

## Ćwiczenie 3

### Oznaczanie lekkich węglowodorów w powietrzu atmosferycznym

Węglowodory aromatyczne w powietrzu są w przeważającej części pochodzenia antropogenicznego. Dlatego też ich zawartość jest dobrym wskaźnikiem czystości powietrza atmosferycznego. Główne źródła węglowodorów w powietrzu atmosferycznym to wszelkie procesy spalania paliw stałych i ciekłych (w tym motoryzacja) oraz parowanie benzyn i rozpuszczalników. Inna jest w związku z tym zawartość węglowodorów w miastach a inna na obszarach niezabudowanych. Powietrze miejskie zwykle zawiera około kilkudziesięciu ppb benzenu i porównywalne ilości toluenu. Aby oznaczyć tak niewielkie stężenia węglowodorów konieczny jest etap zateżania, który zwykle prowadzi się na węglu aktywnym. Zaadsorbowane węglowodory ekstrahuje się dwusiarczkiem węgla i analizuje chromatograficznie.

Analizę chromatograficzną wykonuje się z wykorzystaniem detektora płomieniowo-jonizacyjnego – dlatego tak wygodnym rozpuszczalnikiem jest eluującym jest  $\text{CS}_2$ , na który ten detektor jest nieczuły.

---

#### *Zasada metody*

W celu oznaczenia lekkich węglowodorów w powietrzu atmosferycznym należy przeprowadzić ich sorpcję na węglu aktywnym, ekstrakcję dwusiarczkiem węgla i następnie analizę chromatograficzną ekstraktu. Należy również wykonać analizę chromatograficzną ekstraktu tła i ekstraktu z dodatkiem roztworów wzorcowych oznaczanych węglowodorów.

W oparciu o pomiar wysokości pików: ekstraktu i ekstraktu z dodatkiem roztworów wzorcowych oznacza się ilościowo zawartość lekkich węglowodorów w powietrzu atmosferycznym.

---

#### *Odczynniki*

Węgiel aktywny do chromatografii gazowej 0,3-0,5 mm,  
Dwusiarczek węgla cz.d.a.,  
Benzen (roztwór wzorcowy: 50  $\mu\text{l}$  benzenu w 10 ml  $\text{CS}_2$ ),  
Toluen (roztwór wzorcowy: 50  $\mu\text{l}$  toluenu w 10 ml  $\text{CS}_2$ ).

---

#### *Aparatura*

Waga analityczna,  
Zestaw do pobierania próby powietrza składający się z: pompy, rotametu, rurek szklanych,  
Chromatograf gazowy HP5890 z detektorem FID,  
Mikrostrzykawkę o pojemności 10  $\mu\text{l}$ .  
Zamykane fiołki o pojemności 2 ml.

---

### ***Pobieranie próbek powietrza***

Przez kolumnkę zawierającą 0,05 g węgla aktywnego przepuszcza się powietrze z szybkością 50 l/h.

Próbkę powietrza pobiera się przez 60 minut.

---

### ***Wykonanie oznaczenia***

Przez rurkę sorpcyjną przepuścić 0,6 ml CS<sub>2</sub>. Ekstrakt zebrać do zamykanej fiolki o pojemności 2 ml. **Operację tą z uwagi na toksyczność CS<sub>2</sub> przeprowadza się pod czynnym wyciągiem.**

Podobnie ekstrahować 0,05 g węgla aktywnego – ślepa próba.

Wykonać chromatogramy:

- 1) roztworów wzorcowych zawierających benzen i toluen (dozujemy **0,5 µl**),
- 2) tła – ekstrakt „czystego” węgla aktywnego (dozujemy **1 µl**),
- 3) badanej próbki (dozujemy **1 µl**)
- 4) badanej próbki z dodatkiem **1µl** wzorcowego roztworu zawierającego 50 µl/10ml benzenu w CS<sub>2</sub> i 50 µl/10ml toluenu w CS<sub>2</sub> (dozujemy **1 µl**).

Oznaczenie chromatograficzne wykonać na kolumnie kapilarnej długości 30 m i średnicy 0,53 mm, pokrytej filmem OV-1 o grubości 1,5 µm.

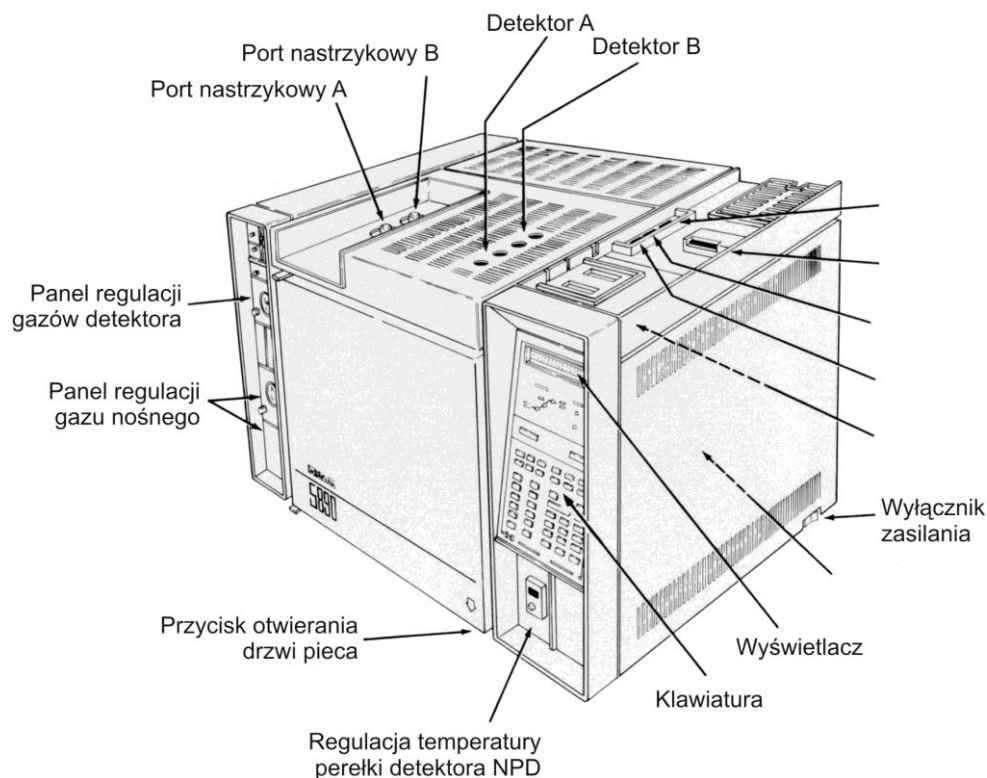


**UWAGA**

Chromatograf gazowy i gaz nośny uruchamia prowadzący ćwiczenia asystent.

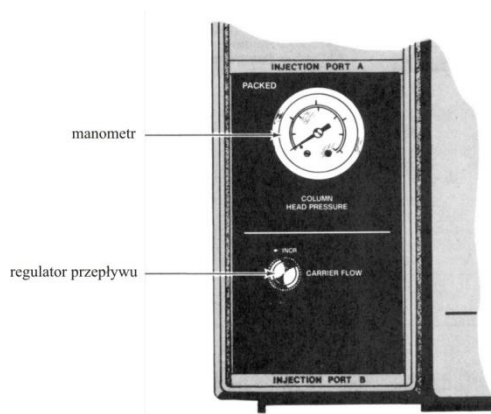
### **Włączenie chromatografu gazowego HP5890A**

Przycisk zasilania aparatu znajduje się z prawej strony aparatu na dole bocznej ścianki. Chromatograf gazowy HP5890 jest aparatem dwukanałowym. Patrząc na aparat od góry kanał „A” znajduje się bliżej osoby obsługującej. Na poniższym rysunku (rys. 1) przedstawiono poszczególne sekcje aparatu z podziałem na kanały.



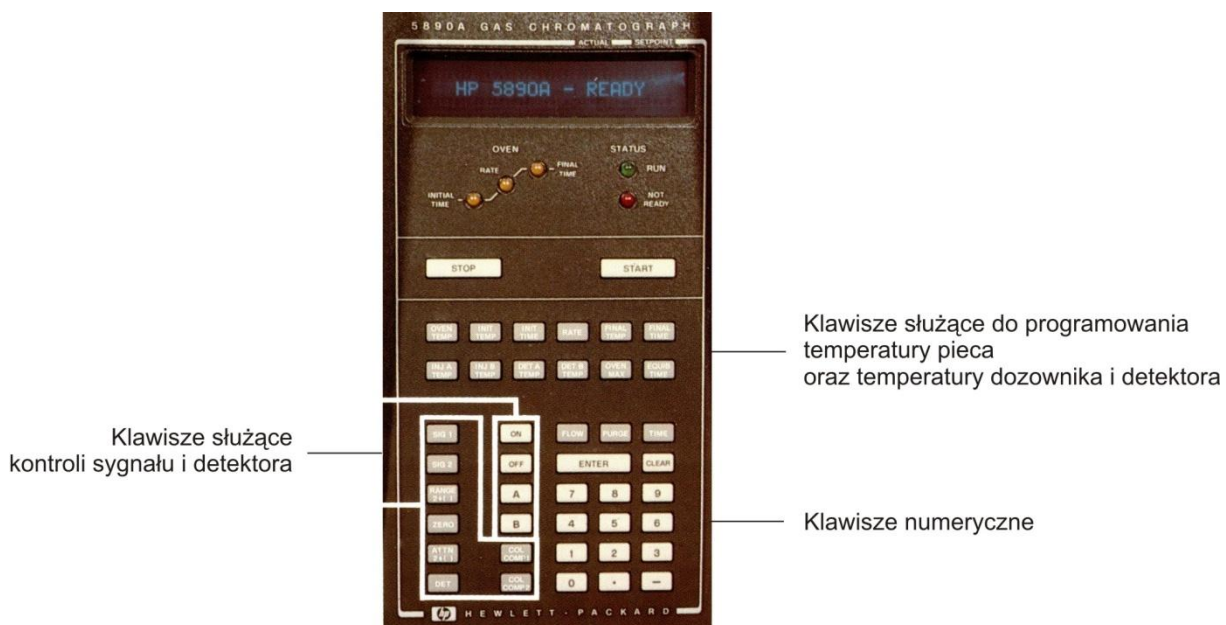
Rys. 1. Schemat chromatografu gazowego HP5890

Przepływ gazu nośnego przez kolumnę regulujemy za pomocą regulatora przepływu obserwując wskazania manometru (rys. 2). W przypadku zastosowanej w ćwiczeniu kolumny kapilarnej 0,530 mm średnicy i długości 30 m jest to **5 cm<sup>3</sup>/min** co odpowiada w przybliżeniu **5 jednostkom ciśnienia (psi)**.



Rys. 2. Panel regulacji przepływu gazu przez kolumnę

## Programowanie temperatury pieca oraz dozownika i detektora



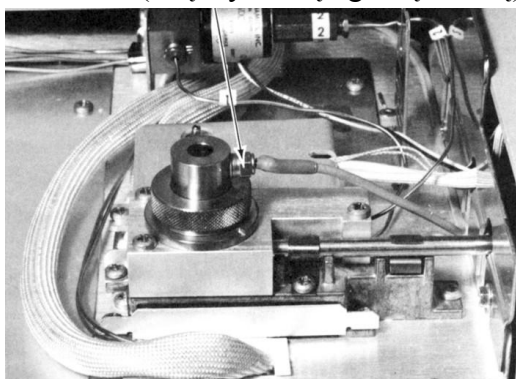
Rys. 3. Panel sterujący chromatografu HP 5890

Temperaturę panującą w termostacie ustawiamy na **40 °C (10 min) 15 °C/min 240 °C (1 min)** za pomocą klawisza [OVEN TEMP] i wpisując z klawiatury numerycznej **40** i potwierdzamy klawiszem [ENTER], następnie klawisz [INIT TEMP] i wartość **40**, klawisz [INIT TIME] i **10**, klawisz [RATE] **15**, klawisz [FINAL TEMP] i **240** oraz klawisz [FINAL TIME] i **1** za każdym razem wprowadzone wartości potwierdzamy klawiszem [ENTER].

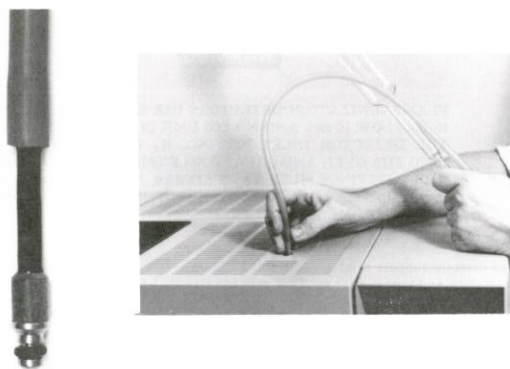
Korzystając z klawiszy [INJ A TEMP] ustawiamy jw. temperaturę dozownika na **150 °C** a za pomocą klawisza [DET B TEMP] temperaturę detektora FID na **250 °C**.

### Detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID)

Przepływ gazu nośnego przez detektor FID (mieszczącego się na **torze B** aparatu) mierzymy podłączając fleometr do kominka detektora (rys. 4) za pomocą specjalnej końcówki (rys. 5). Pomiar prędkości przepływu gazu wykonujemy dwukrotnie mierząc czas przepływu bańki mydlanej przez objętość 10 ml (między dolną i górną kreską).

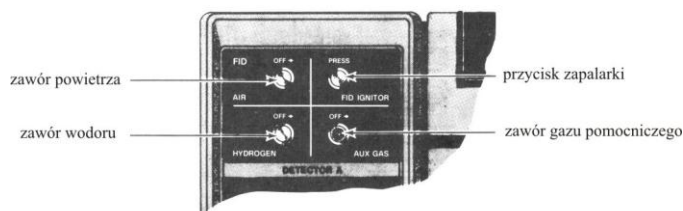


Rys. 4 Detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID).



Rys. 5 Pomiar przepływu gazów w przypadku detektora FID

Po ustabilizowaniu przepływu gazu nośnego przez kolumnę otwieramy zawory odpowiedzialne za przepływ powietrza i wodoru (rys.6). Regulacji wymienionych gazów dokonuje się na panelu znajdującym z boku aparatu po jego lewej stronie. Przepływ wodoru powinien wynosić 30 ml/min, a powietrza około 360 ml/min. Po wykonaniu pomiaru fleometr odłączyć.



Rys. 6 Panel z zaworami detektora FID

Następnie za pomocą przycisku odpalamy podane gazy do detektora FID. Pamiętajmy, aby na czas odpalania detektora FID wyjąć z kominka teflonową rurkę zabezpieczającą. Włączyć zasilanie elektrometru klawiszem oznaczonym [DET] [B] i [ON].

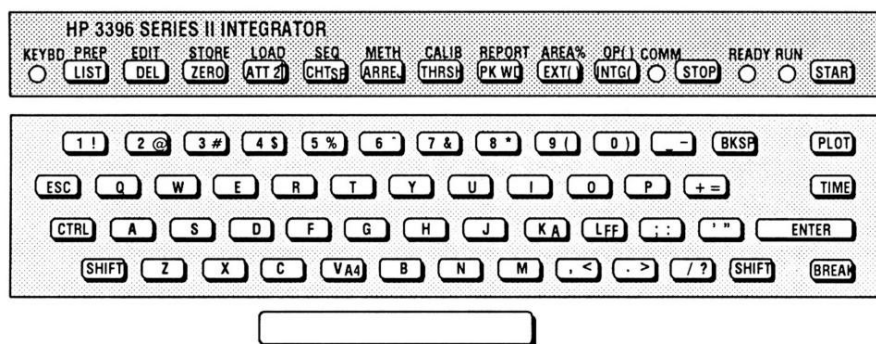
### Włączenie integratora

Wyłącznik integratora znajduje się na tylnej ścianie z prawej strony, poniżej kabla zasilającego. Jest on oznaczony symbolem AC LINE. Po uruchomieniu integrator wykonuje test urządzenia - migają na przemian diody znajdujące się na klawiaturze.



Rys. 7. Wyłącznik zasilania integratora HP3396 znajdujący się na ścianie tylnej.

Klawiatura zastosowana w integratorze składa się z klawiszy funkcyjnych umieszczony w górnej części oraz w dolnej części z klawiatury alfanumerycznej.



Rys. 8 Klawiatura sterująca integratora HP3396

Kiedy diody KEYBD oraz READY świecą się zielonym kolorem znaczy to, że integrator jest gotowy do pracy i można wprowadzić poniższe parametry.

- Ustawić szybkość przesuwu papieru na 0,5 cm/min, korzystając z komendy [**CHT SP**] **0.5** [ENTER]
- Ustawić zakres czułości rejestrowanego chromatogramu na 4, korzystając z komendy [**ATT2↑**] **4** [ENTER]
- Ustawić wartość powierzchni pików, które będą podlegać procesowi integracji na 1000 za pomocą komendy [**ARREJ**] **1000** [ENTER]
- Aby sprawdzić czy wprowadzone parametry zostały zaakceptowane przez integrator należy nacisnąć dwukrotnie przycisk [**LIST**]

### Pobieranie i dozowanie próbek

Roztwór wzorcowy jak i badane próbki dozujemy na kolumnę chromatograficzną wykorzystując strzykawkę Hamilton 10 µl. Dozujemy do dozownika mieszczącego się na **torze A** aparatu. Po zadozowaniu próbki aby rozpocząć pomiar należy na panelu sterującym chromatografu nacisnąć przycisk [**START**].



**UWAGA**

Gaz nośny oraz chromatograf i integrator po wykonaniu ćwiczenia wyłącza prowadzący ćwiczenia asystent.

---

### Opracowanie wyników

Zmierzyć wysokości pików benzenu i toluenu.

Wykonać obliczenia według następującego schematu:

a) *Benzen*

- Wysokość pików benzenu w ślepej próbce oznaczyć  $B_1$ ,
- Wysokości pików benzenu w próbce oznaczyć  $B_2$ ,
- Wysokości pików benzenu w ekstrakcie z dodanym wzorcem oznaczyć  $B'_2$ ,
- Ilość benzenu w ekstrakcie  $X_B$ ;

$$X_B = \frac{(B_2 - B_1) \cdot 4,395}{(B'_2 - B_2)} [\mu g]$$

4,395  $\mu g$  benzenu – ilość benzenu dodana do próbki jako wzorzec wewnętrzny (1 $\mu l$  roztworu wzorcowego).

Obliczyć ilość benzenu w powietrzu ( $Z_B$ ) w ppb z następującego wzoru:

$$Z_B = 286,7 \cdot \frac{X_B}{V_p} [ppb]$$

gdzie:  $X_B$  – ilość benzenu w ekstrakcie wyrażona w [ $\mu g$ ],

$V_p$  – ilość pobranego powietrza w [l].

b) Toluen

- Postępować identycznie jak w przypadku benzenu.
- Wysokość piku toluenu w ślepej próbie oznaczyć  $T_1$ .
- Wysokości piku toluenu w próbce oznaczyć  $T_2$ ,
- Wysokości piku toluenu w ekstrakcie z dodanym wzorcem oznaczyć  $T'_2$ ,
- Ilość toluenu w ekstrakcie  $X_T$ ;

$$X_T = \frac{(T_2 - T_1) \cdot 4,185}{(T'_2 - T_2)} [\mu g]$$

4,185  $\mu g$  toluenu – ilość toluenu dodana do próbki jako wzorzec wewnętrzny (1 $\mu l$  roztworu wzorcowego).

Obliczyć ilość toluenu w powietrzu ( $Z_T$ ) w ppb z następującego wzoru:

$$Z_T = 243,1 \cdot \frac{X_T}{V_p} [ppb]$$

gdzie:  $X_T$  – zawartość toluenu w ekstrakcie w [ $\mu g$ ],

$V_p$  – ilość pobranego powietrza w [l].

Przeliczyć stężenia benzenu i toluenu na warunki normalne:

$$Z_{B/T} = 0,359 \cdot Z_{B/T} \cdot \frac{P_1}{T_1}$$