

ODHAD KONCENTRACE LÁTEK VE VZDUCHU ODEBRANÉM NA SORPČNÍ TRUBIČKU TENAX

**TOMÁŠ ČAPOUN, JANA KRYKORKOVÁ, MV – GŘ HZS ČR,
Institut ochrany obyvatelstva**

**XXIII. mezinárodní konference o separační chemii a analýze
toxických látek, Lázně Bohdaneč, 1. – 2. 11. 2021**



Úvod

- nebezpečné látky ve formě plynů, par, aerosolů a prachů ohrožují prvořadě při mimořádných událostech zasahující jednotku PO i obyvatelstvo, protože inhalační otrava představuje jednoznačně největší riziko,
- proto analýza ovzduší patří mezi významná a důležitá protichemická opatření,
- všechny jednotky HZS krajů předurčené k zásahům na nebezpečné látky jsou vybaveny adsorpčními trubičkami se sorbentem Tenax (hojně používaný syntetický sorbent),
- trubičky slouží k izolaci látek ze vzduchu, potom následuje tepelná desorpce v termodesorpčním zařízení a analýza desorbovaných látek,
- ve spojení s metodou GC/MS jsou trubičky využívány k analýze vnějšího i vnitřního ovzduší včetně pracovního.



Vzorkování ovzduší prováděné jednotkami HZS krajů

Vzorkování založené na adsorpci nebezpečné látky ze vzduchu na trubičky Tenax:

- pasivní vzorkování (samovolná difúze látky na sorbent bez prosávání vzduchu trubičkou)
- prosáváním vzduchu trubičkami pomocí odběrových plynových čerpadel.

Jednotný postup odběru vzorků vzduchu v HZS: prosávání trubičkou Tenax při průtoku 0,5 l/min a době prosávání 20 minut (celkové odebrané množství vzduchu činí 10 l).

Využití trubiček se sorbentem Tenax je v HZS primárně určeno k **identifikaci látek** v ovzduší.



Kvantitativní analýza

- běžně se provádí při monitorování určitých konkrétních látek,
- k tomu je nezbytné provést **kalibraci trubiček** – převládá **metodika absolutní kalibrace**:
 - dávkování známého množství analytu přímo do trubičky (spike),
 - příprava směsí látek s čistým vzduchem nebo dusíkem ve speciálních plynových generátorech,
 - příprava směsí v odběrových nádobách na plyny ředěním vzduchem.



Podmínky měření

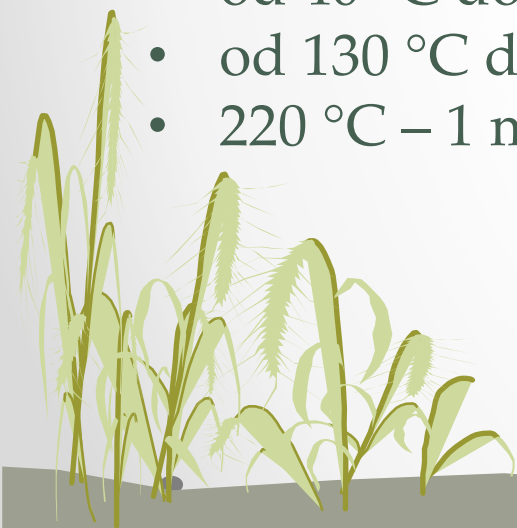
V dynamické kalibrační jednotce připraveny vzdušné směsi 12 látek o koncentraci 1 – 50 ppb – výstup veden na trubičku Tenax TA (ocelové trubičky fy Markes). Sorbované látky analyzovány na GC/MS 7890A/5975C (Agilent) za podmínek:

Termodesorpce (TD 100) :

- čištění: čas - 1 min., průtok - 20 ml/min;
- desorpce: čas - 5 min., teplota - 280 °C, průtok - 20 ml/min;
- nastavení trap modulu: čištění - 1 min., teplota - -10 – 250 °C, průtok - 20 ml/min.

Analýza - GC program:

- 40 °C – 2 min,
- od 40 °C do 130 °C dT/dt 5 °C /min,
- od 130 °C do 220 °C dT/dt 20 °C /min,
- 220 °C – 1 min.



Kalibrace sorpčních trubiček

$$A = k \cdot c + q$$

<i>Látka</i>	<i>Rozmezí koncentrací, ppb</i>	<i>Směrnice k [TIC.10⁻⁶/ppb]</i>	<i>Úsek q [TIC.10⁻⁶]</i>
Dichlormethan	1 – 40	11,2	-0,52
Aceton	1 – 40	12,6	-0,37
1,2-Dichlorethylen	1 – 40	13,8	0,54
Chloroform	1 – 40	14,6	0,70
Ethylacetát	1 – 30	19,1	-0,89
Benzen	1 – 30	20,5	1,00
Trichlorethylen	1 – 30	22,3	0,96
n-Propylacetát	1 – 20	23,7	1,07
Toluen	1 – 20	24,2	1,02
n-Butylacetát	1 – 20	29,0	1,36
Ethylbenzen	1 – 15	34,9	1,63
1,2-Dichlorbenzen	1 – 10	48,8	2,21

- přijata hypotéza o linearitě kalibračních závislostí,
- q zanedbatelný proti $k \cdot c$,
- relativní směrodatná odchylka stanovení 5 až 15 %,
- mez stanovitelnosti 0,3 – 0,5 ppb.

Výpočet koncentrace látek v ovzduší

$$c = (A - q) / k, F_C = 10/k \longrightarrow c = A \cdot F_C / V$$

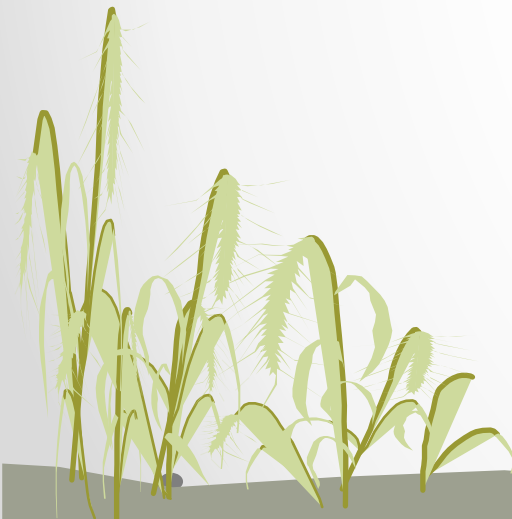
Látka	Koncentrační faktor F_C [ppb . l / TIC.10 ⁻⁶]
Dichlormethan	0,89
Aceton	0,79
1,2-Dichlorethylen	0,72
Chloroform	0,68
Ethylacetát	0,52
Benzen	0,49
Trichlorethylen	0,45
n-Propylacetát	0,42
Toluen	0,41
n-Butylacetát	0,34
Ethylbenzen	0,29
1,2-Dichlorbenzen	0,20

Postup je tedy velmi jednoduchý, ale využitelný pouze pro látky, na něž byly trubičky kalibrovány. V praxi to vyžaduje provést kalibraci pro každou zájmovou sloučeninu.

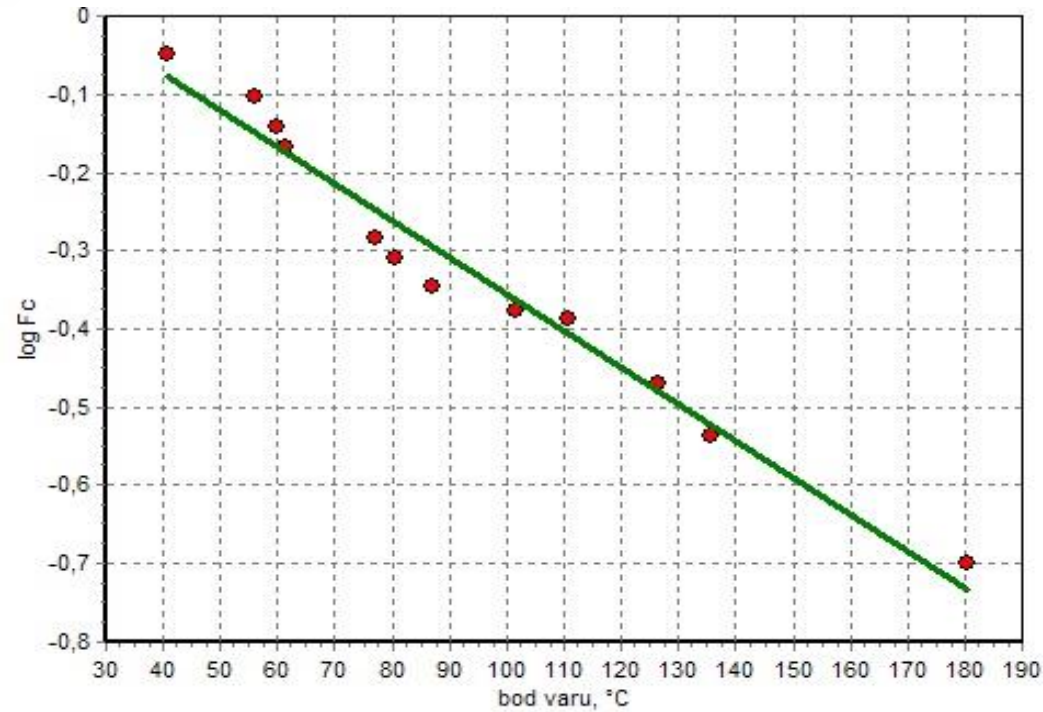
Využití postupu je tedy velmi omezeno v podmínkách chemických laboratoří HZS, kdy při různých událostech jde pokaždé o jinou nebezpečnou látku a kdy potřebný standard látky není k dispozici.

Vliv bodu varu

Látka	Koncentrační faktor F_C [ppb · l / TIC.10 ⁻⁶]	Bod varu, °C
Dichlormethan	0,89	40,7
Aceton	0,79	56,2
1,2-Dichlorethylen	0,72	60,0
Chloroform	0,68	61,3
Ethylacetát	0,52	77,1
Benzen	0,49	80,5
Trichlorethylen	0,45	87,0
n-Propylacetát	0,42	101,6
Toluen	0,41	110,8
n-Butylacetát	0,34	126,5
Ethylbenzen	0,29	135,5
1,2-Dichlorbenzen	0,20	180,5



Vliv bodu varu



$$\log Fc = -0,0047 \cdot T_v + 0,11$$

splněny podmínky linearity → korelační koeficient $R = 0,9910$ (kritická hodnota 0,99) a QC koeficient = 4,68 (kritická hodnota 5,00)

Vliv bodu varu

$$c = A \cdot F_C / V \longrightarrow \log c = \log A + \log F_C - \log V \longrightarrow$$

$$\log c = \log (A/V) - 0,0047 \cdot T_v + 0,11$$

Uvedený závěr a závislost platí pouze:

- pro trubičky se sorbentem Tenax,
- daný postup odběru vzorků vzduchu,
- pro konkrétní systém GC/MS, aktuální kolonu, parametry měření, teplotní GC program,
- pro aktuální termodesorbér a parametry termální desorpce,
- pro látky v rozmezí bodu varu 40 – 180 °C.

Ověření pro jiné látky (methylacetát, n-hexan, cyklohexan, butanal, 3-pentanon, tetrachlorethylen, n-oktan, o-xylen, kumen, sarin, soman, 1-heptanol aj.) při různých koncentracích: **maximální dosažený relativní rozdíl** odhadu koncentrace a předložené koncentrace činil **33 %**

Odhad koncentrace látek v ovzduší

Pro jiné systémy obecně platí pro odhad koncentrace libovolné látky v ovzduší odebraném na trubičku Tenax:

$$\log c = \log (A/V) + K \cdot T_v + Q$$

Kalibrace vlastního systému GC/MS a termodesorbéru:

- zvolí se dvě látky, jedna s bodem varu kolem 40 °C a druhá kolem 180 °C,
- připraví se parovzdušné směsi těchto látek o koncentraci do 10 ppb,
- na trubičky Tenax se odeberou směsi par látek se vzduchem o celkovém objemu 10 litrů nebo nižším při průtoku směsi trubičkou 0,5 l/min,
- variantním postupem je příprava trubičky spikováním takovým množstvím látky, které odpovídá výše uvedené koncentraci v 10 l vzduchu,
- provede se GC/MS analýza pomocí vlastního přístroje s termodesorpčním zařízením při zvolených parametrech měření,
- odečtou se plochy chromatografických píků obou zvolených látek,
- pro každou látku se doplní do uvedené rovnice předložená koncentrace látky, plocha chromatografického píku, objem odebraného vzduchu a bod varu,
- výsledkem jsou dvě rovnice o dvou neznámých parametrech K a Q,
- vypočítají se parametry K a Q, dosadí do uvedené rovnice, která se dále používá k odhadu koncentrace různých látek v ovzduší.

Odhad koncentrace látek v ovzduší

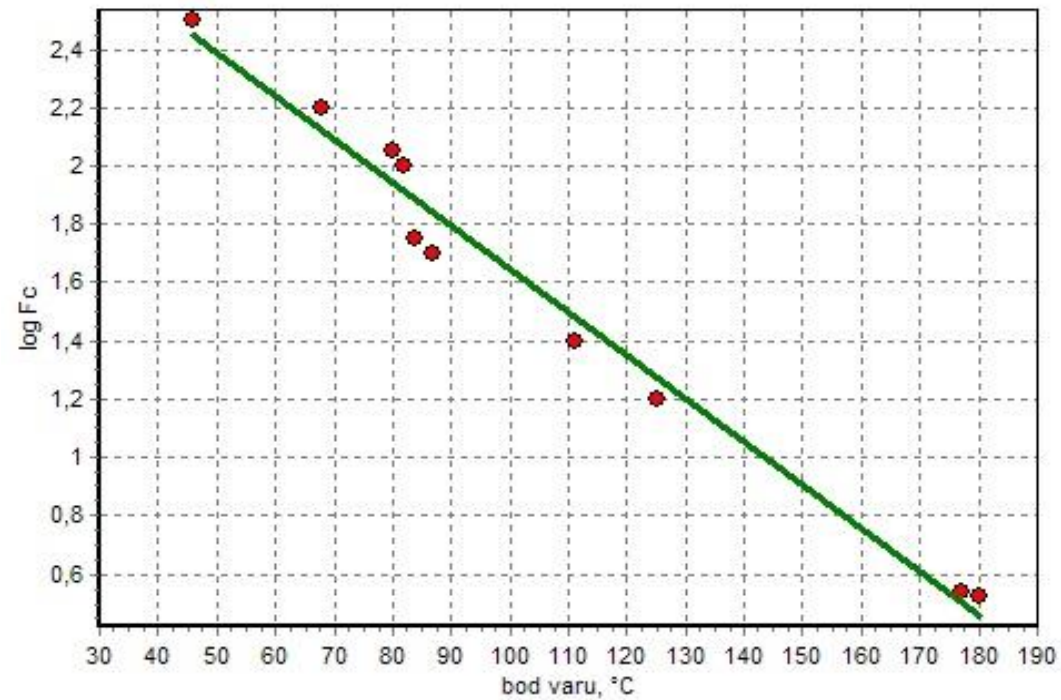
Příklad aplikace postupu na jiném zařízení:

Využití vlastních 13 let starých dat publikovaných v práci zabývající se studiem závislosti plochy píku na koncentraci 9 látek rozdílných vlastností ve vzdušné směsi odebrané prosáváním trubičkou Tenax. Rozdílly v experimentech:

- testované látky: sirouhlík, hexan, 2-butanon, trichlorethylen, toluen, 2-propanol, oktan, 1-heptanol a 1,2-dichlorbenzen
- vzorky vzdušných směsí odebírány prosáváním skleněnými adsorpčními trubičkami Tenax (SKC Inc., USA), objem 10 l,
- analýza provedena na mobilním GC/MS EM 640 (Bruker Daltonik), termodesorpce po dobu 1,5 minuty při 220 °C,
- nosný plyn filtrovaný vzduch 300 hPa,
- kolona, parametry měření a teplotní program GC analýzy byly aplikovány stejně jako v této práci.



Odhad koncentrace látek v ovzduší



$$\log F_c = -0,015 \cdot T_v + 3,2$$

$$\log c = \log (A/V) - 0,015 \cdot T_v + 3,2$$

Závěr

Výsledky lineárních závislostí plochy chromatografického píku na koncentraci látek ve vzdušné směsi byly porovnány s body varu studovaných látek: **s rostoucím bodem varu látky roste hodnota směrnice závislosti plochy chromatografického píku na koncentraci látky.**

K využití tohoto závěru pro odhad koncentrace látky ve vzduchu byla odvozena rovnice závislosti logaritmu koncentrace látky na logaritmu plochy píku a jejím bodu varu: **rovnici lze úspěšně aplikovat pro odhad koncentrací látek zachycených na sorpční trubičku Tenax**, koncentrace náhodně vybraných organických sloučenin ve vzduchu byly odhadnuty s velmi dobrým přiblížením k předloženým hodnotám.

Bylo ukázáno, že **postup lze obecně aplikovat i pro jiné systémy GC/MS s termodesorbérem a látky, pro které nejsou známy charakteristiky závislosti plochy píku na koncentraci.**

