

Automatikus gőztéradagoló és mintaelőkészítő (headspace, HS)- gázkromatográf (GC) és tömegspektrométer (MS) kapcsolt technika (HS- GC-MS) és analitikai alkalmazásai.

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.

1. Bevezetés

A sokkomponensű és összetett minták meghatározási módszere a gázkromatográfia (GC). Attól függően, hogy az illékony komponenseket milyen mátrixból határozzuk meg, eltérő mintaelőkészítési módszereket kell alkalmaznunk. Amikor a mintaelőkészítést a méréstől elszakítva, függetlenül végezzük, s a mérés időben és térben elkülönül attól, akkor beszélünk off-line módszerről. Ez számtalan szubjektív hibával jár együtt, amely véletlenszerű és nehezen, vagy egyáltalán nem korrigálható. Amikor a mintaelőkészítés időben és térben közvetlenül összekötött a méréssel, akkor az on-line módszerrel állunk szemben. Az on-line módszerrel a véletlenszerű hiba minimális és a meghatározási módszer rendszeres hibával lehet terhelt. Az így elvégzett analitikai méréseknél az eredmények összevethetősége és az értékelhetőségének megbízhatósága nagyban nő. Ha mérések rendszeres hibáját idővel sikerül feltárni, akkor az eredmények korrigálhatók. Ez magyarázza, hogy az on-line módszerek alkalmazása előtérbe került.

A másik fontos szempont az oldószer felhasználás a mintaelőkészítésnél. Az off-line módszereknél, például a folyadék-folyadék extrakciónál nagy mennyiségű, nagy tisztaságú oldószer kerül felhasználásra. Kétszeresen kell a nagy tisztaságú oldószerért fizetni: először is ezek drága oldószerek, mert a tisztítási költségeket meg kell fizetnünk; másodsor felhasználásuk után veszélyes hulladékként kell kezelnünk azokat, így az adminisztrációs, s főleg az ártalmatlanítási költségeik nagyok. Ez magyarázza, hogy az oldószermentes és kis oldószer felhasználású módszerek előtérbe kerültek. Az on-line módszerek közé tartozik a HS-GC-MS módszer is, mellyel az illékony komponensek (volatile organic compounds, VOCs) határozhatók meg. Ezek közé soroljuk azokat a komponenseket, amelyek tenziója 20°C-on 0,01 kPa-nál nagyobb. Ugyanezek a komponensek határozhatók meg az automatikus termodeszorberrel (ATD) kapcsolt gázkromatográf (GC) és tömegspektrometriás (MS) módszerrel (ATD-GC-MS) is.

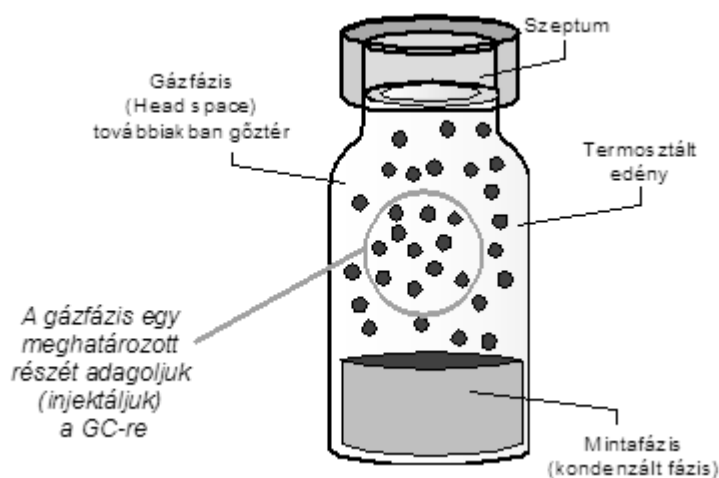
Alkalmazhatóságuk között nagy különbséget jelent, hogy a HS-GC-MS módszerrel, ha oldószerben oldjuk a meghatározandó mintát, akkor az oldószer forráspontja behatárolja a termosztálási hőmérsékletet, s ezzel a meghatározandó vegyületeket is. Ebben a közleményünkben bemutatjuk a HS-GC-MS módszert, a fejlesztések jelenlegi szintjét. Foglalkozunk különböző megoldási lehetőségeivel, azok előnyeivel és hátrányaival. Bemutatjuk azokat a különleges lehetőségeket, amelyeket ez az oldószeres on-line mintaelőkészítési módszer nyújt. Bemutatjuk, hogy kis koncentrációjú komponenseknél hogyan növelhető a módszer érzékenysége, hogyan kombinálható a statikus vagy egyensúlyi gőztér mintaelőkészítés a dinamikussal. Végül és nem utolsónak kitérünk a mennyiségi meghatározási módszerekre. Kiemeljük az illékony komponensek meghatározási módszerét szilárd anyagokból, a mátrix független, többlépcsős gázextrakciót (multiple headspace extraction, MHE) és annak gyakorlati alkalmazását.

2. Elméleti alapok

Mielőtt az elméleti alapok ismertetésére térnénk, néhány alapfogalmat tisztáznunk kell. Első ebből a szempontból, hogy mit nevezünk illékony anyagnak. A köznapi szóhasználatban illékony anyagnak nevezzük azokat az anyagokat, amelyek forráspontja kicsi, így szobahőmérsékleten nagy a gőztenziójuk. Ez a megközelítés jelentős mértékben leszűkíti az ebbe a csoportba tartozó vegyületek körét. A Eurochem megfogalmazása szerint illékonyak (volatile organic compounds, VOC) azok a vegyületek, amelyek gőztenziója 20°C-on nagyobb, mint 0,01kPa). Figyelembe véve, hogy a gőztenzió exponenciálisan függ a hőmérséklettől, ennek a definíciónak értelmében a VOC kategóriába tartoznak az akár 300-350°C-on forró anyagok is. Különösen a környezet analitikában ettől a definíciótól eltérően két kategóriát különböztetnek meg: a VOC-t és SVOC-t vagy sVOC-t. Pontos határvonal nincs a két kategória között, valahol a VOC forráspontját 170-300°C-ra tehetjük, míg a SVOC-t 300-350°C-ra. Ezt azért fontos tisztáznunk, hogy a gázkromatográfián meghatározható vegyületekből becsülni tudjuk, milyen körben használható mintaelőkészítésre és adagolásra a statikus vagy egyensúlyi elven működő gőztéranalizátor. Gázkromatográfián a vékony filmes, kis belső átmérőjű kolonnák használatakor a hőstabil vegyületek atmoszférikus nyomáson mért forráspontja 600-800°C lehet. A két adatot egybevetve a HS-GC-MS a gázkromatográfián vizsgálható vegyületek kb. 60% -ának vizsgálatára alkalmas lehet.

A másik fontos kérdés, ami meghatározza a vizsgálható vegyületek körét, a mátrix állapota. Bár ezzel a módszerrel bármilyen halmazállapotban lévő mátrix vizsgálható, így légnemű, folyadék, pasztaszerű, szilárd, a mátrix forráspontja fogja behatárolni, hogy milyen forráspontú anyagok vizsgálhatók.

A gőztéranalízis (headspace, HS) alapja viszonylag egyszerű. A mintát, amelyből a kipárolgó anyagokat meghatározni akarjuk, egy zárt rendszerbe mérjük be. A zárt rendszert ezután állandó hőmérsékleten tartjuk (termosztálási lépés). A minta (folyadék vagy szilárd) és a gázfázis (levegő) között a zárt rendszerben véges idő alatt egyensúly alakul ki. A gőzfázisból ezután véges térfogatot adagolunk a gázkromatográfba (1. ábra). Az egyensúlyi folyamatba vagy annak eltolásába külső eszközzel nem avatkozunk be, ezért a gőztéranalízisnek ezt a változatát nevezzük **egyensúlyi vagy statikus gőztéranalízisnek**. Az egyensúlyi beállási időt lehet csökkenteni rázatással, de ez nem jelent beavatkozást a hőmérséklet és a mátrix összetétele megszabta egyensúlyi koncentrációkba.



1. ábra. Az egyensúlyi vagy statikus gőztéranalízis mintaelőkészítés alapja. A kondenzált és a gázfázis között egyensúly alakul ki (T=áll.) és a gőztér egy kis részletét adagoljuk a gázkromatográfba (GC).

A gyakorlati életben arra keresünk választ, mi az alapja annak, hogy a gázfázisban mérjük a meghatározandó anyag koncentrációját, és ebből hogyan adjuk meg a kondenzált fázisban a koncentrációt. Gázkromatográfiásan ez annyit jelent, hogy mérjük a görbe alatti területet, és ehhez hogy viszonyul az adott komponens koncentrációja a kondenzált fázisban.

$$A_i \sim y_i = k_i c_i \quad [1.],$$

ahol A_i a kromatogramon mért csúcsterület, y_i a komponens móltörtje a gőztérben, k_i a kalibrációs egyenes meredeksége (érzékenységi faktor), c_i a komponens koncentrációja a kondenzált fázisban.

A kifejezés formailag hasonlít a gázkromatográfiás gyakorlatban megszokott, a mennyiségi analízist megadó alapképlethez. Ebben az esetben is egyenes arányosságot tételezünk fel a görbe alatti terület, és a kondenzált fázisban a meghatározandó vegyület koncentrációja között, és e kettő között van egy arányossági tényező. Amennyiben folyadék formában adagolunk mintát a gázkromatográfba, akkor ez a függvény kapcsolatot megeremtő állandó megegyezik az érzékenységi faktoral. Értéke adott detektortípusnál csak a vegyületek szerkezetétől függ. Gőztéranalízisben (head space, HS) ez jelentősen eltér az előbb megadott érzékenységi faktortól. Ennek oka, hogy a kipárolgás mértékét a minta mátrixa („vivőközeg anyaga”) jelentősen befolyásolja. A vizsgált komponens és a mátrix komponensei között kölcsönhatás van, ami az esetek egy részében gátolja a kipárolgást, más részében viszont növeli azt. Ezt a kölcsönhatást megszabja a mátrix összetétele, így a k_i értéke annyi fajta érték lesz, ahány mintából mérjük az adott komponenst. Ez adja majd a mennyiségi meghatározásnál a fő problémát. A továbbiakban keressük azokat az elméleti alapokat, amelyeket felhasználva a mennyiségi elemzés elvégezhető. Megvizsgáljuk, hogy a zárt térbe helyezett minta és a gőztér között milyen tényezők vannak, és azok hogyan szabják meg az egyensúlyt. Ennek megértése alapvető, hogy elkerüljük az olyan megoldásokat, amelyek hibás eredményeket adnak.

Mindaddig, amíg a két fázis között ún. megoszlás jellegű egyensúly alakul ki, ami annyit jelent, hogy a meghatározandó komponens oldódik a mátrixban (abszorpció), addig alkalmazható a Henry törvény:

$$p_i = H_i x_i = y_i \quad [2.],$$

ahol p_i az i komponens gőztenziója a gőztérben, H a Henry-állandó, x_i az i komponens móltörtje a kondenzált fázisban, valamint y_i az i komponens móltörtje (koncentrációja) a gőzfázisban

$$H_i = p_i^* \gamma_i \quad [3.],$$

p_i^* az i komponens gőztenziója a vizsgált hőmérsékleten ($x_i = 1$), γ_i pedig az i komponens aktivitási koefficiense (együtthatója) a kondenzált (folyadék vagy szilárd) fázisban.

γ_i adja meg a mátrix és a vizsgált komponens közötti kölcsönhatást. Megállapodás szerint $\gamma_i = 1$ ideális oldatoknál, ezt az esetet azonban a gyakorlati életben vizsgált mintáknál kizárhatjuk. Ha $\gamma_i > 1$, akkor a komponens és a mátrix között kisebb a kölcsönhatás, mint a vizsgált molekulák között (például víz-apoláris komponensek), ekkor a mátrix kiszorítja, azaz megnöveli a komponensek gőztérbeli koncentrációját az ideális elegyben létrejövőhöz képest (például klórozott szénhidrogének, vagy aromás vegyületek a vízben). Ha $\gamma_i < 1$, akkor a kölcsönhatás nagyobb (például víz-alkoholok), mint az ideális oldatoknál mért, ekkor a gőztérben csökken a komponens koncentrációja. A fenti elméleti megközelítésből látszik, hogy a mátrix és a komponens polaritás viszonya alapvetően megszabja a gőztérbeli koncentrációt. Itt is érvényesül a régi kémiai elv, hogy a hasonló a hasonlót szereti. Ugyanazon anyagok egységnyi koncentrációjára, amelyeknek a forráspontja megegyezik eltérő mátrixokban akár nagyságrenddel nagyobb vagy kisebb jelet is kaphatunk. A gázkromatográfiában az adagolásokat mindig a folyadék minták adagolásához hasonlítjuk. A folyadékminták adagolásakor a mérendő komponensek forráspontjához képest kis forráspontú oldószerben oldjuk azokat. Adagolásakor ez az oldószer, amit mátrixnak is nevezhetünk, párolog el először. A mátrix (kis forráspontú oldószer) hatása folyadék minták adagolásakor nem létezik, mert minden anyag végső soron egyetlen, homogén fázisba kerül. Gőztéranalízisnél viszont

minden esetben két fázis között kialakuló egyensúlyról van szó. Az egyensúlyt a kondenzált fázis kismértékű megváltoztatása is már nagymértékben befolyásolja.

Megoszlási hányados oldaláról megközelítve az egyensúlyi megoszlást híg oldatokra nézve igaz, hogy

$$K_i = \frac{x_{S(i)}}{x_{G(i)}} \quad [4.],$$

ahol $x_{S(i)}$ a komponens koncentrációja a mátrixban, $x_{G(i)}$ a komponens koncentrációja a gőztérben. Továbbá

$$x_{G(i)} = \frac{x_{S(i)}}{K_i} \quad [5.],$$

A 2. és a 4. összefüggést összevetve:

$$H_i = \frac{1}{K_i} \quad [6.]$$

Minden olyan hatás, ami csökkenti a mátrix felé a megoszlást, az növeli a Henry-állandót és így növeli a gőztérben a koncentrációt. Ezzel a gázkromatográfiás mérés érzékenysége nő. A kromatográfiás mérésnél a görbe alatti terület (A_i):

$$A_i \approx y_i = \frac{C_{o(i)}}{K_i + \beta} = \frac{C_0}{\frac{1}{H_i} + \beta} = \frac{H_i C_{0(i)}}{1 + H_i \beta} \quad [7.] \quad \text{ahol: } \beta \text{ a fázisarány}$$

$$\beta = \frac{V_G}{V_S} = \frac{V_G}{V_V - V_G} = \frac{V_V - V_S}{V_S} \quad [8.] \quad \text{ahol}$$

V_G = a gőztér térfogata

V_S = a minta térfogata

V_V = a mintatartó edény térfogata

Minden olyan hatás, amely a H és a β értékét változtatja, az növeli vagy csökkenti a kromatográfiás csúcs alatti területet, és ezzel a mérés érzékenységét. A β értéke a bemért minta mennyiségétől (térfogatától) függ, az elemzéseknél tehát pontosan ügyelni kell arra, hogy milyen térfogatú vagy tömegű mintát mérünk be. A H a hőmérséklettől és a mátrix összetételétől függ, és értéke szorosan kapcsolódik a gőztenzióhoz. Adott anyagok gőztenziója exponenciális függvény szerint változik a hőmérséklettel (Clausius–Clapeyron egyenlet). Ha 1-3°C-kal növeljük a termosztálás hőmérsékletét, 3-10%-kal is nőhet a gőztenzió, és ezzel arányosan a gázfázisban a koncentráció, azaz a mérés érzékenysége. A H függ az adott mátrix polaritásától is. Tehát a β kézben tartható (kontrollálható) paraméter, míg a H nem, mivel mátrixfüggő. A H értéke mátrixról mátrixra változik, így a mennyiségi meghatározási módszerek megbízhatóságát ennek az értéknek a megbízható meghatározása dönti el. A gyakorlati méréseknél a mennyiségi meghatározás minden esetben – ezt többször is hangsúlyozni fogjuk –, két lépésből áll: az egyik a minta méréséből, a másik az általános értelemben vett műszer kalibrációból. Az általánosan vett műszer kalibráció annyit jelent, hogy meg tudjuk adni, hogy egységnyi koncentrációjú vagy tömegű anyagra mekkora jel (görbe alatti terület vagy magasság) jut. **Ennél az általános értelemben vett kalibrációnál a gőztéranalízisnél a minta mátrixának meg kell egyeznie a kalibráló elegy mátrixával.** A környezetvédelmi analitikából átvettek szerint, a mennyiségi meghatározásnál vagy a **mátrixra kalibrálunk**, vagy a kalibráló oldatban az **eredeti mátrix hatását elhanyagolhatóvá tesszük** új

mátrix komponensek bevitelével (**mátrixniveállás**); ezekkel a mennyiségi meghatározási módszerek ismertetésénél részletesen foglalkozunk.

A mátrixhatás kiküszöbölése részben összefügg az adagolási módszerrel is. Folyadékminták vizsgálatánál az adagolási módszer hatása kisebb. Szilárd minták elemzésekor a zárt rendszerű adagolás teszi lehetővé a pontos, többlépéses gázextrakciós módszer (Multiple Headspace Extraction, MHE) használatát.

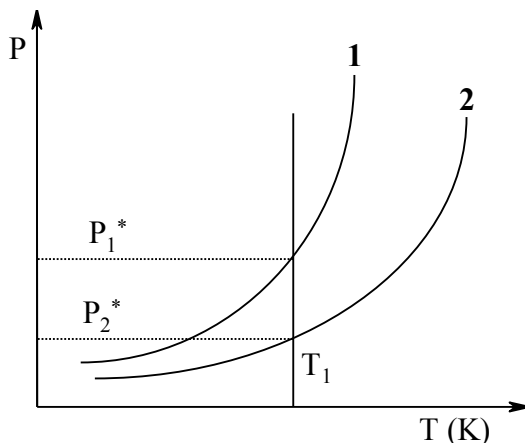
3. Gőztér mintaadagolási és mintaelőkészítési módszerek

Az automatikus gőztér mintaelőkészítő és adagolók összehasonlító értékelésénél a következő szempontokat kell figyelembe vennünk:

- **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**

Az egyes szempontok fontosságát a következőkben fejtjük ki részletesen.

A legmagasabb termosztálási hőmérséklet megszabja, hogy milyen forráspontú komponenseket tudunk a HS-GC-MS módszerrel meghatározni. Ahhoz, hogy a tömegspektrométer, mint gázkromatográfias detektor érzékelje a vizsgált komponenst, szükséges, hogy a gőztérben legyen egy minimális koncentrációja a mérendő komponensnek. Ezt fejezzük ki a módszer kimutatási vagy detektálási határával (Limit of Detection, LOD). A tömegspektrométer (MS) az egyes vegyület típusokra eltérő érzékenységgű, a minta mennyisége függvénye az adagolt mintatérfogatnak, ezért egyetlen gőzteniő adattal nem adható meg ez a koncentráció. **Általános tapasztalat, hogy a termosztálási hőmérsékleten a vizsgált komponensnek 1-10 mbar gőzteniőjűnek kell lennie, hogy a MS-ben jelet adjon. A gőztér mintatartóban kialakult gőznyomást a 2. ábrán adtuk meg.** A gőzteniő exponenciálisan függ a hőmérséklettől. Ha P_1 parciális nyomás szükséges a kimutatási határi gőztér koncentráció eléréséhez (1. vegyület), akkor ezt a 2. vegyületnél csak a termosztálási hőmérséklet növelésével érjük el.



2. ábra. A mintatartóban kialakuló gőzteniő függése a hőmérséklettől.

A gőzteniő függését a hőmérséklettől a 9. összefüggéssel írhatjuk le.

$$\lg p = \frac{A}{T} + B \quad [9.],$$

ahol T a hőmérséklet K-ben, A és B állandók.

A gőzteniőt, ezen keresztül a HS-GC-MS módszer érzékenységét a legmagasabb termostálási hőmérséklet szabja meg, így az eltérő elven működő HS rendszerek megítélésének első szempontja, hogy mi a legmagasabb termostálási hőmérséklet?

- alkalmas-e egy mintatartóból többszöri adagolásra?

Ennek a megválaszolásánál azt kell megítélnünk, hogy az adagolás során az egyensúlyi helyzet mennyire bontottuk meg a mintaadagolásnál, s az új egyensúlyi helyzet a második vagy többeszeri adagolásnál mennyire tér el az elsőtől.

- zárt rendszerben adagolható-e a minta a mintatartóból a gázkromatográfbba?

Ha mintaadagoló és a gázkromatográfiás kolonna között közvetlen kapcsolatot tudunk létrehozni, ez nem jár minta veszteséggel vagy hígulással, ami rontja az elválasztást és a HS-GC-MS rendszer érzékenységét. Az áramlás leosztásos/áramlás leosztás mentes (split/splitless) adagolóba történő adagolásnál a minta hígulása és esetenként veszteség is felléphet.

- hogyan változtatható az adagolt mintatér fogat, milyen határok között oldható meg automatikusan?

Sok esetben szükséges, hogy kis minta koncentrációjú mintákat adagoljunk nagy mintaközpontozó után. Kérdéses, hogy ez szoftveren keresztül vagy szerelés után oldható-e meg. Mekkora az az adagolt mintatér fogat tartomány, amelyet egy műszeres háttérrel szerelés nélkül még meg tudunk oldani. A szoftveres megoldás, ha nagy térfogattartományok között lehetséges, akkor ez a HS-GC-MS módszer sokoldalú felhasználását nagyban növeli.

- milyen a memória effektus (carry over) a nagy koncentrációjú és kis koncentrációjú minták adagolásakor?

Ez összefügg azzal, hogy két mérés között a minta útvonal mennyire szennyeződhet és két mérés között a vivőgázzal tisztítható-e ez.

- alkalmazható-e a többszöri gázextrakciós módszer szilárd anyagokból történő illékony komponensek meghatározására?

Szilárd mintákból történő VOC és SVOC meghatározásoknál mátrix függetlenné kell tenni a mérést. Ezt teszi lehetővé a többszöri gázextrakció alkalmazása. Ennek feltétele, hogy az adott mintatartóból többször tudjunk úgy adagolni, hogy közben kontrollált gőztér lefúvatással megbontjuk, s azt termostálással újra beállítjuk.

- összeköthető-e dúsítási módszerrel?

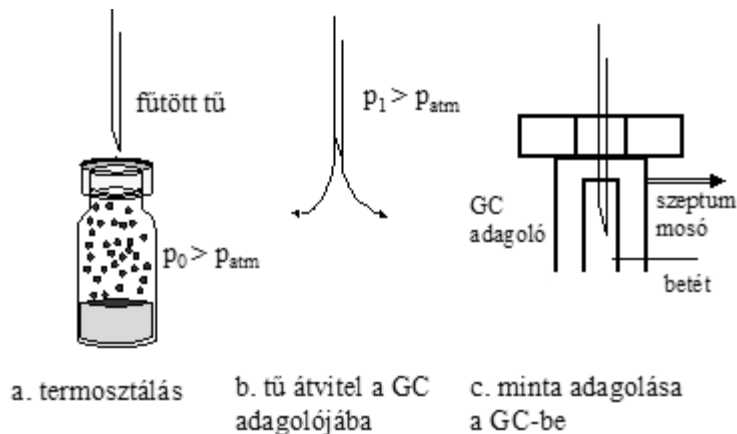
Ultranomnyi koncentrációjú (ppb és ppt, µg/kg és ng/kg) az aliquot mintatér fogat nem elegendő az LOD eléréséhez, ezért szükséges, hogy a mintatérből többször vegyünk mintát egy adszorbensre és arról deszorbeálva a GC-MS rendszerbe juttassuk.

A fentiekből látható, hogy sok szempontból kell megítélnünk az eltérő működési elvű HS-GC-MS rendszereket úgy, hogy ezeket a paramétereket összhangba hozzuk az analízis céljával.

3.1. Fecskendő típusú adagoló

Ez az adagolási mód nagyban hasonlít a gázkromatográfias gyakorlatban alkalmazott automatikus folyadék minta adagolókhöz. A minták adagolása a gázkromatográfba a termosztálási idő letelte után egy fűtött, pár milliliteres fecskendővel (gáztömör fecskendő) történik (3. ábra).

Az adagolást egy áramlás leosztásos/ áramlás leosztás mentes (split/splitless) adagolóba történik.



3. ábra. Fecskendő típusú adagoló elvi vázlata.

Az automatizált, fűtött tű típusú adagoló a fűtéssel megakadályozza a víz és/vagy nagyobb forrponú komponensek kondenzációját. A mintatartóban viszont pl. a víz kipárolgása miatt nagyobb a nyomás, mint az atmoszférikus (p_0). Miután a termosztálás megtörtént, a tű átszúrja a mintatartó szeptumát (speciális anyagból készült záródugó), és a mintatartóban és a fecskendőterben azonos nyomás alakul ki (p_1). A fecskendőt egy mechanika átviszi a GC adagolójára. Miközben az atmoszférikus nyomásra kerül az adagolótű. **A nyomáskülönbség hatására lefűvás történik, ami mintavesztést okoz. A fecskendő térfogata meghatározza az adagolási térfogattartományt.** Nagyon eltérő térfogatok adagolása az adagoló fecskendő cseréjével lehetséges. **Adagolás utáni mintatér lefűvátás - amely az MHE technika feltétele - közvetlenül nem oldható meg.** Folyadék minták elemzése mátrix-hatás kiküszöbölésével megfelelő pontossággal megoldható. Szilárd minták elemzésénél a mennyiségi kiértékelés az adott mátrixra független módszerrel meghatározott érzékenységi faktorokkal lehetséges. Szilárd anyagokra az addíciós módszerrel megadott adatok az esetek többségében a valóságosnál kisebbek (alulmérés).

A maximális hőmérsékletet megszabja a fecskendő gáztömörsege. A mintaadagolásnál nem alkot zárt rendszert. A fecskendő tisztítása, annak kifűtésével lehetséges, a nagyon eltérő koncentrációjú minták egymás utáni adagolásánál memóriahatás felléphet.

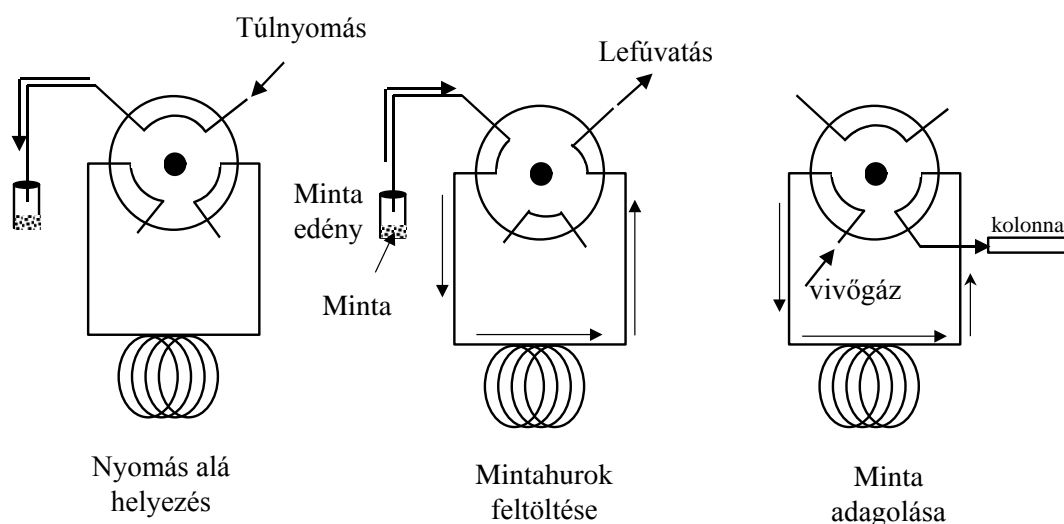
Összefoglaló értékelés a HS adagolóra megadott szempontok alapján:

- -az elérhető hőmérséklet függvénye az eltérő szerkezeti anyagokat tartalmazó adagoló fecskendőknek
- -a mintatartóból többszöri adagolás lehetséges
- nincs zárt rendszer a mintavétel és az adagolás között
- -az adagolási térfogatot a használt fecskendő határozza meg
- -memória effektus kizárása nehéz

- -MHE technika alkalmazása a jelenlegi megoldásnál nem lehetséges
- a dúsítás alkalmazása a jelenlegi megoldásnál nem lehetséges

3.2. Túlnyomásos mintaadagoló, hurkos adagolás (Pressure / loop systems)

A mintatartóban az egyensúly beállása után meghatározott értékű túlnyomást hoznak létre. A túlnyomásos teret ezután a mintahurokkal kötik össze (3.2. ábra). **Az adagolást egy áramlás leosztásos/ áramlás leosztás mentes (split/splitless) adagolóba történik.**



3.2. ábra. Túlnyomásos mintaadagoló, hurkos adagolás (Pressure / loop systems) elvi vázlat.

A nyomáskülönbség hatására a túlnyomásos térből a gázáram a mintatartó hurkon vagy egy fojtáson keresztül a szabadba kerül. A mintatartó vége vagy atmoszférikus nyomáson van, vagy egy nyomásszabályozóval (back pressure regulator) előre beállított értéken. A mintaadagoló csap átfordításával a vivógáz a komponenseket a kolonnára szállítja. A mintavevő tű, a mintaadagoló és a kolonnára átvezető cső termosztált (állandó hőmérsékletű). Zárt, minden részében jól termosztált rendszer, nincs kondenzáció és lefúvási hatás. A nyomás alá helyezési idő jól kézben tartható. Egyszeri mintaadagolásnál a körülmények jól reprodukálhatók és az elemzések pontosak.

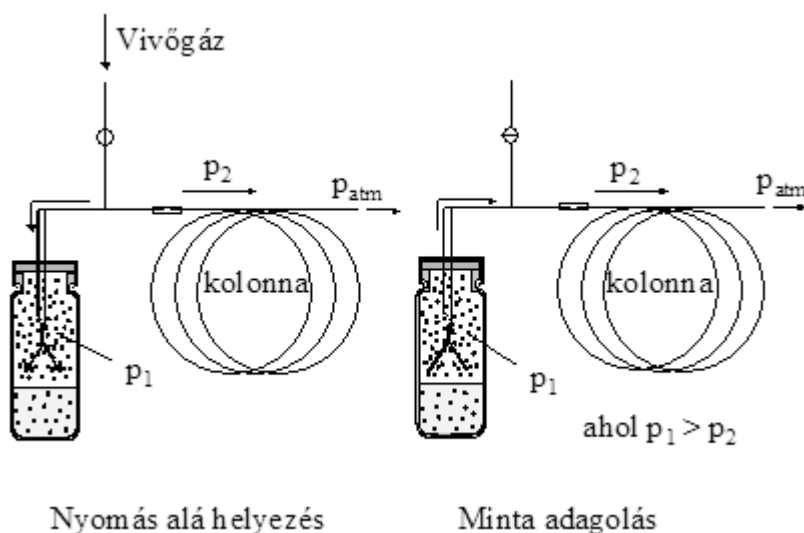
Összességében a rendszer nem teljesen zárt, mert a mintatartó hurkot, annak többszörös térfogatával, át kell mosni. Többszöri adagolás nem lehetséges, mert az egyensúlyt meg kell bontani, hogy a mintatartó hurokban ugyanaz a koncentráció alakuljon ki, mint ami a mintatartóban van, mert azt többszörösen ki kell a mintával öblíteni. Egy mintatartóból történő többszöri mintaadagolásnál viszont meg kell fontolni a következőket: a mintatartó hurokban mekkora gáztérfogat áthaladása után lesz az összetétel azonos a mintáéval; **ez mennyiben változtatja meg az egyensúlyi összetételt; és ezzel összefüggésben az MHE technika szilárd minták elemzésekor milyen pontossággal alkalmazható. Ez ennél a módszernél nem valósítható meg teljes egészében. Eltérő mintatérfogatok adagolásához a mintatartó hurkot cserélni kell. A memória effektus elkerülése az adagoló kifűtésével lehetséges. Ennek és a maximális hőmérsékletnek határt szab az eltérő szerkezeti anyagból készült mintaadagoló.**

- az elérhető hőmérséklet függvénye az eltérő szerkezeti anyagokat tartalmazó adagoló fekskendőnek
- -a mintatartóból többszöri adagolás nem lehetséges

- nincs zárt rendszer a mintavétel és az adagolás között
- -az adagolási térfogatot a használt mintatartó térfogata határozza meg
- -a memória effektus kizárása nehéz
- -MHE technika alkalmazása a jelenlegi megoldásnál nem lehetséges
- a dúsítás alkalmazása a jelenlegi megoldásnál nem lehetséges

3.3. Kiegyensúlyozott nyomású mintaadagolás (balanced pressure)

A túlnyomásos mintaadagoló hurkos adagolási módszerhez képest itt az alapvető különbség, hogy a mintateret egy kapilláris a kolonnával közvetlenül köti össze. (3.3.1. ábra). A rendszer zárt, nem kell az áramlás leosztásos/ áramlás leosztás mentes (split/splitless) adagolóba adagolni.



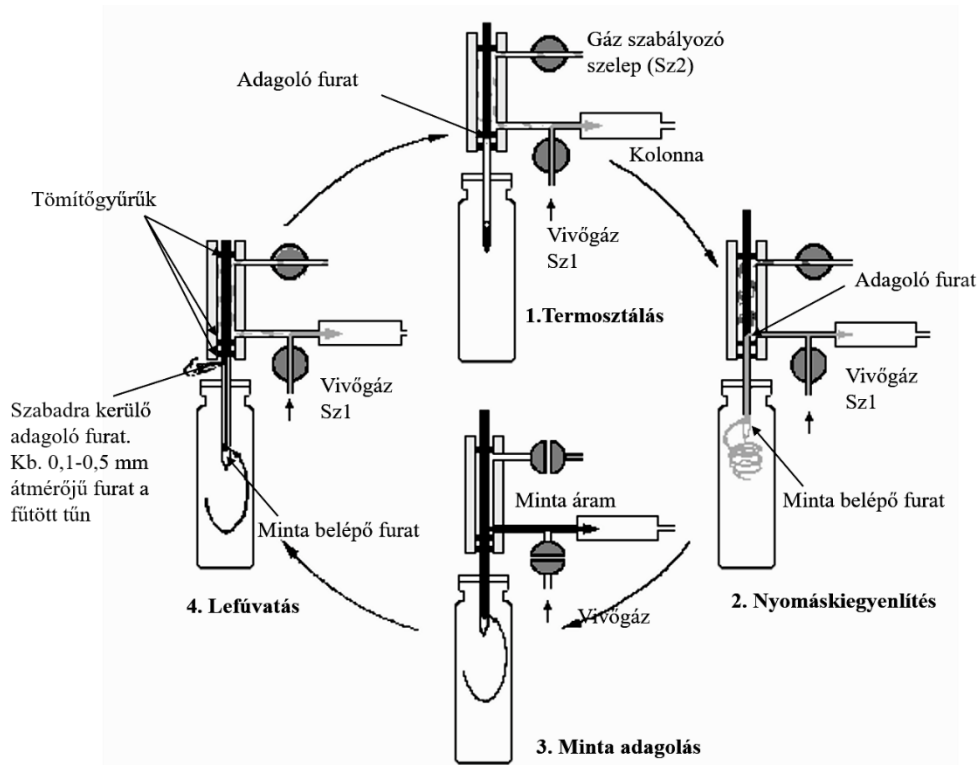
3.3.1. ábra. Kiegyensúlyozott nyomású mintaadagolás (balanced pressure) elvi vázlata.

A nyomás alá helyezés után a vivőgázt a kolonna felé egy szelep átfordításával elzárják. A kolonna detektor felőli vége nyitott, így a kolonna elején a nyomás kisebb, mint a mintatartó gőzterében (gázterében), és a Δp nyomáskülönbség hatására a minta a kapilláris kolonnára áramlik. A tű, amely átszúrja a mintatartó szeptumát, és a mintaátvezető kapilláris fűthető. A mintaátvezető kapilláris dezaktivált (a kvarccső belső felületén nincsenek aktív, energiatöbblettel rendelkező felületelemek), a hagyományos kapilláris (0,2-0,3mm) belső átmérővel rendelkezik, hossza 2-3m. Holttérfogata kicsi (nincs minta veszteség) és zónaszélesítő hatása elhanyagolható. **A mintatartó, az átvezető cső és a kolonna zárt rendszert alkot, a mintatérfogat nagyságát a Δp és az adagolási idő szabja meg.** Az adagolási idő megegyezik a vivőgáz elzárási idejével. Amennyiben a nyitási időt és a vivőgáz lineáris áramlási sebességét állandó értéken tartjuk, akkor az adagolt minta térfogatát a kapilláris kolonna átmérője szabja meg (1. táblázat).

Kolonna átmérő (mm)	Adagolt térfogat (μl)
0,25	33,2
0,32	72,3

1. táblázat. Adagolt minta térfogata, ha a lineáris áramlási sebesség 30 cm/s és az adagolási idő 3s.

A 0,53mm belső átmérőjű kolonnánál az adagolt minta mennyisége 0,2ml, vagyis a 20ml térfogatú mintatartónak 1%-a. Ha félig töltjük meg a mintatartót, akkor 2% a mintamennyiség csökkenése, így ismételt adagolás lehetséges. A zárt rendszer miatt az ismételt mintaadagolás mintavesztés nélkül. **A zárt rendszer és a mintavesztés nélküli adagolás a mintaadagolás ismétlése mellett lehetővé teszi a többlépes (többszöri) gázeextrakciós módszer (MHE) nagy analitikai megbízhatóságú alkalmazását is.** Technikailag egyszerűen megoldható, ahogy azt a 3.3.2. ábrán bemutatjuk.



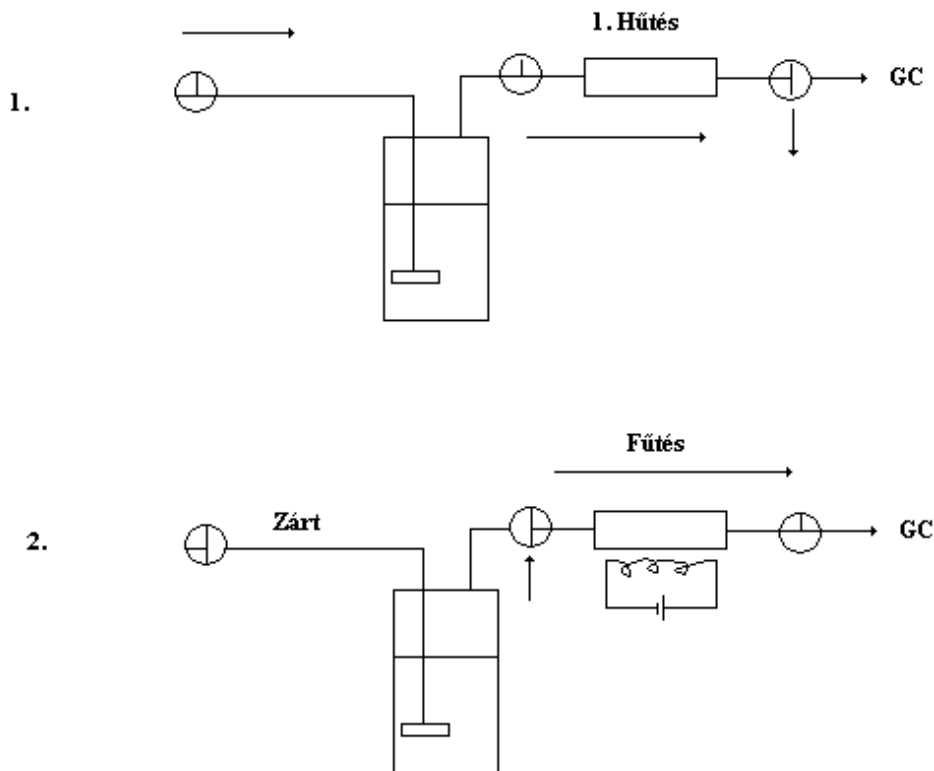
3.3.2. ábra. Többlépeses gázeextrakció (MHE) technikai megoldása.

A mintaadagolás egy fűtött tűn keresztül történik. Ezen a tűn két darab furat található. A tű helyzetének változtatásával eltérő funkciót valósíthatunk meg. Termostálásakor az alsó és a felső furat a T2 és a T3 tömítőgyűrű között helyezkedik el. A vivógáz beáramlását (Sz1) és a szabályozási funkciót ellátó szelep (Sz2) nyitott állapotban vannak. Ez azt jelenti, hogy a vivógáz a kolonnán és a tűn keresztül áramlik (1. helyzet a rajzon). A termostálási idő lejártakor a tű lefelé mozdul el és az alsó furat a mintatérbe, a felső furat a T2 tömítőgyűrű fölé kerül, így a vivógáz a fűtött tűn keresztül a gőztérbe áramlik (2. helyzet). A gőztérben és a kolonna bemenetén azonos nyomás alakul ki (nyomáskiegyenlítési lépés). A nyomáskiegyenlítési idő után a tű helyzete változatlan, az Sz1 és Sz2 szelep zárt állásba kerül, és a nyomáskülönbség hatására a minta a kolonnára áramlik (mintaadagolási lépés, 3. helyzet). Mintaadagolás után a tű lefelé mozdul el, és a felső furat a T1 tömítőgyűrű alá, nyílt térbe kerül, így a túlnyomás hatására mintaáramlás történik a szabadba. A ciklus n-szer megismételhető. **Ezzel a technikával a mátrixhatás kiküszöbölhető, és mind a folyadék, mind a szilárd mintákból kipárolgó illékony (VOC) és féllékony (SVOC) komponensek meghatározása pontosan elvégezhető. Vízből ez kb. 200-250°C-os, szilárd anyagokból 300-350°C-os forráspontú komponenseket jelent.**

Ennél a módszernél nincsenek mozgó és eltérő szerkezeti anyagból készült alkatrészek, így a maximális felfűtési hőmérséklet nagy. A tisztítás a mintavevő tű és a mintaátvezető cső vivőgázzal történő mosásával megoldott. A memóriaeffektus minimális. Az adagolt mintatérfogot szoftveresen tág határok között változtatható. Ezenkívül lehetőség van mintadúsítási módszerrel való összekötésre is.

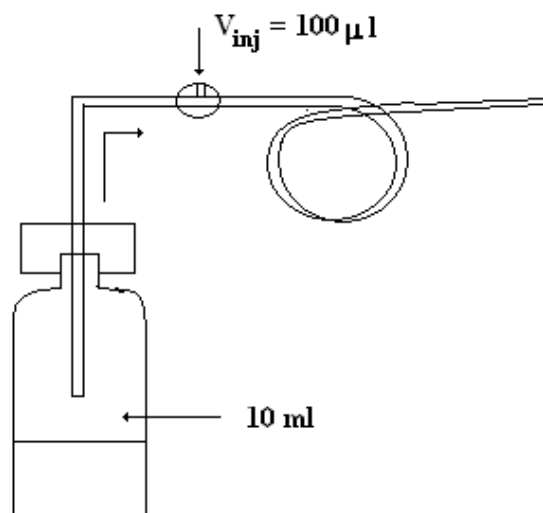
3.4. Kiegyensúlyozott nyomású mintaadagolás (balanced pressure) mintadúsítással egybekötve.

A statikus és a dinamikus göztéranalízist részben kombinálhatjuk. A dinamikus göztér elemzésnél a mintából az illékony komponenseket inert gázzal kihajtjuk (3.4.1. ábra.) és adszorbensen megkötjük (1. lépés), majd ballisztikus fűtés után a gázkromatográfba viszi át a vivőgáz (2. lépés). Ennél a technikánál a mintában lévő összes anyag a kolonnára kerül. Ha kicsi a minta koncentrációja, akkor a minta térfogatának növelésével lehet az érzékenységet növelni.



3.4.1. ábra. A dinamikus göztér elemzés elvi megvalósítása.

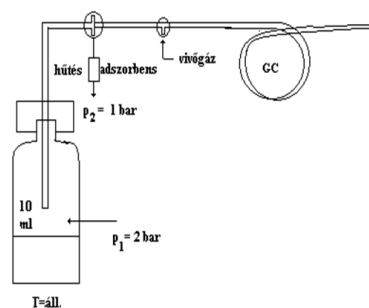
A statikus göztéranalízisnél a mintatér egy kis része kerül elemzésre, ahogy az ábrán megadtuk (3.4.2. ábra).



3.4.2. ábra. Statikus gőztéranalízis a minta egy kis része kerül elemzésre.

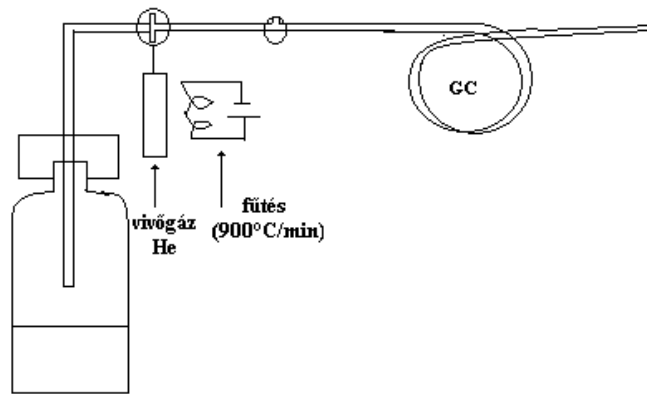
Kombinálva a két módszert, mind a statikus, mind a dinamikus gőztér technika előnyei megtarthatók. A rendszer elvi vázlatát 3.4.3. ábrán adtuk meg. A gázútba egy adszorbent építettek be. Mindaddig, míg a kívánt anyagmennyiséget össze nem gyűjtöttük, többszörös mintavétellel ezen az adszorbensen történik a minta átáramoltatása. Az ábrán ezt „n” lépéssel kívántuk szemléltetni.

	Mintavétel	
1.lépés:	$p_1V_1=p_2V_2$	10 ml $y_1=Hx_1$
2. lépés:		10ml $y_2=Hx_2$ $x_2 < x_1$
n.lépés:		10 ml $y_n=Hx_n$ ahol $x_n \ll x_1$



3.4.3. ábra. A statikus és a dinamikus gőztéranalízis kombinációja, mintavételi és dúsítási lépés.

Amikor a megfelelő anyagmennyiség az adszorbensen összegyűlt, akkor a gáz áramlási irányát egy mechanika megváltoztatja és közben az adszorbensről ballisztikus felfűtéssel (900-1000°C/perc) az anyagot hődeszorbeálják és szűk zónában a kolonnára kerül. Ezt a megoldást a forgalmazók HS-TRAP rendszernek nevezik.



3.4.4. ábra. A statikus és a dinamikus gőztéranalízis kombinációja, hődeszorpciós lépés. A mintát az adszorbensről ballisztikus sebességgel lefűtik és a kapilláris kolonnára kerül.

az elérhető hőmérséklet függvénye a jelenlegi megoldásoknál a legnagyobb 210 °C

- -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

3.5. HS-GC alkalmazását megszabó tényezők

Azt, hogy milyen forráspontú komponensek meghatározását tudjuk automatizált HS–GC–val elvégezni, mind a minta (mátrix) mind a műszeres háttér (hardver) megszabja. **A felső termosztálási hőmérsékletet folyadék mintáknál az oldószer forráspontja szabja meg.** Vízmintáknál 70°C fölött kb. 100mbar-ral növekszik a víz parciális nyomása 10°C-onként. 80°C-on a víz egyensúlyi gőznyomása csak 370 mbar; 100°C fölött azonban zárt térben a kipárolgó víz jelentős nyomásnövekedést okoz, ami akár biztonsági problémát is jelenthet. Másrészt a nagy mennyiségű víz detektálási problémákat is okoz, például kioltja a lángot a lángionizációs **detektornál.** **Vízmintáknál a felső termosztálási hőmérséklet 90°C, általában azonban 80°C-on dolgozunk. Amennyiben leszorító oldószert használunk, akkor 100°C fölött is termosztálhatunk, ha nagy forráspontú szerves anyagokat akarunk meghatározni.** Szilárd, vízmentesített anyagoknál is a készülék felső termosztálási hőmérséklete szabja meg, hogy milyen forráspontú komponensek mérhetők. Egyik lényeges paraméter tehát a gőztéranalizátor felső termosztálási hőmérséklete.

A meghatározás érzékenysége az adagolt minta térfogatával növelhető. Ha eltérő koncentrációban kell VOC-t vagy SVOC-t meghatározni, akkor fontos, hogy a mintatérfogat könnyen változtatható legyen.

Sok esetben szükséges ismételt adagolás, meg kell tehát vizsgálni, hogy az adagolási mód mennyire teszi ezt lehetővé. Nevezetesen, mennyire lehetséges a többlépéses (többszöri) gázextrakciós módszer, az MHE technika alkalmazása.

Nagy illékonyágú, kis koncentrációjú komponenseknél a nagy térfogatú minták adagolása jelentős csúcshéledést okoz. Ennek elkerülésére és az érzékenység növelésére a kriofókuszálás alkalmazása elkerülhetetlen. Az eszköz beépítése ugyan a gázkromatográfbba történik, de a gőztér analizátor kiegészítő részének kell tekinteni.

Egyik lehetőség, hogy az egész termosztátteret hűtik, ezt a technikát Pankow után teljes kolonna kriocspadázásának nevezik (whole column cryotrapping, WCC).

A modern gázkromatográfoknál az alsó hőmérsékleti határ -100°C . Ezt a hőmérsékletet cseppfolyós nitrogénnel vagy szén-dioxiddal érik el. A csapdázás után a hűtőfolyadékot elzárják, és a kolonnateret (termosztátter, kemencetér) felfűtik. Ezt a módszert csak akkor ajánlatos alkalmazni, ha a méréseket szobahőmérséklet alatt kell elvégezni. **Szobahőmérséklet alatti méréseknél a kolonnán történő kriofókuszálás a célszerű (on column focusing, OCF).** Ennél a megoldásnál a hűtőgázt, amely általában nitrogén, a készüléken kívül egy hűtőspirálon keresztül vezetik, amelyet cseppfolyós nitrogénnel hűtenek. A kolonna első hurokjára vagy az átvezető végére teflonból készült csövet húznak, és a vivőgáz áramlási irányához képest ellenirányban vezetik be a hűtőgázt. A koncentráció végén a hűtőgáz áramlását megállítják, és a vivőgáz gyorsan felfűti a mintát. Vízminták elemzésénél alacsony hőmérsékleten a kifagyó víz a kapillárison dugót képezhet. A csapdázás előtt szükséges lehet a víz eltávolítása. Erre a célra több eszközt is kifejlesztettek: például az ún. Nafion szorító, vagy szelektív víz kemiszorpció, pl. $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$, K_2CO_3 alkalmazásával. Kolb porózus hordozóra egy adszorbenst és KCl-t vitt fel, így hosszú élettartamú, regenerálható vízmegkötőt kapott.

4. Analitikai alkalmazások

A statikus gőztéranalízis egyik nagymértékben alkalmazott területe a vízanalitikára terjed ki. Ez vonatkozik a felszín alatti, a felszíni és elsősorban az ivóvíz analitikára. Az ivóvíz bázis védelme érdekében szükséges, hogy a forrásul szolgáló felszín alatti vizek nyomnyi mennyiségű szerves oldószertartalmát (szerves mikroszennyezők) rendszeresen ellenőrizzük. Ezek a szerves szennyezők a felszíni vizeken keresztül kerülnek a felszín alattiba, szükséges tehát azok ellenőrzése is. Az ivóvíz fertőtlenítésénél a huminanyagokból keletkeznek a trihalometánok, amelyeket az összes nemzeti és nemzetközi előírások szerint ellenőrizni kell.

A másik nagy alkalmazási területe a vér és vizelet alkohol tartalmának ellenőrzése. Gyakorlatilag az egész világon a statikus gőztér elemzéssel történik.

A gyógyszeriparban a maradék oldószertartalom meghatározása kiemelt területet jelent. A megfelelő és nagy tisztaságú oldószerekben feloldott gyógyszerhatóanyagok, vagy készítményekből a termék elkészítésekor használt, vagy tiltott oldószerek meghatározását is ezzel a módszerrel végzik.

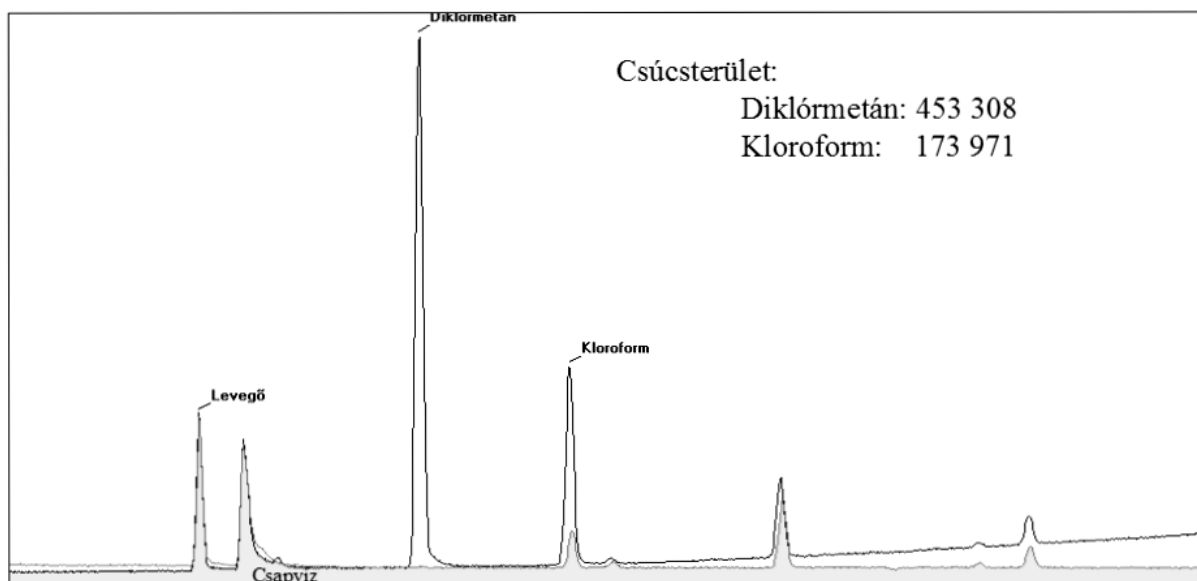
Csomagoló-anyagokban az élelmiszeriparban, gyógyszeriparban és más szilárd anyagokból az illékony (VOC) és kevésbé illékony (SVOC) komponensek meghatározásánál a nagy oldószertartalom és időigényes eljárások szintén kiválthatók ezzel az oldószertmentes minta-előkészítési és adagolási módszerrel.

A továbbiakban ezekre mutatunk be példákat a teljesség igénye nélkül.

A statikus vagy más néven egyensúlyi gőztéranalízis elfogadott módszerré vált aromás és klórozott szénhidrogének vízből történő meghatározására. US-EPA (US Environmental Protection Agency, USA Környezetvédelmi Ügynökség) Method 623 számú ajánlásában 60m hosszú, 0,32mm belső átmérőjű RTX-volatiles (Restek), 1,5 μm filmvastagságú kolonnával diklórfuoro-metántól 1,1,2,2-tetraklór-etánig határoz meg $\mu\text{g/l}$ koncentráció szinten klórozott szénhidrogéneket elektronbefogásos detektorral. A minta másik része 15m hosszú, 0,53mm átmérőjű Stabilwax (Restek) kolonnára jut, amelyről egy fojtás után (0,5m x 0,15mm dezaktivált kvarccső) a lángionizációs detektorba kerülnek az elválasztott komponensek, és itt többek között a benzol, toluol, etilbenzol és xilolok (BTEX komponensek) meghatározása történik.

Az MSz 1383-5, 1998 az illékony halogénezett, és köztük a trihalometánok meghatározására ajánlja a HS-GC-t, többek között elektronbefogásos detektálással (ECD). Kolonnára ad meg ajánlást, de a teljesítmény elvű megközelítés alapján minden olyan kolonna használatát megengedi, amellyel az előírt trihalometánok szelektíven mérhetők. Saját mérésünkben RTX-623-as kolonnát használtunk, és a klórozott és aromás szénhidrogéneket külön mérésből határoztuk meg. A 4.1. ábrán az elektronbefogásos detektorral kapott kromatogramot mutatjuk be, a két meghatározandó komponens a diklórfuoro-metán és a kloroform volt. A mérés paramétereit a 4.2. ábrán mutatjuk be. Az adagolt

mintatérfogat 1 ml; ezt azért tartottuk kiemelendőnek, mert a nagy filmvastagságú kolonna és a viszonylag alacsony kolonnahőmérséklet az adagoláskor megakadályozta a kromatográfiás csúcs jelentős zónaszélesedését. A komponensek fókuszálása (koncentrálása) a kolonna elején külső eszköz nélkül elvégezhető volt.

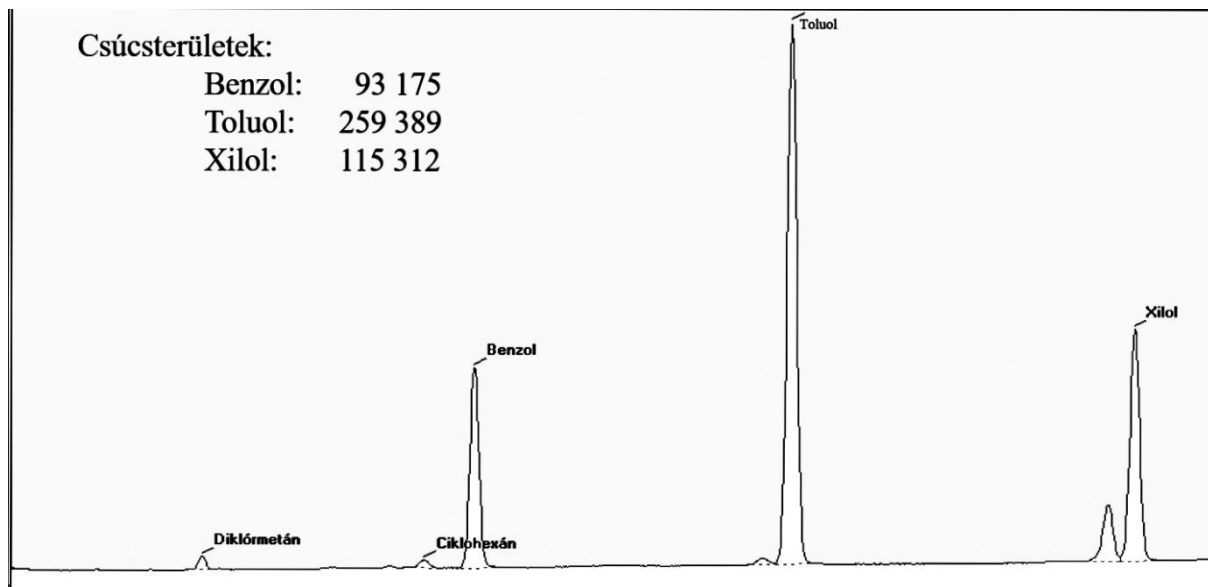


4.1. ábra. Illékony szénhidrogének meghatározása vízből. A minta 10 ppb koncentrációjú volt, ECD detektorral mérve.

Detektor FID 230 C°
ECD 330 C°
Adagoló SSL 230 C°
Kolonna RTX 624
L=30m ID=0,53 mm DF=3,0 µm
Mintaadagolás beállítása
1 ml, split 1:3
termosztálás 15 p 85 C° tú hőmérséklete 90 C°
Kolonna hőfokprogram
60 C°, 10 C°/perc 180 C° 3 perc
Vivógáz
Hélium, áramlás: 4 ml/p

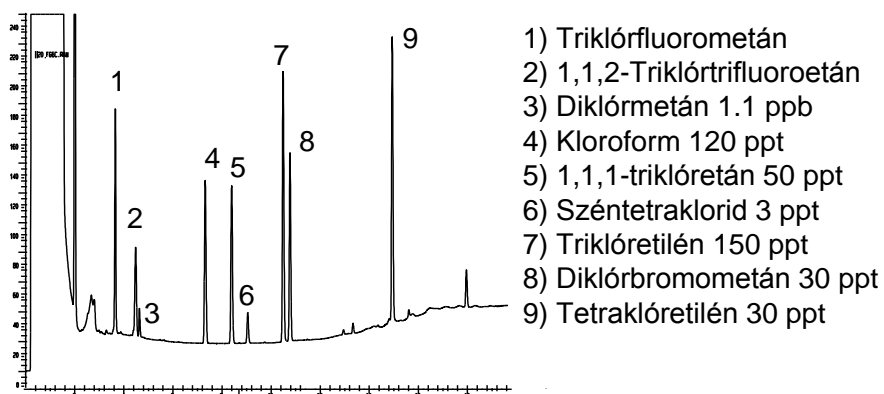
4.2. ábra. Gőztéranalízis beállított paraméterei vízminta illékony szénhidrogén tartalmának mérésekor.

A BTEX meghatározásakor a kromatográfiás körülményeink megegyeztek, kivéve a detektálást, amely lángionizációs detektorral (FID) történt (4.3. ábra).



4.3. ábra. 5 ppb koncentrációjú vizes minta kromatogramja.

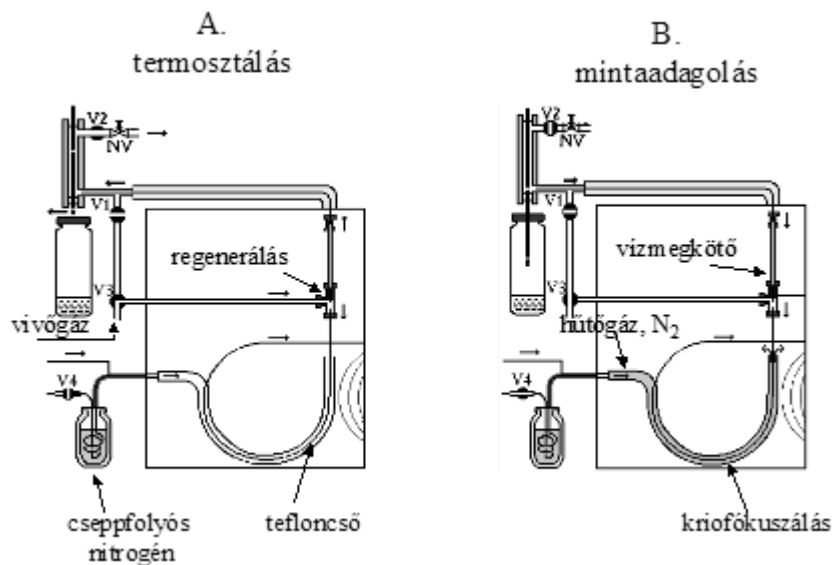
A 4.1. ábrán bemutatuk, hogy klórozott szénhidrogéneket ppb ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) szinten lehet közvetlenül elektronbefogásos (ECD) detektorral mérni, a kriofókuszálással ppt (ng/dm^3) szintre is lecsökkenthető ezek meghatározása. Erre mutatunk be példát a 4.4. ábrán.



HS 40 / AutoSystem GC, ECD, PE5 kolonna, 50m, 0.32mm, 2 μm film;
 Vivőgáz He 160 kPa, injektálási idő 2 perc.

4.4. ábra. Klórozott szénhidrogének mérése ECD detektorral, kriofókuszálással.

Kisebb koncentrációjú illékony halogénezett szénhidrogén meghatározásakor kriofókuszálást kell alkalmazni, és a víz eltávolítása kemisorpción alapuló, regenerálható vízcsapdával történik (4.5. ábra).



4.5. ábra. Kriofokuszálás és vízcsapda elvi vázlata.

Ennél az ún. on-line kriofokuszálásnál (csapdázásnál) a hűtőközeget a cseppfolyós nitrogénnel hűtött nitrogéngáz jelenti. Ez azért előnyös, mert a nitrogén gáz áramlása könnyen automatizálható. A nitrogéngázt a kolonna első vagy az átvezető kapilláris első szakaszára (0,5-1m) húzott tefloncsőbe vezetik ellenáramban a vivógázzal. A termostálás alatt ezt a gázt automatikusan zárja a pneumatikus rendszer. A vivógáz egy része a termostátba helyezett kb. 65mm x 0,8mm méretű csövön keresztül halad. A csőben porózus hordozón (ChromosorbW, AW 60-80mesh) vízmentes 65%-os LiCl van. A LiCl rendkívül jó nedvszívó és 120°C fölött a vizet könnyen elveszíti. Így a kromatográfiai mérés során ($T > 120^{\circ}\text{C}$) a vízmegkötő regenerálódik. Ezt a vízmegkötőt apoláris komponensek, pl. klórozott szénhidrogének, aromás illékony vegyületek esetén lehet hatékonyan alkalmazni.

A nyomás alá helyezés utolsó periódusában a cseppfolyós nitrogénnel átáramló nitrogén vezetékét az automata nyitja. A kolonna tefloncsőbe húzott része lehűl, amikor a minta áramlása a kolonna felé megindul. (4.5. ábra). A minta a vízmegkötő csövön áramlik, és a kis víztartalmú minta a hűtött kolonnán koncentrálnak. A mintaadagolás befejezése után a hűtőgáz áramlását automata zárja. A hűtött teret a vivógáz olyan hőmérsékletre fűti gyorsan, hogy a nagy illékonyosságú komponensek pillanatszerűen elpárolognak kiküszöbölve ezáltal a zónaszéledést, amely a hosszú idejű adagolás miatt lépne fel, ha a kriofokuszáló egység nélkül adagolnánk a kolonnára.

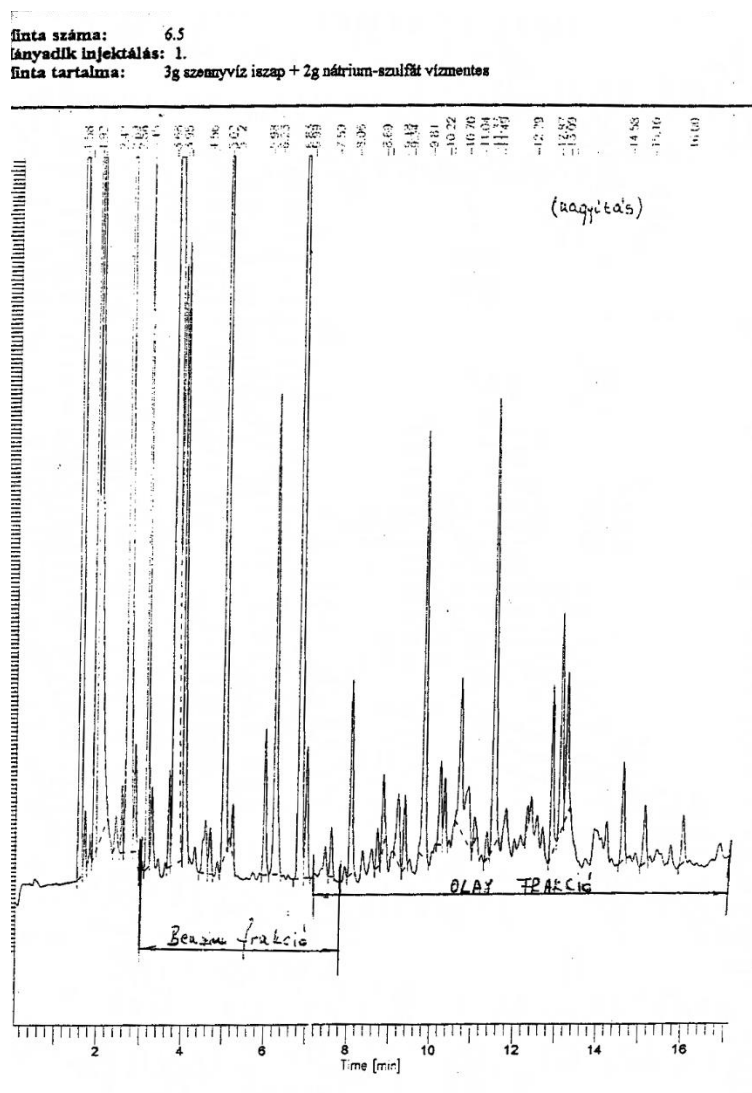
A kriofokuszálást akkor és csak akkor érdemes alkalmazni, ha ún. "ultra trace", azaz nagyon kis mennyiségben akarunk komponenseket meghatározni.

A következő környezetvédelmi alkalmazás nagy és kis illékonyosságú szénhidrogén termékek (benzin és gázolaj) együttes meghatározása iszapmintákból. A csatornaiszap szárazanyag tartalmát döntő részben huminanyagok alkotják. Ebből a heterogén, nagy szerves anyag tartalmú mintából a szénhidrogén jellegű komponensek kinyerése nehézkes. A mintaelőkészítés során az illékony komponensek egy részét elveszítjük. Göztéranalízishez a mintatartóban Na_2SO_3 -al az iszapot vízteleníteni kell, és utána a nagy állékonyosságú és a kevésbé illékony frakciók megbízhatóan mérhetők. Problémát itt a mennyiségi meghatározás jelent. Szilárd minták meghatározásánál, ahogy az elméleti résznél már jeleztük, csak mátrix független mennyiségi kiértékelési módot alkalmazhatunk. Ez pedig egyedül a többlépéses gázextrakciós módszert (MHE) jelenti. Az 4.1. táblázatban bemutatjuk az MHE módszer használatával kapott eredményeket összevetve a vízanalitikában jól alkalmazható addíciós módszerrel kapottal.

Minta száma	MHE technikára kapott eredmények átlaga és azok relatív szórása				Addíciós módszerre kapott eredmények átlaga és azok relatív szórása			
	Benzin		Olaj		Benzin		Olaj	
	ppm benzin/minta	Relatív szórás (%)	ppm olaj/minta	Relatív szórás (%)	ppm benzin/minta	Relatív szórás (%)	ppm olaj/minta	Relatív szórás (%)
6.1	1689	7,6	2235	3,1	3333	12,8	1223	61,9
6.2	2220	6,3	2033	9,0	3339	15,2	1363	60,9
6.3	1911	3,7	1907	15,3	3333	12,8	1335	63,2
6.5	2297	6,3	1860	11,9	6860	22,3	1223	61,9

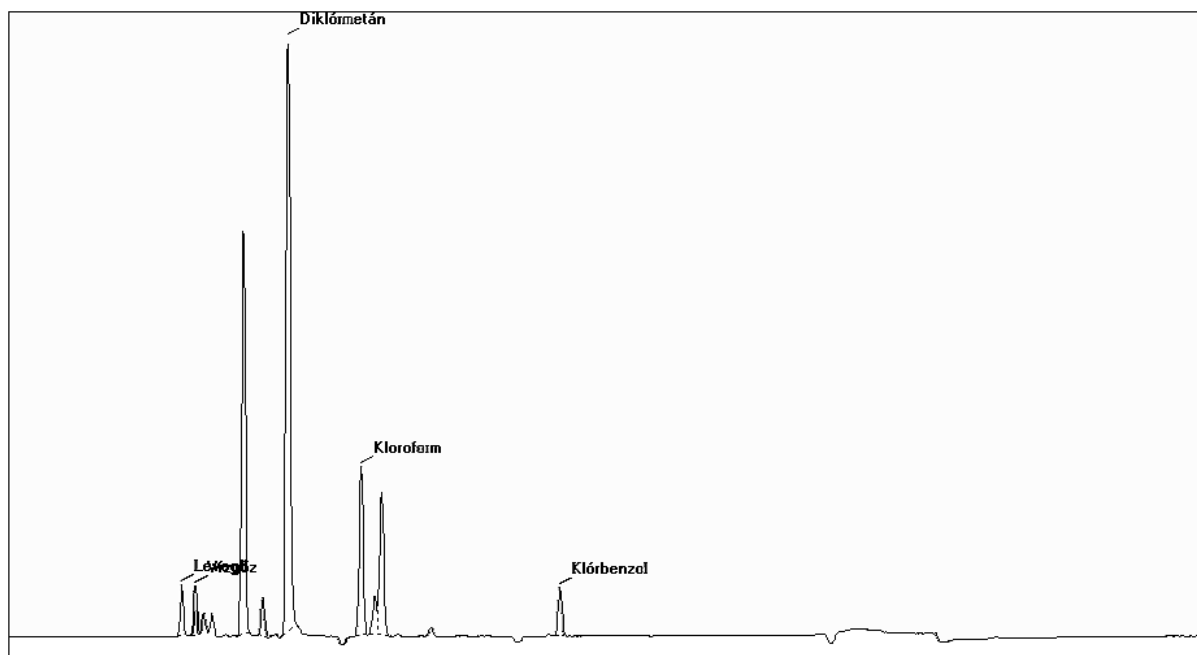
4.1. táblázat. MHE technikára és addícióra kapott eredmények összehasonlítása.

A táblázat adataiból jól látható, hogy az addíciós módszer szórása nagy, míg az MHE módszerrel kapotté az analitikai követelményeknek megfelel. Egy minta kromatogramját a 4.6. ábrán mutatjuk be.



4.6. ábra. Iszap olajtartamának mérése.

Adszorbensen gyűjtött aromás szénhidrogének meghatározását mutatja a 4.7. ábra.



4.7. ábra. Aktív szén adszorbensen gyűjtött környezeti levegőmintá (kb. 110 liter), 200 μ l benzil-alkohol leszorító oldószerrel nedvesítve.

Ezekkel a példákkal szemléltetni akartuk a HS-GC-MS (FID, ECD) rendkívül nagy alkalmazási lehetőségeit. A tömegspektrométer (MS) nagyban növeli az elemzés megbízhatóságát azzal, hogy a vegyületek azonosítását nagyban segíti.

5. Összefoglaló értékelés

A HS-GC alkalmazása nem egyszerűen egy mintaadagolási módszer, hanem a gázkromatográfiás elválasztások egyik legjobb mintaelőkészítési módszere. Gázkromatográfiás méréseknél az egyik fő probléma, hogy a meghatározandó illékony komponensek mellett, a reális mintákban mindig ott vannak a nagy molekulatömegű és hőérzékeny vegyületek. Ezek a folyadékadagolásoknál, a modern gázkromatográfiás készülékekkel, az adagolóban maradnak. Az adagolóban maradt anyagok hőhatásra karbonizálódnak, ezzel egy apoláris adszorpciós felület alakul ki az adagolóban. Ez meghamisítja a mennyiségi mérési adatokat. A gőztéranalízissel ez a hiba kiküszöbölhető. Ez csak az egyik fő előnye, mert az a komponens, ami a gőz (gáz) térbe kijut, az minden esetben végigmegy a kolonnán. A gőztér (headspace) alkalmazásánál nincs sem GC adagoló, sem kolonna szennyezés. Ez minden HS adagolási módszerre (technikai) megoldásra igaz. Ez azt jelenti, hogy a HS a legjobb gázkromatográfiás adagolási módszer és egyben mintaelőkészítés is. Tömegspektrometriás detektálási módszerrel egybekötve a HS-CC a gázkromatográfiás módszernek mind a minőségi, mind a mennyiségi oldalát nagyban megnöveli. A HS-GC gyakorlatban eltérő megoldások léteznek, ezek gyakorlati hasznosíthatóságának megítéléséhez a következő paramétereket kell elbírálnunk:

- 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 mintatérfogó, milyen határok között oldható meg automatikusan
- milyen a memória effektus (carry over) a nagy koncentrációjú és kis koncentrációjú minták adagolásakor
- alkalmazható-e a többszöri gázeextrakciós módszer szilárd anyagokból történő illékony komponensek meghatározására
- összeköthető-e dúsítási módszerrel

Az előzőekben bemutattuk az egyes adagolási módszereket, tárgyaltuk az előnyeit és hátrányait. A felhasználó feladata hogy eldöntse, milyen feladatot kell megoldania, s ehhez milyen HS adagolót kell választani. Az illékony (atmoszférikus nyomáson a kb. 350-400 °C forráspontú vegyületek) meghatározására alkalmas ez a módszer, és ez egy választóvonal. Ez viszont függvénye a vizsgált minta halmazállapotának. Ha a mintát valamilyen oldószerben oldani akarjuk, akkor ezt az oldószer forráspontja fogja megszabni.