).
27. Charrêteur C., Colin R., Morin D., Péron J. J.: *Analysis* *26*, 8 (1998).
28. Steen R. J. C. A., Leonards P. E. G., Brinkman U. A. T., Cofino W. P.: *J. Chromatogr., A* *766*, 153 (1997).
29. Suzuki T., Yaguchi K., Ohnishi K., Yamagishi T.: *J. Chromatogr., A* *662*, 139 (1994).
30. Kubinec R., Kuráň P., Ostrovský I., Soják L.: *J. Chromatogr., A* *653*, 363 (1993).
31. Señoráns J., Herraiz M., Tabera J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* *18*, 433 (1995).
32. Hyötyläinen T., Grob K., Biedermann M., Riekkola M. L.: *J. High Resolut. Chromatogr.* *20*, 410 (1997).
33. Perez M., Alario J., Vazquez A., Villén J.: *Anal. Chem.* *72*, 846 (2000).
34. Magni P.: *Proceedings of the 20<sup>th</sup> International Symposium on Capillary Chromatography* (Sandra P., Rackstraw A. J., ed.). Riva del Garda 1998.
35. Magni P., Munari F., Trestianu S.: *Proceedings of the 20<sup>th</sup> International Symposium on Capillary Chromatography* (Sandra P., Rackstraw A. J., ed.). Riva del Garda 1998.

**E. Korenková<sup>a</sup>, E. Matisová<sup>b</sup>, and J. Slobodník<sup>a</sup>** (<sup>a</sup>*Environmental Institute, Koš*, <sup>b</sup>*Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic*): **Large-Volume Injection in Capillary Gas Chromatography Using PTV Injector**

The review deals with large-volume injection techniques in capillary GC employing classic split/splitless and programmable-temperature vapourisation chambers. The basic principles, advantages and limitations of large-volume injection using a programmable temperature vapouriser operating in the solvent vent mode, splitless large-volume injection with vapour overflow and a hot vapourisation chamber-precolumn-solvent vapour exit system are described. An overview of applications is given.