

GIT

Fachzeitschrift für das Laboratorium

© GIT VERLAG GMBH
RÖSSLERSTRASSE 90
64293 DARMSTADT
GIT Fachzeitschrift
für das Laboratorium
3 8 (1994) 825-829

S O N D E R D R U C K

**R. CIUPE, J. SPANGENBERG
T. MEYER, G. WILD**

**Festphasenextraktions-
trennsystem zur gas-
chromatographischen
Bestimmung von PAKs
in Mineralöl**

Festphasenextraktionstrennsystem zur gaschromatographischen Bestimmung von PAKs in Mineralöl

Solid Phase Extractionssystem for Gas Chromatographic Determination of PAHs in Oil Samples

R. CIUPE, J. SPANGENBERG, T. MEYER, G. WILD, Hamburg *

Key words: SPE, GC, PAH

Zusammenfassung

Der vorliegende Artikel beschreibt den Einsatz eines Festphasenextraktionssystems (SPE), bei dem die Füllung der Glassäule aus einem Sorbensmaterial auf Styren-Divinylbenzol Basis besteht. Dieses System dient der Analyse von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) in Mineralölproben. Der Ablauf des SPE-Verfahrens und die gaschromatographische Methode werden dargestellt.

Summary

A Solid Phase Extraction System containing a vacuum-flash glass column packed with porous particles of Styrene-Divinyl-Benzene Copolymere are used for the critical analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in oil samples. The SPE running off and the GC method are presented.

Einleitung

PAKs findet man als natürlich vorkommende Verbindungen in Mineralölen und dessen Produkten. Von ca. 10000 geschätzten Einzelverbindungen wurden bislang lediglich ca. 400 identifiziert [1]. Die Komplexität der möglichen PAK - Gemische

hat für deren Bestimmung nach heutigen Umweltschutzanforderungen zur Einführung hochmoderner Trenn- und Analysetechniken (HRGC, GC-MS, HPLC mit wellenlängenprogrammierbaren Fluoreszenzdetektor bzw. Diodenarray Detektor u. a.) geführt. Die große Anzahl vorliegender Untersuchungen zeigt, daß das Hauptinteresse der Analytiker zur Zeit in der Probenvorbereitung bzw. der Vortrennung der PAK in der Mineralölanalytik liegt [2-4]. Zahlreiche Techniken wie beispielsweise die Flüssigextraktion [2], die überkritische Fluidextraktion [9] bis hin zu HRLC [5] haben zu einem großen und ausführlichen Methodensammelwerk geführt. Die Aussage: "...die Anforderungen an die Umweltanalytik ändern sich rascher, als jedes Sammelwerk von Methoden..." (R. E. Kaiser) trifft auch in diesem Fall zu. Zahlreiche veröffentlichte Arbeiten (DIN, EPA und Schnelltestmethoden, QTM) haben die SPE zur Aufkonzentrierung von PAK-Schlüsselkomponenten oder zum Entfernen von störender Pro-

benmatrix als Arbeitstechnik angewendet [6-8].

Die Festphasenextraktion mit Adsorbens auf Silicagelbasis wird bevorzugt für die Bestimmung der PAKs aus Mineralölproben angewendet. Die mit reproduzierbaren PAK - Verlusten selektive Abtrennung von gesättigten und polaren Komponenten mittels mit unmodifiziertem Silicagel gepackten Flash-Glassäulen wurde bereits geschildert [10]. Der definierte Porendurchmesser eines Styrol-Divinylbenzol Sorbens bewirkt durch die Anpassungsmöglichkeit der Probenmoleküle einen Ausschlußtrennmechanismus.

Die Extraktionen mit Silicagelpackung und mit Styrol-Divinylbenzol Material sind in schematischer Form in Abbildung 1 dargestellt. Abbildung 2 zeigt die entsprechenden Chromatogramme.

Eine Hochleistungs- und Hochtemperaturkapillarsäule (temperaturprogrammiert betrieben) unter Einsatz eines PTV und doppelter Detektionsmöglichkeit ermög-

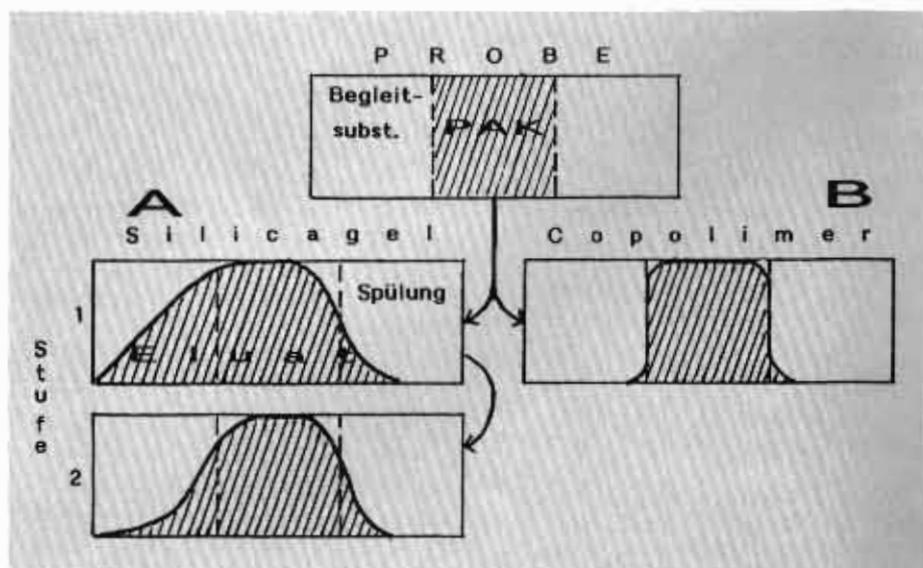


Abb. 1: Das Selektivitätsverhältnis der SPE der zwei verschiedenen Sorbensmaterialien

* Dr. Romano Ciupe, Dr. Jochen Spangenberg, Dipl. Ing. Thomas Meyer, Dipl.-Chem. Gudrun Wild, HALAB - Hanseatisches Labor für Mineralöl- und Umweltanalytik GmbH, Halskestraße 42, D-22113 Hamburg

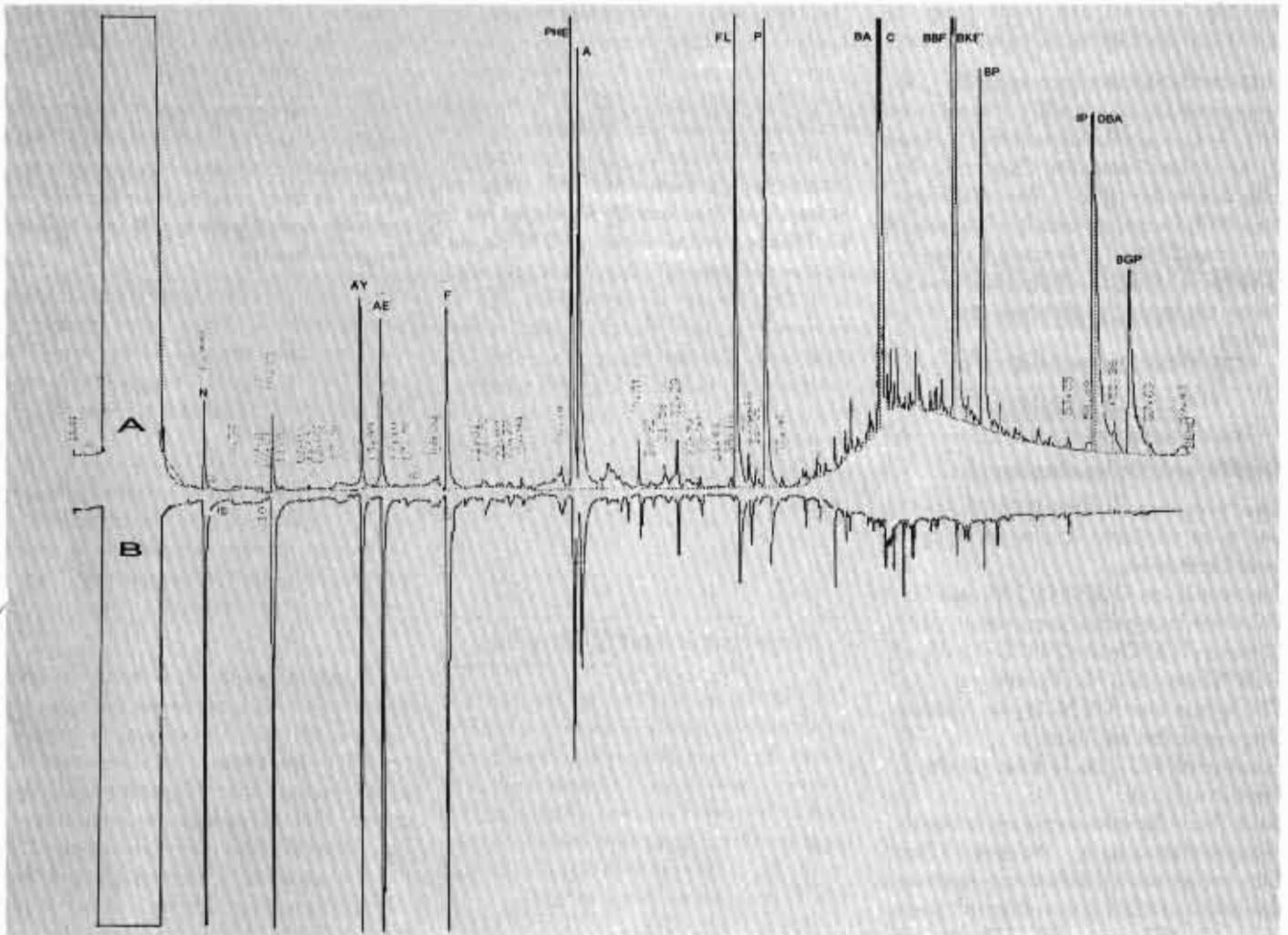


Abb. 2: Gegenübergestellte Chromatogramme einer reinen Ausschlusswechselwirkung des SPE – Verfahrens; Sorbens: A; Spüllösung: B

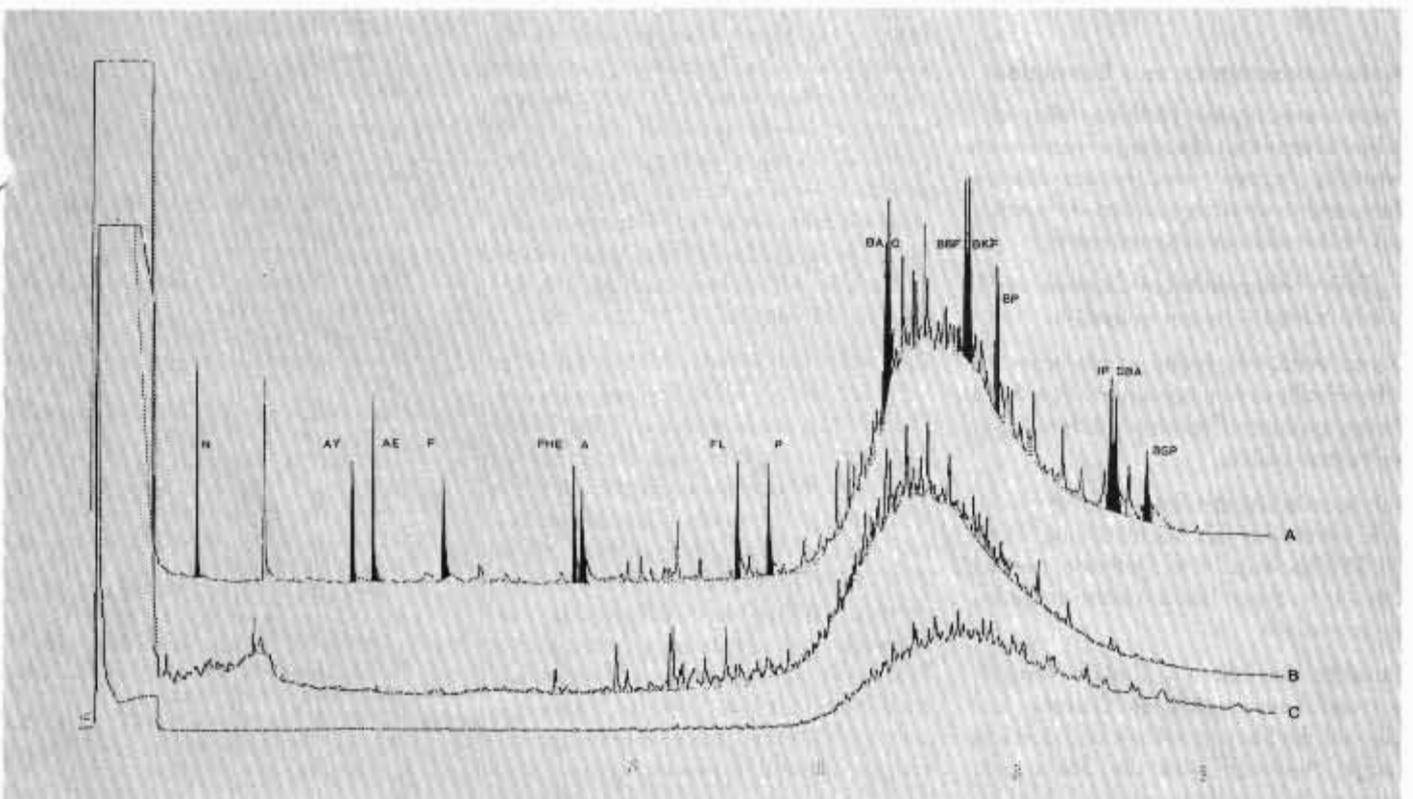


Abb. 3: Die vergleichende Darstellung der Chromatogramme einer dotierten Mineralölprobe (a); eines Destillats (b); eines Raffinats (c)

licht die Trennung und Bestimmung von den durch die EPA festgelegten 16 PAKs:

Naphthalin/N; Acenaphthylen/AY; Acenaphthen/AE; Fluoren/F; Phenanthren/PHE; Anthracen/A; Fluoranthren/FL; Pyren/P; Benz(a)anthracen/BA; Chrysen/C; Benzo(b)fluoranthren/BBF; Benzo(k)fluoranthren/BKF; Benzo(a)pyren/BP; Dibenz(a,h)anthracen/DBA; Benzo(g,h,i)perylene/BGP; Indeno(1,2,3,-cd)pyren/IP und anderen als gesundheitlich relevant eingestuft.

Experimentelles

Geräte und Meßbedingungen

Gaschromatograph PE 8700, PTV-Injektor und pneumatische Schalteinrichtung für zwei Detektoren.

Trennkapillare: QC3BPX5 0,25 von SGE
GC-Ofen-Teemperaturprogramm: 110 °C (3 min.) – 3,5 °C/min – 230 °C (1 min) – 20 °C/min – 300 °C (45 min)

PTV Temperatur 375 °C (3 min. splitlos)

Trägergas: Helium 180 kPa

Schaltendruck FID-ITD: 14 bzw. 17 kPa

Injektion: 0,5 µl

Solid Phase Extraktionssystem Baker-10

Glasextraktionssäule (Vakuum Flash-Chromatographie): Rohrlänge 15 cm und 0,4 cm ID, mit 0,4 g Envi-ChromP (Supelco); 80–160 µm, 110–175 Å° und 800–950 qm/g

Ultraschallbad

Probenvorbereitung und Extraktion

Die Abtrennung der PAKs von störenden Begleitsubstanzen (gesättigte Kohlenwasserstoffe, polare und hexanunlösliche Komponenten) erfolgte über ein einstufiges Festphasenextraktionssystem.

1 g der homogenisierten Ölprobe wurde auf 10 ml mit n-Hexan aufgefüllt.

Die so verdünnte Probe wurde erneut im Ultraschallbad homogenisiert. Von der in Hexan gelösten Ölprobe wurden 0,5 ml weiterbearbeitet.

Konditionierung der Säule: Zur vollständigen Benetzung der Säulenfüllung wurde die SPE-Säule mit 4 ml Methanol gespült. Das Austrocknen der Säule ist unbedingt zu vermeiden.

Extraktionsverfahren: 0,5 ml der verdünnten und homogenisierten Ölprobe wurden auf die Säule gegeben und durchgesaugt. Hiernach wird die Säule unter leichtem Vakuum langsam mit 2,5 ml Hexan gespült.

Der Hexanextrakt enthält die gesättigten Kohlenwasserstoffe sowie verschiedene polare Verbindungen und wird verworfen. Die Probenmatrix ist somit entfernt. Anschließend werden die auf der Säule verbliebenen PAKs mit 5 ml eines Methanol-Dichlormethan Gemisches (1:1) langsam eluiert. Das Eluat enthält Aromaten mit 2 bis 7 Ringen und wird bei ca 70 °C bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 200 µl Benzol aufgenommen. 0,5 µl wurden mit dem Gaschromatographen analysiert. Die Reinigung bzw. Spülung der Extraktionssäule erfolgt mit 6 ml Hexan und hiernach 6 ml Methanol und ist damit wiederverwendbar. Die Säulenfüllung wird mit Methanol bedeckt aufbewahrt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Extraktionsverfahren für die PAK aus Mineralöl mit einem Sorbens auf kopolymerer Basis mit definiertem Porendurchmesser basieren auf polaren und Ausschlußtrennmechanismen. Abbildung 2 zeigt deutlich die selektive Ausschlußgrenze für Aromaten mit mehr als drei Ringen (ab F) im Ausschlußtrennverfahren.

Dies ist durch die Wechselwirkungen zwischen dem Stokes-Radius des Moleküls und des Sorbensporendurchmessers zu erklären. Das Ausscheiden der im Mineralöl überwiegend vorhandenen unpolaren Komponenten wie auch der polaren Komponenten, deren Stokes – Radius nicht passend ist (begleitende niedrige Aromaten u.a.) wird entscheidend durch den stark polaren Methanol – Spacer beeinflusst. Die Länge der SPE-Säule bewirkt die zusätzliche Abtrennung der übrigen PAK (N, AY, AE und F).

Die Effektivität dieser Extraktionstufe ist im Vergleich zu den Extraktionssäulen auf Silicagel Basis zufriedenstellend. Bei Einhaltung der beschriebenen Bedingungen liegen die Wiederfindungsraten für die 4–6-ringigen Aromaten, die gesundheitlich relevant sind, bei durchschnittlich 93% (85 N, 87AY, AE). Eine Verschiebung der Ausschlußgrenze in Richtung kleinerer Moleküle und somit die Erfassung aller Schlüsselkomponenten durch Ausschlußtrennmechanismus könnte durch einen gezielt hergestelltes Kopolymer mit angepaßtem Porendurchmesser realisiert werden. Damit wäre eine ideale Trennphase für PAKs geschaffen.

Abbildung 3 zeigt die gaschromatographische Trennung eines PAK-Testgemisches aus einem Schmierölschnitt.

Das Chromatogramm einer realen Probe zeigt das deutliche Vortreten einiger PAK-Komponenten auf einer bergartigen Basislinie. Es zeigt sich, daß ein Destillat ein typisches Komponentenprofil und Begleit-Bergprofil besitzt.

Durch den Einsatz eines pneumatischen Schaltsystems zur regelbaren Kopplung der Trennsäule mit zwei Detektoren (FID und ITD) [10], konnten einige Komponenten aus dem „Begleitberg“ identifiziert werden.

Aufgrund der Fragmentierungsmuster und Spektrenbibliotheksuchverfahren wurden mehrringe aromatische Komponenten festgestellt. Einzelheiten hierzu werden in einer folgenden Arbeit veröffentlicht.

Die Nachweisgrenze des Verfahrens entspricht einer aufgegebenen Menge von 0,05 ng BP und ist im allgemeinen weniger durch begleitende Störsubstanzen als durch andere Extraktionsmethoden begrenzt. Eine Erhöhung der eingesetzten Probenmenge bzw. Verringerung der Extraktmenge führt zu einer Steigerung der Verfahrensnachweisgrenze. Mit Altöl durchgeführte Orientierungsversuche lassen auf die Anwendbarkeit des Bestimmungsverfahrens auch für gebrauchte Schmieröle schließen.

Literatur

- [1] LEHMANN, E., J. AUFFART, J. HAGER: Staub-Reinhaltung der Luft, **44**, 1–4 (1984)
- [2] GRIMMER, G., H. BÖHNKE: Chromatographia, **9**, 1, 30–40 (1976)
- [3] KICINSKI, H.G., S. ADAMEK, A. KETRUP: Chemie für Labor und Betrieb, **40**, 10, 537–541 (1989)
- [4] GRIMMER, G., J. JAKOB, K.-W. NAUJACK: Fresenius Z. Anal. Chem., **314**, 29 (1983)
- [5] MUNARI, F., A. TRISCIANI, G. MAPELLI, S. TRESTIANU, K. GROB jr., J.M. COLIN: HRC&CC, **8**, 601–606 (1985)
- [6] LOCONTO, P.R., R.E. MAJORS: LC-GC Int., **4**, 11, 10–16 (1991)
- [7] HORACK, J., R.E. MAJORS: LC-GC Int., **6**, 4, 208–213 (1993)
- [8] CRAIG, M., F.D. HAGEN, V. BUNNELLE: LC-GC Int., **4**, 6, 10–14 (1991)
- [9] HAWTHORNE, S.B.: Anal.Chem., **62**, 11 (1990): Axel Semrau GmbH & Co, Applikationen
- [10] CIUPE, R., J. SPANGENBERG, J. WOELKE, G. WILD, T. MEYER: GIT Spezial Chrom., **14**, 34–37 (1994)