

CHROM. 14,629

DESORPTIONS- UND EICHVORRICHTUNG ZUR SPURENANALYSE VON ORGANISCHEN LUFTINHALTSSTOFFEN MITTELS ADSORPTIVER ANREICHERUNG UND KAPILLAR-GASCHROMATOGRAPHIE

L. WENNRICH, T. WELSCH* und W. ENGEWALD

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, Liebigstrasse 18, 7010 Leipzig (D.D.R.)

SUMMARY

Desorption and calibration devices for trace analysis of organic air pollutants by adsorptive enrichment and capillary gas chromatography

For capillary gas chromatographic determination of organic air pollutants at ppb (10^9) levels being based on adsorptive sampling a desorption device were constructed permitting a substance transfer from adsorption tubes to glass capillary columns. The gas chromatograph was additionally equipped with an arrangement of capillary columns which allows a controlled dosage of very small amounts of substances onto adsorption tubes with respect to identification and calibration. The performance of the technique reported was characterized by means of the reproducibility of the recoveries and retention data.

On the basis of two air samples of different origin the practical applicability of the method was discussed.

EINLEITUNG

Die gaschromatographische Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen in der Luft im ppb (10^9)-Bereich erfordert bekanntlich in der Mehrzahl der Fälle eine Vorkonzentrierung der Komponenten. Eine zu diesem Zweck häufig und mit Erfolg praktizierte Methode stellt die adsorptive Anreicherung der Spuren während der Probenahme und deren anschließende thermische Desorption in ein Trennsystem hoher Auflösung dar¹⁻⁷. Die Leistung einer solchen Kombination wird in hohem Masse von deren apparativer Gestaltung bestimmt, wobei die optimale Anpassung von Desorptions- und Trennsystem von besonderer Bedeutung ist.

Eine Vorrichtung zur thermischen Desorption auf Glaskapillarsäulen sowie eine einfache Technik der Identifizierung und Eichung sollen im folgenden vorgestellt und ihre Leistungsfähigkeit an Beispielen nachgewiesen werden.

APPARATIVES

Speicherrohr

Für die Anreicherung wurden Speicherröhrchen (90 mm × 4 mm I.D. × 6 mm

O.D.) aus Edelstahl mit einem effektiven Volumen von 0.8 ml hergestellt, die in Lit. 10 beschrieben sind.

Desorptionseinheit

Die aus Edelstahl gefertigte Desorptionseinheit (Fig. 1) besteht aus der eigentlichen Desorptionskammer (1), in die sich Speicherröhrchen (2) mittels einer Imbusschraube (3) schnell und gasdicht einsetzen lassen, und einem Verbindungsstück (4) zum totvolumenarmen Anschluss der Kapillarsäule (5), das weiterhin zwei Anschlüsse für die Zu- (6) bzw. Ableitung (7) von Gasen enthält. Die Desorptionskammer kann durch die in einen Keramikkörper eingebettete Widerstandsheizung (8) von 800 Watt innerhalb von 60 sec auf 300°C aufgeheizt werden. Am Kopf der Desorptionskammer lässt sich mittels einer Überwurfmutter (9) ebenfalls eine Gaszuleitung (10) und Ableitung (11) anschliessen. Die Kühlung des Kapillarenanfanges ist durch Einblasen von Stickstoff, der durch Wärmeaustausch mit flüssigem Stickstoff auf ca. -120°C abgekühlt wird, in das 8 cm lange Rohr (12) möglich.

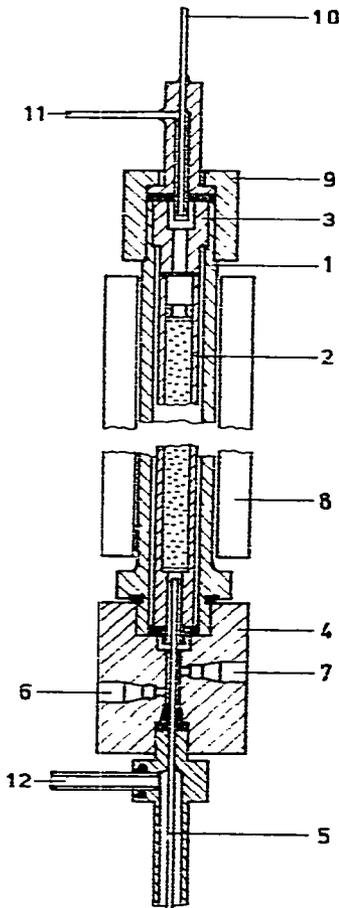


Fig. 1. Desorptionseinheit (Erklärung im Text).

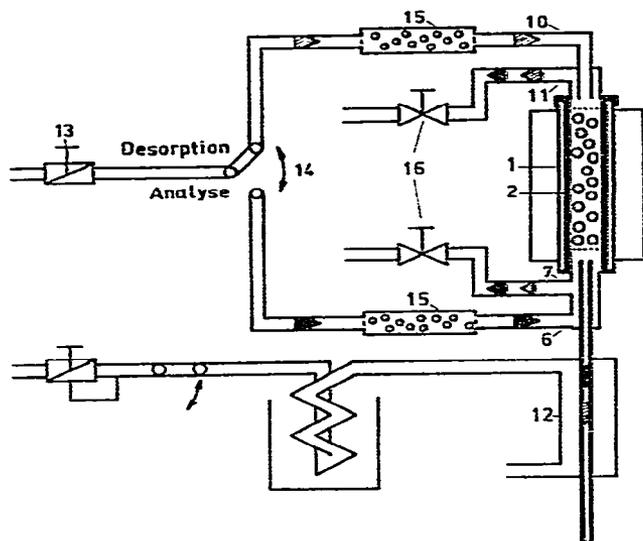


Fig. 2. Verlauf der Gaswege bei der Desorption (▨) und der chromatographischen Analyse (■). Ablauf der Analyse nach Einsetzen des Speicherrohres:

	Zeit			
	T_1	T_2	T_3	T_4
Gaswegschaltung:	Analyse	Desorption	Analyse	
Säulenofen:	Raumtemperatur	Raumtemperatur	Temperaturprogramm	
			Heizrate A	Heizrate B
Kühlung:	ein	ein	aus	
Desorptionsheizung:	aus	ein (280°C)	ein (200°C)	

Gasversorgung

Zur Regelung, Kontrolle, Umschaltung und Reinigung des Trägergases wurde eine Anordnung, bestehend aus Druckregler (13) (Negretti & Zambra, Gross Britanien) Manometer, Umschaltventil (14) (Humphrey, U.S.A.) und Reinigungspatronen (15), in ein thermoisoliertes Gehäuse eingebaut (vgl. Fig. 2). Die einzelnen Funktionselemente sind durch ausgeglühte Edstahlleitungen verbunden; die mit Aktivkohle gefüllten Reinigungspatronen befinden sich unmittelbar vor der Desorptionseinheit. Zur Regelung von Splitgasströmen sind im Gehäuse weitherhin zwei Nadelventile (16) mit entsprechenden Anschlüssen untergebracht.

Geräte und Chemikalien

Ein Gaschromatograph 5840 A mit Flammenionisations-Detektor (FID) (Hewlett & Packard, U.S.A.) wurde benutzt und mit den beschriebenen Zusatzvorrichtungen ausgerüstet.

Als Adsorbentien wurden Tenax GC (Applied Science Labs., U.S.A.) und Cekachrom 2 (VEB Laborchemie, Apolda, D.D.R.) eingesetzt und als Testsubstanzen Alkane (Fluka, Schweiz) sowie Aromaten und Ester (Ferak, Berlin-West) in p.a. Qualität verwendet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Desorption und gaschromatographische Analyse

Der jeweilige Verlauf der Gaswege bei der Desorption und der chromatographischen Analyse ist aus Fig. 2 ersichtlich. Diese Gaswegschialtung hat den Vorteil, dass in Position "Analyse" der beim Einsetzen des Speicherrohres ausströmende Stickstoff einen Lufteinbruch verhindert und die mit dem Speicherrohr eingebrachte Luft über Gasableitung (11) entfernt wird, bevor durch Umschalten des Ventils (14) die Desorption erfolgt. Die Desorptionszeit T_2 und -temperatur werden von der Art des Adsorbens, von der Probe sowie vom Gasmengenstrom bestimmt. Sie lassen sich experimentell⁸ oder auf der Basis entsprechender Durchbruchsvolumina bei Desorptionstemperatur ermitteln⁹⁻¹¹.

Die Gaswegschialtung "Analyse" bei der gaschromatographischen Analyse gewährleistet nicht nur die Versorgung der Kapillarsäule mit "frischem" Trägergas, sondern ermöglicht gleichzeitig eine Spülung des heissen Speicherrohres zur Entfernung eventuell nicht desorbierter, hochsiedender Verbindungen über Ausgang (11). Dadurch stehen regenerierte Speicherröhrchen nach der Analyse erneut zur Verfügung.

Identifizierung und Eichung

Sowohl zur Identifizierung als auch zur quantitativen Bestimmung beliebiger Komponenten in komplexen Gemischen war es erforderlich, eine Möglichkeit zur Aufgabe definierter Substanzmengen im ng-Bereich und darunter auf die Speicherröhrchen zu schaffen. Dazu wurde die in Fig. 3 skizzierte Anordnung ebenfalls im Säulenofen des zur Analyse verwendeten Gaschromatographen untergebracht.

Durch Injektion einer entsprechend verdünnten Lösung der in Betracht kommenden Verbindungen und weitere Stromteilung im Probengeber (17) ist die Herstellung definierter kleiner Substanzmengen möglich. Diese werden im Trägergasstrom

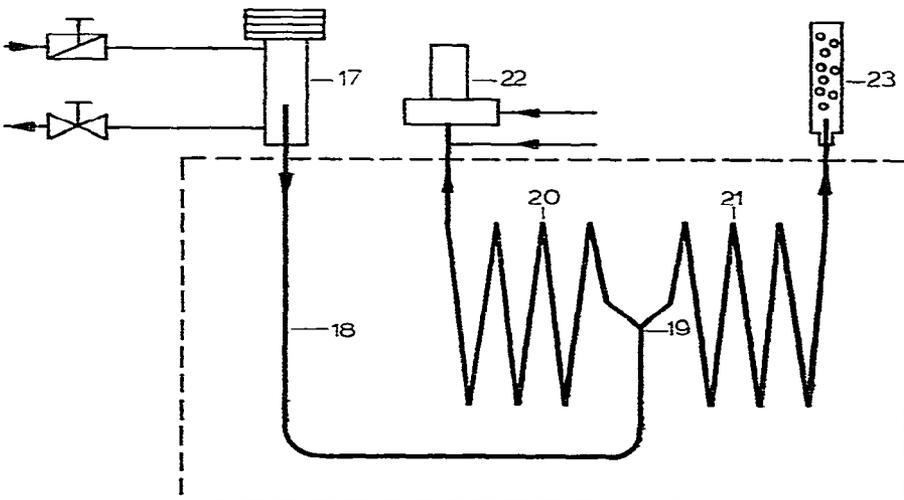


Fig. 3. Anordnung zur Aufgabe kleinster Substanzmengen. (Erklärung im Text).

über eine kurze Verbindungskapillare aus Quarz (18) dem Teiler (19) zugeführt, an den sich zwei völlig identische Trennkapillaren (20) und (21) anschliessen. Dadurch ist eine exakte 1:1-Teilung des Gasstromes gewährleistet, wobei der eine Teil einem Monitor-FID (22) und der andere dem Speicherrohr (23) zugeführt wird. Mit Hilfe des Monitor-Detektors wird somit ein Chromatogramm erhalten, das die qualitative und quantitative Zusammensetzung des im Speicherrohr adsorbierten Gemisches genau wiedergibt. Die Unterbringung der in Fig. 1 und 3 skizzierten Anordnungen im gleichen Säulenofen ermöglicht den Wahlweisen Anschluss der bei der Substanzanalyse bzw. chromatographischen Analyse eingesetzten Kapillare an den bei unveränderten Bedingungen betriebenen FID. Dadurch lassen sich vergleichbare Chromatogramme eines Testgemisches vor und nach der Anreicherung erhalten, die eine einfache Bestimmung der Wiederfindungsrate nach Adsorption und Desorption für beliebige Substanzen erlauben.

Des weiteren können mit Hilfe der beschriebenen Aufgabevorrichtung die üblichen Verfahren der gaschromatographischen Identifizierung wie Vergleich von absoluten bzw. relativen Retentionsdaten oder Zumischen von Testsubstanzen unter den speziellen Erfordernissen der Spurenanalytik mittels adsorptiver Anreicherung angewendet werden. Dazu können Testsubstanzen (Einzelkomponenten oder Gemische) gegebenenfalls zusätzlich auf das bereits beladene Speicherröhrchen gegeben und gemeinsam mit der Probe desorbiert und chromatographiert werden.

Zur quantitativen Bestimmung benutzten wir die Methode der äusseren Eichung, wobei zur Erstellung der Eichkurven Lösungen unterschiedlicher Konzentration nach der oben beschriebenen Methode auf ausgeheizte Speicherröhrchen aufgegeben wurden. Dabei wurden im Rahmen der Genauigkeit der Methode (vgl. Wiederfindungsraten) lineare Abhängigkeiten der Peakflächen der in Tabelle I aufgeführten Verbindungen von der dosierten Menge im untersuchten Bereich (2 bis 120 ng) erhalten. Prinzipiell ist mit dieser Anordnung aber auch die Methode der inneren Eichung mit Fremdschubstanz bzw. analyseneigener Substanz anwendbar.

Charakterisierung des Analysenverfahrens

Zur Bestimmung von Wiederfindungsraten wurden die in Tabelle I aufgeführten Verbindungen einzeln oder im Gemisch in etherischer Lösung mit Hilfe der in Fig. 3 dargestellten Anordnung auf Speicherröhrchen dosiert. Das Injektionsvolumen wurde dabei so gewählt, dass bei Konzentrationen von 150–250 mg/l und einem Splitverhältnis von 1:42 jeweils 2–4 ng pro Komponente auf das Speicherrohr gelangten. (4.5 ng entsprechen im Falle des *n*-Heptans bei einem Probevolumen von 1 l einer Konzentration von 1 ppb!)

Nach Desorption und Analyse wurde die Wiederfindungsrate durch Vergleich der Peakflächen im Monitor- und Analysenchromatogramm ermittelt. Die aus *N* Messungen erhaltenen Mittelwerte für die Wiederfindungsrate \bar{W} sowie für die absoluten und relativen Retentionszeiten \bar{t}_R und \bar{r} der Testsubstanzen sind mit den dazugehörigen Näherungsstandardabweichungen in Tabelle I angegeben. Die mittlere Wiederfindungsrate liegt zwischen 66.4% (Butylacetat) und 76.6% (*n*-Nonan), die Näherungsstandardabweichungen zwischen 5.5 und 10.3%, was in Anbetracht der absoluten Menge von nur 2–4 ng pro Komponente als gut eingeschätzt werden kann. Es ergeben sich keine signifikanten Unterschiede in der Wiederfindungsrate zwischen den Alkanen mit verschiedenen Siedepunkten einerseits und Alkanen, Aro-

TABELLE 1

REPRODUZIERBARKEIT VON WIEDERFINDUNGSRATEN W , BRUTTORETENTIONSZEITEN t_R UND AUF n -HEPTAN BEZOGENE BRUTTORETENTIONSZEITEN r FÜR EINIGE TESTSUBSTANZEN BEI N MESSUNGEN

Bedingungen bei der Probenaufgabe: Testgemisch 150–250 mg/l pro Komponente in Diethylether; injiziertes Volumen 0.6 μ l; Teilungsverhältnis 1:42; auf die Speicherröhrchen gelangende Menge 2–4 ng pro Komponente; Probengeber-temperatur 240°C; Säulentemperatur 75°C; FID-Temperatur 180°C; Kapillarsäulen: Glas, je 15 m \times 0.26 mm, hochtemperatursilyliert mit Hexamethyldisilazan (HMDS), stat. Phase OV-1. Die Bedingungen bei der Desorption und Analyse entsprechen denen in Fig. 4.

Verbindung	N	\bar{t}_R (min)	s	s_{rel} (%)	\bar{r}	s	s_{rel} (%)	\bar{W} (%)	s	s_{rel} (%)
n -Heptan	10	12.93	0.07	0.54	1.000	—	—	72.0	9.6	13.3
n -Octan	10	14.99	0.07	0.47	1.159	0.002	0.17	72.6	8.8	12.1
n -Nonan	10	18.87	0.08	0.42	1.459	0.004	0.27	76.6	10.3	13.5
n -Decan	10	24.15	0.10	0.41	1.868	0.006	0.32	67.7	9.7	14.3
Benzen	6	12.35	0.08	0.65	0.955	0.001	0.11	71.9	8.5	11.8
Toluen	6	13.86	0.07	0.51	1.072	0.002	0.19	73.6	7.9	10.7
Ethylbenzen	6	16.54	0.05	0.30	1.279	0.005	0.39	74.5	6.7	9.0
p -Xylen	6	16.91	0.05	0.30	1.308	0.005	0.38	70.8	5.5	7.8
o -Xylen	6	17.58	0.05	0.28	1.360	0.005	0.38	68.7	8.2	11.9
Styren	6	17.77	0.05	0.28	1.374	0.006	0.44	67.3	7.2	10.7
Butylacetat	6	14.95	0.06	0.40	1.156	0.002	0.17	66.4	8.7	13.1
Ethylglycol- acetat	6	18.19	0.07	0.38	1.407	0.002	0.36	71.3	9.1	12.8

maten und Estern andererseits. Dies zeigt, dass die Wiederfindungsraten für unterschiedliche Substanzklassen nicht durch spezifische katalytische oder Adsorptionseffekte beeinflusst werden. Die kleinen Näherungsstandardabweichungen für die Brutto- und die auf n -Heptan bezogenen Retentionszeiten zeigen, dass die Desorptions- und Analysenbedingungen gut reproduzierbar sind und eine rein gaschromatographische Identifizierung über absolute oder relative Retentionswerte erlauben sollten.

Der jeweils aus den Werten der grössten Näherungsstandardabweichungen berechnete Streubereich (95%ige Sicherheit) beträgt für $t_{R(\text{Benzen})}$ 12.35 ± 0.21 min und für r_{Styren} 1.374 ± 0.015 , das heisst, zwei Komponenten, die sich in ihrer Bruttoretentionszeit um mehr als 0.42 min bzw. im r -Wert um 0.03 unterscheiden, können sicher identifiziert werden. Die benutzte Trennkapillare ermöglichte jedoch eine vollständige Auflösung von Peaks mit geringeren Retentionsunterschieden (z.B. das Peakpaar o -Xylen/Styren), so dass in diesen Fällen für die sichere Identifizierung das Zumischen von Testsubstanzen notwendig war.

Anwendung

Anhand von realen Luftproben wurde die Anwendbarkeit des vorgestellten Analysenverfahrens untersucht.

Bei Kenntnis der potentiellen Emissionsquellen bestand unsere Zielstellung darin, die zu erwartenden Verbindungen in Konzentrationen von 1 ppb und darunter sicher zu erfassen. Eine Abschätzung des Probevolumens für verschiedene Adsorbentien auf der Grundlage spezifischer Retentionsvolumina ergab, dass poröse Polymere

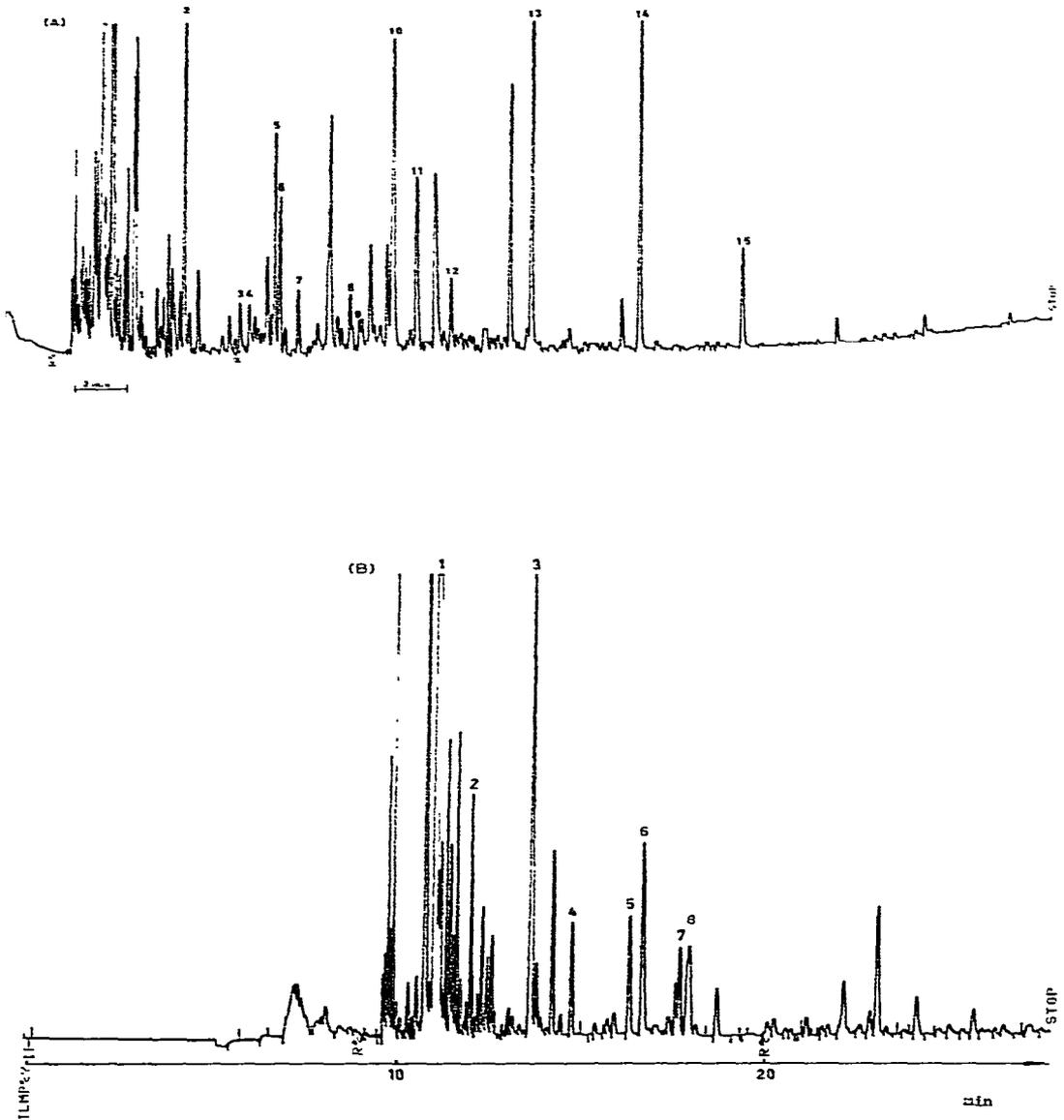


Fig. 4. Chromatogramme von zwei Luftproben. (Probevolumen: A, 0.5 l; B, 0.3 l). Bedingungen der Desorption und Analyse: $T_1 = 3$ min; $T_2 = 5$ min; $T_3 = 1$ min mit $10^\circ\text{K min}^{-1}$; $T_4 = 7$ min mit $1.5^\circ\text{K min}^{-1}$ anliessend mit 4°K min^{-1} . (Erklärung der Zeiten T_1 - T_4 in Fig. 2) FID-Temperatur: 180°C . Kapillarsäule: Glas, $50\text{ m} \times 0.30\text{ mm}$, hochtemperatursilyliert mit HMDS, stat. Phase OV-1, Filmdicke $0.25\ \mu\text{m}$. Trägergas: Stickstoff (0.8 bar). Identifizierte Substanzen und ihre durch externe Eichung ermittelten Konzentrationen (in ppb): A: 1 = Benzen (1.6); 2 = Toluol (26.7); 3 = Ethylbenzen (7.4); 4 = *m*- und *p*-Xylen (6.5); 5 = *o*-Xylen (14.4); 6 = Styren (12.4); 7 = *n*-Nonan (6.5); 8 = 4-Ethyltoluol (5.7); 9 = 1,3,5-Trimethylbenzen (3.4); 10 = 1,2,4-Trimethylbenzen (22.5); 11 = *n*-Decan (16.9); 12 = 1,4-Diethylbenzen (6.2); 13 = *n*-Undecan (20.4); 14 = *n*-Dodecan (18.2); 15 = *n*-Tridecan (8.5). B: 1 = Aceton (158); 2 = Benzen (3.3); 3 = Toluol (6.9); 4 = *n*-Butylacetat (1.9); 5 = Ethylbenzen (2.6); 6 = *m*- und *p*-Xylen (4.8); 7 = *o*-Xylen (1.9); 8 = Ethylglycolacetat (2.9).

wie Cekachrom 2 (Lit. 10) oder Tenax GC^{12,13} für eine vollständige Anreicherung der interessierenden Komponenten bei Raumtemperatur geeignet waren.

Zur Probenahme verwendeten wir Speicherrohre, gefüllt mit ca. 100 mg Tenax GC, die vor den Einlass eines geeichten Auslaufgefäßes geschaltet wurden.

Ein von einer Luftprobe (0.5 l Probevolumen) erhaltenes Kapillarchromatogramm zeigt Fig. 4A. Die Identifizierung der Peaks erfolgte durch Retentionsvergleich und Zumischen von Testsubstanzen der interessierenden Verbindungen nach der bereits beschriebenen Methode. Die getroffene Zuordnung konnte durch Gaschromatografische-Massenspektrometrische Kopplung bestätigt werden.

In der Legende zu Fig. 4A sind die durch äussere Eichung ermittelten Konzentrationen dieser Verbindungen angegeben. Parallelbestimmungen mit drei Speicherrohrröhrchen zeigten, dass die ermittelten Standardabweichungen denen der Wiederfindungsraten annähernd entsprechen.

Das Chromatogramm einer Luftprobe anderen Ursprungs zeigt Fig. 4B. Sie enthält neben einigen polaren Verbindungen auch Komponenten, die in sehr unterschiedlicher Konzentration vorliegen. Auch für diese Aufgabenstellung erwies sich das beschriebene Verfahren der Analyse, Identifizierung und Eichung als gut geeignet.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur gaschromatographischen Bestimmung von organischen Luftinhaltsstoffen im ppb-Bereich auf der Grundlage der adsorptiven Probenahme wurde eine Desorptionsvorrichtung konstruiert, die einen verlustarmen Substanztransfer von beladenen Speicherröhrchen auf Glaskapillarsäulen ermöglicht.

Zum Zweck der Identifizierung und Eichung wurde des weiteren eine spezielle Aufgabevorrichtung im Ofenraum des Gaschromatographen untergebracht, die eine kontrollierte Dosierung von sehr kleinen Substanzmengen auf Speicherröhrchen erlaubt. Die Leistungsfähigkeit der beschriebenen Technik wurde anhand der Reproduzierbarkeit von Wiederfindungsraten und Retentionsdaten diskutiert. Am Beispiel der Analyse von zwei Luftproben unterschiedlichen Ursprungs wurden die praktischen Einsatzmöglichkeiten der Methode gezeigt.

LITERATUR

- 1 K.-H. Bergert, V. Betz und D. Pruggmayer, *Chromatographia*, 7 (1974) 115.
- 2 K.-H. Bergert und V. Betz, *Chromatographia*, 7 (1974) 681.
- 3 K. Y. Lee, D. Nurok und A. Zlatkis, *J. Chromatogr.*, 158 (1978) 377.
- 4 R. G. Schaefer, D. Leythaeuser und B. Weiner, *J. Chromatogr.*, 167 (1978) 355.
- 5 L. C. Michael, M. D. Erickson, S. P. Parks und E. D. Pellizzari, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1836.
- 6 F. Jüttner und K. Wurster, *J. Chromatogr.*, 175 (1979) 178.
- 7 L. Braunstein, K. Hochmüller und K. Sprengler, *Vom Wasser*, 53 (1979) 27.
- 8 R. H. Brown und C. J. Purnell, *J. Chromatogr.*, 178 (1979) 79.
- 9 C. Vidal-Madjar, M.-F. Gonnord, F. Benchah und G. Guiochon, *J. Chromatogr. Sci.*, 16 (1978) 190.
- 10 L. Wennrich, W. Engewald, T. Welsch und B. Wenzel, *Chem. Techn.*, 33 (1981) 203.
- 11 L. Wennrich, W. Engewald und T. Welsch, *Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math.-Naturwiss. R.*, 30 (1981) 82.
- 12 G. Holzer, H. Shanfield, A. Zlatkis, W. Bertsch, P. Juarez, H. Mayfield und H. M. Liebich, *J. Chromatogr.*, 142 (1977) 755.
- 13 L. Wennrich, unveröffentlichte Ergebnisse.