

## MULTIAPLIKAČNÍ ZAŘÍZENÍ PRO VZORKOVÁNÍ A DÁVKOVÁNÍ KAPALNÝCH VZORKŮ

LUKÁŠ ČAPKA, PAVEL MIKUŠKA a JOZEF  
ŠESTÁK

*Akademie věd ČR, Ústav analytické chemie, Veveří 97,  
602 00 Brno  
capka@iach.cz*

Došlo 18.9.17, přijato 13.10.17.

Klíčová slova: sběrač frakcí, velkoobjemový sběrač,  
velkoobjemový automatický vzorkovač

### Úvod

Analýza ovzduší patří k nejdůležitějším oblastem environmentální analytické chemie, protože stav ovzduší a obsah kontaminantů v něm má přímý dopad jak na lidské zdraví, tak na další složky životního prostředí. Z hlediska analyzovaných sloučenin lze v ovzduší vzorkovat analyty ve formě plynu nebo aerosolu. Pro analýzy obou forem sloučenin byla vyvinuta celá řada vzorkovačů, přičemž důležitou roli při výběru vzorkovače hraje typ detekčního zařízení.

Techniky vzorkování ovzduší se principiálně dělí na dva základní typy – pasivní a aktivní. V případě pasivních vzorkovačů se jedná o techniky založené na samovolném toku analytů z ovzduší do sběrného média, přičemž dochází k rovnovážnému rozdělení koncentrace analytu v obou prostředích. Nejčastěji využívané pasivní metody využívají principu absorpce do vhodného média nebo adsorpce na povrch vybraného sorbentu a následné extrakce. Nevýhodou těchto metod je ovšem jejich částečná nespolehlivost (nemusí dojít k rovnováze koncentrací), časová náročnost a problémy s kvantifikací<sup>1–3</sup>.

U aktivních vzorkovačů se využívá řízeného odběru ovzduší čerpadlem s přesně danou hodnotou průtoku, případně objemu vzorku (odběrové vaky, kanystry)<sup>2,3</sup>. Jednou z nejčastěji využívaných technik pro aktivní vzorkování je prosávání vzduchu přes roztok reagentu nebo přes patronu s vhodným sorbentem (v případě vzorkování plyných analytů)<sup>2–4</sup> anebo přes filtry (v případě vzorkování aerosolů)<sup>5</sup>. Pro tyto metody je možné využít celou řadu velkoobjemových nebo nízkoobjemových vzorkovačů a použité typy vzorkovacích médií (filtry, roztoky reagentů, sorbenty v patronách) se pak volí podle analyzovaných sloučenin. Nevýhodou vzorkování na filtry nebo patrony je nutnost extrakce filtru/sorbentu před následnou analýzou<sup>4,5</sup>.

Využitím technik založených na záchytu analytů do kapaliny (většinou deionizovaná voda) lze extrakční krok zcela eliminovat a celý postup tak zjednodušit a zkrátit. Pro tyto účely byly vyvinuty tzv. difuzní denudery se stékajícím filmem kapaliny (Wet Effluent Diffusion Denuder, WEDD), které lze přímo připojit před detekční přístroj, jako např. iontový chromatograf nebo průtokový injekční analyzátor (Flow injection analysis, FIA). Tyto denudery lze ovšem využít pouze k analýzám plyných forem (např. kyselina dusičná, dusitá a chlorovodíková, oxid siřičitý, amoniak, formaldehyd, monoterpeny) a nikoliv aerosolů<sup>6</sup>.

Pro vzorkování aerosolů byl vyvinut kontinuální aerosolový vzorkovač (Aerosol Counterflow Two-Jets Unit, ACTJU) se dvěma protichůdnými tryskami, ve kterém se odebíraný vzduch sráží se dvěma proudy kapaliny (deionizovaná voda)<sup>7</sup>. Dochází tak k záchytu aerosolů do dávkované kapaliny a kapaliny na výstupu z kolektoru, obsahující zachycené aerosoly (tzv. effluent), lze analyzovat přímo v připojeném detekčním zařízení. Interferující plyné sloučeniny se zachytí na sorbent (aktivní uhlí) v předřazeném anulárním difuzním denuderu, zatímco aerosol prochází anulárním denuderem bez záchytu<sup>8</sup>. Pokud se anulární denuder odstraní a vzduch vstupuje přímo do ACTJU, vzorkují se současně aerosoly a plyné sloučeniny.

V případě, že je třeba měřit změnu koncentrace polutantů v ovzduší (tj. plynů v WEDD nebo aerosolů v ACTJU) v závislosti na čase, je nutné online analyzovat sloučeniny v effluentu (tj. kapalinu se zachycenými analyty) z WEDD nebo ACTJU. V případě nízkých koncentrací studovaných sloučenin v ovzduší nebo při absenci citlivé online detekční metody je nutné effluent vzorkovat do vhodných nádob. Tento postup lze zautomatizovat za pomoci frakčního kolektoru, který ve stanovených časových intervalech vymění vzorkovací nádobu, do níž se effluent z ACTJU nebo WEDD vzorkuje.

V současné době je na trhu celá řada frakčních kolektorů, avšak jejich vzorkovací nádoby dosahují maximálního objemu několika mililitrů, nebo celkový počet nádob neumožňuje celodenní vzorkování<sup>9,10</sup>. Cílem práce bylo zkonstruovat přenosné zařízení, které by umožňovalo vzorkování v delších časových intervalech do větších vzorkovacích nádob (až 100 ml) po dobu až 24 hodin, nebo v kratších intervalech do malých vialek (nejmenší objem 1,8 ml).

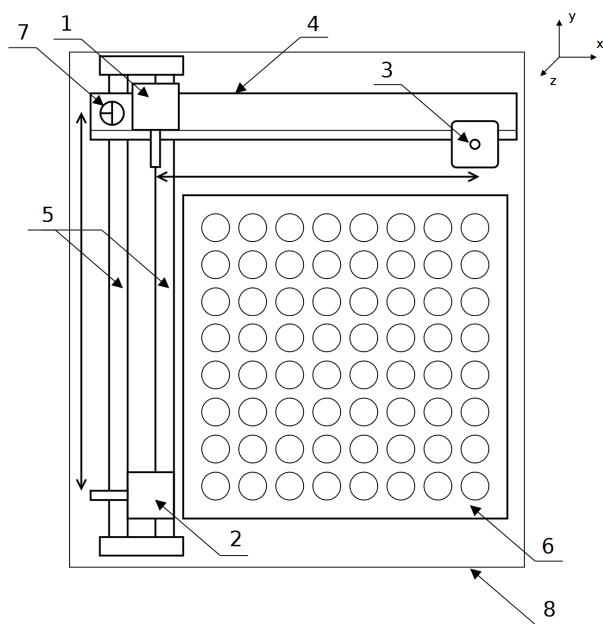
Podobný problém s velkými objemy vzorků nastává při jejich nástřiku do analyzátorů. U moderních přístrojů používaných v analytických laboratořích je již jejich samozřejmou součástí automatický dávkovač (autosampler), který umožňuje plnou automatizaci při analýze většího počtu vzorků a urychluje tak celou proceduru měření. Tyto autosamplery jsou však konstruované pro malé objemy vzorků (řádově několik ml). Dalším cílem práce tedy bylo alternativní využití zařízení jako velkoobjemového dávkovače k různým analytickým přístrojům<sup>11</sup>.

## Experimentální část

### Mechanická část zařízení

Schéma celého zařízení je uvedeno na obr. 1. a na obr. 3 je pak uvedena fotografie zařízení. Z důvodu hmotnosti a tedy snadnější manipulace se zařízením a možnosti jeho použití v terénu (a tudíž odolnosti vůči venkovním podmínkám) byl pro výrobu základních komponent zvolen materiál PVC a pro mechanicky namáhané části nerezová ocel, případně dural. Pro použití zařízení jako vzorkovače nebo dávkovače byla konstrukce opatřena lineárními posuvy ve třech osách (obr. 1: 1–5) a výměnnými bloky (6) pro různě velké vzorkovnice. Bloky pro vzorkovnice (PVC, 40×40×1 cm) byly čtyřbodově připevněny k základové desce (PVC; 8) o rozměrech 56×50×2 cm pomocí křídlových matek kvůli snadné demontáži a výměně. Pro účely 24hodinového nepřetržitého vzorkování byly zhotoveny bloky pro 25 nádob (á 100 ml), 100 vialek (á 4 ml) a 400 vialek (á 1,8 ml).

První a druhý lineární posuv v rovině vzorkovnic (osy XY) umožňují pohyb vzorkovací jehly mezi jednotlivými vzorkovacími nádobami dle předem nastaveného algoritmu. Třetí lineární posuv (osa Z) umožňuje pohyb jehly (nahoru/dolů) při vzorkování kapaliny. První lineární posuv v rovině vzorkovnic (osa Y) sestává ze dvou vodících tyčí (nerezová ocel, 5), které jsou pomocí držáků připevně-



Obr. 1. Schéma mechanické části zařízení; 1 – krokový motor X, 2 – krokový motor Y, 3 – krokový motor Z, 4 – pojezdové rameno, 5 – vodící tyče, 6 – výměnný blok pro zásobní lahve, 7 – třícestný dávkovací ventil, 8 – základová deska, 9 – programovatelná karta NI USB 6501, 10 – tranzistorové pole ULN 2003A, 11 – výkonový budič krokových motorů SD20x, 12 – napájecí zdroj PS 35

ny k základové desce (8). Na vodící tyči jsou nasunuty dva vzájemně spojené vozíky (dural) s integrovanými axiálními ložisky. Rovnoběžně s vodícími tyčemi je veden ozubený řemen, který spojuje hřídel krokového motoru LDO-42STH47-1684AS (2; LDO Motors, Čína) s řemenicí na opačném konci posuvu. Vozíky na vodících tyčích jsou bodově spojeny s ozubeným řemenem a při otáčení hřídele krokového motoru (2) jsou řemenem unášeny. Na vozíky je připevněn druhý lineární posuv v rovině vzorkovnic (osa X). Základem je stejný krokový motor (1) a řemenice, které jsou instalovány na protilehlých koncích pojezdového ramene (4) z duralového L-profilu a spojeny ozubeným řemenem. Na L-profilu je nasazen unášec (PVC), který je bodově připevněn k ozubenému řemeni a při otáčení hřídele krokového motoru (1) klouže po L-profilu. Na plastový unášec je připevněn krokový motor se šroubem SX16-0402LA-120 (3; Microcon, Česká republika), který tvoří třetí lineární posuv (osa Z). Vzorkovací kapilára s jehlou je uchycena na posuvném mechanismu, který je spojen se šroubem krokového motoru (3). Otáčení rotoru krokového motoru způsobuje lineární pohyb vzorkovací jehly ve směru kolmém na rovinu vzorkovnic. Součástí mechanické části zařízení je také třícestný dávkovací ventil (7), který umožňuje během činnosti multiaplikačního zařízení měnit směr toku kapaliny do vzorkovací jehly nebo zásobníku na odpad.

### Řídicí jednotka

Pro ovládání mechanické části zařízení byla zkonstruována řídicí jednotka, propojitelná přes USB kabel s osobním počítačem (PC). Pro tyto účely byly zvoleny běžně dostupné elektronické komponenty: programovatelná karta NI USB 6501 (9; National Instruments, TX, USA), tranzistorové pole ULN2003A (10; STMicroelectronics, Švýcarsko), výkonové budiče krokových motorů SD20x (11; Microcon, Česká republika) a napájecí zdroj PS 35 (12; OK technik-emc, Česká republika) na 230 V. Všechny komponenty byly uloženy do krabice z nerezové oceli o rozměrech 26×14×14 cm.

Programovatelná karta (9) je připojena přes USB kabel k obslužnému PC, na kterém je nainstalován řídicí program, který byl speciálně pro tyto účely vytvořen. Program komunikuje s USB kartou (9) a generuje digitální pulzy 0V/5V na výstupech. Digitální signál je po kabelu nejprve přiváděn na tranzistorové pole ULN2003A (10), kde dochází k zesílení proudu logické 1, a poté na digitální vstupy budičů SD20x (11). Logická 1 na vstupu ENABLE aktivuje výkonový stupeň (11), ke kterému jsou připojeny cívký krokového motoru (1–3). Logická hodnota na vstupu DIR určuje směr otáčení hřídele krokového motoru. Pulzní signál 0/5V je přiveden na vstup STEP. Počet digitálních pulzů určuje počet kroků, o který je krokový motor vybuzen. Propojení výstupů výkonových budičů (11) s krokovými motory (1–3) na mechanické části zařízení je řešeno pomocí vícežilového kabelu s konektorem RS 232.

## Řídicí program

Pomocí speciálně vytvořeného programu (obr. 2) lze měnit časy odběru/dávkování vzorků dle aktuální potřeby a pomocí výměnných bloků lze měnit i celkový počet a objemy nádobek pro vzorky. Na základě zvolených časových intervalů je pak možné automaticky odebírat/dávkovat kapalinu ze/do vzorkovacích nádob. Pro různé bloky se vzorkovnicemi bylo vytvořeno několik programů dle aktuálních požadavků uživatele. Tyto programy byly uloženy (tlačítko SAVE) do paměti počítače a je tak možné je dle potřeb kdykoliv opakovaně načíst (tlačítko LOAD) bez nutnosti nastavení dalších parametrů.

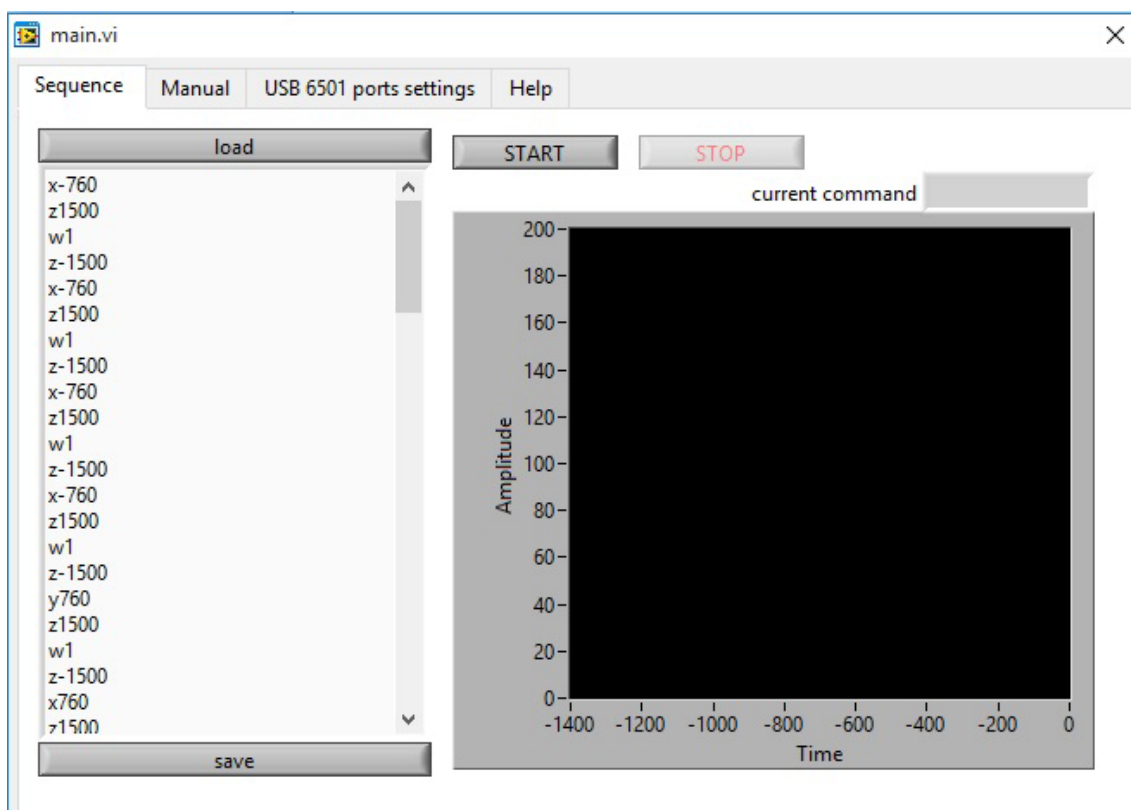
Základní verze programu pro vzorkování má následující průběh. Po spuštění programu tlačítkem START se nejprve přepne dávkovací ventil (7) do druhé pozice, čímž se uzavře přívod do dávkovací jehly a kapalina prochází kapilárou přímo do zásobníku na odpad. Dávkovací jehla se uvede do provozu ze startovací polohy 0 tak, že vykoná pohyb ve směru osy Z nahoru, aby se nacházela nad okrajem vzorkovacích nádob. Následně se adaptér s jehlou posune ve směru osy X doprava na pojezdovém rameni (4) nad následující vzorkovací nádobu. Poté adaptér s jehlou vykoná ve směru osy Z pohyb dolů, přičemž pronikne septem vzorkovací nádoby. Při dosažení koncové spodní pozice se přepne třicestný ventil (7) a kapalina tak prochází jehlou do vzorkovací nádoby. Po navzorkování poža-

dovaného objemu se třicestný ventil (7) přepne, tok kapaliny jehlou se tím zastaví a tato je vysunuta ze vzorkovací nádoby. Po přejezdu jehly nad sousední vzorkovnicí se cyklus opakuje, přičemž po ukončení vzorkování poslední nádoby ve stejné řadě pojezdové rameno (4) vykoná dopředný pohyb ve směru osy Y nad první nádobku v následující řadě. V okamžiku, kdy dojde k navzorkování poslední nádoby, uvede program celý přístroj do výchozí pozice 0. Pokud je nutné v nějaké fázi přerušit vzorkování; stisknutím tlačítka STOP se přístroj uvede do výchozí pozice 0.

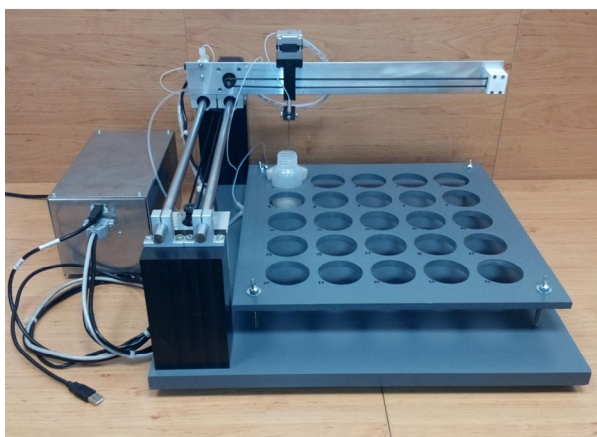
## Výsledky a diskuse

Využití zařízení pro vzorkování aerosolů pomocí kontinuálního aerosolového vzorkovače ACTJU

Zařízení bylo primárně vyvinuto pro odběr kapalných vzorků ze vzorkovacích zařízení pro analýzu ovzduší a jejich následnou analýzu. V tomto případě se jednalo o záchyt aerosolů anorganických aniontů přítomných v ovzduší města Brna. Jako vzorkovací zařízení bylo použito ACTJU se záchytem analytu do deionizované vody a jako analytická koncovka iontová chromatografie (IC; Dionex 2100, USA). Vzhledem k nízkým koncentracím aniontů ve vzduchu bylo nutné před samotnou separaci



Obr. 2. Náhled okna řídicího programu



Obr. 3. Fotografie zařízení s blokem pro 25 vzorkovnic (objem 100 ml)

ještě zařadit prekoncentrační stupeň – extrakci na tuhou fázi (SPE) – a zároveň odebírat pomocí ACTJU větší množství vzorku (75 ml za hodinu). Pro tyto podmínky byly vybrány vzorkovnice s objemem 100 ml a výměnný blok pro 25 vzorků.

Zařízení bylo při vypnutém stavu připojeno teflonovou kapilárou s vnitřním průměrem 0,5 mm na výstup efluentu z ACTJU. Dávkovací jehla se v tomto stavu nachází ve výchozí pozici nad odpadní nádobkou č. 0. Třicestý dávkovací ventil (7) je při vypnutém stavu v pozici, kdy kapalina z ACTJU se zachycenými analyty prochází volně ventilem přes dávkovací jehlu do nádoby 0, propojené se zásobníkem na odpad. Po připojení ovládací jednotky zařízení USB kabelem k počítači byl spuštěn ovládací software a zvolen program pro jednohodinové vzorkování. Po uplynutí 24 hodin byly vzorkovnice vyměněny za nové a vzorky postupně zakonzentrovány na SPE a poté analyzovány pomocí IC.

Opakovatelnost metody byla ověřena pro 24 vzorků při průtoku  $1,25 \text{ ml min}^{-1}$  z ACTJU pod dobu 1 hodiny pro každý vzorek. Navzorkované objemy činily  $73,43 \pm 0,40 \text{ ml}$  s relativní směrodatnou odchylkou (RSD) 0,55 %.

Využití zařízení pro vzorkování těkavých organických sloučenin pomocí difuzního denuderu se stékajícím filmem kapaliny WEDD

Při aplikaci bylo využito spojení s WEDD pro záchyt terpenů z ovzduší do heptanu. Jako vzorkovací lokalita byl zvolen smrkový les v areálu meteorologické stanice na Bílém Kříži. Aby bylo možné sledovat rychlé změny koncentrací monoterpenů v ovzduší v závislosti na čase, byly odebírány 2minutové vzorky po dobu několika dní, což by bez automatizovaného odběru bylo jen těžko dosažitelné<sup>12</sup>. Pro tyto účely byl vybrán blok pro 1,8ml vialky s celkovým počtem 400 pozic. Při této kapacitě lze kontinuálně vzorkovat až po dobu 13 hodin. Z důvodu možného odpaření rozpouštědla přes propíchnuté septum byly vialky

(během denních hodin) odebírány ze zařízení po jednohodinových intervalech a poté přemístěny do ledničky a uchovány pro analýzu na plynovém chromatografu s hmotnostní detekcí (Agilent Technologies, 7890A, 5975C, USA).

Využití zařízení jako velkoobjemového automatického dávkovače (autosamplery)

Zařízení bylo spojeno online s iontovým chromatografem (Dionex 2100, USA) pro analýzu aniontů vázaných na částice atmosférického aerosolu. Tento postup byl vyvinut jako srovnávací analýza k metodě popsané výše (ACTJU-SPE-IC). Pro odběr aerosolů (frakce PM 2,5) byly použity teflonové filtry (porozita  $1 \mu\text{m}$ , 47 mm, Zefluor), přes které byl pomocí membránového čerpadla prosáván venkovní vzduch. Filtry byly následně pomocí ultrazvukové lázně extrahovány v deionizované vodě a extrakt byl analyzován metodou IC. Vzhledem k nízkým koncentracím aniontů a omezené citlivosti IC metody bylo ovšem nutné zařadit před vlastní separaci prekoncentrační krok.

V tomto případě bylo tedy zařízení použito jako velkoobjemový autosampler a extrahované vzorky z filtrů byly umístěny do vzorkovacích nádob (100 ml, blok pro 25 vzorkovnic). Výstup z dávkovací jehly byl připojen teflonovou kapilárou s vnitřním průměrem 0,5 mm k vysokotlakému čerpadlu (AXP, Dionex, USA) určenému pro prekoncentraci vzorku. Na čerpadlo byly přes dávkovací ventil připojeny dvě prekoncentrační kolony ( $2 \times 50 \text{ mm}$ , Dionex IonPac™ AC15, Thermo Scientific, USA) a online propojeny s IC. Po spuštění všech komponent byl po dobu 1 hodiny vzorek ze vzorkovací nádoby v kolektoru dávkován na prekoncentrační kolonu a zároveň vzorek z druhé prekoncentrační kolony dávkován na separační kolonu a analyzován metodou IC.

Při výše popsané aplikaci byla ověřena robustnost, reprodukovatelnost metody a případný „carry-over“ efekt (nežádoucí přenos analytu mezi vzorky). Do bloku pro 25 nádob byly střídavě umístěny vzorkovací nádoby s roztokem dusičnanu sodného ( $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ ), nádoby s vyextrahovanými filtry a nádoby s deionizovanou vodou. Při analýze pomocí IC byla zjištěna shoda výsledků pro roztoky s dusičnanem sodným 94,72 % a pro roztoky s vyextrahovanými filtry 89,47 %. Při analýzách deionizované vody v nádobkách umístěných mezi vzorky nebyl dusičnan sodný detegován.

## Závěr

Cílem popsané práce bylo vyvinout přenosné zařízení, které by bylo univerzálně použitelné pro vzorkování nebo dávkování kapalných vzorků. V případě využití jako vzorkovacího zařízení pracuje jako sběrač frakcí s možností měnit různé objemy vzorkovnic od 1,8 ml až po 100 ml. To umožňuje vzorkovat velké objemy kapaliny po dobu až několik desítek hodin v závislosti na odebíraném průtoku.

Zařízení bylo primárně zkonstruováno pro připojení k dalším zařízením určených pro vzorkování plynných analytů a aerosolů z ovzduší do kapaliny, lze jej však využít i pro přímé vzorkování kapalin. Vzhledem k rozměrům, hmotnosti a použitým materiálům lze zařízení provozovat ve vnitřních i venkovních podmínkách. Další alternativou je použití zařízení jako velkoobjemového autosampleru ve spojení s analytickými metodami, jako jsou průtokové injekční analyzátory nebo kapalinová chromatografie.

## LITERATURA

1. Namiešnik J., Zabiegała B., Kot-Wasik A., Partyka M., Wasik A.: *Anal. Bioanal. Chem.* 381, 279 (2005).
2. Clemitshaw K. C.: *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 34, 1 (2004).
3. Camel V., Caude M.: *J. Chromatogr. A* 710, 3 (1995).
4. Cee R., Ku J. C.: *Analyst* 119, 57 (1994).
5. McMurry P. H.: *Atmos. Environ.* 34, 1959 (2000).
6. Mikuška P., Motyka K., Večeřa Z.: *Talanta* 77, 635 (2008).
7. Mikuška P., Večeřa Z.: *Anal. Chem.* 77, 5534 (2005).
8. Mikuška P., Večeřa Z., Bartošiková A., Maenhaut W.: *Anal. Chim. Acta.* 714, 68 (2012).
9. Presearch: *New Foxy R1 and Foxy R2 Fraction Collectors (Velká Británie)*, str. 1, firemní materiál.
10. Teledyne Isco: *Fraction Collectors (USA)*, str. 1, firemní materiál.
11. Čapka L., Mikuška P., Šesták J.: *Užitný vzor*, CZ 30849 U1, 2017-33783.
12. Křůmal K., Mikuška P., Večeřová K., Urban O., Palluzzi E., Večeřa Z.: *Talanta* 153, 260 (2016).

**L. Čapka, P. Mikuška, and J. Šesták** (*Czech Academy of Sciences, Institute of Analytical Chemistry*): **A Multi-application Device for Sampling and Dosing of Liquid Samples**

The development and use of a device for sampling and dosing of large volume liquid samples is described. In the case of the sampling, the device can be used as a fraction collector in connection with continuous sampling devices such as wet effluent diffusion denuder or aerosol collector. Alternatively, the device can be used for the injection of samples into analyzers (flow injection analyzers, liquid or ion chromatographs).