



Uniwersytet
Gdański



Analiza śladowych zanieczyszczeń w środowisku



Katedra Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie 5

Oznaczanie węglowodorów z grupy BTEX w wodzie zanieczyszczonej benzyną metodą GC/FID oraz GC-MS

Gdańsk, 2023



Analiza śladowych zanieczyszczeń w środowisku

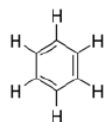
Oznaczanie węglowodorów z grupy BTEX w wodzie zanieczyszczonej benzyną metodą GC/FID oraz GC-MS

1. Wprowadzenie

BTEX to skrót używany do określenia czterech pokrewnych lotnych związków organicznych: benzenu (ang. *Benzene*), toluenu (ang. *Toluene*), etylobenzenu (ang. *Ethylbenzene*) i ksyleny (ang. *Xylenes*) (**Rys. 1**). Związki te występują naturalnie w ropie naftowej oraz można je znaleźć w wodzie morskiej w pobliżu złóż gazu ziemnego i ropy naftowej. Przedostawanie się związków z grupy BTEX do środowiska wodnego, glebowego i powietrznego w głównej mierze związane jest z działalnością ludzką:

- uwalnianie do rzek i do atmosfery podczas wydobycia i przetwórstwa surowców organicznych,
- spalanie paliw ciekłych (głównie motoryzacja) i paliw stałych (głównie energetyka),
- awarie rurociągów, cystern, tankowców,
- użytkowanie ciekłych produktów ropopochodnych (rozpuszczalniki),
- emisja do wód gruntowych i powietrza z wysypisk śmieci,
- pożary i spalanie tworzyw sztucznych w nieodpowiednich warunkach.

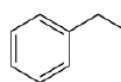
Mało znaczący udział mają czynniki naturalne jak: wybuchy wulkanów, wydobywanie się gazów organicznych i ropy naftowej z ziemi czy pożary lasów.



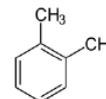
benzen (m.cz. 78)



toluen (m.cz. 92)



etylobenzen (m.cz. 106)



orto-ksylen (m.cz. 106)

Rys. 1 Wzory strukturalne wybranych związków BTEX

Benzen złożony z sześciu atomów węgla i sześciu wodorów w idealnym pierścieniu, jest wzorcem chemii organicznej, szczególnie jako podstawa związków aromatycznych. Najczęściej wykorzystywany jest jako półprodukt do wytwarzania innych chemikaliów, takich jak etylobenzen, kumen, cykloheksan i nitrobenzen. Oprócz tego, że jest wyjątkowo łatwopalny, benzen jest wysoce niebezpieczny dla ludzi i środowiska i jest najbardziej szkodliwy z grupy BTEX. Może powodować raka, wady genetyczne i bezpłodność, a połknięcie lub wdychanie może być śmiertelne. Zgodnie z wytycznymi Światowej Organizacji Zdrowia dotyczących wody pitnej z 2008 roku, stężenie benzenu w wodzie nie powinno przekraczać 10 µg/l.



Analiza śladowych zanieczyszczeń w środowisku

Oznaczanie węglowodorów z grupy BTEX w wodzie zanieczyszczonej benzyną metodą GC/FID oraz GC-MS

Toluen, znany również jako metylobenzen, jest związkiem aromatycznym, takim jak benzen, ale z przyłączoną podstawioną grupą metylową. Jest regularnie stosowany jako rozpuszczalnik do produkcji farb, gumy, farmaceutyków i innych chemikaliów. Toluen jest uważany za mniej szkodliwą alternatywę dla benzenu, jednak nadal istnieje nieodłączne ryzyko związane z jego stosowaniem. Toluen i podobne lotne rozpuszczalniki zostały powiązane z astmą zawodową, nawet przy pozornie bezpiecznych poziomach narażenia. Zgodnie z wytycznymi Światowej Organizacji Zdrowia dotyczących wody pitnej z 2008 roku, stężenie toluenu w wodzie nie powinno przekraczać 700 $\mu\text{g/l}$.

Etylobenzen jest najbardziej znany ze swojego zastosowania w produkcji polistyrenu jako prekursora cząsteczki styrenu. Stosowany jest również jako rozpuszczalnik w produkcji kauczuku syntetycznego, farb, klejów i środków owadobójczych, a także paliw samochodowych i lotniczych. Składa się z pierścienia benzenowego z grupą etylową zastąpioną jednym z atomów wodoru. Etylobenzen jest wysoce łatwopalny, a przy wysokim poziomie narażenia może powodować zawroty głowy, podrażnienie oczu i układu oddechowego. Zgodnie z wytycznymi Światowej Organizacji Zdrowia dotyczących wody pitnej z 2008 roku, stężenie etylobenzenu w wodzie nie powinno przekraczać 300 $\mu\text{g/l}$.

Ksylen, znany również jako dimetylobenzen, składa się z pierścienia benzenowego z dwiema podstawionymi grupami metylowymi, które mogą występować w jednej z trzech konfiguracji. Para-ksylen, w którym grupy metylowe znajdują się naprzeciw siebie wokół pierścienia aromatycznego, jest najczęściej stosowanym z tych izomerów. P-ksylen jest używany jako surowiec do produkcji plastiku z politereftalanu etylenu (PET), podczas gdy orto-ksylen jest niezwykle przydatny w produkcji produktów farmaceutycznych, plastyfikatorów i barwników jako prekursor bezwodnika ftalowego. Ksylen jest często uważany za najmniej niebezpieczny z natury z kategorii BTEX, jednak nadal może być szkodliwy w przypadku wdychania i podrażnienia oczu i skóry. Zgodnie z wytycznymi Światowej Organizacji Zdrowia dotyczących wody pitnej z 2008 roku, stężenie ksylenu w wodzie nie powinno przekraczać 500 $\mu\text{g/l}$.

Benzyna jest mieszaniną węglowodorów, która składa się z prostołańcuchowych węglowodorów alifatycznych o liczbie atomów węgla od 6 do 12 oraz węglowodorów nienasyconych i aromatycznych (BTEX). Do benzyn bezołowiowych dodaje się kilka procent węglowodorów aromatycznych oraz eterów z grupami aromatycznymi w celu poprawienia jej liczby oktanowej. Stąd woda skażona benzyną może zawierać znaczące ilości szkodliwych BTEX.



Analiza śladowych zanieczyszczeń w środowisku

Oznaczanie węglowodorów z grupy BTEX w wodzie zanieczyszczonej benzyną metodą GC/FID oraz GC-MS

Metoda GC-MS polega na połączeniu chromatografu gazowego ze spektrometrem mas. Jest stosowana zarówno do identyfikacji składników mieszanin związków organicznych jak i do oznaczania ilościowego poszczególnych związków. Analizy techniką GC-MS wykonuje się najczęściej gdy badana mieszanina składa się z wielu składników, zaś stężenia oznaczanych analitów są niewielkie. W takim przypadku, stosując tylko analizę chromatograficzną, często nie uzyskuje się wystarczającego rozdzielania chromatograficznego a także nie ma pewności, czy dany sygnał odpowiada oznaczanemu związkowi.

Rozdzielenie mieszaniny związków organicznych znajdujących się w badanej próbce zachodzi w kolumnie chromatograficznej. Kolumna podłączona jest do źródła jonów spektrometru mas. Związki organiczne eluują kolejno z kolumny (czyli opuszczają kolumnę wraz z fazą ruchomą) do źródła jonów, gdzie zachodzi ich jonizacja.

W metodzie GC-MS spektrometr mas może spełniać rolę detektora:

- nieselektywnego, czyli czułego na wszystkie składniki mieszaniny,
- selektywnego, czyli czułego jedynie na określony związek lub grupę związków.

Jako detektor nieselektywny, spektrometr mas rejestruje całkowity prąd jonowy w czasie. Całkowity prąd jonowy jest proporcjonalny do ilości jonów, która jest z kolei proporcjonalna do zawartości elującego się składnika analizowanej mieszaniny. Tak więc zapis całkowitego prądu jonowego w czasie jest odpowiednikiem chromatogramu uzyskanego przy zastosowaniu nieselektywnego detektora chromatografu gazowego np. detektora płomieniowo-jonizacyjnego czyli FID. Rejestrację całkowitego prądu jonowego stosuje się przy identyfikacji składników mieszaniny. Spektrometr mas działający jako detektor selektywny rejestruje jedynie wybrane jony charakterystyczne dla danego związku lub grupy związków i w ten sposób wykrywa jedynie określone związki.

2. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zastosowanie chromatografii gazowej (GC/FID) oraz połączenia chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS) do analizy próbki wody zanieczyszczonej benzyną.

3. Wykonanie ćwiczenia

3.1. Analizy chromatograficzne GC/FID roztworów wzorcowych BTEX oraz wzorców wewnętrznych



Analiza śladowych zanieczyszczeń w środowisku

Oznaczanie węglowodorów z grupy BTEX w wodzie zanieczyszczonej benzyną metodą GC/FID oraz GC-MS

Warunki pracy chromatografu gazowego:

- kapilarna kolumna chromatograficzna, pokrytą fazą ciekłą RTX-5 (niepolarną), długość kolumny 30 m, średnica wewnętrzna 0,25 mm, grubość filmu fazy ciekłej 0,25 μm ,
- początkowa temp. kolumny 35°C, narost 4°C/min do 100°C, następnie narost 20°C/min do 200°C, czas analizy 21 min,
- temperatura dozownika 220°C,
- temperatura detektora 320°C, czułość (range) 1×10^{-1} ,
- gaz nośny Ar, stały przepływ 1 ml/min, splitter 1:50.

3.1.1. Analiza chromatograficzna roztworów wzorcowych BTEX o stężeniu 100 $\mu\text{g/ml}$:

- a) benzen,
- b) toluen,
- c) etylobenzen,
- d) ksylen.

3.1.2. Analiza chromatograficzna roztworów wzorcowych cykloheksanu i tetrahydrofuran o stężeniu 100 $\mu\text{g/ml}$ w celu doboru odpowiedniego wzorca wewnętrznego do analiz ilościowych

3.2. *Przygotowanie wody zanieczyszczonej benzyną do analiz chromatograficznych*

Zanieczyszczoną wodę należy dobrze wymieszać poprzez wytrząsanie w celu jej ujednorodnienia dla pobrania reprezentatywnej próbki wody. Pobrać do rozdzielacza próbkę wody o objętości 50 ml i następnie dodać 2 ml roztworu wybranego wzorca wewnętrznego (o stężeniu 4 ml/l). Próbkę ekstrahować w rozdzielaczu 20 ml dichlorometanu i pozostawić aż do rozdzielenia się warstw. Warstwę organiczną wysuszyć bezwodnym siarczanem sodu i przesączyć do kolbki stożkowej.

3.3. *Analiza jakościowa i ilościowa ekstraktu z próbki wody zanieczyszczonej benzyną za pomocą techniki GC/FID*

3.4. *Analiza GC-MS ekstraktu w celu potwierdzenia poprawnej identyfikacji BTEX w wodzie zanieczyszczonej benzyną*

Warunki pracy zestawu GC-MS:

- kapilarna kolumna chromatograficzna, pokrytą fazą ciekłą RTX-5 (niepolarną), długość kolumny 30 m, średnica wewnętrzna 0,25 mm, grubość filmu fazy ciekłej 0,25 μm ,



Analiza śladowych zanieczyszczeń w środowisku

Oznaczanie węglowodorów z grupy BTEX w wodzie zanieczyszczonej benzyną metodą GC/FID oraz GC-MS

- temperatura początkowa kolumny chromatograficznej - 35°C, narost temperatury 4°/min do 100°C, następnie narost 20°C/min do 200°C, czas analizy 21 min,
- temperatura dozownika 220°C,
- temperatura źródła jonów 200°C, linia łącząca GC z MS 240°C,
- jonizacja strumieniem elektronów (70eV),
- gaz nośny – hel, 1 ml/min, podział strumienia gazu nośnego 1:10.

4. Wykonanie sprawozdania

Należy uzasadnić wybór wzorca wewnętrznego. Następnie obliczyć współczynniki odpowiedzi dla czterech BTEX. Na podstawie wyznaczonych wartości współczynników odpowiedzi oraz chromatogramów otrzymanych z analizy GC/FID roztworów wzorców i ekstraktu próbki wody dokonać analizy jakościowej i ilościowej. Bazując na uzyskanych widmach mas z analizy GC-MS potwierdzić poprawną identyfikację składników próbki. Obliczone zawartości wykrytych BTEX w badanej próbce wody (w µg/l) porównać ze standardami jakości wody pitnej. Sprawozdanie powinno składać się z następujących części:

- cel ćwiczenia,
- schemat doświadczenia,
- otrzymane wyniki,
- obliczenia,
- wnioski.

5. Zakres wymaganych wiadomości

- Ogólne informacje o BTEX,
- chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas, zasada działania, budowa aparatu, podstawowe pojęcia i definicje,
- korzyści wynikające z korzystania z zestawu GC-MS w porównaniu z analizą GC/FID,
- interpretacja widm mas węglowodorów alifatycznych oraz węglowodorów BTEX,
- metoda wzorca wewnętrznego.



Analiza śladowych zanieczyszczeń w środowisku

Oznaczanie węglowodorów z grupy BTEX w wodzie zanieczyszczonej benzyną metodą GC/FID oraz GC-MS

Literatura

1. O.M. Fayemiwo, M.O. Daramola, K. Moothi, BTEX compounds in water – future trends and directions for water treatment, *Water SA*, Vol. 43, No. 4, 2017.
2. R. A. W. Johnstone, E. R. Malcolm, *Spektrometria mas. Podręcznik dla chemików i biochemików*, PWN, Warszawa, 2001.
3. I. Ferrer, E. M. Thurman, *Advanced Techniques in Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS-MS and GC-TOF-MS) for Environmental Chemistry*, Elsevier Science, 2013.
4. Stepnowski P., Synak E., Szafranek B., Kaczyński Z. *Techniki separacyjne*. Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2010.