



Определение летучих органических соединений в воздухе с использованием термодесорбера Хроматэк TDA и газового хроматографа Хроматэк-Кристалл с масс-спектрометрическим детектором

Аннотация

В настоящей публикации описывается метод определения летучих органических соединений в воздухе, основанный на отборе пробы на сорбционные трубки с последующей термодесорбцией и анализом на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором. Полученные градуировочные зависимости в диапазоне концентраций от 1–500 и 1–1000 нг (в зависимости от компонента) показывают коэффициент детерминации выше 0,999. Были установлены повторяемость и точность метода, максимальное значение СКО составило 7%, значение точности 9%.



Введение

При анализе атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны контролируются летучие органические соединения (ЛОС), которые относятся к различным классам – углеводороды, галогеносодержащие соединения, спирты, эфиры и т.д.

Отбор пробы осуществляется путем прокачивания воздуха через сорбционную трубку, которая затем транспортируется в лабораторию. Обычно объем пробы воздуха достигает нескольких литров, что позволяет достигать высокой степени концентрирования и определять ЛОС на уровне мкг/м^3 .

Сорбент в трубке выбирается в зависимости от определяемых компонентов. В настоящей работе был выбран сорбент Tenax TA, поскольку он является наиболее универсальным и используется для

определения летучих и малолетучих органических соединений.

ЛОС были проанализированы на термодесорбере Хроматэк TDA, который позволяет проводить автоматический анализ до 50 сорбционных трубок. Принцип работы термодесорбера Хроматэк TDA основан на двухстадийной термодесорбции. На первой стадии сорбционная трубка нагревается и поток инертного газа переносит определяемые компоненты в охлаждаемую ловушку. На второй стадии ловушка быстро разогревается и вещества направляются в хроматографическую колонку.

Термодесорбер TDA имеет опцию осушки для удаления влаги с сорбционной трубки перед десорбцией. Данная опция улучшает анализ проб, отобранных в условиях высокой влажности, а также исключает попадание воды в охлажденную ловушку.

Газовое питание термодесорбера может осуществляться двумя различными инертными газами. Например, в качестве газа-носителя используется гелий, а продувочным газом для десорбции служит более экономичный азот.

Методы анализа

1. ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007 Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках.

Оборудование и материалы

- Газовый хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000 с масс-спектрометрическим детектором
- Колонка BPX-Volatile (60 м × 0.32 мм × 1.8 мкм)
- Термодесорбер Хроматэк TDA
- Сорбционные трубки и ловушка Tenax TA

Режим анализа

Хроматограф			
Время анализа	32 мин		
Колонка			
Газ-носитель	Гелий		
Поток газа-носителя	1,2 мл/мин		
Температура колонки			
	40 °С	5 мин	10 °С/мин
	220 °С	9 мин	
Порт ввода			
Температура	220 °С		
Деление потока	1:10		
Масс-спектрометрический детектор			
Режим сканирования	t-SIM+Scan		
Температура ионного источника	200 °С		
Температура переходной линии	220 °С		
Термодесорбер			
Температура крана	250 °С		
Температура переходной линии	250 °С		
Газ-носитель	Гелий		
Продувочный газ	Азот		
Температура продувки	комнатная		
Расход продувочного газа	20 мл/мин		
Время продувки	2 мин		
Температура десорбции	300 °С		
Время десорбции	5 мин		
Нижняя температура ловушки	-10 °С		
Верхняя температура ловушки	300 °С		
Скорость нагрева ловушки	2000 °С/мин		
Время нагрева ловушки	2 мин		

Экспериментальная часть

Исходный раствор (1000 мкг/мл) был приготовлен из индивидуальных 45 компонентов (содержание основного компонента > 98%). В качестве растворителя был использован метанол. Рабочие градуировочные растворы были приготовлены путем разбавления исходного раствора. Для построения градуировки

были сделаны следующие растворы – 1,0 мкг/мл; 5,0 мкг/мл; 10 мкг/мл; 50 мкг/мл; 100 мкг/мл; 250 мкг/мл; 500 мкг/мл; 1000 мкг/мл.

В качестве внутреннего стандарта был выбран п-фтортолуол. Исходный раствор (1000 мкг/мл) был приготовлен из чистого вещества (99%), растворитель – метанол. Далее исходный раствор был разбавлен метанолом до концентрации 10 мкг/мл который был использован в качестве рабочего раствора внутреннего стандарта.

Сорбционные трубки перед использованием были очищены в десорбере (5.886.045-02). Расход продувочного газа (азот) составлял 50 мл/мин, температура очистки 300°С, время очистки 60 мин.

Рабочие градуировочные растворы и внутренний стандарт дозировали последовательно в сорбционную трубку (Тепак ТА). Объем каждого раствора составлял 1 мкл. Растворитель отдувался с сорбента в устройстве ввода в сорбционную трубку (5.885.023) при расходе 100 мл/мин в течение 1 мин.

Результаты и их обсуждение

При анализе воздуха объем отбираемой пробы, как правило, не постоянный. Поэтому градуировку по жидким растворам удобно проводить в размерности количества вещества, введенного в сорбционную трубку. Например, при дозировании 1 мкл градуировочного раствора с концентрацией 1 мкг/мл масса каждого компонента составит 1 нг. Таким образом, градуировочная зависимость будет построена в размерности нг.

Концентрация вещества в жидком растворе (мкг/мл) соответствует его концентрации в пробе воздуха (мкг/мл) объемом 1 л. Например, концентрация жидкого раствора 1 мкг/мл эквивалента концентрации 1 мкг/м³ при отборе 1 л воздуха.

Анализ стандартной смеси

Как известно, более высокая чувствительность масс-спектрометрического детектора достигается при работе в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM). Однако, для подтверждения присутствия в пробе конкретных компонентов необходимо использовать режим полного ионного тока. Это позволяет проводить идентификация веществ с помощью библиотек масс-спектров.

Хромато-масс-спектрометр Хроматэк-Кристалл позволяет проводить анализ в синхронизированном режиме t-SIM+Scan, что обеспечивает одновременно высокую чувствительность и надежность идентификации.

На рисунке 1 приведена хроматограмма стандартной смеси (10 мкг/мл), что соответствует 10 мкг/м³ для пробы воздуха объемом 1 л. Верхняя хроматограмма показана в режиме полного ионного тока, а нижняя – в режиме SIM.

Линейность

Градуировочная зависимость была построена по восьми стандартным смесям в диапазоне масс веществ, введенных в сорбционную трубку, от 1 по 1000 нг.

В таблице 1 приводятся данные по диапазону линейности, коэффициенту детерминации и относительному среднеквадратическому отклонению градуировочной зависимости.

Большинство компонентов показывают хорошую линейность в диапазоне от 1 до 1000 нг. Однако, некоторые циклические и ароматические углеводороды демонстрируют линейность в диапазоне от 1 до 500 нг. Коэффициенты детерминации (R^2) составили более 0,999 для всех соединений. Относительное среднеквадратическое отклонение градуировочной зависимости – менее 6%.

На рисунке 2 показаны градуировочные зависимости для некоторых веществ – винилиденхлорид, 1-пентанол и 1,3,5-триметилбензол.

Повторяемость

Повторяемость была установлена путем анализа контрольного образца (100 мкг/мл) в количестве 5 измерений.

Рассчитанные значения относительных среднеквадратических отклонений (СКО) по временам удерживания и относительным откликам приведены в таблице 1. Как следует из полученных данных, метод

демонстрирует хорошую повторяемость результатов измерений с СКО менее 7%.

Точность

Точность измерений была определена путем последовательного анализа пяти сорбционных трубок с введенным в них стандартным раствором (100 мкг/мл). Максимальное значение точности составило 9%, данные для всех компонентов показаны в таблице 1.

Остаточное количество после десорбции

Рисунок 3 демонстрирует наложение хроматограммы анализа градуировочной смеси с высокой концентрацией (1000 мкг/мл) и последующего за ним холостого анализа той же самой сорбционной трубки. Как видно, при повторной десорбции на хроматограмме отсутствуют какие-либо значительные остаточные пики.

Кроме этого, термодесорбер Хроматэк TDA имеет функцию дополнительной очистки трубки после завершения десорбции. Таким образом, сорбционные трубки могут быть сразу использованы для следующего отбора пробы.

Заключение

Термодесорбер Хроматэк TDA может быть успешно использован для определения летучих органических соединений в воздухе. Приведенные в работе результаты демонстрируют хорошую линейность, повторяемость и эффективность извлечения компонентов методом термодесорбции.

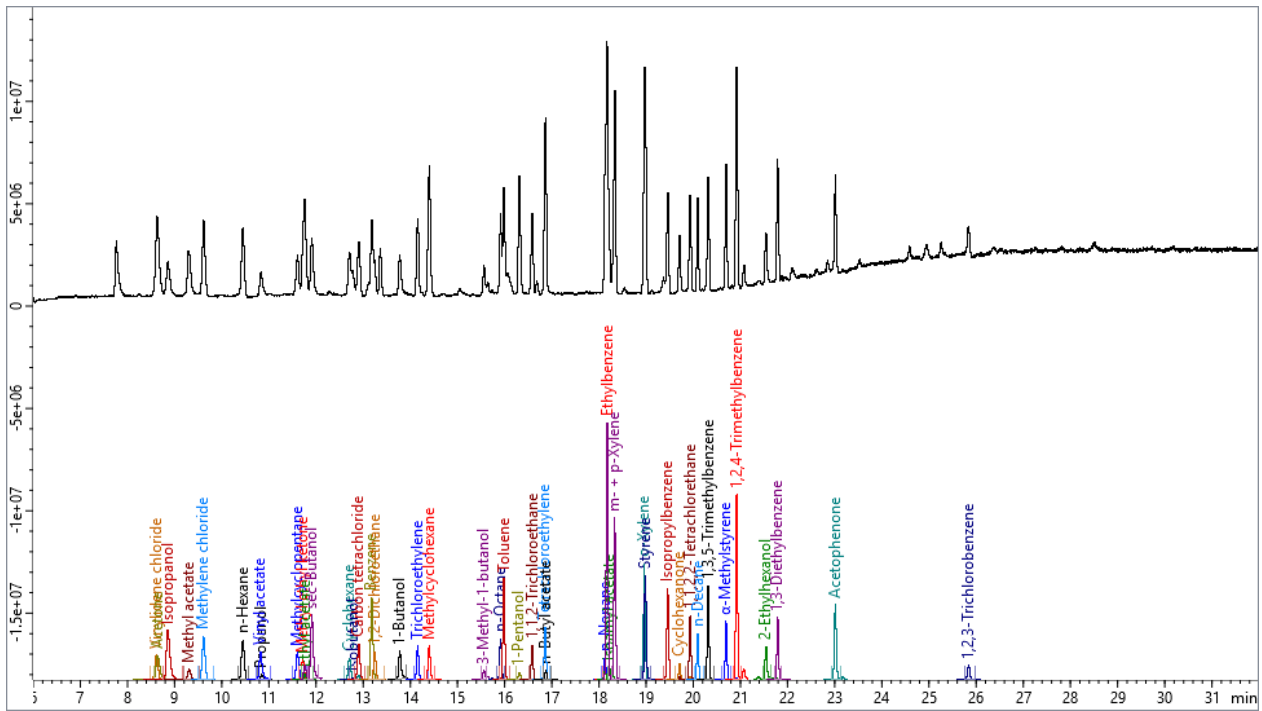


Рисунок 1 – Хроматограммы в режиме t-SIM+Scan стандартного раствора ЛОС, эквивалентного концентрации 10 мкг/м³

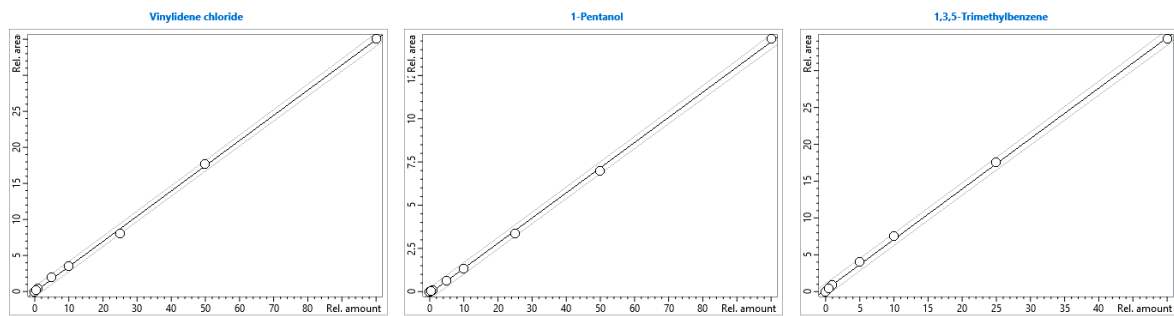


Рисунок 2 – Градуировочные зависимости для винилиденхлорида, 1-пентанола и 1,3,5-триметилбензола

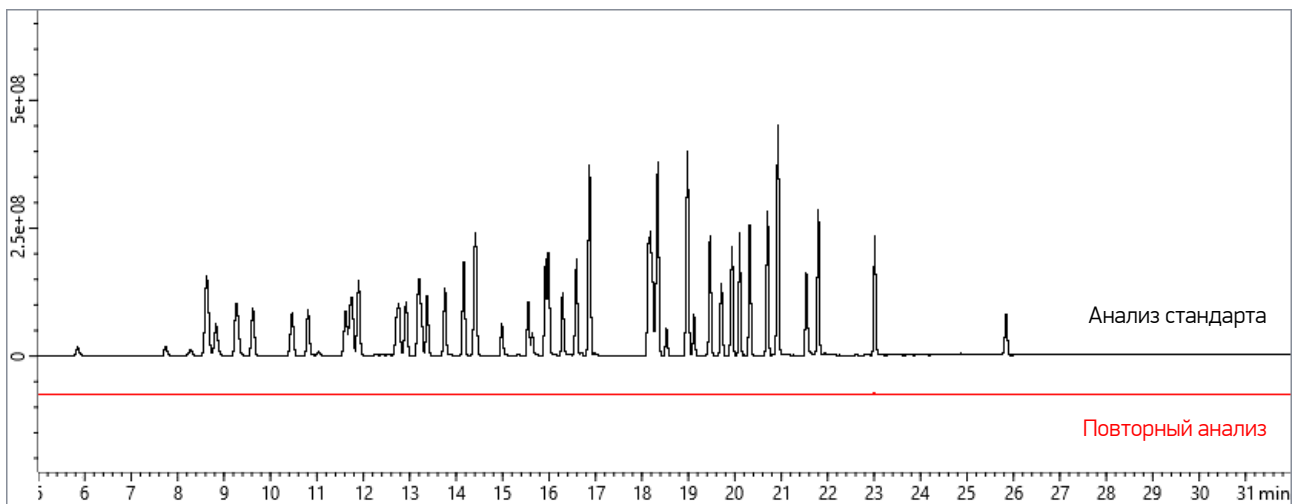


Рисунок 3 – Хроматограмма анализа стандартной смеси (1000 мкг/мл) и последующей повторной десорбции

Таблица 1. Времена удерживания, ионы (m/z), линейность и повторяемость анализа летучих органических соединений

№	Компонент	Время удерживания, мин	Ион (m/z)	Градуировка			Контрольный образец (n=5)		
				Линейный диапазон, нг	R ²	СКО, %	СКО (время), %	СКО (отклик), %	Точность, %
1	Винилиденхлорид	8,607	61	1 – 1000	0,9995	3,84	0,067	6,86	1,3
2	Ацетон	8,623	58	1 – 1000	0,9990	4,68	0,061	5,73	9,0
3	Изопропанол	8,833	45	1 – 1000	0,9999	1,43	0,068	5,77	6,8
4	Метилацетат	9,290	74	1 – 1000	0,9996	3,21	0,031	4,09	4,2
5	Дихлорметан	9,610	84	1 – 1000	0,9998	2,17	0,049	5,06	1,4
6	n-Гексан	10,451	57	1 – 1000	0,9997	2,30	0,042	5,21	2,5
7	Пропанол	10,813	59	1 – 500	0,9998	1,86	0,055	4,25	0,6
8	Винилацетат	10,857	43	1 – 1000	0,9998	2,45	0,049	6,11	4,2
9	Метилциклопентан	11,609	56	1 – 500	0,9998	2,53	0,052	1,74	5,8
10	Метилэтилкетон	11,714	72	1 – 1000	0,9994	3,62	0,040	4,94	0,9
11	Этилацетат	11,756	88	1 – 1000	0,9996	2,79	0,037	3,36	0,2
12	втор-Бутанол	11,900	45	1 – 1000	0,9995	3,67	0,044	5,34	2,4
13	Циклогексан	12,712	84	1 – 500	0,9995	4,37	0,035	6,64	4,9
14	Изобутанол	12,770	74	1 – 500	0,9996	3,40	0,050	4,48	0,4
15	Тетрахлорметан	12,911	117	1 – 1000	0,9996	4,18	0,034	2,13	4,2
16	Бензол	13,179	78	1 – 1000	0,9993	4,33	0,028	5,29	3,3
17	1,2-Дихлорэтан	13,237	62	1 – 1000	0,9993	4,36	0,033	5,06	1,0
18	n-Гептан	13,368	43	1 – 1000	0,9998	2,04	0,045	4,10	4,7
19	1-Бутанол	13,775	56	1 – 1000	0,9996	3,18	0,044	3,44	4,3
20	Трихлорэтилен	14,156	130	1 – 1000	0,9995	3,70	0,031	4,46	1,6
21	Methylcyclohexane	14,402	98	1 – 500	0,9997	3,49	0,016	1,13	3,8
22	3-Метил-1-бутанол	15,553	70	1 – 1000	0,9997	2,64	0,038	4,29	5,1
23	n-Октан	15,915	43	1 – 1000	0,9998	2,51	0,038	3,11	6,0
24	Толуол	15,983	91	1 – 1000	0,9995	3,70	0,028	2,70	4,8
25	1-Пентанол	16,298	70	1 – 1000	0,9994	3,92	0,037	3,48	4,4
26	1,1,2-Трихлорэтан	16,582	97	1 – 1000	0,9996	3,60	0,036	2,40	0,9
27	Тетрахлорэтилен	16,855	166	1 – 500	0,9996	2,93	0,035	2,76	5,2
28	Бутилацетат	16,876	73	1 – 1000	0,9995	3,70	0,035	3,28	3,5
29	n-Нонан	18,132	85	1 – 1000	0,9999	1,80	0,024	2,73	4,1
30	Этилбензол	18,174	91	1 – 500	0,9997	2,36	0,033	3,65	0,5
31	Изоамилацетат	18,226	55	1 – 1000	0,9993	4,32	0,038	3,03	5,1
32	m- + p-Ксилолы	18,337	91	1 – 500	0,9990	5,61	0,043	2,24	7,8
33	o-Ксилол	18,961	91	1 – 500	0,9990	5,26	0,032	3,06	5,2
34	Стирол	18,991	104	1 – 500	0,9996	2,91	0,030	2,83	4,2
35	Изопропилбензол	19,455	105	1 – 500	0,9997	2,99	0,023	2,04	3,6
36	Циклогексанон	19,714	98	1 – 500	0,9993	4,58	0,029	2,80	0,2
37	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	19,933	83	1 – 500	0,9998	2,50	0,024	2,36	8,1
38	n-Декан	20,101	57	1 – 1000	0,9996	3,30	0,030	2,01	5,3
39	1,3,5-Триметилбензол	20,321	105	1 – 500	0,9994	4,10	0,029	2,89	5,9
40	α-Метилстирол	20,703	118	1 – 500	0,9998	2,31	0,029	1,31	2,2
41	1,2,4-Триметилбензол	20,922	105	1 – 500	0,9990	5,95	0,033	2,94	7,1
42	2-Этилгексанол	21,544	57	1 – 1000	0,9996	3,56	0,032	1,99	7,8
43	1,3-Диэтилбензол	21,800	119	1 – 500	0,9996	3,46	0,021	4,53	2,3
44	Ацетофенон	23,018	105	1 – 500	0,9993	4,02	0,019	1,91	5,0
45	1,2,3-Трихлорбензол	25,842	180	1 – 1000	0,9998	2,07	0,018	2,85	4,2

