

Metodyka oznaczania policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PAH) w gazach emitowanych z termicznie aktywnych hałd

mgr inż. Ilona Gofroń,
mgr inż. Agnieszka Nycz,
mgr Agnieszka Matuszewska

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

(policykliczne węglowodory aromatyczne;

z ang. polycyclic aromatic hydrocarbons

w skrócie **PAH** lub **WWA**)

- węglowodory zawierające skondensowane pierścienie aromatyczne bez podstawników.

Zalicza się do nich ponad 200 związków.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA, PAH)

- powstają podczas niecałkowitego spalania wszystkich węglowodorów z wyjątkiem metanu;
- wydzielają się także w trakcie spalania drewna iglastego, palenia papierosów, produkcji asfaltu, pracy pieców koksowniczych;
- obecne są w spalinach samochodowych i smole pogazowej.

Związki te mają właściwości hydrofobowe

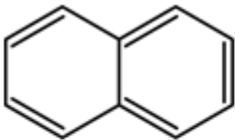
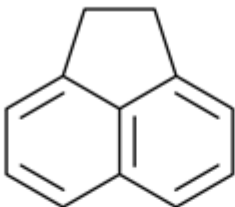
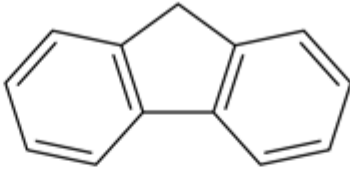
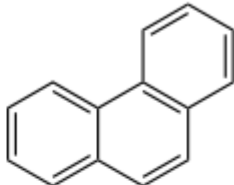
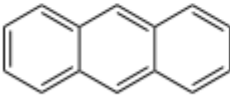
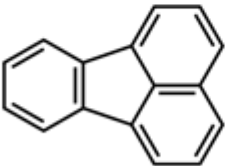
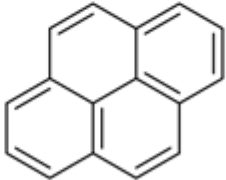
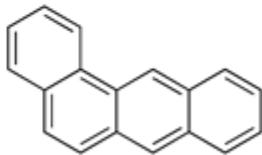
- zmieszane z cząsteczkami pary wodnej są elementem smogu.

Wiele związków z grupy **wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA, PAH)** podejrzewanych jest o, lub ma udowodnione, własności **rakotwórcze (kancerogenne)**.

Związki te wykazują silne właściwości **genotoksyczne (teratogenne) i mutagenne**.

W Laboratorium Analiz Związków Organicznych
Zakładu Monitoringu Środowiska
Głównego Instytutu Górnictwa
oznaczanych jest
15 Wielopierścieniowych Węglowodorów
Aromatycznych (WWA, PAH)
z wykorzystaniem
wysokosprawnej chromatografii cieczowej
z detekcją fluorescencyjną
(HPLC-FLD)

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA, PAH)

 naftalen	 <u>acenaften</u>	 fluoren	 fenantren
 antracen	 <u>fluoranten</u>	 <u>piren</u>	 <u>benzo(a)antracen</u>

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA, PAH)

<u>chryzen</u>	<u>benzo(b)fluoranten</u>	<u>benzo(k)fluoranten</u>	<u>benzo(a)piren</u>
<u>dibenzo(a,h)antracen</u>	<u>benzo(g,h,i)perylene</u>	<u>indeno(1,2,3-cd)piren</u>	

APARATURA ZASTOSOWANA DO OZNACZANIA WWA (PAH)

- **Zestaw do wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC 1200 Series firmy Agilent Technologies;**
- **Detektor FLD;**
- **Kolumna ZORBAX EclipsePAH 4.6×150 mm; 3.5 μm;**



Zestaw do chromatografii cieczowej HPLC

Ostrava, 13.06.2019 r.

PARAMETRY METODY cz.1:

Elucja i faza ruchoma

- Elucja gradientowa;
- Przepływ: 1,2 ml/min;
- Faza ruchoma:
 - A: roztwór acetonitryl:woda (5%:95%);
 - B: acetonitryl (100%).

PARAMETRY METODY cz.2:

Program temperaturowy

Czas [min]	A [%]	B [%]
0,0	50,0	50,0
1,5	50,0	50,0
16,0	0,0	100,0
27,0	0,0	100,0
28,0	50,0	50,0

PARAMETRY METODY cz.3:

Długość fali (wzbudzanie i emisja)

Związek		Długość fali [nm]	
		Wzbudzanie	Emisja
1	naftalen	225	350
2	acenaften	280	330
3	fluoren		
4	fenantren	245	375
5	antracen		
6	fluoranten	265	400
7	piren		
8	benzo(a)antracen	260	440
9	chryzen		
10	benzo(b)fluoranten	260	440
11	benzo(k)fluoranten		
12	benzo(a)piren		
13	dibenzo(a,h)antracen	265	410
14	benzo(g,h,i)perylene		
15	indeno(1,2,3-cd)piren	250	490

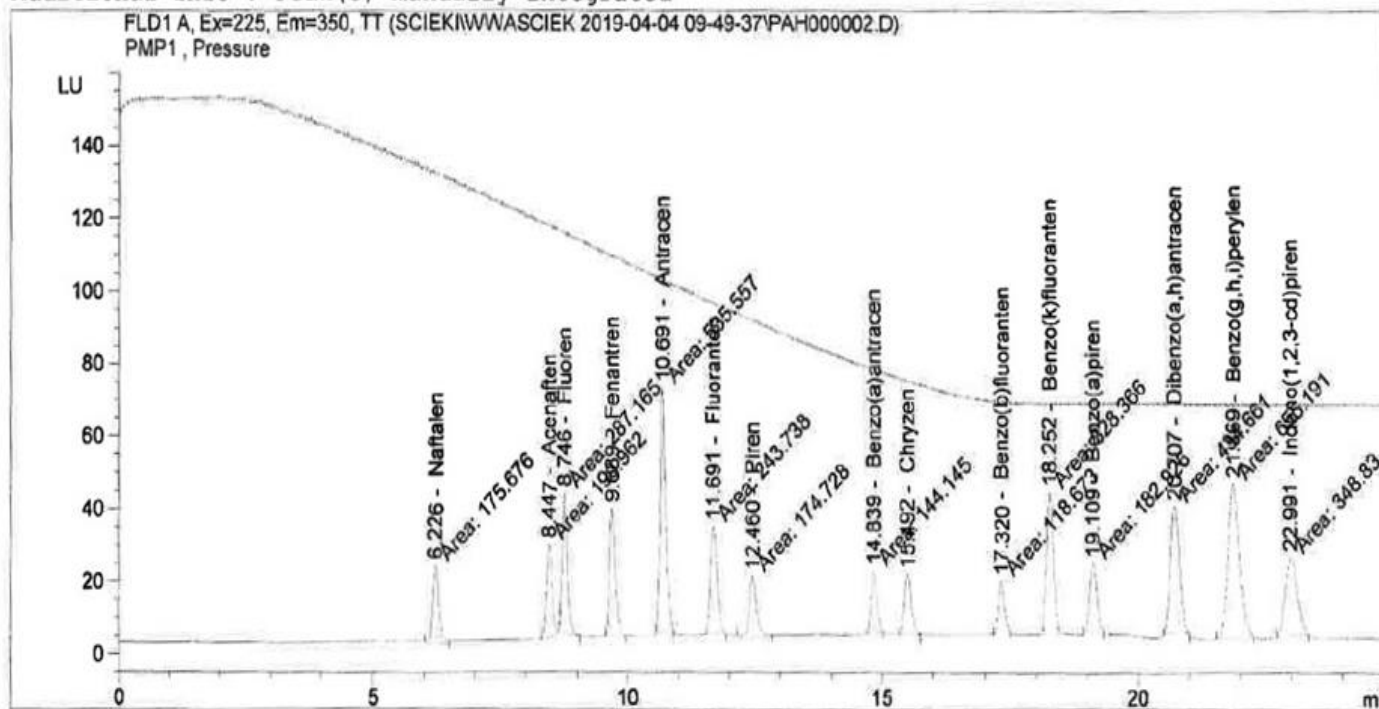
Przykładowy chromatogram wzorca 15 WWA (PAH) cz.1

Data File C:\CHEM32\1\DATA\SCIEKI\WWASCIEK 2019-04-04 09-49-37\PAH000002.D

Sample Name: 0.2

```
=====
Acq. Operator   :                               Seq. Line :    2
Acq. Instrument : Instrument 1                 Location  : Vial 2
Injection Date  : 4/4/2019 9:41:04 AM          Inj       :    1
                                                Inj Volume: 10.0 µl

Method         : C:\CHEM32\1\DATA\SCIEKI\WWASCIEK 2019-04-04 09-49-37\WWA_SCIEK.M (Sequence
                  Method)
Last changed    : 3/28/2019 9:37:28 AM
Additional Info : Peak(s) manually integrated
```



Ostrava, 13.06.2019 r.

Przykładowy chromatogram wzorca 15 WWA (PAH) cz.2

Signal 1: FLD1 A, Ex=225, Em=350, TT

RetTime [min]	Type	Area LU	Amt/Area *s	Amount [ug/l]	Grp	Name
6.226	MM	175.67642	1.11376e-3	1.95662e-1		Naftalen
8.447	MM	199.96196	1.06333e-3	2.12626e-1		Acenaften
8.746	MM	287.16479	6.96047e-4	1.99880e-1		Fluoren
9.689	BB	283.83469	7.46541e-4	2.11894e-1		Fenantren
10.691	MM	535.55737	4.08941e-4	2.19011e-1		Antracen
11.691	MM	243.73790	8.78378e-4	2.14094e-1		Fluoranten
12.460	MM	174.72758	1.21757e-3	2.12742e-1		Piren
14.839	MM	144.14458	1.42767e-3	2.05791e-1		Benzo(a)antracen
15.492	BB	147.41197	1.45682e-3	2.14752e-1		Chryzen
17.320	MM	118.67294	1.71004e-3	2.02936e-1		Benzo(b)fluoranten
18.252	MM	328.36557	6.36755e-4	2.09088e-1		Benzo(k)fluoranten
19.109	MM	182.92570	1.11829e-3	2.04564e-1		Benzo(a)piren
20.707	MM	434.66150	4.91135e-4	2.13478e-1		Dibenzo(a,h)antracen
21.869	MM	655.19104	3.13070e-4	2.05120e-1		Benzo(g,h,i)perylene
22.991	MM	348.82980	6.08715e-4	2.12338e-1		Indeno(1,2,3-cd)piren

POBIERANIE PRÓBEK NA TERMICZNIE AKTYWNYCH HAŁDACH NA OZNACZENIE WWA (PAH)



Ostrava, 13.06.2019 r.

Próbki gazów pobierane były z wykorzystaniem:

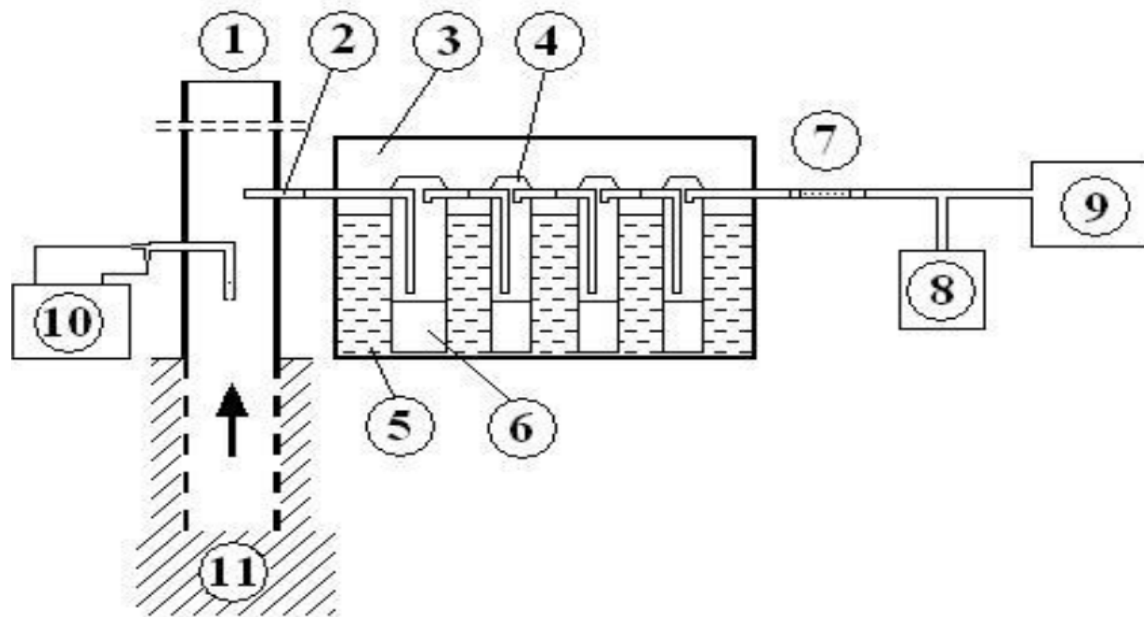
- **rurek sorbentowych ze złożem XAD-2**
(hydrofobowa żywica sieciowany polistyren),
wymiary rurek 8x110 mm
- **rurek szklanych wypełnionych pianką poliuretanową (PUF)**

W obu przypadkach, podczas pobierania próbek gazów na rurki uzyskiwano także skropliny.

Schemat stosowanego układu pomiarowego - adsorpcja WWA (PAH) na rurki sorbentowe

(źródło IPIŚ PAN)

Układ pomiarowy stosowany przy adsorpcji WWA w
rurkach sorbentowych:

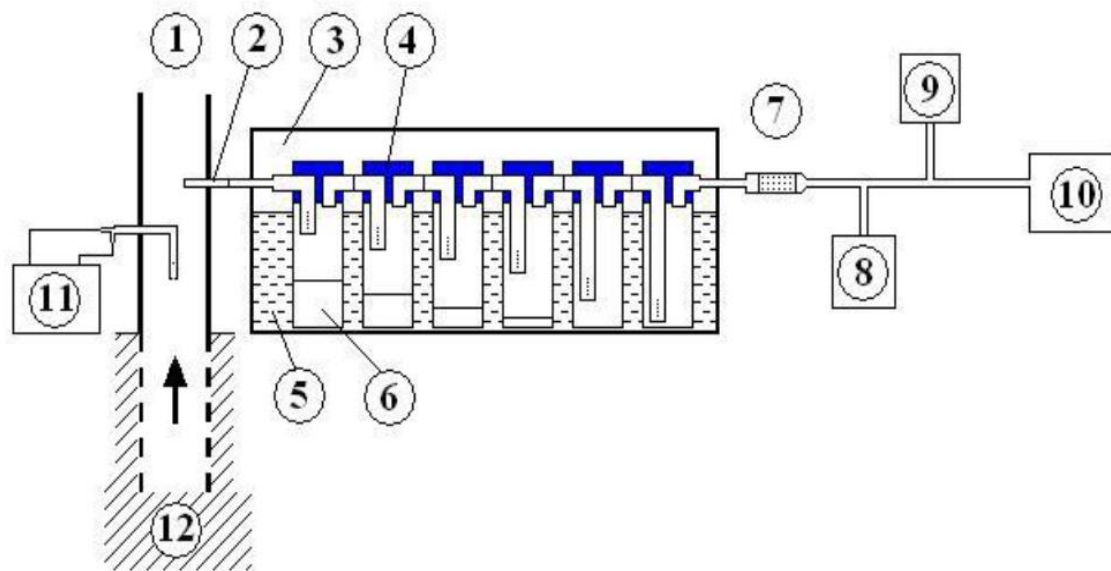


- 1 – komin
- 2 – sonda szklana
- 3 – separator wilgoci
- 4 – wykrapacz wilgoci
- 5 – ciecz chłodząca
- 6 – kondensat
- 7 – rurka sorbentowa XAD-2
- 8 – układ do pomiaru stopnia zawilżenia
- 9 – aspirator automatyczny
- 10 – układ od pomiaru prędkości i temperatury spalin
- 11 – zapożyczona część hałdy

Schemat stosowanego układu pomiarowego - adsorpcja WWA (PAH) na PUF-ach

(źródło IPIŚ PAN)

Układ pomiarowy stosowany przy adsorpcji WWA na PUF-ach:



1 – komin; 2 – sonda szklana; 3 – separator wilgoci; 4 – wykrapacz wilgoci; 5 – ciecz chłodząca; 6 – kondensat; 7 – PUF; 8 – gazomierz; 9 – układ do pomiaru stopnia zawilżenia; 10 – aspirator; 11 – układ do pomiaru prędkości i temperatury spalin; 12 – zapożyczona część hałdy

Ostrava, 13.06.2019 r.



Ostrava, 13.06.2019 r.

SPOSÓB POSTĘPOWANIA Z PRÓBKAMI POBRANYMI NA TERMICZNIE AKTYWNYCH HAŁDACH



Ostrava, 13.06.2019 r.

RURKI SORPCYJNE WYPEŁNIONE ŻYWICĄ XAD-2

Ekstrakcja z użyciem ultradźwięków



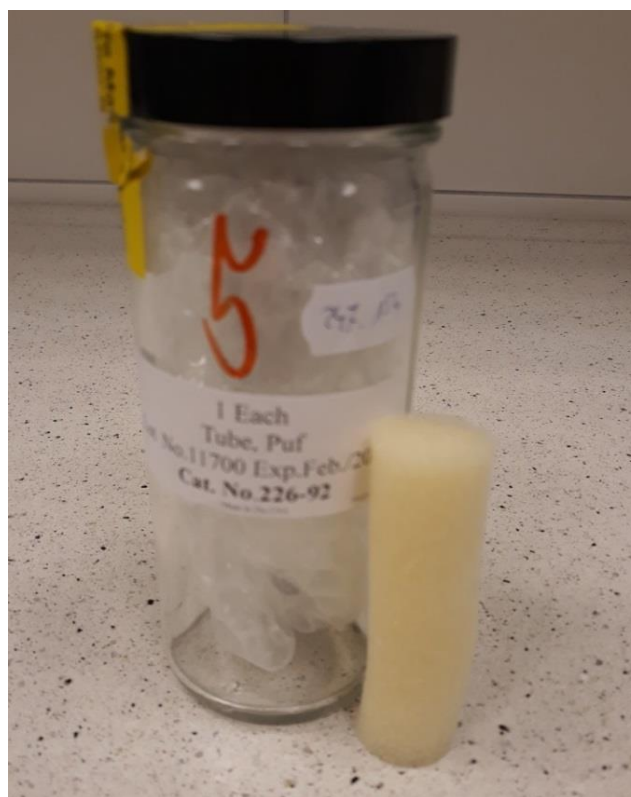
RURKI SORPCYJNE WYPEŁNIONE ŻYWICĄ XAD-2

Ekstrakcja z użyciem ultradźwięków

- **Złóże przesypywano do naczynia ekstrakcyjnego;**
- **Ekstrahowano trzykrotnie - 3 x 10 ml dichlorometanu (DCM) w łaźni ultradźwiękowej;**
- **Ekstrakty łączono i zatężano w strumieniu azotu (z wykorzystaniem urządzenia *TurboVap*);**
- **Zmieniano rozpuszczalnik na acetonitryl (ACN);**
- **Ekstrakt zatężano do objętości 1 ml;**
- **Zatężony ekstrakt poddawano analizie chromatograficznej (HPLC-FLD).**

PRÓBNIKI ZE STAŁYM SORBENTEM TYPU PUF

Ekstrakcja w aparacie Soxhleta



Ostrava, 13.06.2019 r.

PRÓBNIKI ZE STAŁYM SORBENTEM TYPU PUF

Ekstrakcja w aparacie Soxhleta

- Piankę poliuretanową (PUF) umieszczano w aparacie Soxhleta pod chłodnicą zwrotną;
- Do kolby okrągłodennej wlewano 200 ml dichlorometanu (DCM) i wsypywano kamyczki wrzenne;
- Po doprowadzeniu rozpuszczalnika do wrzenia przeprowadzano ekstrakcję przez 8 godzin;
- Po zakończeniu ekstrakcji, zateżano ekstrakt w strumieniu azotu, z wykorzystaniem urządzenia *TurboVap*;
- Rozpuszczalnik zmieniano na acetonitryl (ACN);
- Ekstrakt zateżano do objętości 1 ml;
- Ekstrakt poddawano analizie chromatograficznej (HPLC-FLD)



Laboratorium Analiz Związków Organiczných - aparat Soxhleťa

Ostrava, 13.06.2019 r.

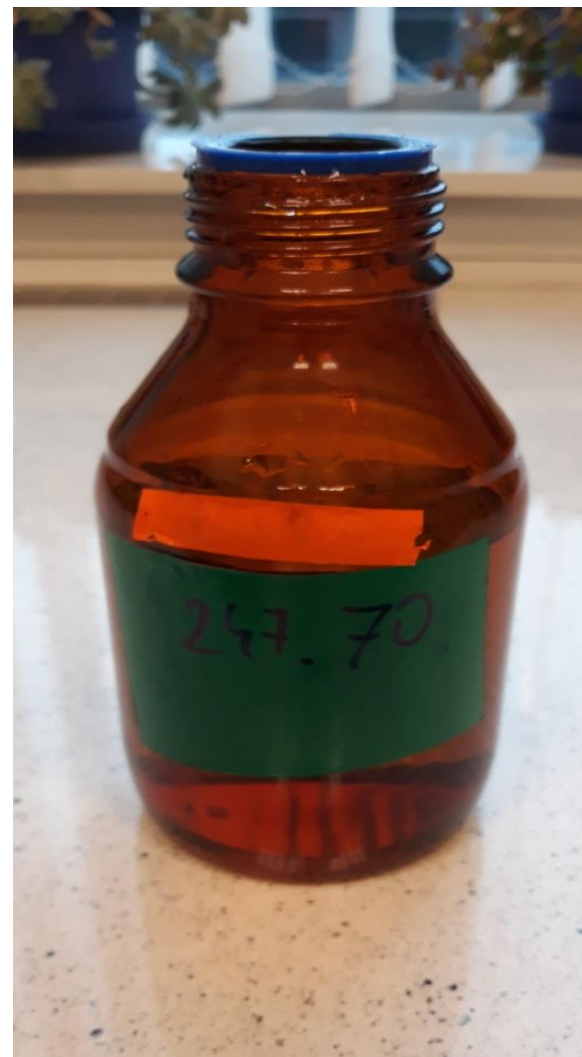


Laboratorium Analiz Związków Organicznych - urządzenie do zateżania próbek *TurboVap*

Ostrava, 13.06.2019 r.

SKROPLINY

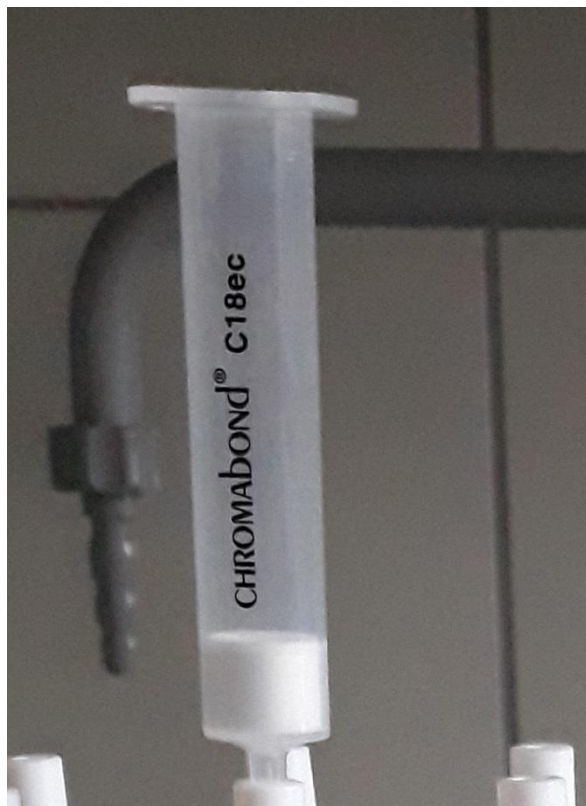
Ekstrakcja do fazy stałej (SPE)



SKROPLINY

Ekstrakcja do fazy stałej (SPE)

- Kolumienkę ze złożem C18 (CHROMABOND C₁₈ec 6ml/500mg) kondycjonowano za pomocą 2 ml metanolu (MeOH) oraz 2 ml wody dejonizowanej (H₂O) 😊;
- Całą próbkę, o znanej objętości, dozowano na kolumienkę;
- Kolumienkę przemywano 2 ml mieszaniny woda: izopropanol (85:15);
- Złoże suszono pod strumieniem azotu ok. 15 min;
- Anality eluowano za pomocą 2 ml dichlorometanu (DCM),
- Ekstrakt zatężano pod strumieniem azotu;
- Zamieniano rozpuszczalnik na acetonitryl (ACN);
- Ekstrakt zatężano do objętości 1 ml i poddawano analizie chromatograficznej (HPLC-FLD).



Kolumienka do SPE ze złożem C18



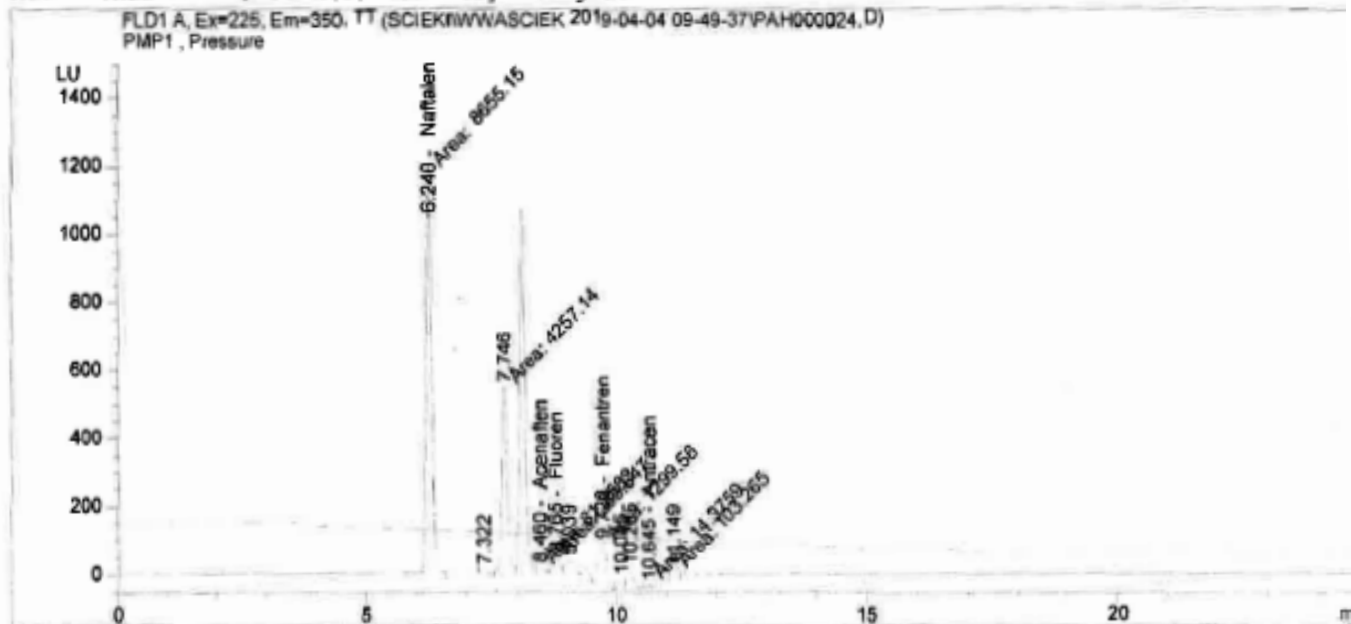
Zestaw do ekstrakcji SPE

Ostrava, 13.06.2019 r.

Przykładowy chromatogram dla próbki rzeczywistej cz.1

data File C:\CHEM321\DATA\SCIEKI\WWASCIK 2019-04-04 09-49-37\PAH000024.D
Sample Name: 247.159 Rurka

```
Acq. Operator   :                               Seq. Line :   24
Acq. Instrument : Instrument 1                  Location  : Vial 13
Injection Date  : 4/4/2019 9:45:33 AM          Inj       :    1
                                                Inj Volume : 10.0 µl
Different Inj Volume from Sequence !      Actual Inj Volume : 1.0 µl
Acq. Method     : C:\CHEM32\1\DATA\SCIEK1\WWASCIEK 2019-04-04 09-49-37\WWA_SCIEK.M
Last changed    : 3/28/2019 9:37:28 AM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\WWA_SCIEK.M
Last changed    : 5/28/2019 2:18:08 PM
                  (modified after loading)
Additional Info  : Peak(s) manually integrated
```



Przykładowy chromatogram dla próbki rzeczywistej cz.2

RetTime [min]	Type	Area LU	Amt/Area *s	Amount [ug/l]	Grp	Name
6.240	MM	8655.15430	1.05566e-3	91.36942		Naftalen
8.460	MM	81.35831	1.12839e-3	9.18040e-1		Acenaften
8.765	MM	255.64659	6.97445e-4	1.78300		Fluoren
9.720	MM	1299.56311	7.19366e-4	9.34862		Fenantren
10.645	MM	14.37593	7.35651e-4	1.05757e-1		Antracen
11.760		-	-	-		Fluoranten
12.525		-	-	-		Piren
14.887		-	-	-		Benzo(a)antracen
15.543		-	-	-		Chryzen
17.350		-	-	-		Benzo(b)fluoranten
18.294		-	-	-		Benzo(k)fluoranten
19.153		-	-	-		Benzo(a)piren
20.775		-	-	-		Dibenzo(a,h)antracen
21.932		-	-	-		Benzo(g,h,i)perylene
23.121		-	-	-		Indeno(1,2,3-cd)piren

Totals : 103.52482

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibrated compound(s) not found

*** End of Report ***

Dziękujemy za uwagę

