
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 4

ISSN 1899-3230

Rok II

Warszawa–Opole 2009

MARTA BOŻYM*
JOANNA POLUSZYŃSKA**
IRENA SŁAWIŃSKA***
JOLANTA DWOJAK****

Oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w stałych próbkach środowiskowych z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas GC-MS

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) występują powszechnie we wszystkich elementach środowiska (powietrze, wody, gleby). Do najpowszechniejszych metod oznaczania WWA w próbkach środowiskowych należą chromatografia gazowa z detektorem jonizacji płomieniowej i z detektorem spektrometrii masowej oraz chromatografia cieczowa.

W pracy przedstawiono wyniki badań zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w stałych próbkach środowiskowych, wykonanych opracowaną w laboratorium metodą oznaczania WWA z wykorzystaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Wykonano kalibrację przy pomocy wzorców mieszaniny WWA. Określono granice wykrywalności i oznaczalności dla opracowanej metody oraz porównano dwie metody oznaczania WWA w tych samych próbkach przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem jonizacji płomieniowej (FID) oraz chromatografu gazowego z detektorem spektrometrii masowej.

1. Wstęp

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne stanowią grupę związków organicznych zawierających od 2 do 13 pierścieni benzenowych. Najbardziej szkodliwym (rakotwórczym) WWA jest benzo(a)piren [4, 7, 8].

* Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu.

** Mgr, Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu.

*** Mgr, Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu.

**** Mgr, Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu.

Związki te występują we wszystkich elementach środowiska (powietrze, wody, gleby). Znaczne ich ilości mogą znajdować się w ściekach przemysłowych, zwłaszcza z przemysłu petrochemicznego [1, 7, 9, 11]. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne dostają się do gruntów najczęściej w wyniku opadu zanieczyszczonego pyłu i są silnie adsorbowane przez cząstki gleby [5]. W Polsce zawartość WWA w gruncie reguluje rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi z dnia 9 września 2002 r. [10]. Rozporządzenie to określa, obok sumy WWA, także normatywy dotyczące poszczególnych związków z tej grupy (naftalen, fenantren, antracen, fluoranten, chryzen, benzo(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(a)fluoranten, benzo(ghi)perylene) [10].

Oznaczenie WWA w próbkach wymaga stosowania metod chromatograficznych, umożliwiających rozdzielanie i identyfikację pojedynczych związków. Najbardziej selektywną metodą identyfikacji WWA jest metoda chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS) [3]. Zdolność rozdzielcza i możliwość identyfikacji związków detektora spektrometrii mas (MS) jest dużo większa niż standardowo stosowanego do oznaczeń WWA detektora płomieniowo-jonizacyjnego FID. Detektor masowy ma zdolność rozdzielania i mierzenia jonów molekularnych i fragmentarycznych, określając stosunek ich masy do ładunku m/e . Wynik można przedstawić graficznie jako stosunek wartości m/e do stężenia jonów. Metoda GC-MS jest przydatna do wykrywania i oznaczania wielu związków organicznych występujących w próbce w bardzo małych ilościach, których nie można oznaczyć innymi metodami [2]. Ze względu na wysokie koszty, metodę tę wykorzystuje się zwykle do identyfikacji lub potwierdzenia występowania danego związku w próbce

2. Materiał i metody badań

Do badania zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wybrano dwie metody chromatograficzne, metodę chromatografii gazowej (GC) z detektorem FID oraz metodę GC z detektorem MS. Próbki do badań sporządzono poprzez wzbogacenie próbek gleby oznaczanymi WWA.

Zakres pracy obejmował:

- wybór kolumny chromatograficznej oraz opracowanie programu temperaturowego chromatografu,
- określenie zakresu analitycznego, w tym sporządzenie krzywych kalibracyjnych,
- porównanie wyników odzysku dla próbek wzbogaczanych WWA wykonanych metodą chromatografii gazowej z detektorem – FID i MS.

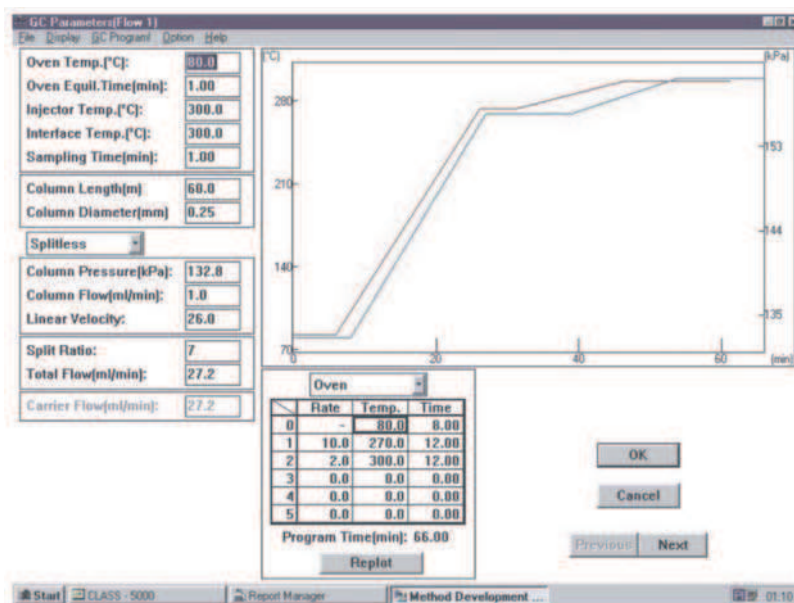
2.1. Warunki pracy chromatografu

Do analiz wykorzystano kolumnę kapilarną o długości 60 m, przekroju 0,25 mm i grubości fazy stacjonarnej 0,25 μm .

W celu identyfikacji WWA zastosowano program temperaturowy, opracowany wcześniej dla metody oznaczania WWA w wodzie metodą GC-MS.

Opracowana metoda charakteryzuje się następującymi parametrami (ryc. 1):

- temperatura dozownika – 300°C,
- temperatura interfejsu – 300°C,
- program temperaturowy pieca: 80°C przez 8 min, narost 10°C/min – 270°C przez 12 min, narost 2°C/min – 300°C przez 12 min,
- przepływ helu przez kolumnę – 1 cm^3/min ,
- prąd detektora MS od 1,2 do 1,4 kV.



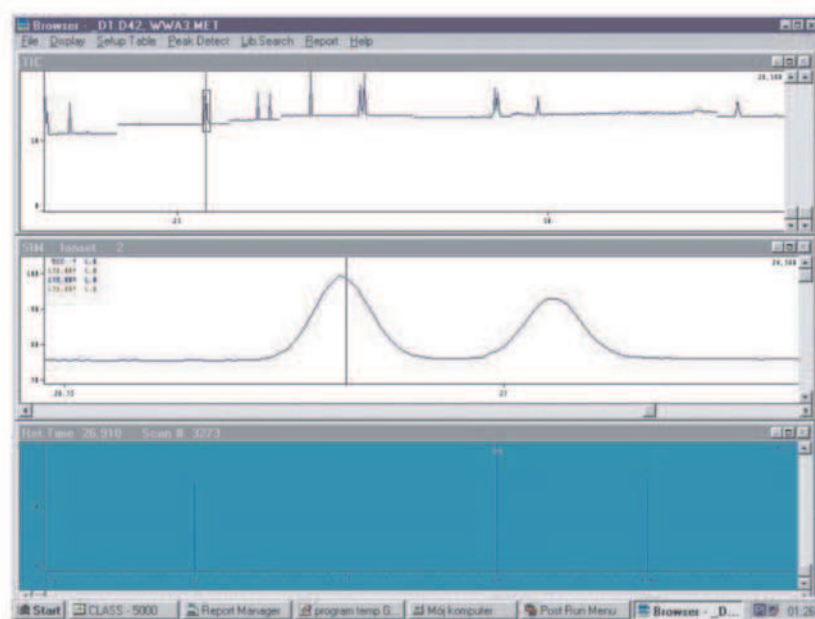
Ryc. 1. Program temperaturowy oraz parametry analizy WWA w glebie metodą GC-MS

2.2. Zakres analityczny

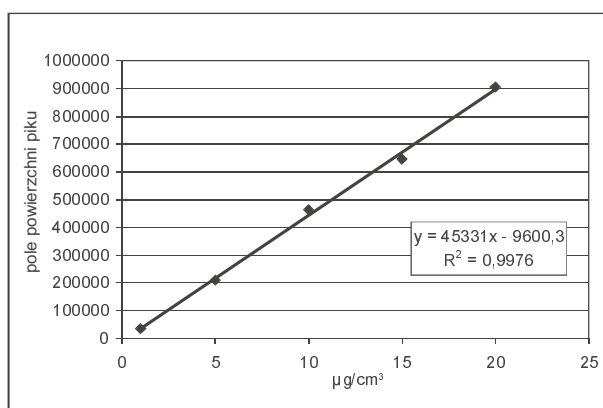
Roztwory kalibracyjne sporządzono z certyfikowanego wzorca *PAH mixture CC-3187*, zawierającego mieszaninę WWA, o stężeniu każdego węglowodoru – 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. Badana mieszanina zawierała: naftalen, fenantren, antracen, fluoranten, chryzen, benzo(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(ghi)perylene.

Przygotowano 5 roztworów kalibracyjnych o stężeniach: $1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, $5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, $10 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, $15 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, $20 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ dla każdego WWA.

Na podstawie chromatogramów sporządzono krzywe kalibracyjne w zakresie $1\text{--}20 \text{ mg}/\text{cm}^3$ dla każdego WWA. Przykładowy chromatogram oraz przebieg krzywej kalibracyjnej dla antracenu przedstawiają ryciny 2 i 3.



Ryc. 2. Chromatogram WWA z widmem masowym antracenu dla stężeń $1, 5, 10, 15, 20 \mu\text{g}/\text{cm}^3$

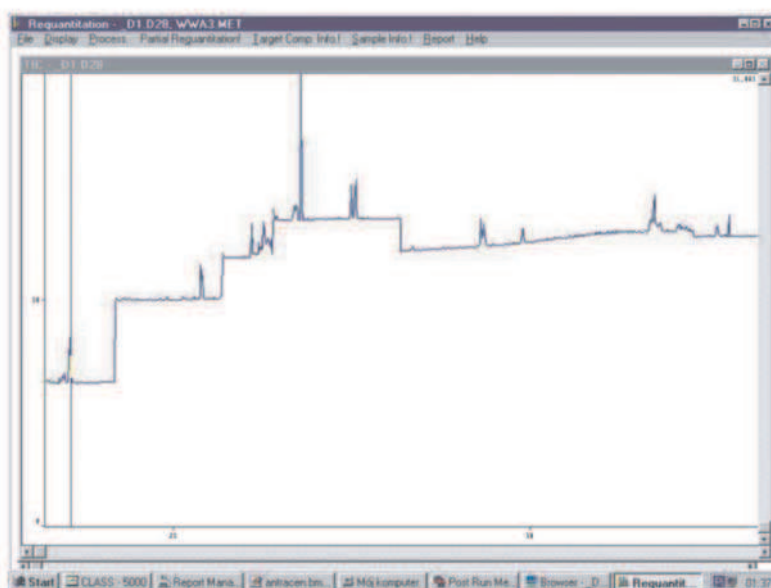


Ryc. 3. Przebieg krzywej kalibracyjnej dla antracenu w zakresie $1\text{--}20 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ dla metody GC-MS

Określono granicę wykrywalności, przez którą rozumie się najmniejszą zawartość oznaczanego analitu, jaką można wykryć za pomocą danego urządzenia pomiarowego.

W celu wyznaczenia granicy wykrywalności metody wykonano wiele wzorców o stężeniach niższych od stężeń krzywej kalibracyjnej: $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, $0,3 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, $0,8 \mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Wykryto WWA dla wszystkich powyższych stężeń wzorców, lecz wyznaczona z nich krzywa kalibracyjna nie wykazywała charakteru liniowego, dlatego też poziomy te nie mogą stanowić wartości odniesienia do obliczeń ilościowych. Najmniejszą wartością analitu, jaka została wykryta metodą GC-MS, było stężenie $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ (ryc. 4). Uzyskany wynik przeliczono na masę gleby użytej do ekstrakcji. W ten sposób została określona granica wykrywalności dla metody, która wynosi $0,002 \mu\text{g}/\text{g}$ (mg/kg) suchej masy. Na rycinie 4 przedstawiono chromatogram mieszaniny WWA o najmniejszym stężeniu, które udało się wykryć przy użyciu metody GC-MS.



Ryc. 4. Chromatogram mieszaniny wzorcowej o stężeniu $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ dla metody GC-MS

2.3. Ekstrakcja WWA z próbek gleby

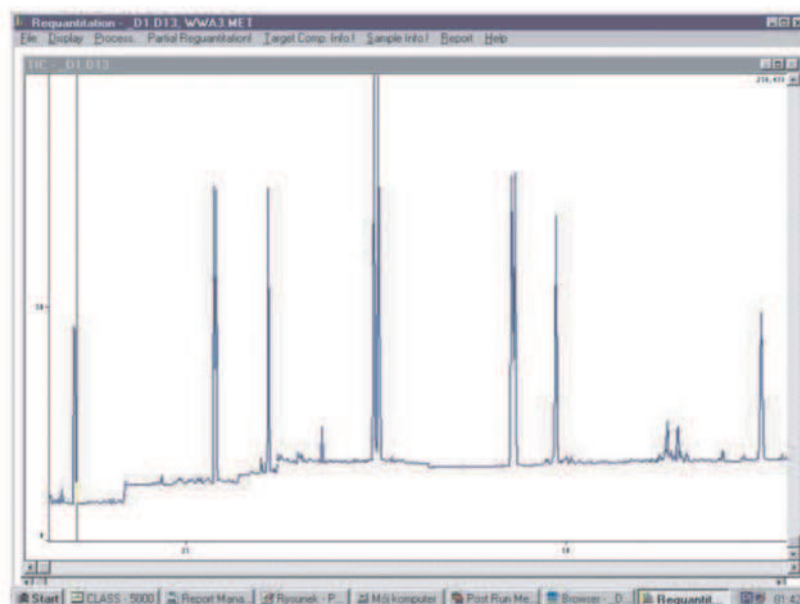
Ekstrakcję węglowodorów przeprowadzono zgodnie z opracowaną w 2005 r. w Laboratorium Badań Środowiska Oddziału Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu metodą izolacji WWA z gleby przy użyciu mieszaniny rozpuszczalników heksan : aceton (4 : 1, v/v) [6].

Odważoną próbkę gleby wysuszoną w temperaturze pokojowej i przesianą przeniesiono do gilzy ekstrakcyjnej oraz umieszczono w aparacie Soxhleta. Ekstrakcję próbki, mieszaniną rozpuszczalników heksan:aceton (4 : 1, v/v), prowadzono przez 8 h. Po tym czasie ekstrakt schłodzono, a następnie przeniesiono ilościowo do naczyń ZYMARC i zateżono w atmosferze azotu w aparacie T-Vap. Zateżony ekstrakt przeniesiono do wialek szklanych i ponownie zateżono do objętości ok. 1 cm³. Tak przygotowany ekstrakt poddano analizie chromatograficznej.

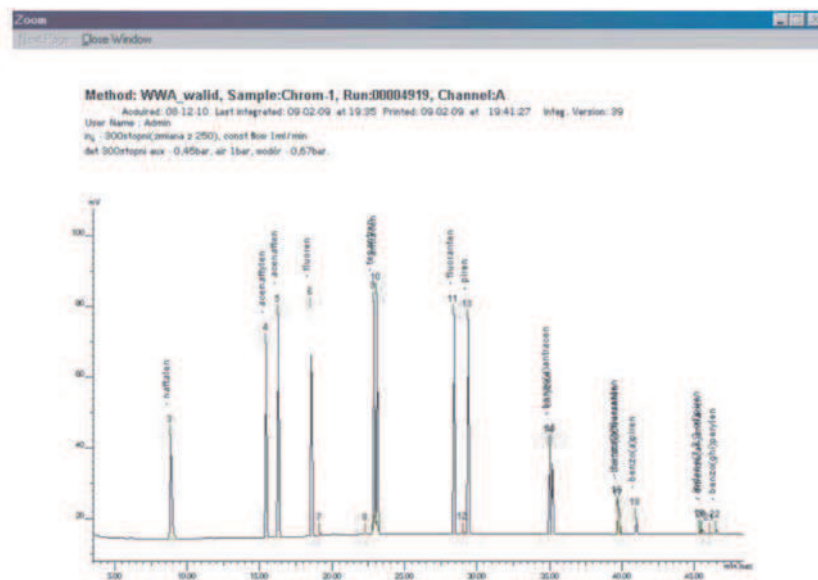
2.4. Określenie stopni odzysku dla próbek wzbogaconych

Próbki gleby wzbogacono wzorcem w ilości 20 µg każdego z WWA. Następnie przeprowadzono ekstrakcję zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 2.3. Ekstrakty poddano analizie metodą chromatografii gazowej z wykorzystaniem dwóch detektorów: spektrometrii mas oraz płomieniowo-jonizacyjnym.

Na podstawie analiz chromatograficznych obliczono stopnie odzysku dla obu detektorów. Na rycinach 5 i 6 przedstawiono dwa chromatogramy mieszaniny wzorcowej o stężeniu 20 µg/cm³ wykonane metodą chromatografii gazowej detektorów MS i FID.



Ryc. 5. Chromatogram mieszaniny wzorcowej o stężeniu 20 µg/cm³ dla metody GC-MS



Ryc. 6. Chromatogram mieszaniny wzorcowej o stężeniu $20 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ dla metody GC-FID

Wyniki badania odzysku WWA z próbek gleby dla dwóch detektorów przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Stopnie odzysku dla poszczególnych poziomów stężeń przy wykorzystaniu ekstrakcji na ciepło

Węglowodór	Stopnie odzysku dla metody GC-MS [%]	Stopnie odzysku dla metody GC-FID* [%]
Naftalen	100	74
Fenantren	98	84
Antracen	99	82
Fluoranten	86	87
Benzo(a)antracen	71	101
Chryzen	70	94
Benzo(b)fluoranten	65	–
Benzo(a)piren	66	90
Benzo(ghi)perylene	66	112

* Brak możliwości odczytania wyniku dla benzo(b)fluorantenu metodą GC-FID spowodowany był nałożeniem się pików benzo(b)fluorantenu i benzo(k)fluorantenu.

3. Omówienie wyników

Dla metody GC-MS wartości odzysku kształtowały się na poziomie od 65 do 100%. Niskie stopnie odzysku (poniżej 70%) zaobserwowano dla związków o wyższej liczbie atomowej:

- benzo(b)fluoranten – 65%,
- benzo(a)piren – 66%,
- benzo(ghi)perylene – 66%.

Poza wymienionymi wyżej związkami, wartości odzysku uzyskane dla metody GC-MS zawierają się w dolnym zakresie, ogólnie przyjętym dla chromatografii gazowej (70–120%). Dla metody GC-FID wartości odzysku kształtowały się na poziomie od 74 do 112%. W metodzie tej otrzymano wyższe wartości odzysku dla węglowodorów o wyższej liczbie masowej. Odwrotnie niż w metodzie GC-MS.

Nieco gorsze wyniki przy użyciu metody GC-MS w porównaniu z GC-FID mogły być pochodną problemów z detektorem MS, które wystąpiły podczas badań. Można jednak przyjąć je jako satysfakcjonujące. Identyfikacja niektórych związków metodą GC-FID nastęrcza wiele problemów. Ze względu na zbliżone czasy retencji dla benzo(b)fluorantenu i benzo(k)fluorantenu obserwujemy często nakładanie się pików, co uniemożliwia ich integrację, a co za tym idzie jednoznaczna identyfikację w próbce.

Metoda GC-MS w przypadku oznaczania WWA w glebie okazała się bardziej selektywna. Świadczy to o tym, że za jej pomocą można jednoznacznie stwierdzić istnienie danego związku w badanej próbce. Jest więc znakomitą metodą do oznaczania jakościowego WWA w glebach, które stanowią dość trudną matrycę do analizy związków organicznych. Ze względu na nieco gorsze wyniki dla oznaczania stopni odzysku, lepszą metodą do oznaczania ilościowego WWA okazała się być metoda GC-FID.

4. Wnioski

1. Opracowana metoda identyfikacji WWA przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem MS może być wykorzystana do jakościowego oznaczania tych związków.
2. Metoda GC-MS może służyć także jako wstępna metoda screeningowa do ilościowego oznaczania WWA w glebach, przy jednoczesnym wykorzystaniu GC-FID.
3. Wyznaczone stopnie odzysku dla metody GC-MS wahały się w granicach 65–100%, z tendencją malejącą dla węglowodorów o wyższej liczbie masowej. Bardziej zadowolające stopnie odzysku osiągnięto przy użyciu metody GC-FID.

Literatura

- [1] Dojlido J.R., *Chemia wód powierzchniowych*, Wyd. Ekonomii Środowiska, Warszawa 1995.
- [2] Dojlido J.R., Zerbe J., *Instrumentalne metody badania wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1997.
- [3] Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kosiorowski B., Zerbe J., *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999.
- [4] Jesionek M.L., Odzimek J., Zemela-Kłós A., *WWA w powietrzu miejskim*, [w:] *Materiały Konferencji Naukowej, „Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka”*, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa-Ustroń 2002, s. 212–215.
- [5] Park K.S., Sims R.S., Dupont R.R., Doucette W.J., Mathews J.E., *Fate of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in two soil type: Influence of volatilization, abiotic loss and biological activity*, „*Environmental Toxicology Chemistry*” 1990, Vol. 9, s. 187–195.
- [6] Poluszyńska J., Sztaberek-Gola I., Wróblewska L., *Walidacja metod oznaczania węglowodorów monoaromatycznych (BTX) i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebie metodą chromatografii gazowej z detekcją FID*, Prace badawcze IMMB, Opole 2005.
- [7] Popenda A., Malina G., *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w środowisku gruntowo-wodnym w Polsce w świetle przepisów Unii Europejskiej*, [w:] *Materiały Konferencji Naukowej, „Mikrozanieczyszczenia w środowisku w świetle przepisów UE”*, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa-Ustroń 2000, s. 250–257.
- [8] Possanzini M., Di Palo V., Gigliucci P., Sciano M., Cecinato A., *Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder/GC-MS method*, „*Atmospheric Environment*” 2004, Vol. 38, s. 1727–1734.
- [9] Rejman W., *Zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego przez WWA*, „*Gospodarka Wodna*” 1999, nr 5, s. 182–184.
- [10] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi z dnia 9 września 2002 r. Dz.U. 2002 r., nr 165, poz. 1359.
- [11] Świetlik R., Kowalczyk D., *Normatywy i metody badań wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych*, „*Analityka*” 2008, nr 3, s. 36–41.

MARTA BOŻYM
JOANNA POLUSZYŃSKA
IRENA SŁAWIŃSKA
JOLANTA DWOJAK

DETERMINATION OF PAH FROM ENVIRONMENTAL SOLID SAMPLES WITH USE GAS CHROMATOGRAPHY WITH MASS SPECTROMETRY

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are existing in all elements of environment (including air, water and soil). The gas chromatographies with flame ionisation detection (FID) and mass spectrometry (MS) as well as liquid chromatography (HPLC) are the most general methods to determinate of PAHs.

In this paper a results of research of PAHs in solid environmental samples were presented. The method used to determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), with using GC-MS, in environmental solid samples was the new method studied in Laboratory.

These researches contain calibration of instruments (gas chromatograph with mass spectrometry) with use PAHs mixture standards and determination of limit of detection and limit of quantification of PAHs standards. The two methods of determination of PAHs, GC-MS and GC-FID were compare.