

SOLUTIONS BY



BESTIMMUNG VON PAK in Feinstaub (PM₁₀) mit SPE/EVAporation

Bestimmung von PAK In Feinstaub (PM_{10}) mit SPE/EVAporation

Einleitung

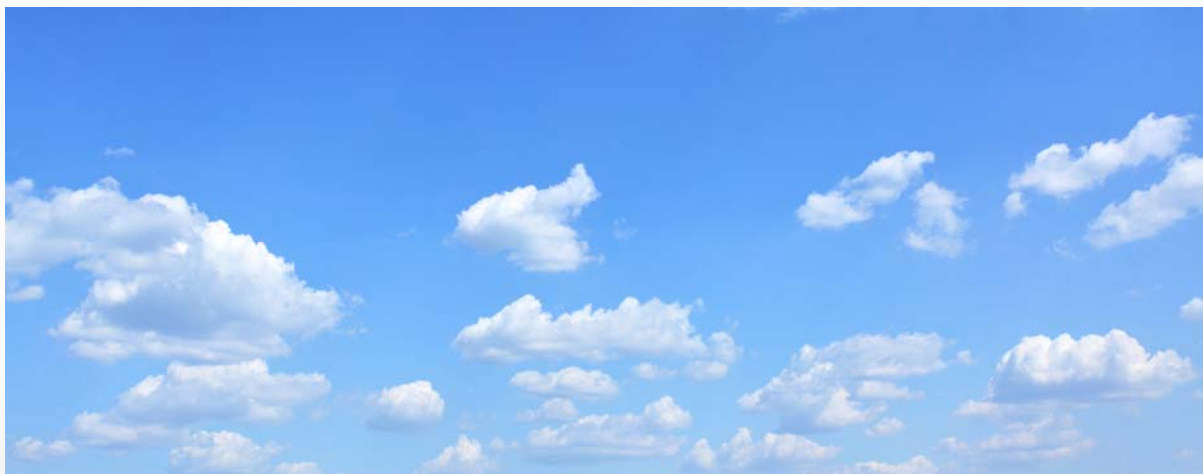
In der Außenluft kann sich eine Anzahl von entweder gasförmigen oder zu Partikeln verbundenen Substanzen befinden, die gefährlich für die menschliche Gesundheit sein können. Um PAK in der Außenluft zu analysieren, wird Feinstaub PM_{10} , d.h. Partikel mit einem Durchmesser von $10\mu\text{m}$, auf die enthaltene Menge an gebundenem PAK analysiert.

In Überwachungsstationen, von denen es z. B. in Slowenien momentan 4 gibt, wird Luft 24 Stunden durch spezielle Filter gefiltert und diese werden anschließend extrahiert und analysiert.

In dieser Methode werden sechs unterschiedliche PAK gemessen, Benzo(a)anthracen, Chrysen, die Summe der Benzo(b, j, k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Indeno(123-cd)pyren, und Dibenzo(ah)anthracen, wobei der Schwerpunkt auf Benzo(a)pyren liegt.

Grundlage der Methode

Die gesammelten und aufgeschnittenen Filter, die typischerweise eine Größe von $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ haben, werden mit 10 mL Aceton/n-Hexan und einem zugesetzten internen deuterierten PAK Standard in einem Mikrowellen Extraktor ($100\text{ }^\circ\text{C}$, 20 min) extrahiert. Das Extraktions-Lösungsmittel wird danach in ein 60 mL Vorlagenglas gegeben, dies in das FREESTYLE-System gestellt und mit der SPE/EVAporations-Methodik, die nachfolgend dargestellt ist, bearbeitet.



Vorgehensweise

Das extrahierte Rohextrakt wird in einem 60 mL mit Deckel/Septum verschlossenen Probenvorlageglas in das FREESTYLE-System gestellt, das mit einem SPE- und einem EVAporationsmodul ausgestattet ist. Dort wird die Probe anhand der im Methodenreport vorgestellten Methode (s. Seite 5) abgearbeitet.

Dies läuft in Kürze dargestellt folgendermaßen ab: Die 6 mL SPE Säule mit 1 g Silica wird mit zwei Lösungsmitteln (Dichlormethan und anschließend n-Hexan) konditioniert, danach wird die Probe quantitativ geladen. Das Eluat, das die Analyten enthält, wird in einem zweiten 60 mL Probenvorlageglas gesammelt. Ein nachfolgender Spülschritt mit 5 mL Dichlormethan/n-Hexan (3:2) wird über die Säule gegeben und ebenfalls in dem zweiten Probenvorlagenglas gesammelt. Abschließend wird die Säule mit Stickstoff getrocknet, um alle Lösungsmittel, die sich noch auf der Säule befinden und in die Umwelt evaporieren könnten, zu entfernen. Nun beginnt der EVAporationsprozess, der die Flüssigkeit unter Nutzung von Hitze, Vakuum und Schütteln bis auf 3 mL evaporiert. Das restliche Lösungsmittel wird mit Stickstoff bis zur Trockene abgeblasen und danach mit Aceton präzise auf 1 mL aufgefüllt. Das fertige Extrakt wird nun in ein GC Vial für die automatische Messung transferiert. Diese erfolgt auf einer GC-MS.

Nachfolgend sind die einzelnen SPE- und EVAporationsschritte tabellarisch aufgeführt.

Die genaue Parametrierung ist dem Methodenreport auf Seite 5 zu entnehmen.

SPE-Schritte	vollautomatisiert
Konditionieren	10 mL DCM, 5 mL/min.
Konditionieren	10 mL n-Hexan, 5 mL/min.
Laden	11 mL Probe, 2 mL/min.
Elution	5 mL DCM/n-Hexan 3:2, 2 mL/min.
Trocknen	20 mL Luft, 100 mL/min

Evaporationsparameter	vollautomatisiert
Temperatur	Wasserheizung 40 °C Zapfenheizung 42 °C
Vakuum	Volumendefiniert bis 3 mL, 210 mbar
Spülvolumen	3 mL n-Hexan
Abblasen mit Stickstoff	Zur Trockene
Auffüllen bis Volumen	1 mL

Geräte und Materialien

- | | |
|---|-----------------------------------|
| 1. FREESTYLE BASIC | Best.-Nr. 12663 |
| 2. FREESTYLE EVAporation | Best.-Nr. 13841 |
| 3. FREESTYLE SPE | Best.-Nr. 12668 |
| 4. Upgrade von 3 auf 6 Lösungsmittel | Best.-Nr. 12952 |
| 5. Abblasfunktion für Stickstoff | Best.-Nr. 12905 |
| 6. Spezialrack für 60 mL-Gläser,
für 12 Proben | Best.-Nr. 12399 |
| 7. Spezialrack für bis zu 18 SPE Säulen | Best.-Nr. 13946 |
| 8. Säulenadapter 6 mL | Best.-Nr. 12809 (10 St./Pkg.) |
| 9. Wiederverwendbarer Adapter für
SPE Säulen aus Edelstahl | Best.-Nr. 13382 (12 St./Pkg.) |
| 10. Rack für GC Gläser, 60 Positionen | Best.-Nr. 11920 |
| 11. 60 mL-Gläser | Best.-Nr. F060 (100 St./Pkg.) |
| 12. Schraubverschluss für 60 mL-Gläser | Best.-Nr. V0024-SL (100 St./Pkg.) |
| 13. Dichtscheibe für 60 mL-Gläser | Best.-Nr. V0025-D (100 St./Pkg.) |
| 14. GC Gläser | Best.-Nr. V0001 (100 St./Pkg.) |
| 15. Crimp-Deckel für GC-Gläser
mit Dichtscheibe | Best.-Nr. V0001-B (100 St./Pkg.) |
| 16. Kühler | Best.-Nr. 12060, 230 VAC, 50 Hz |
| 17. Schwimmschalter für Lösungsmittel | Best.-Nr. 12709 |
| 18. Dichlormethan für die Spurenanalyse | |
| 19. n-Hexan für die Spurenanalyse | |
| 20. Aceton für die Spurenanalyse | |
| 21. 6 mL Standard Polypropylen SPE Säulen, befüllt mit 1 g Silica | |
| 22. Nativer und deuterierter PAH Standard | |
| 23. Standard Laborglasware und -ausrüstung | |
| 24. PC/Laptop entsprechend der Spezifikationen | |

Parametrierung der Methode im FREESTYLE-System

FREESTYLE™
AUTOMATISIERTE PROBEVORBEREITUNG

LCTech FreeStyle - Bericht zu Methoden: SPE_H53 -> EVA Datum: 21.11.2014 Zeit: 09:05:04

Name: PAK_PM10.fsh

SPE - Methode: PAK_PM10.spe Online =====> EVA - Methode: PAK_PM10.evp

SPE:

SPE Säulentyp: LCTech_6ml.col

Verlängerungs- spitze: ja
Verarbeitungsgeschwindigkeit: Standard (organische LM)
Spülintensität: Standardspülzyklus
Bei Laden und Waschen Maximaldruck überwachen: nein

Schritt: Konditionieren Basistyp: Konditionieren Schritt - ID: 609

Volumen: 10 ml Ansaug Geschwindigkeit: 25 ml/min Abgabe Geschwindigkeit: 5 ml/min Port: 8 (DCM)
Wiederholungen: 0 Wartezeit nach Schritt: 0 sec. Wartezeit nach Dosierung: 0 sec. Abgabe: in Abfall

Schritt: Konditionieren Basistyp: Konditionieren Schritt - ID: 613

Volumen: 10 ml Ansaug Geschwindigkeit: 25 ml/min Abgabe Geschwindigkeit: 5 ml/min Port: 7 (n-Hexan)
Wiederholungen: 0 Wartezeit nach Schritt: 0 sec. Wartezeit nach Dosierung: 0 sec. Abgabe: in Abfall

Schritt: Laden Basistyp: Laden - Quantitativer Proben-Transfer nebeneinander Schritt - ID: 610

Volumen: 11 ml Ansaug Geschwindigkeit: 10 ml/min Abgabe Geschwindigkeit: 2 ml/min
Glas Typ: Type_H53@60 Wartezeit nach Dosierung: 0 sec. Wartezeit nach Schritt: 150 sec. Abgabe: in Gläser Glasanzahl: 1
mit Nachspülen Nachspülvolumen: 3 ml Nachspülwdh.: 0 x Glas Typ: Type_H53@60
Ansaug Geschwindigkeit: 10 ml/min Abgabe Geschwindigkeit: 2 ml/min Schlauchspülvolumen: 2 ml
Port: 7 (n-Hexan)

Schritt: Waschen Basistyp: Waschen Schritt - ID: 611

Volumen: 5 ml Ansaug Geschwindigkeit: 10 ml/min Abgabe Geschwindigkeit: 2 ml/min Port: 9 (DCM:n-Hexan 3:2)
Wiederholungen: 0 Wartezeit nach Schritt: 0 sec. Wartezeit nach Dosierung: 0 sec. Trocknungszeit: 20 min
Abgabe: verbleibe an Ort und Stelle

Schritt: Trocknen Basistyp: Trocknen - Trocknung mit definiertem Luftvolumen Schritt - ID: 614

Luftvolumen: 20 ml Ansaug Geschwindigkeit: 100 ml/min Abgabe Geschwindigkeit: 100 ml/min Abgabe: verbleibe an Ort und Stelle



FREESTYLE SPE mit H53-Rack

EVA:	Temperatur Wasserheizung 40 °C	Temperatur Zapfenheizung 50 °C
Probenaufgabe: aus Glas / Gläsern über Probenadel und Schlauch in Kammer saugen, optional mit Nachspülen		
Glasanzahl: 1 x Type_H53@60 mit Nachspülen	Vakuum bei Aufsaugen: 550 mbar	Maximalzeit Vakuumaufsaugen: 15 min.
Nachspülvolumen: 4.5 ml	Spülschritte: 5 x	Lösung aus Port: 7 (n-Hexan)
Phase 1 - Konzent. bis Schwelle: 3 ml		
Vakuum absolut: 210 mbar		
Spülvolumen nach Phase 1: 3 ml	Spülschritte: 1 x	Lösung aus Port: 7 (n-Hexan)
Überspringe Phase 2		
Zeitüberwachung für Vakuumprozess: nein		
zur Trockene: nein		
Abblasen Stickstoff: ja	Abblasen Stickstoff - in max. 2.2 min. zur Trockene	
Entnahme Aliquot: nein		
Lösemitteltausch: nein		
Spülen, Auffüllen und Transfer in Gläser:		
Spülvolumen Ende: 1 ml	Spülschritte: 1 x	Lösung aus Port: 1 (ACE)
Auffüllen bis Volumen:	1 ml	Art des Mischvorgangs: Mit Gas/Luft, Volumen = 5 ml
Konzentrat: in Gläser / Direct Injection HPLC		
Nr.: 1	1 St.	Typ: Type1@1 ml
		Volumen pro Glas: 1 ml
Abfüllen Quantitativ: nein		
1. Reinigung		
Spülvolumen: 3 ml	Spülschritte: 4 x	Lösung aus Port: 9 (DCM:n-Hexan 3:2)
2. Reinigung		
Spülvolumen: 3 ml	Spülschritte: 4 x	Lösung aus Port: 1 (ACE)
anschließend Vakuumtrocknung		
Vakuum: 40 mbar abs.	Trocknungszeit: 2 min.	



EVAporationskammer (ohne Schutzkappe)



Online Verbindung von SPE direkt in die EVAporationskammer

GC Einstellungen

GC-MS System	Agilent 6890N/5975B
Kapillargefäß	DB-5 UI 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Trägergas	Helium mit 1,5 mL/min split/splittless Modus
Temperaturprogramm	65 °C für 1 min Aufheizen auf 200 °C mit 16 °C/min Aufheizen auf 320 °C mit 8 °C/min Halten für 3 min

Ergebnisse

Die Prozesszeit einer Probe inklusive Lösungsmittelaustausch und Transfer in ein GC Vorlagenglas beträgt 1 Std. 19 min.

Gemessene Daten einer realen Probe, die am 5. November 2014 aufgenommen wurde (n = 7); alle Werte in ng/mL, soweit nichts anderes angegeben ist.

Nummer	1	2	3	4	5	6	7	Σn	\bar{x}_m	s	RSD [%]
Probenwert*	60,8	62,2	63,6	61,0	63,2	61,8	63,9	7	62,3	1,2	2,0
Probenwert + Std. 30 ng	89,2	93,4	90,9	92,7	91,2	94,6	95,0	7	92,4	2,1	2,3
Messwert des Std.	26,9	31,0	28,5	30,4	28,9	32,3	32,7	7	30,1	2,1	7,0
Theoretischer Wert des Std.	30	30	30	30	30	30	30	7			
Wiederfindung MD/CRM [%]	89,6	103,4	95,1	101,2	96,2	107,7	109,0	7	100,3		

* Wert für Benzo(a)pyren

Die Werte zeigen, dass ein zertifizierter Standard mit einer Konzentration von 30 ng, der der Probe als Standard zugegeben wird, mit einer Konzentration von 30,1 ng gefunden wird bzw. bei einer siebenfachen Messung eine Wiederfindung von 100,3% gefunden wird.

Danksagung

Für die Durchführung der Experimente und der Zurverfügungstellung der Daten danken wir ganz herzlich dem **Slovenian Environment Agency / analytical laboratory (ARSO)**.

Regularien

- 1 DIN EN ISO 15549:2008: Luftbeschaffenheit – Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Benzo[a]pyren in Luft.
- 2 Richtlinie 2004/107/EG des europäischen Parlaments und des Rates über Arsen, Kadmium, Quecksilber, Nickel und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in der Luft
- 3 Official Journal of the Republic of Slovenia, 39/06; relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in outdoor air.

Kontakt

LCTech GmbH
Daimlerstraße 4
84419 Obertaufkirchen
Deutschland

Tel.: +49 8082 2717-0
Fax: +49 8082 2717-100
E-Mail: info@LCTech.de

www.LCTech.de
www.LCTech-online.com

SOLUTIONS BY

