

Zakład Chemii Środowiska
Panel *Chemia Środowiska*
Pracownia Specjalizacyjna
Ćwiczenie 7 i 8
Data 20.04.2018 i 27.04.2018

***Optymalizacja warunków i oznaczanie lotnych związków
organicznych w próbkach środowiskowych metodą
chromatografii gazowej***

Prowadzący: dr Beata Kultys (beata.kultys@uj.edu.pl)

1. Wprowadzenie

Lotne związki organiczne w środowisku

Do grupy lotnych związków organicznych (z ang. VOCs – *Volatile Organic Compounds*) należą związki organiczne o temperaturach wrzenia mniejszych lub równych 250 °C przy ciśnieniu 101,3 kPa (definicja wg Dyrektywy 2004/42/WE). Grupę tę tworzą różnorodne związki, takie jak: węglowodory alifatyczne i aromatyczne, terpeny, aldehydy, ketony, kwasy, estry, alkohole, halogenowęglowodory.

Związki te dostają się do powietrza, wód i gleb z procesów naturalnych (np. erupcja wulkanów, przemiana materii) oraz antropogenicznych (spalanie paliw, rafinerie, transport, uboczne produkty wielu procesów przemysłowych, używanie rozpuszczalników) i stanowią źródło zanieczyszczeń środowiska.

Bezpośrednie niekorzystne oddziaływanie VOCs wynika z ich właściwości toksycznych, mutagennych i/lub kancerogennych. Oddziaływanie pośrednie związane jest z powstawaniem produktów przemian tych związków, np. w powietrzu związki te biorą udział w fotolitycznym cyklu reakcji razem z tlenkami azotu, prowadząc do powstania smogu fotochemicznego.

Lotne związki organiczne charakteryzują się dużą mobilnością w środowisku, przy czym najszybsze przemieszczanie się zachodzi w powietrzu, wskutek wertykalnego i horyzontalnego mieszania się mas powietrza. Związki wyemitowane do jednego elementu środowiska mogą również przenikać do innego. Jako substancje lotne, odparowują do atmosfery z powierzchni gruntu, wód, szos, terenów stacji benzynowych czy rur wydechowych, kominów przemysłowych lub otwartych zbiorników. Jeżeli nie ulegną żadnym reakcjom chemicznym w atmosferze, to kondensują wraz z wodą, a następnie wracają na powierzchnię Ziemi wraz z wodą deszczową.

Istotną rolę w ocenie skażeń środowiska odgrywają węglowodory monoaromatyczne: benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny (nazywane w skrócie BTEX), ze względu na to, że są jednymi z najbardziej toksycznych oraz wykazują relatywnie wysoką rozpuszczalność w wodzie w porównaniu do innych związków ropopochodnych.

Chromatografia gazowa - metoda oznaczeń lotnych związków organicznych

Metodą stosowaną najczęściej do znaczeń lotnych związków organicznych w badaniach środowiskowych jest chromatografia gazowa. Jest to metoda umożliwiająca rozdzielanie

mieszaniny związków oraz w połączeniu z odpowiednim systemem detekcji, dająca informacje o rodzaju i ilości oznaczanych związków. Chromatografię gazową stosuje się do rozdzielania substancji gazowych oraz takich, które można przeprowadzić w stan gazowy w warunkach analizy chromatograficznej - poprzez odparowanie lub na drodze przemian chemicznych.

Istotą rozdzielania chromatograficznego jest wielokrotny podział składników mieszaniny pomiędzy dwie niemieszające się fazy: fazę stacjonarną i fazę ruchomą, którą w chromatografii gazowej jest gaz, zwany gazem nośnym. Analizowane substancje wraz z gazem nośnym przemieszczają się w kolumnie chromatograficznej, te które mają większe powinowactwo do fazy stacjonarnej wolniej przemieszczają się wzdłuż kolumny i później docierają do detektora. Rejestrowany jest sygnał detektora w funkcji czasu lub objętości fazy ruchomej, czyli tzw. chromatogram, z którego po wcześniej przeprowadzonej kalibracji odczytuje się informacje jakościową i ilościową badanej próbki.

Detektorami najczęściej stosowanymi do oznaczeń VOCs są detektor płomieniowo-jonizacyjny oraz spektrometr mas. W układzie GC/MS kolumna chromatograficzna pełni rolę separatora składników analizowanej mieszaniny, zaś detektor mas rejestruje ich widma masowe, na podstawie których składniki rozdzielonej mieszaniny można zidentyfikować.

Parametry retencji i sprawność rozdzielania

Podstawowym parametrem wykorzystywanym do identyfikacji związków jest czas retencji (t_R), czyli czas mierzony od momentu rozpoczęcia analizy chromatograficznej do pojawiania się maksymalnej ilości analitu w detektorze. Czas retencji substancji wyznacza się w konkretnych warunkach pomiarowych mających wpływ na jego wartość. Te warunki to w szczególności: rodzaj kolumny (jej wymiary i wypełnienie) oraz parametry analizy chromatograficznej (prędkość przepływu gazu nośnego, temperatura kolumny). Porównywanie czasu retencji oznaczanej substancji z wzorcem w celu identyfikacji jest uzasadnione tylko przy zachowaniu identycznych warunków analizy. Dlatego też oprócz t_R stosuje się wielkości retencyjne obliczane względem substancji wzorcowych. Bardzo użytecznym parametrem retencji jest indeks retencji wprowadzony przez Kovatča. Zgodnie z definicją, indeks retencji n -alkanu jest iloczynem liczby atomów węgla w cząsteczce i liczby 100, czyli np. dla n -heksanu indeks retencji wynosi 600. Dla innych związków wyznacza się go w stosunku do retencji n -alkanów - jednego o „ z ” atomach węgla w cząsteczce eluowanego z kolumny przed tą substancją i drugiego o „ $z+1$ ” atomach węgla w cząsteczce eluowanego za tą substancją.

W przypadku programowania temperatury kolumny używa się temperaturowego indeksu retencji wyrażonego wzorem:

$$I_{T_x} = 100 \frac{T_{R_x} - T_{R_z}}{T_{R_{z+1}} - T_{R_z}} + 100z \quad (1)$$

gdzie: T_{R_x} - temperatura retencji związku (z def. temperatura retencji to temperatura kolumny, gdy największa ilość składnika dociera do detektora)

T_{R_z} - temperatura retencji alkanu zawierającego „z” atomów węgla,

$T_{R_{z+1}}$ - temperatura retencji alkanu zawierającego „z + 1” atomów węgla.

Temperatura retencji odpowiada temperaturze kolumny, w momencie gdy największa ilość składnika dociera do detektora. Oblicza się ją na podstawie czasu retencji i szybkości ogrzewania pieca kolumny.

Jako miarę sprawności rozdzielania określonego analitu stosuje się pojęcie liczby pól teoretycznych (N) lub wysokości równoważnej półce teoretycznej ($WRPT$), które można obliczyć według poniższych wzorów:

$$N = 5,54 (t_R / w_{0,5h})^2 \quad (2)$$

$$WRPT = L/N \quad (3)$$

gdzie: $w_{0,5h}$ - szerokość piku w połowie jego wysokości,

L - długość kolumny chromatograficznej.

Kolumnę cechuje tym lepsza sprawność rozdzielania im większa jest liczba pól teoretycznych i im mniejsza wysokość odpowiadająca półce teoretycznej. Sprawność kolumny chromatograficznej można zwiększyć ustalając optymalne warunki analizy, w szczególności prędkość przepływu fazy ruchomej. Zależność H od średniej wartości prędkości przepływu (\bar{u}) podaje równanie van Deemtera, którego uproszczoną postać wyraża równanie:

$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C \bar{u} \quad (4)$$

Poszczególne człony równania 4, i co za tym idzie stałe A , B i C , opisują poszerzenie pasma chromatograficznego wynikające odpowiednio z dyfuzji wirowej, dyfuzji podłużnej i oporu przenoszenia masy. Wysokość odpowiadająca półce teoretycznej zależy również od temperatury kolumny (T), co przedstawia równanie 5:

$$H = A' + \frac{B'}{T} + C' T \quad (5)$$

Z powyższych zależności wynika, że dla danego układu chromatograficznego można ustalić optymalną temperaturę i prędkość przepływu fazy ruchomej, przy których uzyskuje się maksymalną sprawność kolumny.

Miarą rozdzielenia dwóch składników jest rozdzielczość pików (R) definiowana wzorem:

$$R = \frac{2d}{w_1 + w_2} \quad (6)$$

gdzie: d - odległość między maksimami pików, w_1 i w_2 - szerokości podstawy pików.

Jeżeli zamiast szerokości pików przy podstawie wykorzystuje się do obliczenia rozdzielczości ich szerokość w połowie wysokości ($w_{h0,5}$), to powyższy wzór przyjmie postać:

$$R = 1,177 \frac{d}{w_{h0,5(1)} + w_{h0,5(2)}} \quad (7)$$

Piki są tym lepiej rozdzielone im większa jest wartość R . Rozdzielczość „od linii podstawowej” zazwyczaj ma miejsce przy wartości $R = 1,50$, jednakże nie ma wtedy linii podstawy między pikami. Wartości mniejsze od 1,50 wskazują na koelucję pików.

Metody wzbogacania analitów przed analizą chromatograficzną

Lotne związki organiczne w próbkach środowiskowych występują w stężeniach wymagających wzbogacania przed analizą chromatograficzną. W przypadku próbek powietrza najczęściej stosuje się wzbogacanie kriogeniczne i adsorpcję na stałym sorbencie. W przypadku próbek wody i gleby równocześnie ze wzbogacaniem może następować przeniesienie analitów z pierwotnej matrycy do fazy umożliwiającej bezpośrednio wprowadzenie do chromatografu gazowego, czyli innej fazy ciekłej albo gazowej. Stosowane do tego celu są m.in.: techniki ekstrakcyjne do fazy ciekłej, mikroekstakcja do fazy stałej (z ang. *SPME*), analiza fazy nadpowierzchniowej (z ang. *Headspace*).

Techniki analizy fazy nadpowierzchniowej

Techniki *headspace* służą do ekstrakcji lotnych analitów z ciał stałych i cieczy (faz skondensowanych). Dzieli się je na statyczne, gdzie gaz i ciecz pozostają nieruchome, oraz dynamiczne, gdzie jedna lub obie fazy przemieszczają się.

Najbardziej znaną dynamiczną odmianą *headspace* jest metoda *P&T* (z ang. *Purge and Trap*), w której gaz obojętny przepływa w sposób ciągły przez i ponad cieczą. Anality migrują do fazy gazowej a następnie faza gazowa przepływa przez sorbent (np. węgiel aktywny, Tenax), na

którym analyty ulegają sorpcji. Kolejnym krokiem tej metody jest desorpcja (termiczna lub do rozpuszczalnika) i dozowanie do aparatury pomiarowej – najczęściej chromatografu gazowego. W warunkach dynamicznych nie dochodzi do ustalenia się równowagi pomiędzy fazą gazową i ciekłą, co zwiększa ilość związków przechodzących do fazy gazowej.

Stacyczna odmiana headspace polega na analizie fazy gazowej znajdującej się w równowadze termodynamicznej z analizowaną próbką w ustalonej temperaturze. Jeśli objętość fazy ciekłej i gazowej oznaczymy odpowiednio jako V_L i V_G , a stężenie początkowe analitu w fazie ciekłej jako c_L^0 , to po ustaleniu się równowagi stężeń w fazie ciekłej c_L i w fazie gazowej c_G , bilans masy opisuje równanie:

$$c_L^0 \cdot V_L = c_G \cdot V_G + c_L \cdot V_L \quad (8)$$

Tendencję przechodzenia poszczególnych związków chemicznych do fazy gazowej opisuje współczynnik podziału K zdefiniowany jako:

$$K = \frac{c_L}{c_G} \quad (9)$$

K jest związany ze stopniem rozpuszczalności analitu w matrycy. Im wyższa wartość K , tym analit trudniej opuszcza matrycę ciekłą lub stałą. Przykładowe wartości K wyznaczone w temperaturze 40 °C dla wybranych lotnych związków organicznych zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Współczynniki podziału (K) wybranych substancji organicznych w układzie woda – powietrze.

związek	K (dla 40 °C)
benzen	2,90
toluen	2,82
o-ksylen	2,44
cykloheksan	0,077
heksan	0,14
etanol	1355
dichlorometan	5,65
octan n-butylu	31,4
octan etylu	62,4
n-butanol	647

Współczynnik podziału K jest funkcją temperatury (T) i wielkości charakteryzujących układ analit-matryca takich jak: gęstość cieczy (d_L), masa cząsteczkowa cieczy (M_L), współczynnik aktywności Raoult'a analitu (γ_i) i prężność pary nasyconej analitu (p_i^0):

$$K = \frac{R \cdot T \cdot d_L}{p_i^0 \cdot \gamma_i \cdot M_L} \quad (10)$$

Współczynnik podziału maleje wraz ze wzrostem temperatury:

$$\frac{dK}{dT} \cong \frac{1}{T^2} \quad (11)$$

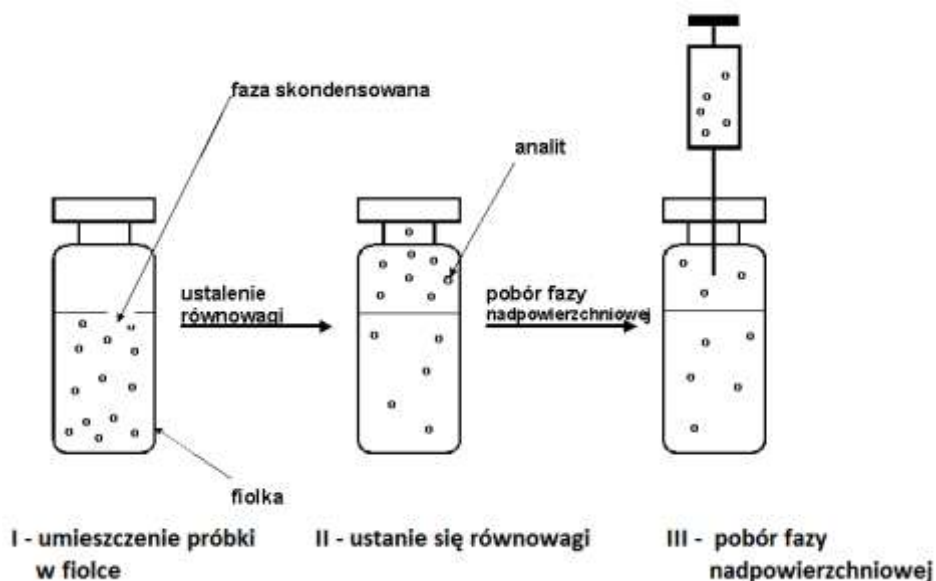
Dysponując współczynnikiem podziału związku pomiędzy fazę ciekłą i gazową (równanie 9) oraz wprowadzając pojęcie stosunku objętości fazy gazowej do fazy ciekłej (r):

$$r = \frac{V_G}{V_L} \quad (12)$$

równanie 8 można przekształcić w następującą postać:

$$c_L^0 = c_G \cdot \frac{K \cdot V_L + V_G}{V_L} = c_G \cdot (K + r) \quad (13)$$

Powyższa formuła jest podstawą wszelkich obliczeń ilościowych przy pomiarach techniką *headspace*. Najwyższe stężenie w fazie gazowej uzyskuje się przy małej objętości fazy gazowej i jak najmniejszym współczynnikiem podziału K . Zasadę metody *headspace*, z uwzględnieniem poszczególnych etapów (I – umieszczenie próbki w fiolce, II – ustalenie się równowagi, III – pobór fazy nadpowierzchniowej) ilustruje rysunek 1.



Rysunek 1. Etapy metody *headspace*.

Aby ilościowo oznaczyć analit w fazie skondensowanej należy najpierw przeprowadzić kalibrację, która określi zależność pomiędzy sygnałem detektora pochodzącym od analitu w fazie gazowej od zawartości analitu z w fazie skondensowanej. Wymaga to wyznaczenia współczynnika podziału bądź wyrugowania go z równania (13), np. przez zastosowanie modelowego układu odniesienia. W tym celu sporządza się jeden lub więcej roztworów

zawierających tą samą objętość cieczy i określone ilości analitu C_{Lm}^0 . W takich warunkach współczynniki podziału są identyczne we wszystkich układach pod warunkiem, że matryca środowiskowa nie różni się znacznie od modelowej, i wtedy znając stężenie analitu w fazie gazowej nad próbką C_G i nad modelowym roztworem C_{Gm} można wyznaczyć stężenie w badanej próbce:

$$C_L^0 = C_{Lm}^0 \frac{C_G}{C_{Gm}} \quad (14)$$

Inne metody umożliwiające obliczenie analitu w fazie skondensowanej to metoda dodatku wzorca, metoda kolejnych ekstrakcji, metoda temperaturowa i zmiennej objętości. Opis wymienionych metod kalibracji można znaleźć w pracy zbiorowej pod redakcją J. Namieśnika „Metody instrumentalne w kontroli zanieczyszczeń środowiska” (Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1992).

2. Literatura

- Szczepaniak W., Metody instrumentalne w analizie chemicznej, PWN, Warszawa 2002, rozdziały: „Wprowadzenie do metod chromatograficznych”, „Chromatografia gazowa” i „Spektrometria mas”.
- „Chemia środowiska”, praca zbiorowa pod red. E. Szczepaniec-Cięciak i P. Kościelniaka, t.1, Uniwersytet Jagielloński, Kraków 1999, rozdz. 2.3.
- Akty prawne dotyczące dopuszczalnych poziomów stężeń oznaczanych substancji:
 - Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 26 stycznia 2010 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu (Dz.U. 2010.16.87)
 - Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2017 poz. 2294)
 - Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014 poz. 1800)
 - Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (tekst jedn. 2016 poz. 1757)

3. Aparatura i stosowane odczynniki

Aparatura do oznaczeń VOCs w powietrzu:

- Chromatograf gazowy Varian Star 3600 CX, wyposażony w kolumnę kapilarną DB-1, detektor płomieniowo-jonizacyjny i pułapkę kriogeniczną,
- pompa i miernik przepływu Side-Trak typ 840,
- komputer z programem „Star Chromatography Workstation” ver. 4.5,
- naczynie Dewara,
- metalowe kanistry SUMMA® o pojemności 6 dm³,
- przepływomierz,

Aparatura do oznaczeń VOCs w wodzie i glebie:

- Chromatograf gazowy HP 6890 wyposażony w kolumnę kapilarną HP-5
- Detektor mas HP 5973
- Headspace HP 7694E
- mieszadło magnetyczne
- waga analityczna, dokładność 0,0001 g
- fiolki do Headspace o pojemności 20 cm³
- pipety automatyczne lub szklane, jednomiarowe i wielomiarowe, do odmierzania objętości 0,5-10 mL
- strzykawka do odmierzania roztworów wzorców chromatograficznych (10-40 µL)
- biureta z lejkiem (do odmierzania metanolu)
- kolba o pojemności 0,5 dm³

Odczynniki:

- gazowa mieszanina wzorcowa węglowodorów (C₂-C₉) w azocie w stężeniach od 5 do 100 ppb (etylen, acetylen, etan, propen, propan, 2-metylopropan, 1-buten, 1,3-butadien, n-butan, t-2-buten, c-2-buten, 2-metylobutan, n-pentan, izopren, t-2-penten, c-2-penten, 2-metylopentan, 3-metylopentan, n-heksan, benzen, n-heptan, toluen, etylobenzen, p-ksylen, o-ksylen, 1,3,5-trimetylobenzen, 1,2,4-trimetylobenzen)
- sprężone gazy: wodór, powietrze, hel, azot

- wzorce chromatograficzne: benzen, toluen, etylobenzen, p-ksylen, o-ksylen, butylobenzen
- metanol o czystości HPLC
- ciekły azot

4. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest:

- oznaczenie lotnych związków organicznych w różnych próbkach środowiskowych (powietrze, wody i gleby) i ocena jakości badanego elementu środowiska;
- wskazanie najkorzystniejszych warunków analizy poprzez interpretację chromatogramów zarejestrowanych przy różnych parametrach mających wpływ na jakość rozdzielania chromatograficznego oraz ocena stosowanych metod oznaczeń w odniesieniu do wymagań metody referencyjnej.

5. Wykonanie ćwiczenia

5.1. Sporządzenie roztworów kalibracyjnych do analiz próbek wody i gleb.

Do przeprowadzenia kalibracji układu analitycznego potrzebne są roztwory wzorcowe zawierające węglowodory BTEX w stężeniach rzędu $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Roztwory o takim stężeniu najlepiej sporządzić metodą kolejnych rozcieńczeń. Kolejno będą sporządzane: (I) - roztwór podstawowy, (II) - roztwór pośredni i (III) – wzorcowy roboczy (WRN). Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność BTEX w wodzie, najpierw sporządza się roztwory w metanolu a dopiero w końcowym etapie roztwory wodne. Skład i sposób sporządzania roztworów podano poniżej w tabeli 2. Z roztworu pośredniego należy sporządzić roztwór do analizy w trybie SCAN oraz roztwór wzorcowy do gleb, natomiast roztwór wzorcowy roboczy (WRN) posłuży do sporządzenia roztworów wzorcowych kalibracyjnych.

5.2. Przygotowanie próbek wody i gleby do oznaczeń BTEX.

Próbki wody: do 5 czystych fiolek odmierzyć pipetą po 10 mL wody badanej.

Próbki gleby: do 6 czystych fiolek *Headspace* odważyć jednakowe ilości gleby, tak aby gleba zajmowała połowę objętości fiołki. Następnie do trzech fiolek dodać roztworu wzorcowego do gleb w ilościach: 40, 20 i 10 μL . Po dodaniu roztworu fiołki zważyć.

Tabela 2. Skład i sposób przygotowania roztworów wzorcowych.

	Skład roztworu	Wykonanie
Roztwór podstawowy	10 mL metanolu 40 µL benzenu 40 µL toluenu 40 µL etylobenzenu 40 µL p-ksylenu 40 µL o-ksylenu 40 µL butylobenzenu	Do zważonej fiołki odmierzyć 10 mL metanolu za pomocą biurety. Zważyć fiołkę z metanolem. Dodać po 40 µL poszczególnych węglowodorów za pomocą mikrostrzykawki. Każdorazowo po dodaniu porcji węglowodoru zważyć fiołkę z roztworem.
Roztwór pośredni	10 mL metanolu 40 µL roztworu podstawowego	Do zważonej fiołki odmierzyć 10 mL metanolu za pomocą biurety. Zważyć fiołkę z metanolem. Za pomocą mikrostrzykawki dodać 40 µL roztworu podstawowego.
Roztwór roboczy (WRN)	500 mL wody dejonizowanej 0,5 mL roztworu pośredniego	Kolbę miarową o pojemności 0,5 dm ³ napełnić wodą dejonizowaną do kreski. Wprowadzić mieszalnik magnetyczny (czysty i suchy), ustawić na mieszadle magnetycznym i wyregulować obroty tak, aby w szyjce kolby widoczny był lej wodny. Przy użyciu pipety automatycznej pobrać 0,5 cm ³ roztworu wzorca pośredniego i wprowadzić pod powierzchnię wody dejonizowanej do kolby miarowej. Pozostawić do mieszania na minimum 10 minut.
Roztwór do analizy w trybie SCAN	9,5 mL wody 0,5 mL roztworu pośredniego	Do fiołki odmierzyć pipetą 9,5 mL wody dejonizowanej i dodać 0,5 mL roztworu pośredniego. Wymieszać roztwór.
Roztwór wzorcowy do gleb	16,5 mL metanolu 0,5 mL roztworu pośredniego	Do zważonej fiołki odmierzyć z biurety 16,5 mL metanolu, zważyć fiołkę, dodać 0,5 mL roztworu pośredniego i ponownie zważyć fiołkę z roztworem. Wymieszać roztwór.
Roztwory wzorcowe kalibracyjne	woda dejonizowana i roztwór WRN w proporcjach: 1) 9 : 1 2) 8 : 2 3) 6 : 4 4) 4 : 6 5) 0 : 10	Ponumerować i zważyć pięć fiołek z zakrętkami. Do czterech fiołek za pomocą pipety odmierzyć 9, 8, 6 i 4 mL wody dejonizowanej i fiołki zważyć. Do fiołek dodać takie objętości roztworu roboczego WRN, aby całkowita objętość roztworów wynosiła po 10 mL. Do fiołki piątej pobrać 10 mL roztworu roboczego WRN. Fiołki z roztworami zważyć.

5.3. Analizy chromatograficzne próbek wody i gleby za pomocą chromatografu gazowego z detektorem mas z wykorzystaniem techniki analizy fazy nadpowierzchniowej:

Po przygotowaniu aparatury do oznaczeń przeprowadzić następujące oznaczenia:

- a) Analiza roztworu wzorcowego BTEX w trybie SCAN w celu wybrania wartości m/z dających najintensywniejsze sygnały dla poszczególnych węglowodorów.
- b) Analizy roztworów wzorcowych BTEX w trybie SIM w celu sporządzenia wykresów kalibracyjnych poszczególnych węglowodorów w próbkach wodnych.
- c) Analizy próbek wody zanieczyszczonej lotnymi związkami organicznymi.
- d) Analizy próbek gleby.

5.4. Odczytanie powierzchni pików z chromatogramów zarejestrowanych po analizie za pomocą GC/MS dla próbek wodnych i gleby.

5.5. Pobranie próbki powietrza i analiza chromatograficzna popranej próbki za pomocą chromatografu gazowego z detektorem FID i pułapką kriogeniczną do wzbogacania analitów.

5.6. Interpretacja chromatogramu próbki powietrza – identyfikacja pików za pomocą czasów i indeksów retencji. Obliczenie stężeń zidentyfikowanych węglowodorów i TVOC.

6. Opracowanie wyników

6.1. Obliczenie stężeń roztworów i sporządzenie wykresów kalibracyjnych dla roztworów wodnych BTEX.

6.2. Obliczenie stężeń oznaczanych związków dla próbek wodnych i porównanie ich z wartościami odniesienia. Ocena metody oznaczeń w odniesieniu do wymagań metody referencyjnej (precyzja, granica wykrywalności i oznaczalności).

6.3. Obliczenie stężeń oznaczanych związków dla próbek gleby i porównanie ich z wartościami odniesienia. Ocena metody oznaczeń w odniesieniu do wymagań metody referencyjnej (precyzja, granica wykrywalności i oznaczalności).

6.4. Obliczenie stężeń zidentyfikowanych węglowodorów i TVOC oraz ocena jakości powietrza atmosferycznego.

6.5. Obliczenie liczby pól teoretycznych i współczynników rozdzielczości pików dla chromatogramów otrzymanych w różnych warunkach (temperatura kolumny, przepływ

gazu nośnego) a następnie wskazanie optymalnych parametrów analizy chromatograficznej.

- 6.6. Wskazanie optymalnych warunków pracy dozownika Headspace poprzez interpretację chromatogramów próbek wody zanieczyszczonej węglowodorami BTEX zarejestrowanych przy różnych parametrach pracy (temperatura, czas wygrzewania próbki, przepływy gazów) .
- 6.7. Porównanie metod oznaczeń VOC w powietrzu, wodzie i glebie pod kątem wpływu matrycy na metodologię oznaczeń oraz w odniesieniu do wymagań metod referencyjnych wg odpowiednich rozporządzeń MŚ.

7. Dodatkowe uwagi

Obowiązujące zagadnienia:

- Lotne związki organiczne w środowisku – źródła antropogeniczne i naturalne, rozprzestrzenianie się w środowisku, przemiany VOCs;
- Chromatografia gazowa – zasada rozdzielania chromatograficznego, budowa chromatografu gazowego, rodzaje kolumn i detektorów, parametry retencji, czynniki wpływające na sprawność kolumny;
- Zasada działania detektora mas;
- Zasady i techniki pobierania próbek gazowych, ciekłych i stałych;
- Metody wzbogacania analitów stosowane w oznaczeniach VOCs (kriogeniczne, z zastosowaniem stałych i ciekłych sorbentów, technika analizy fazy nadpowierzchniowej);
- Metody kalibracji – metoda wzorca zewnętrznego i metoda dodatku wzorca.

Wartości odniesienia dla VOCs w powietrzu, wodzie i glebie należy odszukać w rozporządzeniach wymienionych w spisie literatury, dostępnych np. na stronie <http://isip.sejm.gov.pl/> lub w bazie LEX (dostępnej z <http://lex.adm.uj.edu.pl> przy użyciu posiadanego adresu oraz hasła poczty elektronicznej na głównym serwerze pocztowym UJ).

Przed zajęciami proszę zapoznać się z kartami charakterystyki następujących substancji: benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny, metanol.