

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Zastosowanie mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej do wyznaczenia stałej Henry'ego

DARIUSZ WIDEŁ, JERZY OSZCZUDŁOWSKI, ZYGFRYD WITKIEWICZ

**UNIWERSYTET HUMANISTYCZNO-PRZYRODNICZY JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH,
INSTYTUT CHEMII**

STRESZCZENIE

Zastosowano metodę mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej z fazy nadpowierzchniowej do wyznaczenia stałych Henry'ego tetrachloroetenu i trichloroetenu w roztworach wodnych. Otrzymane wyniki w postaci stałych Henry'ego porównano z danymi literaturowymi. Zaproponowaną metodę wyznaczenia stałej Henry'ego można zastosować do innych lotnych związków organicznych.

Application of solid phase microextraction method for estimation of the Henry's law constants

ABSTRACT

Head-space solid phase microextraction method was applied for determination of Henry's law constants of trichloroethene and tetrachloroethene in water solutions. The values of Henry's law constants were compared with literature data. This method can be applied for determination of Henry's law constants of other volatile organic compounds.

1. WSTĘP

Lotne związki chloroorganiczne obejmują wielką grupę związków pochodzenia naturalnego i antropogenicznego, których występowanie w środowisku ma istotny wpływ na ludzkie zdrowie, zmniejszanie warstwy ozonowej w stratosferze oraz potęgowanie efektu cieplarnianego. Trichloroeten i tetrachloroeten, wśród wielu innych rozpuszczalników chloroorganicznych, są szeroko stosowane w przemyśle i handlu, a w szczególności w procesie suchego prania chemicznego, odtłuszczania części metalowych i podczas procesów ekstrakcji. Odkąd związki te rozprzestrzeniły się w środowisku (powietrze, woda, gleba, żywność), powstała obawa dotycząca zagrożenia zdrowia w miejscu pracy, a także w domu. Odkąd powstało podejrzenie, że trichloroeten i tetrachloroeten mogą być środkami kancerogennymi, ich produkcję i wykorzystanie ograniczono, co szczególnie dotyczy trichloroetenu.

Opracowano kilka metod analizy lotnych związków chloroorganicznych, z których większość opiera się na wykorzystaniu chromatografii gazowej (GC) w połączeniu ze spektrometrem mas (MS) lub detektorem wychwyty elektronów (ECD). Jedną z tych metod jest mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej (SPME)

z fazy nadpowierzchniowej (HS), sprzężona z chromatografią gazową (HS-SPME-GC) [1]. Mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej (z ang. *Solid Phase Microextraction*) jest techniką zaproponowaną w 1990 r. przez Arthura i Pawliszyna [2].

Metoda ta cieszy się ogromnym zainteresowaniem, gdyż może być stosowana do oznaczania szerokiej gamy organicznych związków lotnych i średniolotnych w próbkach środowiskowych i innych, w tym także w próbkach o skomplikowanych matrycach [1]. Aktualnie dąży się do minimalizacji zestawu do przygotowania próbek i wyeliminowania w jak największym stopniu użycia rozpuszczalników; metoda SPME w dużym stopniu spełnia te warunki.

Technika ta opiera się na użyciu cienkiego włókna ze stopionej krzemionki, które przymocowane jest do tłoka mikrostrzykawki do chromatografii gazowej. Włókno, w zależności od przeznaczenia, pokryte jest odpowiednim materiałem sorpcyjnym. Cały element (włókno + pokrycie) jest ruchome i może być wsuwane lub wysuwane z igły strzykawki. Podczas

ekspozycji włókna bezpośrednio w badanej próbce ciekłej lub w jej fazie nadpowierzchniowej, zachodzi podział analitu między fazę ciekłą lub gazową (matrycę) a fazę stacjonarną umieszczoną na włóknie. Mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej łączy w jednym etapie izolację i wzbogacanie analitów [4].

Metodę SPME można zastosować do badań lotnych związków organicznych pod kątem ich emisji do atmosfery, a także w obliczeniach stałych równowag międzyfazowych, takich jak stała Henry'ego.

Celem prezentowanej pracy jest przedstawienie metody wyznaczania stałej Henry'ego dla trichloroetenu i tetrachloroetenu techniką mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej z fazy nadpowierzchniowej w połączeniu z chromatografią gazową. Wartości stałych Henry'ego określają związek pomiędzy ułamkiem molowym substancji rozpuszczonej i jej prężnością pary [6].

2. MATERIAŁY I METODY

2.1. Przygotowanie roztworów do analizy

Do sporządzenia roztworów podstawowych i wzorcowych użyto substancji przedstawionych w Tabeli 1:

Tabela 1. Odczynniki użyte do przygotowania roztworów podstawowych i wzorcowych

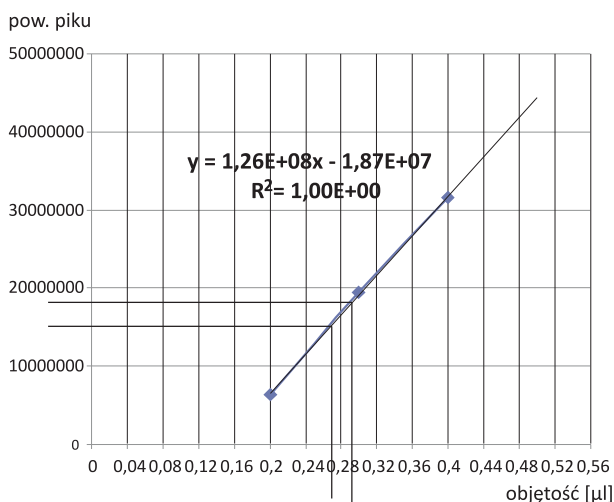
Odczynnik	Producent	Wzór	Gęstość [kg/dm ³]	Masa cząsteczkowa [g/mol]	Zawartość minimalna [%]
tetrachloroeten	FLUKA	Cl ₂ C=CCl ₂	1,622	165,8	99,0
trichloroeten	SUPELCO	Cl ₂ C=CHCl	1,460	131,4	99,9
metanol	POCH S.A.	CH ₃ OH	0,790	32,04	99,9

Roztwór podstawowy tetrachloroetenu (PCE) do badań sporządzono poprzez rozpuszczenie czystego związku w metanolu, a następnie odpowiednie jego rozcieńczenia w wodzie. Uzyskano w ten sposób stężenie końcowe tetrachloroetenu w wodzie około 0,7 pg/cm³. Roztwór trichloroetenu (TCE) przygotowano przez nastrzyknięcie niewielkiej ilości gotowego metanolowego roztworu wzorcowego tej substancji bezpośrednio do matrycy wodnej. Stężenie trichloroetenu w wodzie wynosiło około 30 ng/cm³. W doświadczeniu używano wyłącznie wody dwukrotnie destylowanej. Przed przygotowaniem badanych roztworów wodę poddano analizie na obecność lotnych związków organicznych, ze szczególnym uwzględnieniem zawartości TCE i PCE. Analiza wykazała, że woda zawierała śladowe ilości tetrachloroetenu, co zostało uwzględnione

w obliczeniach i nie wpływa na wyniki oznaczeń stałej Henry'ego.

W celu sporządzenia krzywych kalibracyjnych dla tetrachloroetenu i trichloroetenu przygotowano wzorcowe roztwory metanolowe i przeprowadzono ich analizę chromatograficzną metodą bezpośredniego dozowania przy użyciu mikrostrzykawki.

Dla przykładu na Rysunku 1 pokazano fragment krzywej kalibracyjnej: powierzchnia piku chromatograficznego w funkcji objętości roztworu o stężeniu 0,1 ppt (0,7 pg/cm³).



Rysunek 1. Fragment krzywej kalibracyjnej (wykazujący liniowość) wyznaczonej dla tetrachloroetenu

2.2. Aparatura i przebieg analizy

Do wyznaczenia stałej Henry'ego zastosowano metodykę badań i obliczeń zaczerpniętą z pracy [7] i przystosowaną do TCE (na poziomie stężenia 30 ng/cm³) i PCE (na poziomie stężenia 0,7 pg/cm³). Przystosowanie polegało na doborze parametrów analizy chromatograficznej (temperatura początkowa i narost temperatury), detektora ECD oraz objętości naczynek. Metoda wymagała przygotowania dwóch naczynek. W doświadczeniu opisanym w cytowanej pracy zastosowano naczynka o pojemności 118 cm³, natomiast w niniejszej pracy każde z użytych naczynek miało objętość 15 cm³. Naczynka o barwie bursztynowej były wyposażone w zakrętki z silikonową membraną zapewniającą szczelność układu.

W pracy [7] wyznaczano stałe Henry'go dla szeregu lotnych związków organicznych na poziomie stężeń 30 mg/cm³ z użyciem detektora FID.

W jednym naczynku umieszczono 1 cm³ a w drugim 7 cm³ roztworu PCE. Uzyskano w ten sposób próbkę o mniejszej i większej objętości fazy nadpowierzchniowej (14 cm³ i 8 cm³). Obie próbki pozostawiono do dobowej inkubacji, zaopatrując je w czujniki tem-

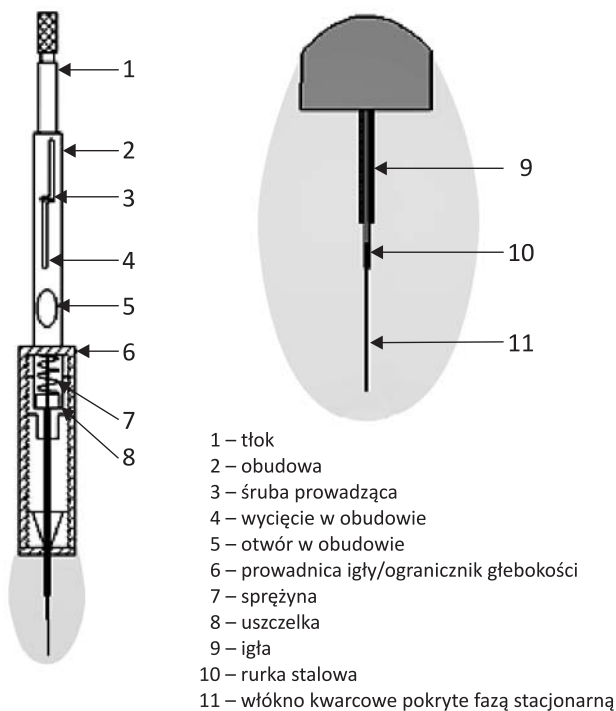


Rysunek 2. Naczynka z próbkami na statywie z mieszadłem magnetycznym (fotografia wykonana przez autora pracy)

peratury i mieszadła magnetyczne (500 obr./min), w celu ustalenia się stanu równowagi pomiędzy fazą ciekłą i fazą nadpowierzchniową w stałej temperaturze (Rys. 2). Poprzednie badania wykazały, że w celu uzyskania stanu równowagi dobową inkubacja jest niezbędna. Podobnie przygotowano zestaw próbek z TCE, z tą różnicą, że stosunek objętości fazy ciekłej do nadpowierzchniowej wynosił 1 cm³ : 14 cm³ oraz 6 cm³ : 9 cm³.

Próbki pobierano metodą HS-SPME, stosując mikrostrzykawkę z włóknem pokrytym odpowiednią fazą stacjonarną. Przed rozpoczęciem analizy włókno zostało poddane kondycjonowaniu w temperaturze 250°C przez 30 min w dozowniku chromatografu gazowego, zgodnie z zaleceniami producenta. Fazą pokrywającą włókno był polidimetylosiloksan o grubości 100 μm (firmy Supelco). Polidimetylosiloksan to polimer, którego główny łańcuch jest zbudowany z naprzemiennie ułożonych atomów krzemu i tlenu (-O-Si-O-Si-O-Si-) z podłączonymi grupami metylowymi. Jest to typowa niepolarna faza stacjonarna. Schemat mikrostrzykawki przedstawiono na Rysunku 3.

Objętość pobierania próbek metodą HS-SPME przedstawiono na Rysunku 4.



Rysunek 3. Budowa mikrostrzykawki do HS-SPME

Włókno w fazie nadpowierzchniowej ekspozycje przez 15, 30 i 45 min., wykonując następną analizę chromatograficzną i porównując powierzchnie otrzymanych pików – Rysunek 5. Na tej podstawie stwierdzono, że optymalny czas ekspozycji włókna wynosi ok. 30 min.

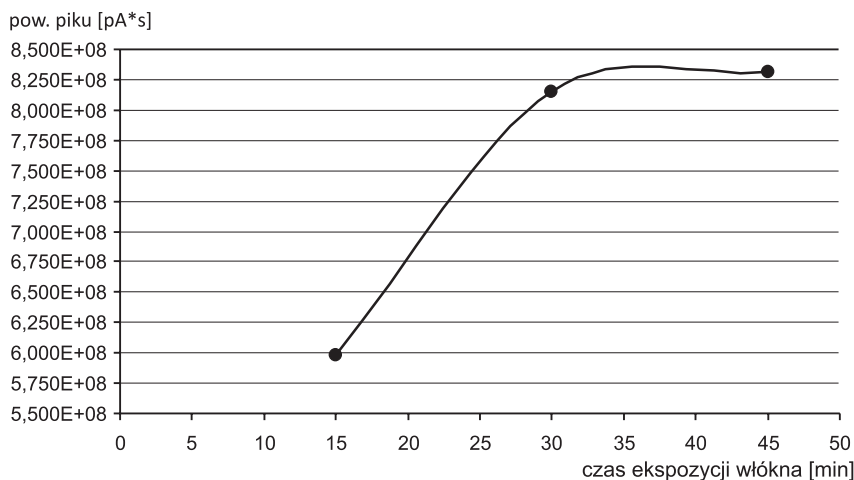
Optymalny czas ekspozycji włókna dla trichloroetenu również wynosił ok. 30 minut.

Następnym krokiem było przeniesienie włókna do dozownika chromatografu gazowego, w którym nastąpiła 1 minutowa desorpcja termiczna analitu. Do badań użyto chromatografu gazowego Hewlett Packard HP 6890 Series, GC System, zaopatrzonego w kolumnę kapilarną o wymiarach: 30 m x 0,32 mm z średniopolarną fazą stacjonarną HP-5 (metylofenylo-polisiloksan) o grubości filmu 0,25 μm . Jako gaz nośny zastosowano hel o czystości 99,999% przy przepływie 1,3 cm^3/min . Do detektora ECD stosowano azot o czystości 99,999%. Temperatura dozownika typu splitless wynosiła 250°C, natomiast temperatura detektora ECD wynosiła 300°C.

Początkowa temperatura termostatu chromatografu wynosiła 35°C i była utrzymywana przez 7 min; po tym czasie następował wzrost temp. przy naroście 5°C/min do 60°C. Czas analizy wynosił 12 minut.



Rysunek 4. Etapy pobierania próbek metodą HS-SPME

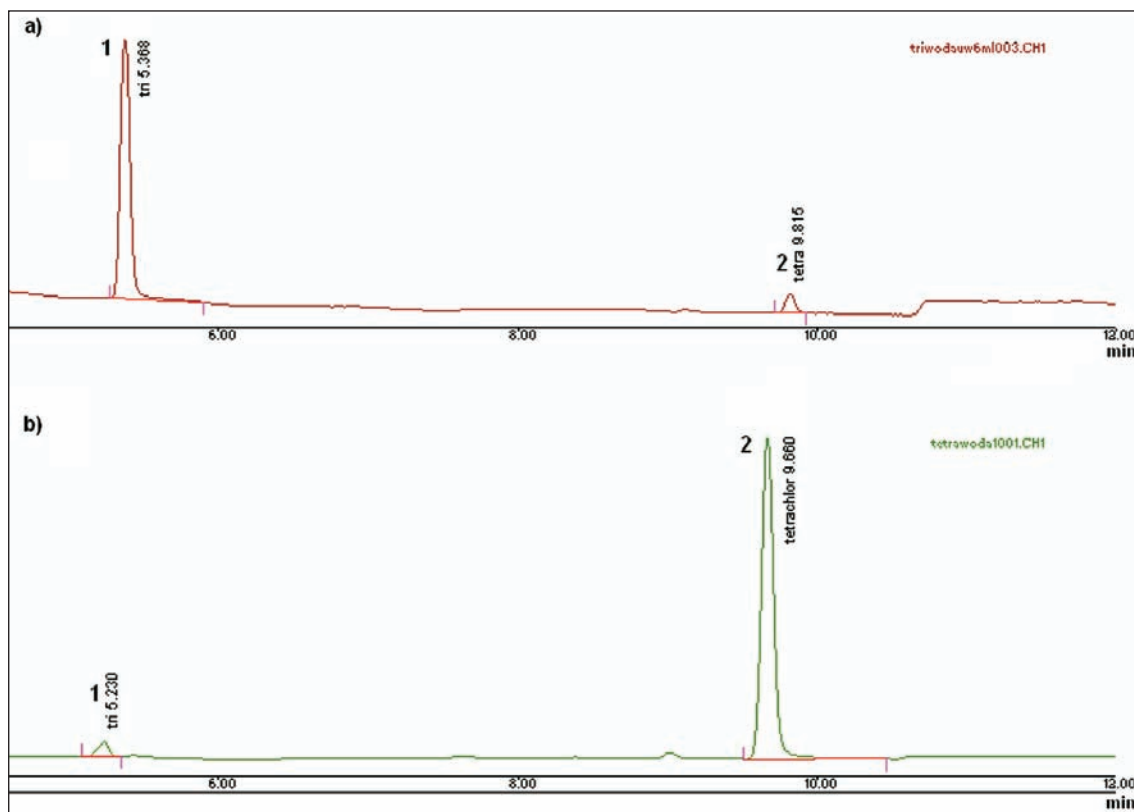


Rysunek 5. Wykres zależności powierzchni pików chromatograficznych tetrachloroetenu od czasu ekspozycji włókna

3. OBLICZENIA I WYNIKI

W Tabeli 2 zestawiono wyniki analizy chromatograficznej faz nadpowierzchniowych badanych roztworów, a na Rysunku 6 przedstawiono chromatogramy analizowanej próbki tetrachloroetenu i trichloroetenu w wodzie.

Różne stężenia chloroetenów wynikały z konieczności dostosowania ich do poziomu wykrywalności detektora ECD. Wartości powierzchni pików podane są w piko amperach



Rysunek 6. Fragmenty chromatogramów trichloroetenu w wodzie (a) i tetrachloroetenu w wodzie (b) otrzymane metodą HS-SPME-GC-ECD; 1 – trichloroeten, 2 – tetrachloroeten

pomnożonych przez sekundę, co wynika z oznaczeń używanych w oprogramowaniu chromatografu. Stałą Henry’ego obliczono na podstawie wyników oznaczania stężenia TCE i PCE w fazie nadpowierzchniowej w naczynku z małą objętością roztworu i w naczynku z dużą objętością roztworu. W stanie równowagi ilość moli substancji w naczynku ulega podziałowi między dwie fazy zgodnie z równaniem (1):

$$M = C_w V_w + C_g V_g \quad (1)$$

Jeśli stała Henry’ego jest zdefiniowana jako $k_H = C_g / C_w$ (gdzie C_w i C_g to odpowiednio stężenie substancji w fazie wodnej i fazie nadpowierzchniowej w mol/ m^3), to wtedy k_H można obliczyć ze wzoru:

$$k_H = \frac{rV_{w1} - V_{w2}}{V_{g2} - rV_{g1}} \quad (2)$$

gdzie r to stosunek stężeń w fazie nadpowierzchniowej ($r = C_{g1} / C_{g2}$, gdzie C_{g1} i C_{g2} to odpowiednio stężenia (mol/ m^3) w układzie faz przy małej i dużej objętości roztworu); V_{g1} i V_{g2} to objętości fazy nadpowierzchniowej; V_{w1} i V_{w2} to objętości roztworów. Indeksy 1 i 2 oznaczają w kolejności układy z małą i dużą objętością roztworu. Należy wspomnieć, że stosunek r obliczono wprost ze stosunku powierzchni pików chromatograficznych, tak więc kalibracja zewnętrzna nie była konieczna. Stała Henry’ego wyznaczona doświadczalnie jest bezwymiarowa.

Dla badanych związków chemicznych obliczono również stałą Henry’ego w inny sposób, z zastosowaniem wzoru (2):

$$k_H = \frac{p}{c} \quad (3)$$

gdzie:

p – prężność pary analitu,
 c – stężenie analitu.

Wszystkie wartości podane są z niepewnościami obliczonymi na podstawie statystycznej analizy wyników. Wyniki obliczeń zestawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Zestawienie otrzymanych wyników

Nazwa związku	Stała Henry’ego	
	wyznaczona eksperymentalnie (bezwymiarowa)	obliczona [$kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$]
trichloroeten	$0,216 \pm 0,008$ (21°C)	$2,40 \pm 0,05$ (21°C)
tetrachloroeten	$1,56 \pm 0,110$ (22°C)	$2,45 \pm 0,02$ (22°C)

4. Dyskusja wyników

W Tabeli 4 zestawiono wartości stałych Henry’ego dla TCE i PCE wyznaczone zarówno metodami obliczeniowymi jak eksperymentalnymi.

Tabela 4. Zestawienie stałych Henry'ego dostępnych w literaturze dla trichloroetenu i tetrachloroetenu

Nazwa związku	Stała Henry'ego	
	wyznaczona eksperymentalnie	obliczona
trichloroeten	$[kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}]$ 0,904 (20°C) [8]	$[kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}]$ 1,179 ⁴ (20°C) [8] 1,30 ⁴ (20°C) [9] 0,939 ⁴ (20°C) [8] 0,430 ⁴ (1,5°C) [8]
	$[bezwymiarowa]$ 0,302 ¹ (18°C) [7] 0,351 ² (25°C) [7] 0,402 ³ (25°C) [10] 0,415 ¹ (25°C) [7] 0,420 ² (25°C) [11]	$[bezwymiarowa]$ 0,502 ⁴ (25°C) [12] 0,438 ⁴ (25°C) [13] 0,459 ⁴ (25°C) [12]
	$[kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}]$ 1,239 (20°C) [8] 2,03 (20°C) [14]	$[kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}]$ 2,94 ⁴ (20°C) [8] 2,62 ⁴ (20°C) [14] 1,99 ⁴ (20°C) [15]

¹SPME-GC, ²techniki statyczne, ³techniki barbotażowe (strippingowe),
⁴wartości obliczone (teoretycznie)

Zamieszczone w Tabeli 4 wartości stałych Henry'ego są tego samego rzędu co wartości wyznaczone w niniejszej pracy

5. PODSUMOWANIE

Na podstawie przeglądu literaturowego stwierdzono, że do wyznaczania stałych Henry'ego wykorzystuje się wiele metod fizykochemicznych oraz, że wartości liczbowe tych stałych różnią się, niekiedy znacznie.

W niniejszej pracy zastosowano metodę mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej z nadpowierzchniowej do wyznaczania stałej Henry'ego tetrachloroetenu i trichloroetenu w roztworze wodnym.

Użycie detektora ECD pozwala na wyznaczanie stałych Henry'ego dla lotnych chloro pochodnych związków organicznych w zakresie niskich stężeń tych połączeń w roztworach wodnych na poziomie ppt.

Uzyskana doświadczalnie wartość stałej Henry'ego z pomiarów metodą HS-SPME-GC-ECD z podaną niepewnością jest porównywalna z danymi literaturowymi.

Zaproponowaną metodę wyznaczania stałej Henry'ego można zastosować do innych lotnych związków organicznych.

LITERATURA

- [1] Fabbri D., Bezzi R., Torri C., Galletti P., Togliavini E.: *Determination of Tetrachloroethylene and Other Volatile Halogenated Organic Compounds in Oil Wastes by Headspace SPME GC-MS*. *Chromatographia* 66, 377-382, 2007.
- [2] Pawliszyn J.: *Applications of Solid Phase Microextraction*. Canada, Royal Society of Chemistry, 1999.
- [3] Witkiewicz Z.: *Podstawy chromatografii*. Warszawa, WNT, 2005.
- [4] Namieśnik J., Jamróiewicz Z.: *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*. Warszawa, WNT, 1998.
- [5] Szczepanek J., Witkiewicz Z.: *Mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej*, *ABiD* 13 (2), 68-75, 2008.
- [6] Atkins P. W.: *Chemia fizyczna*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007.
- [7] Dewulf J., Van Langenhove H., Everaert P.: *Determination of Henry's law coefficients by combination of the equilibrium partitioning in closed systems and solid-phase microextraction techniques*. *J. Chromatogr. A* 830, 353-363, 1999.
- [8] Dilling W. L., *Environ. Sci. Technol.* 11, 405, 1977.
- [9] Neely W. B.: *Predicting the flux of organics across the Aier/water Interface*. National Conference on Control of Hazardous Material Spills, New Orleans, 1976.

- [10] Leighton D. T., Calo J. M., J. Chem. Eng. Data 26, 382-385, 1981.
- [11] Robbins G. A., Wang S., Stuart J. D., Anal. Chem. 65, 3113-3118, 1993.
- [12] Staudinger J., Roberts P. V., Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 26, 205-297, 1996.
- [13] Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M., Imboden D. M.: *Environmental Organic Chemistry*, New York, Wiley, 1993.
- [14] Pearson C. R., McConnell G., Proc. Roy. Soc. London B 189, 305, 1975.
- [15] Mackay D., Wan Ying Siu: *A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest*. J. Phys. Ref. Data, 10 (4), 1-25, 1981.