

به کارگیری تکنیک نمونه برداری MESI برای سنجش غلظتهای ناچیز گازهای BTEX در اتمسفر

دکتر مسعود کیفوائی^۱، دکتر زهرا اهدآبادی^۲

۱- استادیار گروه شیمی دانشگاه سیستان و بلوچستان زاهدان، دانشکده علوم، گروه شیمی

۲- مدرس شیمی

چکیده

با توجه به نیاز روز افزون برای اندازه گیری گازهای موجود در اتمسفر محیطهای کار، امروزه تکنیکهای سریع نمونه برداری و آماده سازی نمونه عاری از حلال تک مرحله ای در حال توسعه و گسترش می باشند. استخراج غشائی به همراه اینترفیس جاذب (*Membrane Extraction with a Sorbent Interface, MESI*) یک تکنیک نمونه برداری، تغلیظ و انتقال نمونه بدون سیستمهای آنالیزگر مختلف (مانند کروماتوگراف گازی، GC) می باشد که تجزیه های سریع به صورت ردگیری پیوسته (Continuous monitoring) ترکیبات آلی را در هر مکان و در ماتریسهای پیچیده امکان پذیر می نماید.

در این تحقیق، یک سیستم جدید MESI ساخته و بهینه شده، با کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکار ساز یونش شعله (GC-FID) کوپل گردید و سپس برای تجزیه به صورت ردگیری پیوسته محصولات گازی بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و ایزومرهای گزین (BTEX) به کار رفت. آزمایشات اولیه نشان دادند که حتی با زمان احتباس نزدیک یک دقیقه، میزان تغلیظ آنالیتها پیش از آنالیز تا دویست برابر افزایش مییابد. حلاً تشخیص با این روش برای بنزن، ۱۰ppb تعیین گردید.

کلمات کلیدی: کروماتوگرافی گازی، استخراج غشائی به همراه اینترفیس جاذب، ترکیبات حلقوی آروماتیک، تغلیظ، جداسازی.

مقدمه

۱- استخراج غشائی

جداسازی با غشاء، به سرعت در سالهای اخیر روزه توسعه است. این امر عمدتاً بواسطه غشاءهای مختلفی است که به صورت تجارتي عرضه می شوند و کاربردهای متعدد مانند فیلتراسیون، اسمز معکوس، الکترودیالیز، اولترافیلتراسیون، دیالیز و جداسازی گازها دارند [۱]. در این روشها، آنالیتهای مورد نظر از یک محلول به محلول سمت دیگر غشاء انتقال می یابند. چون این انتقال، غیر برگشت پذیر است، در نتیجه، آنالیتها جدا شده و نیز تغلیظ میگردند.

استخراج با غشاء، از دو فرایند همزمان تشکیل شده است: استخراج آنالیت از ماتریس نمونه با غشاء، و استخراج آنالیت از غشاء توسط فاز متحرک.

نخستین تلاشها در این زمینه، استفاده از گاز ازت بعنوان فاز متحرک بوده است که آنالیتهایی که از خلال یک غشاء عبور کرده بودند را به بستری از زغال فعال می رساند [۲]. سپس آنالیتها واجذب شده و با باز شدن یک شیر، جهت تجزیه به GC هدایت می شدند. اکثر تحقیقات انجام شده بر مبنای استفاده از غشاءهای پلیمری توخالی بوده است [۳ و ۴]. بمنظور ردگیری پیوسته، استخراج توسط غشاء را میتوان مستقیماً به MS یا GC وصل نمود [۵]. در این زمینه، مهمترین تحول، استفاده از یک اینترفیس مستقیم می باشد که سبب ابداع

تکنیک (Membrane Extraction with a Sorbent Interface, MESI) (استخراج توسط غشاء به همراه اینترفیس جاذب) گردیده است.

۲- استخراج توسط غشاء به همراه اینترفیس جاذب (MESI)

اجزاء اصلی این سیستم عبارت هستند از یک مدول غشاء، اینترفیس جاذب، یک دستگاه جدا کننده مانند کروماتوگراف گازی و یک کامپیوتر برای جمع آوری داده ها [۶]. تکنیک MESI روش تجزیه ای بسیار سریع، ساده و مطمئنی است که امکان تجزیه روتین و ردگیری پیوسته و برخط (on-line) را در زمانهای طولانی برای آنالیتها فراهم می نماید. MESI یک روش آماده سازی نمونه کاملاً عاری از حلال می باشد که در آن مراحل نمونه گیری، آماده سازی نمونه و تغلیظ در درون خود سیستم انجام می شوند.

مدول غشاء بخشی است که در آن نمونه برداری انجام می شود. ترکیبات آلی که از نمونه آزاد می شوند، از خلال غشاء غیر متخلخل (معمولاً از ترکیبات سیلیکون) می گذرند. غشاء می تواند در فضای فوقانی نمونه قرار گیرد یا مستقیماً در تماس با نمونه واقع شود. غشاء در حقیقت مانعی است بین نمونه و گاز حامل که از درون تمام اجزاء MESI جریان دارد و چون غالباً غیر قطبی می باشد، از ورود رطوبت بدرون سیستم جلوگیری می نماید. بعلاوه، غشاء نقش انتخابگری را نیز بعهدہ دارد زیرا سرعت نفوذ مولکولهای مختلف بدرون غشاء، با هم فرق دارد. این خاصیت غشاء، از جمله باعث حفاظت ستون تجزیه ای از ورود ترکیبات با وزن مولکولی بالا می شود، توجه به این نکته مهم است که استفاده از MESI تنها منحصر به تجزیه ترکیبات فرار نبوده، بلکه با انتخاب غشاء های مناسب با اندازه منافذ متفاوت یا استفاده از دماهای بالاتر قادر به استخراج ترکیبات با وزن مولکولی بالاتر نیز هستیم.

پس از گذشتن از خلال غشاء (مرحله نمونه برداری)، آنالیتها بواسطه نفوذ، از میان غشاء عبور می کنند و پس از رسیدن به سمت دیگر، به همراه گاز حامل، به سوی اینترفیس جاذب هدایت میگردند.

اینترفیس جاذب، نقش مهمی را در MESI ایفا می کند. در این بخش آنالیتها تغلیظ شده، و همچنین بعنوان انژکتور GC عمل مینماید. این قطعه، از یک ماده جاذب و یک المان حرارتی تشکیل یافته است. گاز حامل در هنگام عبور از درون این قسمت، آنالیتهای خود را به جاذب داده در نتیجه پس از عبور از این بخش، عاری از آنالیت می شود. در مواردی برای بهبود بازدهی کار جاذب بعنوان یک تله، آنرا سردهم می کنند. پس از یک زمان مناسب تغلیظ، با اعمال پالس حرارتی از منبع الکتریکی به اینترفیس، آنالیتها به طور دفعی به شکل "تویی" آزاد شده، به سمت GC فرستاده می شوند. دو مرحله احتباس و واجذبی در اینترفیس MESI وجود دارند: در هنگام احتباس، آنالیتها از درون غشاء گذشته و در جاذب حبس می شوند. در طی این فرآیند، دمای جاذب (غالباً) در دمای اطاق نگه داشته می شود. منبع برق خاموش بوده و گاز حامل در حین عبور از جاذب، فاقد آنالیت میشود. در مرحله دوم یعنی واجذبی، در عین اینکه آنالیتها هنوز وارد سیستم می شوند (زیرا غشاء کماکان در معرض نمونه قرار دارد)، با روشن کردن منبع برق (مجهز به تایمر)، به طور دفعی دمای جاذب افزایش یافته، آنالیتهای موجود در آن آزاد شده، به صورت یک نوار بسیار نازک به همراه گاز حامل بدرون ستون کروماتوگرافی گازی (GC) هدایت و در آنجا پس از جدا سازی، توسط آشکار ساز مناسب، اندازه گیری می شوند. بنابراین در سیستم های MESI نیازی به انژکتور GC نمی باشد.

۳- کوپل کردن MESI با کروماتوگرافی گازی (GC)

تکنیک کوپل کردن MESI با GC نخستین بار توسط پرت و پاولیشین در ۱۹۹۲م برای تجزیه مورد استفاده قرار گرفت [۸ و ۷]. آنها نمونه آبی را توسط پمپ از درون غشاء توخالی عبور دادند و این در حالی بود که از قسمت خارجی غشاء، گاز حامل خنثی بطور معکوس در جریان بود. اجزاء فرآر نمونه موجود در فاز مایع، از غشاء عبور کرده و به فاز متحرک گازی وارد و سپس توسط عمل سرد شدن، جمع آوری میگردیدند. آنگاه، با واجدبی حرارتی، برای تجزیه، وارد سیستم GC میشدند. اصولاً MESI برای بررسی امکان تجزیه روتین و سریع نمونه ها در زمانهای طولانی و به صورت پیوسته و برخط در محیطهای صنعتی و مختلف، طراحی شد.

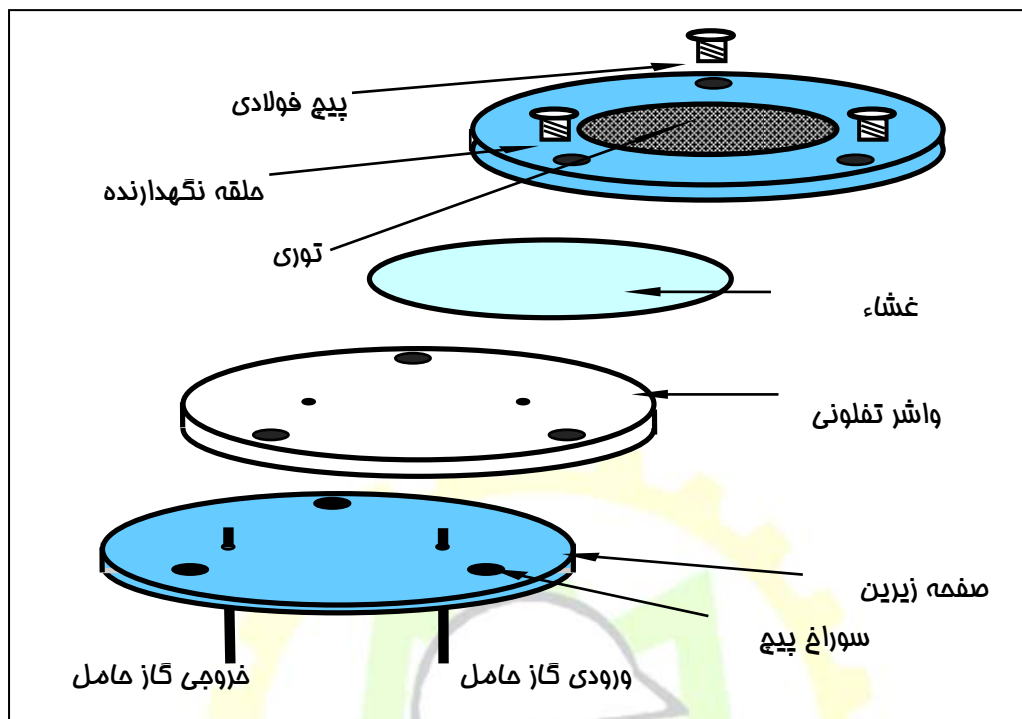
از سال ۱۹۵۶م که GC بعنوان یک تکنیک عالی برای جداسازی ترکیبات از یکدیگر و نیز زیر نظر گرفتن فرآیندها در ماتریسهای پیچیده معرفی شده است [۹]، علی الخصوص با پیشرفتهای اخیر در کاهش زمان آنالیز توسط GC، زمان تجزیه تا حد قابل ملاحظه ای کاهش یافته و امکان استفاده از این دستگاه حتی به صورت برخط نیز فراهم آمده است [۱۰]. بخش حیاتی تجزیه برخط توسط GC، قسمت ورود نمونه آن است که بایستی در فواصل زمانی مشخص، به صورت خودکار عمل تزریق به درون GC را انجام بدهد.

بخش تجربی این مطالعه به صورت زیر انجام پذیرفت :

الف - ساخت سیستم MESI

۱- طراحی مدول غشاء برای غشاء مسطح

مدول غشاء (Membrane Module) به صورتیکه در شکل ۱ نشان داده شده است ساخته شد. بدنه مدول، از فولاد ضد زنگ است. در بین دو قطعه فولادی بدنه، یک واشر تفلونی قرار دارد که خنثائیت آن بلحاظ شیمیائی مورد نظر می باشد، از سوی دیگر، به دلیل نرم بودنش، به اتصال بدون نشستی غشاء بدون استفاده از O-ring کمک مینماید. گاز حامل از درون لوله های باریک تفلونی بدرون غشاء که بخوبی به واشر تفلونی محکم شده جریان می یابد. این قطعه عاری از هرگونه چسب یا مواد چسباننده دیگری می باشد. در این طرح، قطری از غشاء که در معرض نمونه قرار می گیرد، ۲/۵cm می باشد که سطحی معادل ۴/۹ سانتیمتر مربع را برای استخراج آنالیت، فراهم می سازد. بعلت کوچک بودن حجم مرده غشاء، هنگامی که گاز حامل در امتداد داخلی آن عبور می کند، فشار زیادی را بر غشاء، اعمال می نماید و اگر غشاء با نگهدارنده ای حفظ نشود، بدلیل الاستیستیه سیلیکون، منبسط و از هم باز شده و نهایتاً پاره می شود. برای جلوگیری از این مسأله، بطور کاملاً صاف و یکنواخت، به حلقه نگهدارنده، یک توری ظریف جوش داده شد. بکمک سه پیچ فولادی، حلقه محافظ به بدنه پائینی پیچ شد. طرح دایره ای مدول، سبب سادگی تراش قطعات با ماشین میبشد.



شکل ۱- مدول غشاء مسطح

۲- ساخت اینترفیس جاذب

تله به این صورت ساخته شد که در حدود پنجم گرم ذرات جاذب با مش ۶۰-۵۰ انتخاب و در لوله ای به طول ۴ سانتی متر با قطر داخلی نیم میلیمتر و قطر خارجی ۰/۶۵ میلیمتر، جا داده شدند. جنس بدنه لوله از فولاد ضد زنگ غیر فعال شده بود و در دوانتهای آن پشم شیشه سیلانه شده قرار داده شد. برای اتصال تله به مدول غشاء و نیز GC، از لوله های فولادی غیر فعال شده استفاده گردید. اتصالات (۱/۱۶-۱/۳۲) والکو فولادی برای الحاق و تبدیل لوله ها به کار گرفته شد. برای حفاظت و ایزوله کردن تله، یک جایگاه از جنس لاک ساخته شد. ضمناً این جایگاه، عبور هوا از کناره های تله را نیز تسهیل می نماید چون برگشت سریع دمای تله به دمای اطلاق، بسیار مهم است. سیمهای برق با دو سیم سوسماری در محل اتصالات والکو به آن متصل گردید. نحوه حرارت دادن تله فوق العاده مهم است چرا که آنالیتها بایستی به طور کامل و دفعتاً از جاذب آزاد شده، به سمت GC حرکت کنند. برای اطمینان از این امر، از یک تخلیه گر الکتریکی استفاده شد. با استفاده از این سیستم، ولتاژ ماکزیمم، در چند ثانیه تأمین شده و باعث افزایش ناگهانی دمای تله می شود. این تخلیه گر، از یک خازن ۱۶۰۰ میکروفارادی (۵۰ ولت) سود می برد. تله با عبور مستقیم جریان الکتریسته از جداره های خارجیش با سرعت بسیار بالا حرارت داده می شد. برای تنظیم حرارت اعمال شده، پتانسیومتر الکتریکی در تخلیه گر تعبیه شده بود که بتواند شدت پتانسیل اعمال شده به دو انتهای لوله فلزی را تغییر دهد. زمان سیکل تناوبی احتباس و حرارت دادن توسط یک تایمر خودکار، تنظیم می گردید که می توانست زمان احتباس بین ۶ ثانیه تا چند ساعت را تأمین بنماید. دانستن زمان احتباس مناسب (یعنی طول زمانی که در آن تغلیظ انجام می شود) حائز اهمیت زیادی است چرا که با تنظیم زمان احتباس، در بهترین شرایط، می توان بالاترین حساسیت را بدست آورد.

ب) اتصال MESI به دستگاه GC

اتصال MESI به دستگاه GC بسیار ساده بوده و این امر، یکی از مزایای این سیستم است که می تواند بر روی هر GC، بدون نیاز به قطعات اضافی ملحق شود. در حقیقت این اتصال بسادگی با وارد نمودن لوله خروجی از تله بدرون سپتوم منطقه تزریق GC انجام میپذیرد.

ج) آنالیز ترکیبات حلقوی آروماتیک

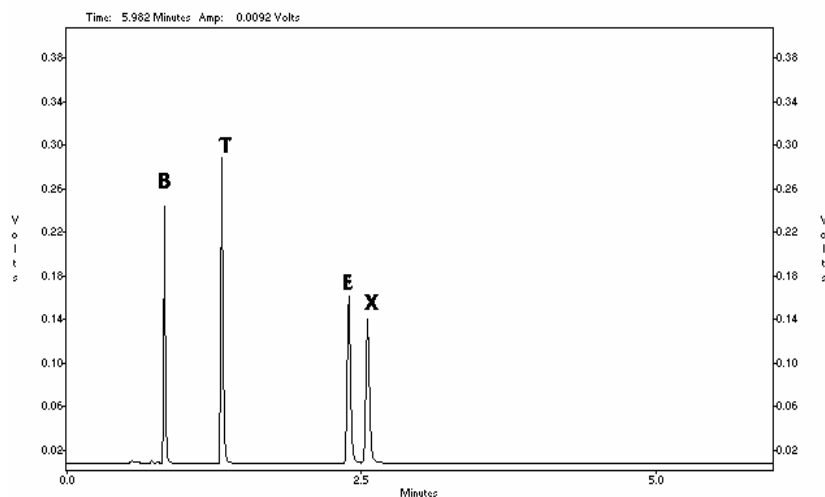
ترکیبات بنزن (B)، تولوئن (T)، اتیل بنزن (E) و ارتوگزین (X) به شرح زیر مورد تجزیه قرار گرفت و حد تشخیص محاسبه گردید:

شرایط آزمایش:

معرف های BTEX (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و ایزومرهای گزین) با خلوص ۹۹٪ ساخت آلدریج بودند. سایر مواد شیمیائی بکار رفته در این تحقیق، تماماً از بالاترین خلوص در دسترس از کمپانی شیمیائی آلدریج (آمریکا) یا مرک (آلمان) خریداری گردیدند. غشاء سیلیکونی پلی کربنات با ضخامت ۲۵ میکرومتر در مدول نصب گردید. رزین دی وینیل بنزن خریداری شده از شرکت ساپلکو آمریکا برای پر کردن تله استفاده شد. نوع ستون: CP-Sil5[®] شرکت کرومیک هلند بطول ۱۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلیمتر و ضخامت لایه فیلم 0.15 μ m (df)؛ دمای ستون: ایزوترمال 65 °C؛ نوع و سرعت حرکت گاز حامل: هلیوم، ۱/۳ میلی لیتر در دقیقه و حجم ظرف نمونه برداری ۱۲۰ میلی لیتر بود که با ریختن ۴۰ ml آب و افزودن ۵ μ l از معرف مورد نظر، پس از رسیدن سرعت بهم خوردن محلول به حد مورد نظر و قرار دادن غشاء در فضای فوقانی آن، محلول ۱۰۰ قسمت در بیلیون (۱۰۰ ppb) از هر یک از ترکیبات به طور جداگانه تهیه می شد. سرعت بهم زن این محلول، ۵۰۰ دور در دقیقه بود که با بهم زدن دیجیتالی و یک مگنت ۵ سانتیمتری تأمین می شد. بمنظور واجدبی، پالسهای ۴۷ ولتی به تله اعمال می گردید.

نتایج

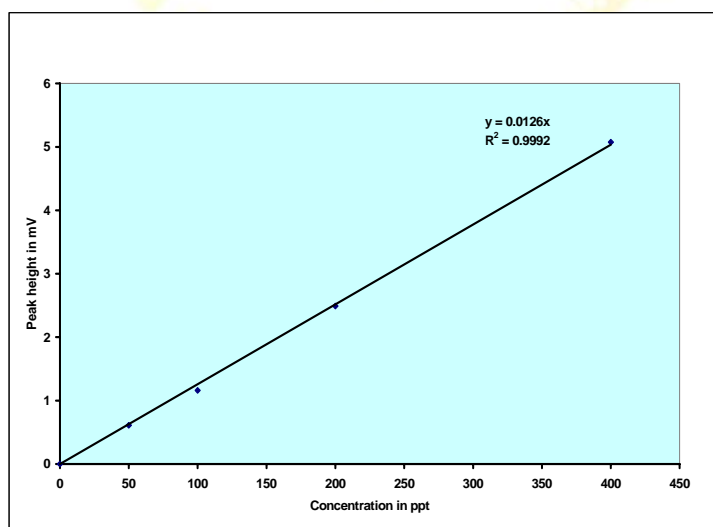
زمان احتباس ده دقیقه و آنالیتها مخلوطی از بنزن (B)، تولوئن (T)، اتیل بنزن (E) و ارتوگزین (X) در حجم ۴۰ ml محلول و ظرف نمونه برداری ۱۲۰ ml برای تجزیه بودند. کروماتوگرام حاصله برای محلول ۳۰ ppb از BTEX در شکل ۲ نشان داده شده است. پیکها کاملاً جداسازی شده و دارای شکل بسیار تیز و مناسبی می باشند. همچنین خط پایه بسیار پایدار بوده و در آن نوفه ای دیده نمی شود و در نتیجه حد تشخیص (LOD) بایستی بسیار کمتر از ۳۰ ppb به کار رفته، باشد. با توجه به اینکه پیک بنزن، نه بزرگترین و نه کوچکترین پیک در این مجموعه است، برای یافتن LOD از آن استفاده شد. آزمایش با محلولهای ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ ppb تکرار گردید. برای محاسبه LOD، ارتفاع پیکها مورد محاسبه قرار گرفتند که در نتیجه آن، منحنی کالیبراسیون شکل ۳ حاصل آمد. با در نظر گرفتن سه برابر انحراف استاندارد نویز حاصل از ۲۰ بار تزریق شاهد (Blank)، مقدار حد تشخیصی برابر با ۷/۸۶ قسمت در تریلیون (ppt) محاسبه گردید.



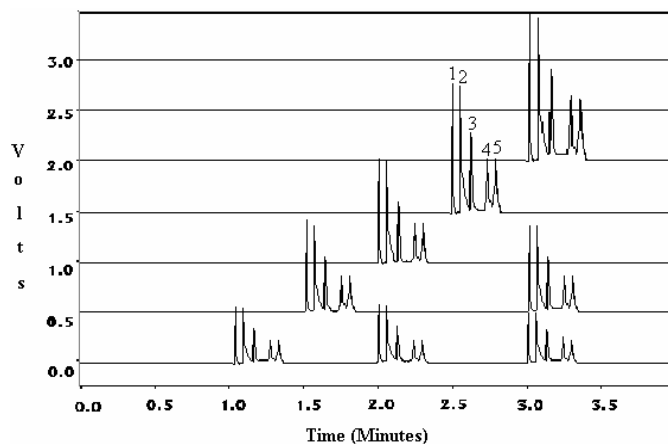
شکل ۲- کروماتوگرام MESI-GC-FID مخلوط بنزن (B)، تولوئن (T)، اتیل بنزن (E) و ارتوگزیلن (X).

بررسی توانایی MESI در تجزیه غلظتهای ناچیز گازهای BTEX در اتمسفر

برای اثبات اینکه سیستم MESI می تواند برای سنجش آزمایش غلظتهای ناچیز گازهای آلاینده در اتمسفر بکار رود، آزمایش زیر انجام گرفت (شرایط مانند بخش قبلی با تله ۰/۵ سانتی متری و غشاء از جنس سیلیکون پلی کربنات می باشد): مخلوط گاز استاندارد از ترکیبات بنزن، تولوئن و ایزومرهای گزیلن در یک ظرف دو لیتری در بسته به نحوی تهیه شد که پس از تبخیر، غلظت بنزن و تولوئن اقسامت در میلیون (ppm) و از آن گزیلن، ۰/۵ppm باشد.



شکل ۳- منحنی کالیبراسیون تجزیه بنزن توسط MESI-GC-FID



شکل ۴- کروماتوگرامهای حاصل از مخلوطی از: (۱) بنزن (۲) تولوئن (۳) پاراگزین (۴) متاگزین (۵) ارتوگزین. از پائین به بالا، زمان احتباس بترتیب از ۱ به ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳ دقیقه افزایش یافته است.

بحث

پنج سری کروماتوگرام حاصله از این آزمون، در شکل ۴ نشان داده شده است. زمان احتباس، بترتیب از پائین به بالا، زیادتر شده است. همانگونه که مشهود است، با افزایش زمان احتباس، شدت پیکها نیز فزونی یافته اند. که حداقل میزان گاز قابل سنجش توسط GC و در صورت استفاده از یک سرنگ و تزریق ۱۰ میکرولیتر گاز بدون انژکتور، حدود ۲۰۰ ppm می باشد که نشان میدهد حتی با استفاده از زمان ناچیز یک دقیقه احتباس و تله نیم سانتی، شدت سیگنال، حداقل یکصد برابر زیادتر می شود که نتیجه می گیریم سیستم MESI قادر است بطرز قابل ملاحظه ای عمل تغلیظ را حتی در زمانهای کوتاه بانجام رساند. این واقعیت که کل زمان تجزیه برای نمونه های فوق، حدود ۲۵ ثانیه طول میکشد، این موضوع را نمایان مینماید که سیستم فوق قادر است برای ردگیری پیوسته هیدروکربورهای فرار (VOC'S) بخوبی استفاده شود.

منابع

- 1- D. Warren, *Anal. Chem.*, **56**, **1984**, 1592A.
- 2- R. D. Blankard and J. K. Hardy, *Anal. Chem.*, **56**, **1984**, 1621.
- 3- M. J. Yang and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **65**, **1993**, 1758.
- 4- M. J. Yang, S. Harms, Y. Luo and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **66**, **1994**, 1339.
- 5- T. Kotiaho, F. R. Lauristen, T. K. Choudhury, R. G. Cooks and G. T. Tsao, *Anal. Chem.*, **63**, **1991**, 875A.
- 6- J. Pawliszyn, in R. Clement, K. Sue and H. Hill (editors), *Instrumentation for Trace Organic Monitoring*, Lewis Publishers, Chelsea, MI, **1992**, Chapter 13, p. 253.
- 7- K. F. Pratt and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **64**, **1992**, 2101.
- 8- K. F. Pratt and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **64**, **1992**, 2107.
- 9- B.F. Dubenbostel and W. Priestley, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, **1956**, 55A.
- 10- 125 T. Gorecki and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **67**, **1995**, 3265.

