

Lehetőségek és alkalmazások HS-GC-MS módszerrel.

Általános értékelés a mai HS-GC-MS módszerekről

Fekete Jenő, Bobály Balázs, Ritz Ferenc, Sipkó Enikő, Jenei Péter

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

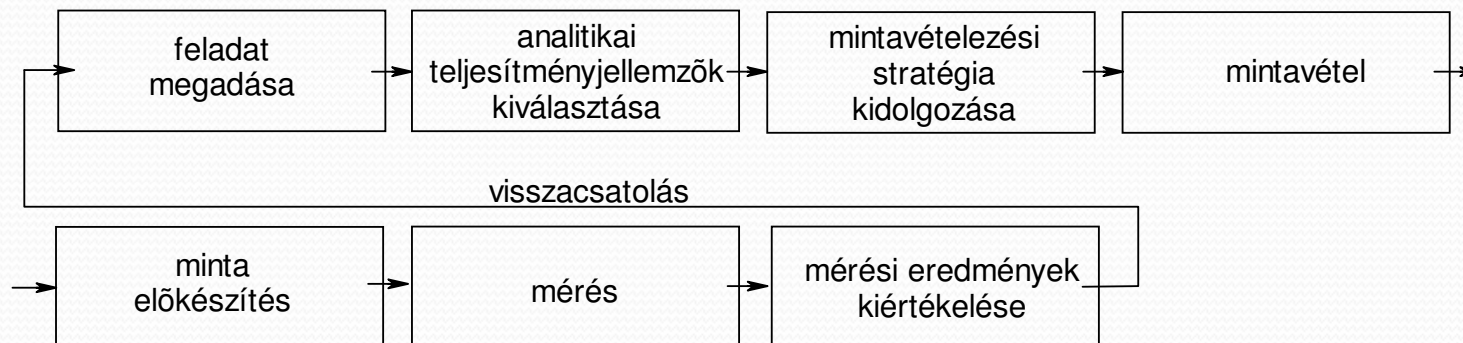
HPLC csoport

1111 Budapest, Szent Gellért tér 4.

Tel.: 06 1 463-3409

Általános méréselmélet

- Analitikai mérési körfolyamat



Általános méréselmélet

- Az analitikai eljárás bizonytalansága

$$\delta_{m.v.}^2 + \delta_{m.e.}^2 + \delta_m^2 + \delta_k^2 = \delta_{an.elj.}^2$$

$$\delta_{m.v.}^2 + \delta_{m.e.}^2 \gg \delta_m^2 + \delta_k^2$$

$$\delta_{m.v.}^2 + \delta_{m.e.}^2 \approx \delta_{an.elj.}^2$$

Hagyományos mérés időbeosztása

- | | |
|--------------------------------|----------|
| • minta-előkészítés, | 60 -70 % |
| • műszerkalibrálás, | 5 % |
| • mérés, | 10-15 % |
| • kiértékelés, | 8-10 % |
| • a mérési riport elkészítése, | 5-10 % |

Oldószermentes és kis oldószer felhasználású
mintaelőkészítési módszerek

(GC)

HS

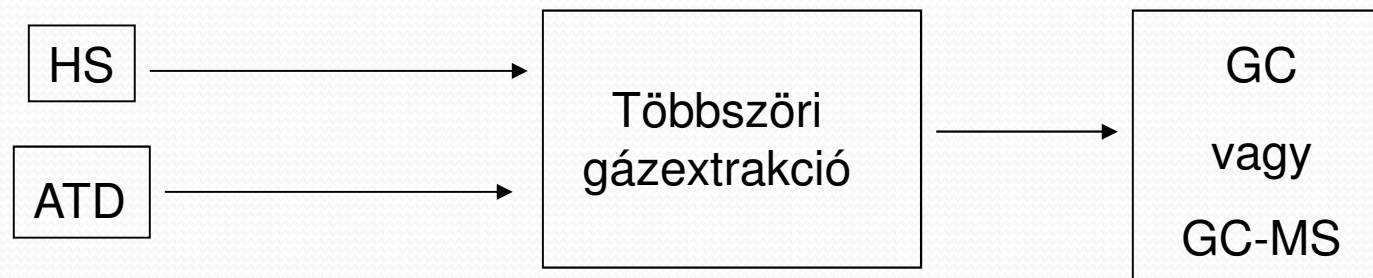
HS-GC-MS

ATD

ATD-GC-MS

SPME

SPME-GC-MS



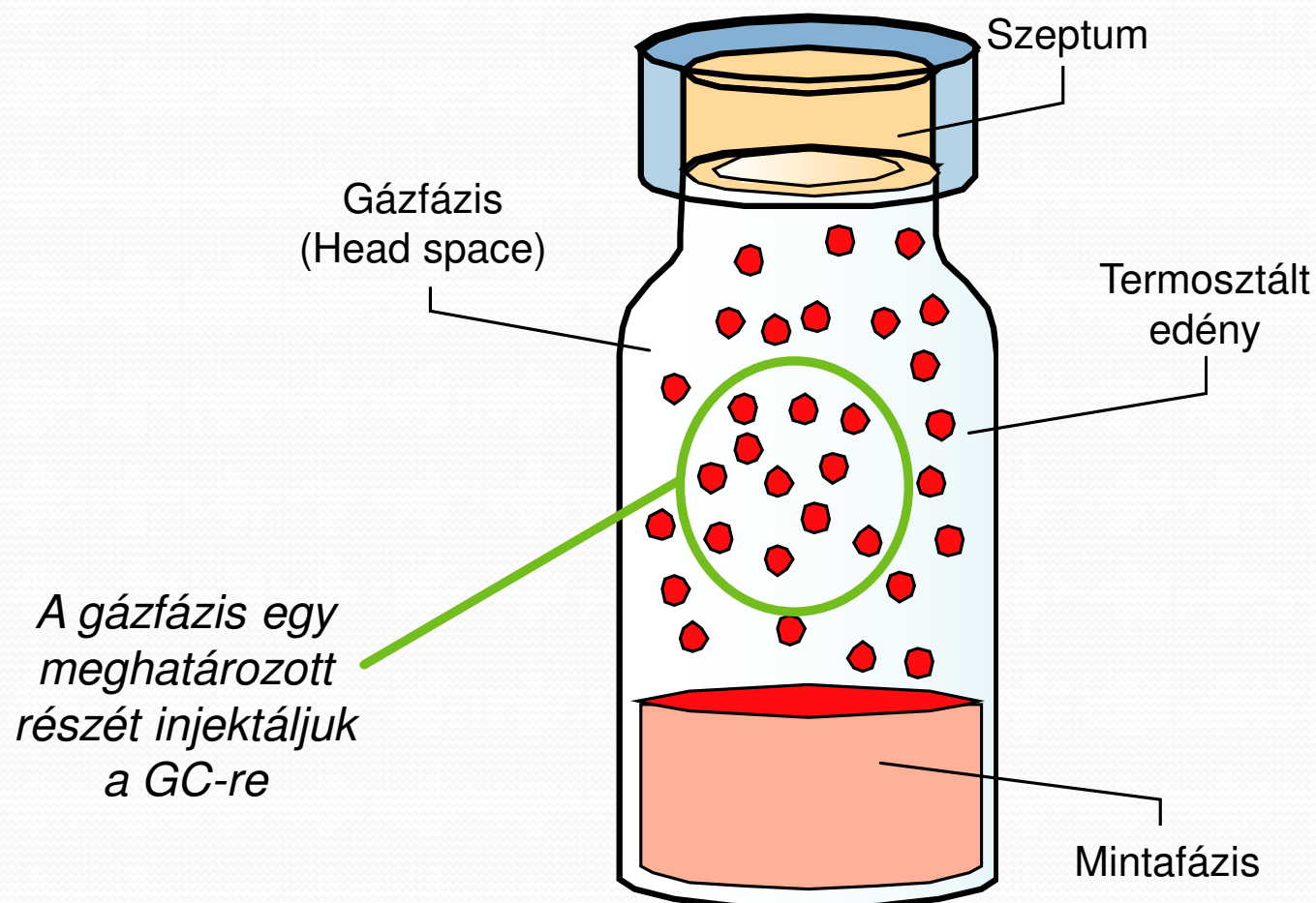
HS-GC-MS mérés időbeosztása

- **minta-előkészítés,** **8-10%**
- **műszerkalibrálás,** **10 %**
- **mérés,** **20-30%**
- **kiértékelés,** **20-30%**
- **a mérési riport elkészítése,** **10-20 %**
- **Összes elemzési idő csökkenés: 40-60%**

Automatikus gőztér adagoló

- **Mikor használható ez az oldószermentes minta-előkészítő rendszer?**
- Mit tekintünk illékony vegyületeknek?
- Minden típusú HS azonos lehetőségeket nyújt?
- Lehetséges-e kombinálni mintadúsítással?

Automatikus gőztér adagoló



Mikor használható ez az oldószermentes minta-előkészítő rendszer?

Minták

- Folyadékok: vizes ,emulziók,olajok gélek, nagy víztartalmú anyagok
- Szilárd: polimerek, gyanták, gyógyszer alapanyagok és készítmények, talaj, pasztaszerű anyagok

Mikor használható ez az oldószermentes minta-előkészítő rendszer?

- Jelentése „illékony anyagok „
vizsgálati módszere!

Általános értelemben: kis forráspontú anyag!!

Valóban? Akkor, mi is az illékony anyag?

Automatikus gőztér adagoló

- Mikor használható ez az oldószermentes minta-előkészítő rendszer?
- **Mit tekintünk illékony vegyületeknek?**
- Minden típusú HS azonos lehetőségeket nyújt?
- Lehetséges-e kombinálni mintadúsítással?

VOC és SVOC anyagok meghatározására

Mit értünk ezeken az anyagokon:

Régebbi definíció szerint

- IUPAC 20 Pa gőznyomás 20 °C-on
- Forráspont: kb. 200-350 °C
- Gőztenzió: 1-10 mbar a mintatartóban
- **Eurochem: 20 °C-on gőznyomás nagyobb, mint 10Pa**

GC alkalmazási hőmérséklet tartománya:

- 300-450 °C

Mikor használható ez az oldószermentes minta-előkészítő rendszer?

- GC: extrém esetekben 600-800 °C anyagok vizsgálhatók folyadék adagolással
- HS: megfelelő mintaadagolóval: 300-400 °C

Mikor használható ez az oldószermentes minta-előkészítő rendszer?

- VOC és SVOC anyagok meghatározására
- Mátrix ne kerüljön a kolonnára
- Összetett minta-előkészítés elkerülésére
- Nagy számú mintát kell elemeznünk, különböző koncentrációban

Automatikus gőztér adagoló

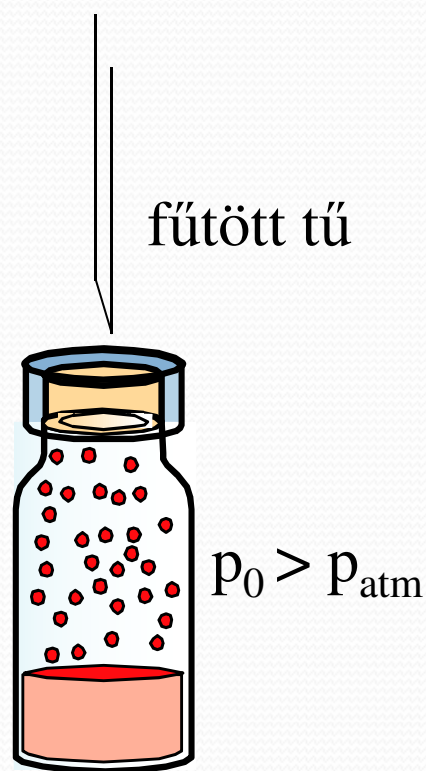
- Mikor használható ez az oldószermentes minta-előkészítő rendszer?
- Mit tekintünk illékony vegyületeknek?
- **Minden típusú HS azonos lehetőségeket nyújt?**
- Lehetséges-e kombinálni mintadúsítással?

Minden típusú HS azonos lehetőségeket nyújt?

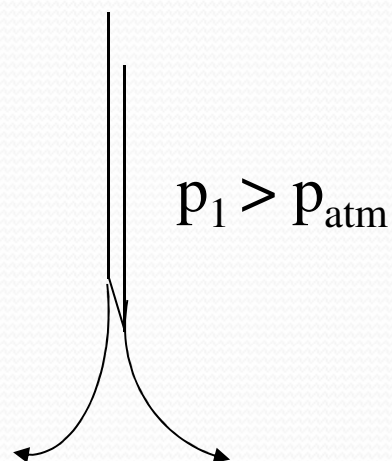
A HS adagolók összehasonlító értékelésénél a következő szempontokat kell figyelembe venni:

- mely a legmagasabb termosztálási hőmérséklet
- alkalmas-e egy mintatartóból többszöri adagolásra
- zárt rendszerben adagolható-e a minta a mintatartóból a gázkromatográfba
- hogyan változtatható az adagolt mintatérfogat, milyen határok között oldható meg automatikusan
- milyen a memória effektus (carry over) a nagy koncentrációjú és kis koncentrációjú minták adagolásakor
- alkalmazható-e a többszöri gázextrakciós módszer szilárd anyagokból történő illékony komponensek meghatározására
- összeköthető-e dúsítási módszerrel

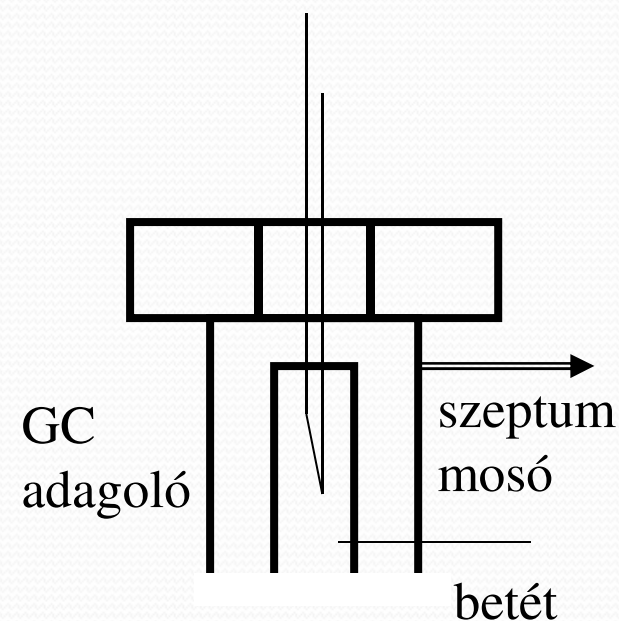
Kézi és félautomata adagolás (melegtűs módszer)



a. termosztálás



b. tű átvitel a GC adagolójába

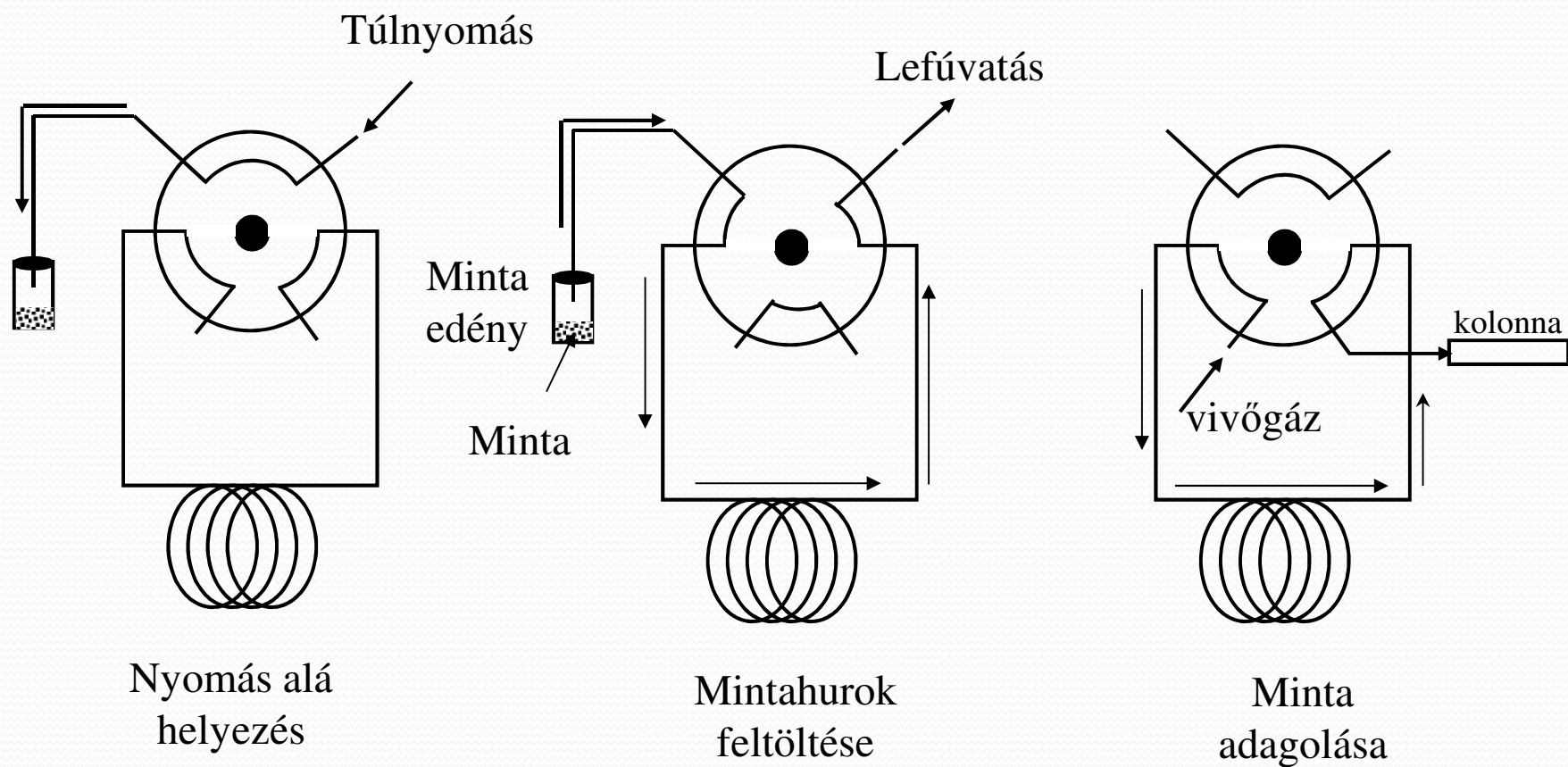


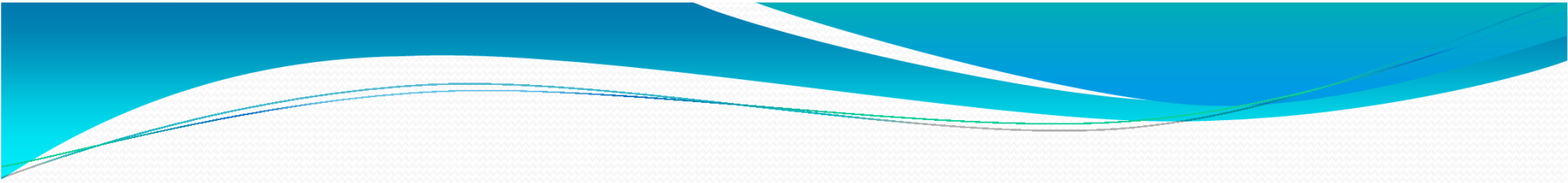
c. minta adagolása a GC-be

Kézi és félautomata adagolás (melegtűs módszer) – értékelés a HS adagolóra megadott szempontok alapján

- az elérhető hőmérséklet függvénye az eltérő szerkezeti anyagokat tartalmazó adagoló fecskendőnek
- a mintatartóból többszöri adagolás lehetséges
- nincs zárt rendszer a mintavétel és az adagolás között
- az adagolási térfogatot a használt fecskendő térfogata határozza meg
- a memória effektus kizárása nehéz
- MHE technika alkalmazása a jelenlegi megoldásnál nem lehetséges
- a dúsítás alkalmazása a jelenlegi megoldásnál nem lehetséges

Túlnyomásos mintaadagoló, hurkos adagolás (Pressure / loop systems)

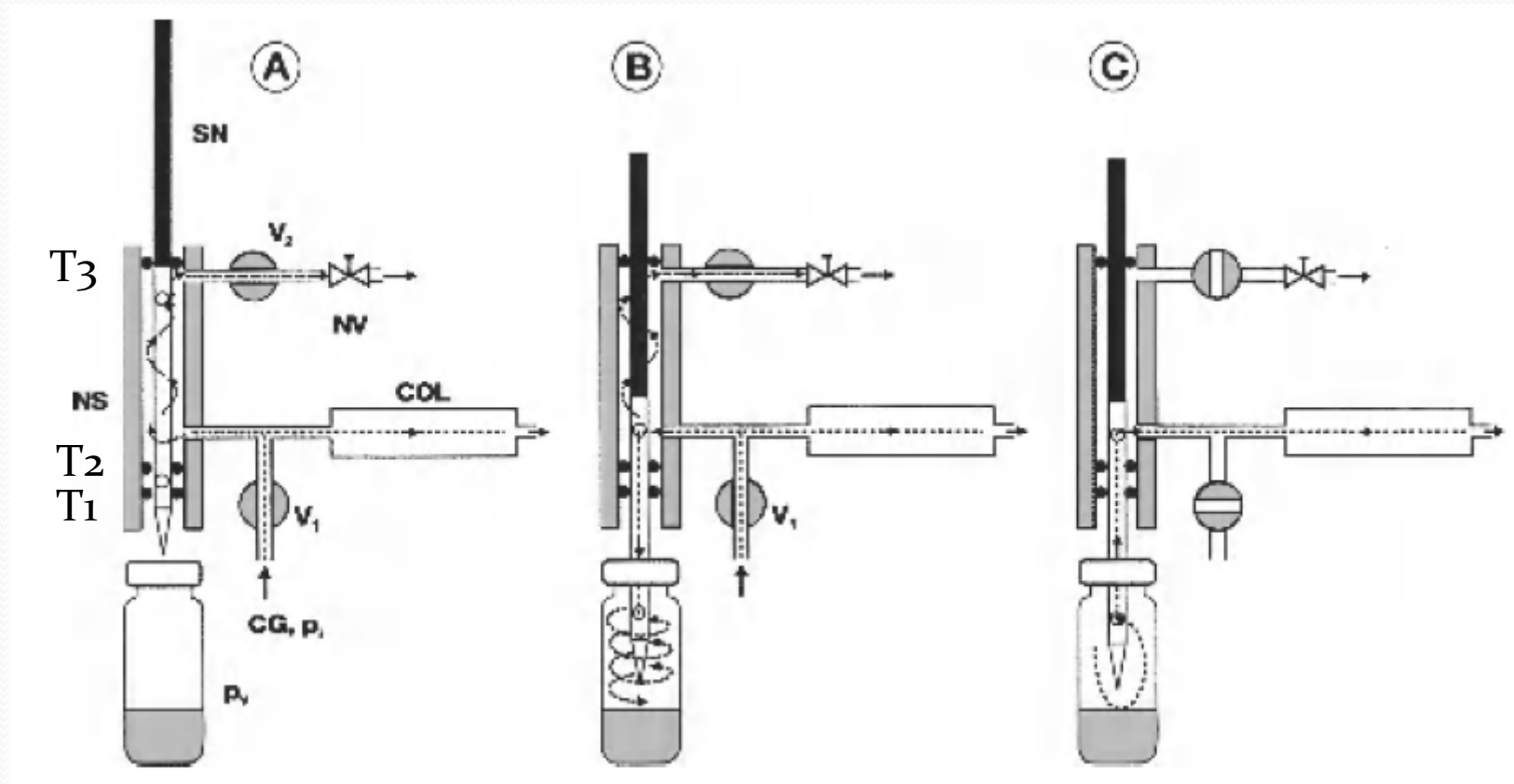




Túlnyomásos mintaadagoló, hurkos adagolás (Pressure / loop systems) – értékelés a HS adagolóra megadott szempontok alapján

- az elérhető hőmérséklet függvénye az eltérő szerkezeti anyagokat tartalmazó adagolónak
- mintatartóból többszöri adagolás nem lehetséges
- nincs zárt rendszer a mintavétel és az adagolás között
- az adagolási térfogatot a használt mintahurok térfogata határozza meg
- a memória effektus kizárása nehéz
- MHE technika alkalmazása nehézkes, nagy hibával terhelt
- a dúsítás alkalmazása lehetséges

Kiegyensúlyozott nyomású mintaadagolás (balanced pressure)



1. Termosztálás

2. Nyomás alá helyezés

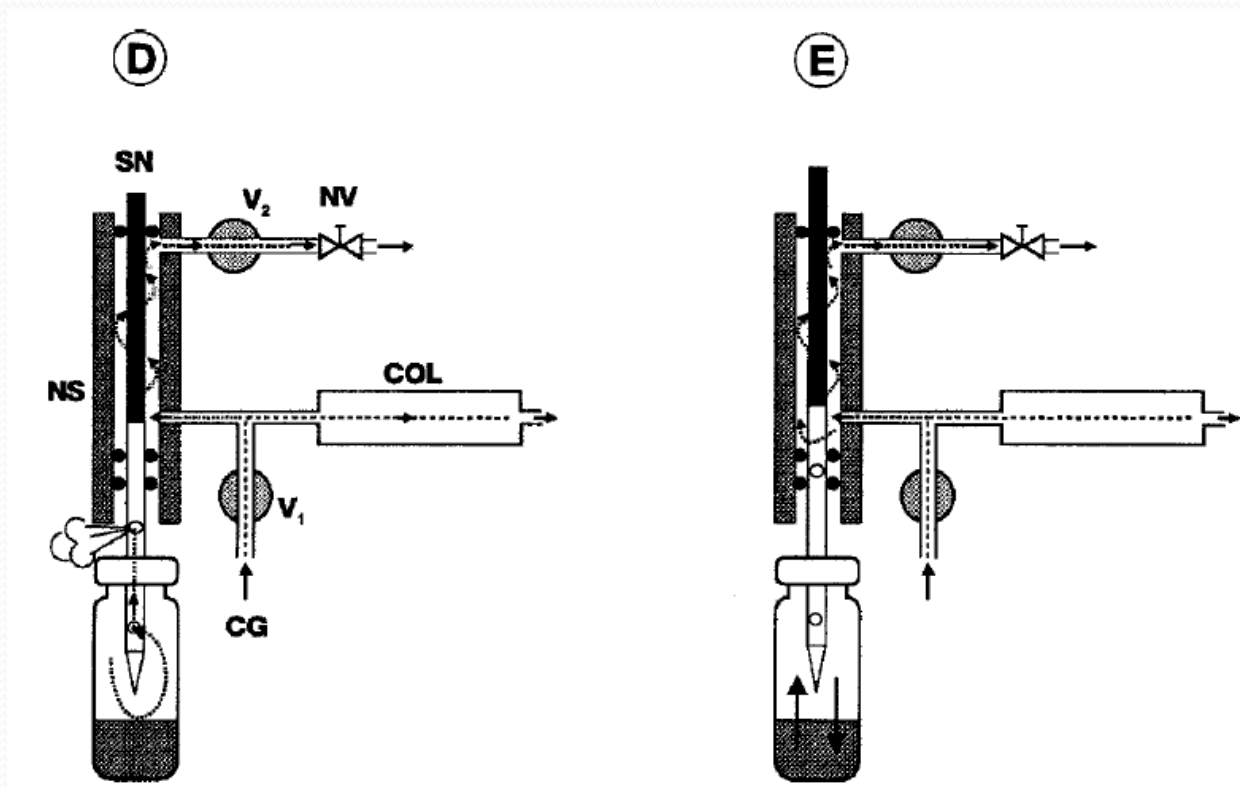
3. Mintaadagolás

Kiegyensúlyozott nyomású mintaadagolás (balanced pressure)-

értékelés a HS adagolóra megadott szempontok alapján

- **a maximális felfűtési hőmérséklet nagy**
- **a mintatartóból többszöri adagolás lehetséges**
- **zárt rendszer a mintavétel és az adagolás között**
- **az adagolási térfogatot több nagyságrendben szoftveresen változtatni lehet**
- **memória effektus minimális, elhanyagolható**
- **MHE technika alkalmazása lehetséges**
- **a dúsítás alkalmazása lehetséges**

Kiegyensúlyozott nyomású mintaadagolás (balanced pressure)



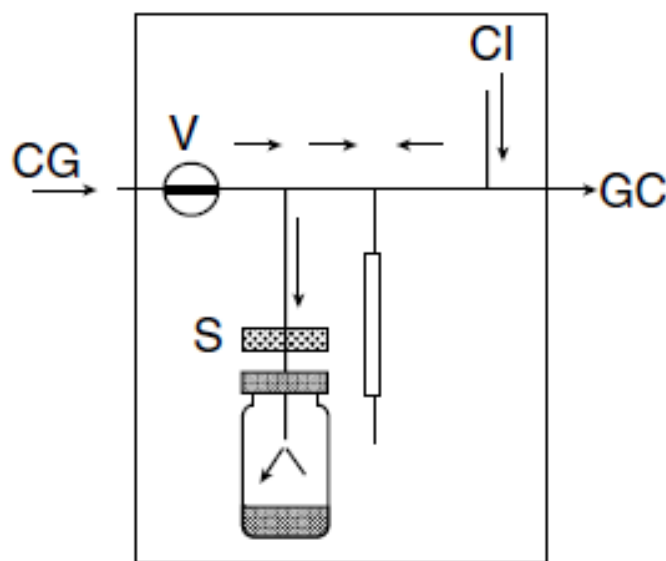
4. Lefúvatás

5. Termosztálás

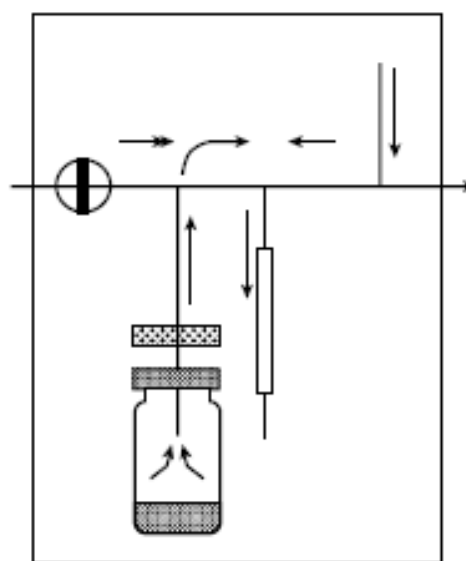
Automatikus gőztér adagoló

- Mikor használható ez az oldószermentes minta-előkészítő rendszer?
- Mit tekintünk illékony vegyületeknek?
- Minden típusú HS azonos lehetőségeket nyújt?
- **Lehetséges-e kombinálni mintadúsítással?**

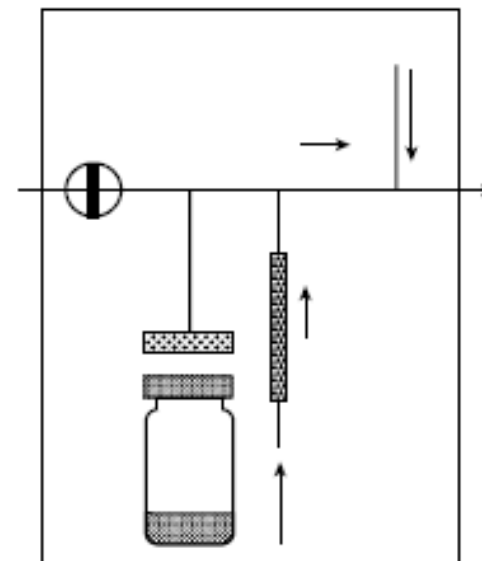
Kiegyensúlyozott nyomású mintaadagolás mintadúsítással egybekötve



Nyomás alá helyezés



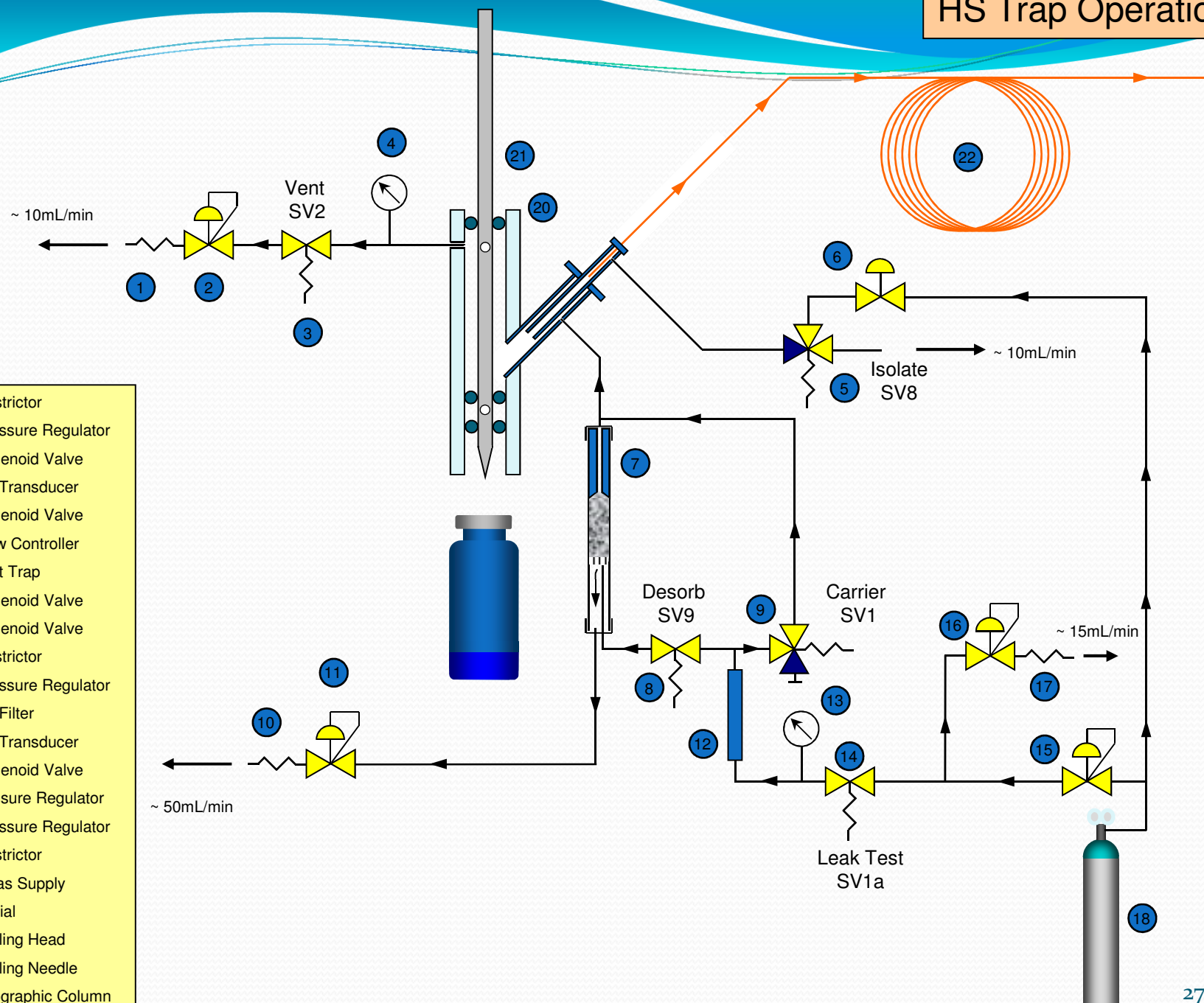
Minta rá vitele az
adszorbensre



Minta deszorbeálása
az adszorbensről

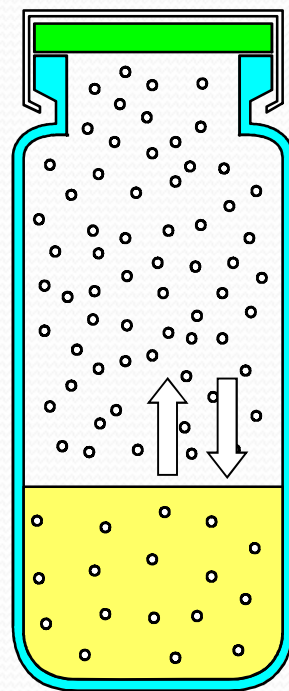
HS Trap Operation

- 1 Fixed Restrictor
- 2 Fixed Pressure Regulator
- 3 2-way Solenoid Valve
- 4 Pressure Transducer
- 5 3-way Solenoid Valve
- 6 Mass Flow Controller
- 7 Adsorbent Trap
- 8 2-way Solenoid Valve
- 9 3-way Solenoid Valve
- 10 Fixed Restrictor
- 11 Fixed Pressure Regulator
- 12 Charcoal Filter
- 13 Pressure Transducer
- 14 2-way Solenoid Valve
- 15 PPC Pressure Regulator
- 16 Fixed Pressure Regulator
- 17 Fixed Restrictor
- 18 Carrier Gas Supply
- 19 Sample Vial
- 20 HS Sampling Head
- 21 HS Sampling Needle
- 22 Chromatographic Column



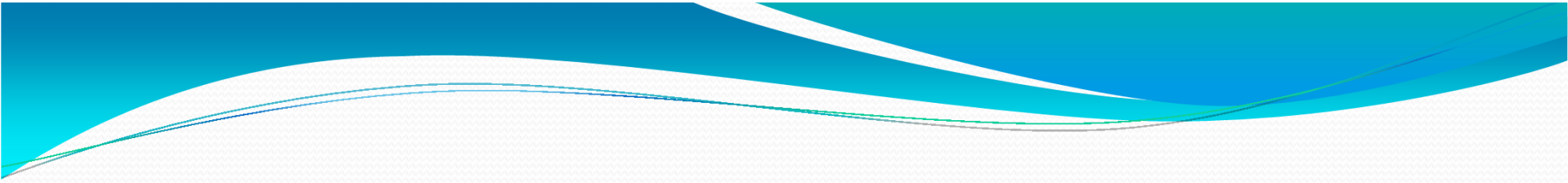
HS-GC-MS alkalmazást megszabó tényezők

Az oldószer forrtpontja behatárolja a T-t



Összefoglaló értékelés

- HS-GC: nem egyszerűen egy mintaadagolási módszer, hanem mintaelőkészítési technika
- HS-GC adagolási módszerek
 - mely a legmagasabb termosztálási hőmérséklet
 - alkalmas-e egy mintatartóból többszöri adagolásra
 - zárt rendszerben adagolható-e a minta a mintatartóból a gázkromatográfba
 - hogyan változtatható az adagolt mintatérfogat, milyen határok között oldható meg automatikusan
 - milyen a memória effektus (carry over) a nagy koncentrációjú és kis koncentrációjú minták adagolásakor
 - alkalmazható-e a többszöri gásextrakciós módszer szilárd anyagokból történő illékony komponensek meghatározására
 - összeköthető-e dúsítási módszerrel
- Milyen adagolási módszert válasszunk?



Köszönöm a figyelmet!