

Fuldautomatiseret analyse af PAH'er

i overfladevand fra de københavnske søer

Analysen af PAH'er i overfladevand i København og omegn viser, at det er muligt at lave repeterbare resultater med fuldt automatiseret væske-væske-ekstraktion.



Foto: Bent Nielsen, pixabay.

Af Mátyás Ripszám, MSCi ApS,
oversat af Jens Glastrup, MSCi ApS

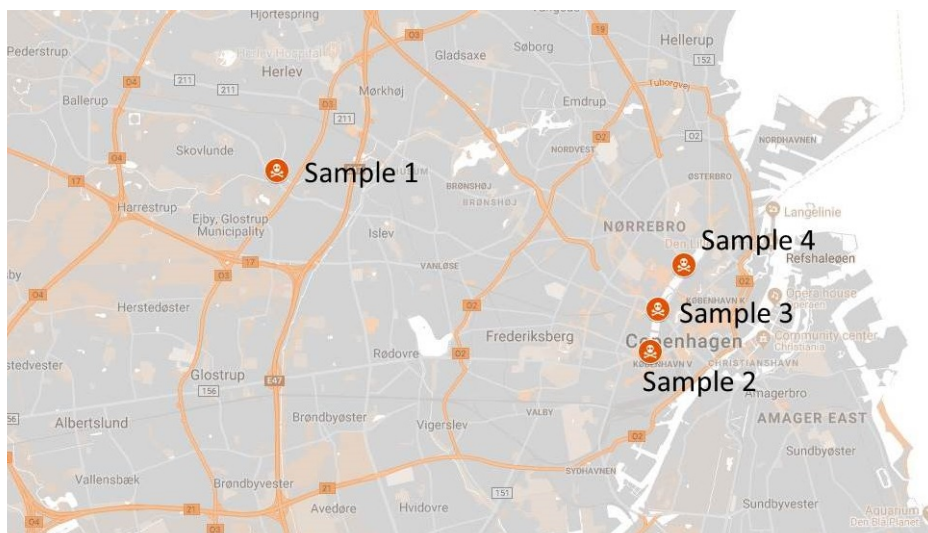
Analyse af PAH'er (Polycykliske Aromatiske Hydrocarboner) er på verdensplan en af de mest anvendte analyser. Komponenterne fremkommer i mange typer af processer, som for eksempel ufuldstændig/ukontrolleret forbrænding, olieraffinering, eller i forbrændingsmotorer. Duften fra gamle træjernbanesveler er fra creosot, som havde et højt indhold af PAH'er.

Nogle af disse er giftige og/eller kræftfremkaldende, persi-

stente samt bioakkumulerende (vPvB), og er generelt klassificerede som "Persistent Organic Pollutants" (POP's). I højere koncentrationer udgør de en risiko for såvel planter som dyr.

I dette projekt har vi testet en fuldt automatiseret væske-væske-ekstraktion og anvendt denne til analyse af PAH'er i overfladevand i København og omegn, figur 1, se side 14. Metoden udfører prøveforberedelsen samt analysen på mindre end 30 minutter.

Alle prøver er udtaget som triplikat. Prøve 1 blev udtaget fra et vandreservoir langs med Ballerup Boulevard tæt på Vestforbræn-



Figur 1. De fire forskellige steder hvorfra prøverne er udtaget.

dingen; prøve 2 blev udtaget fra Sankt Jørgens sø, tæt ved Vesterport; prøve 3 blev udtaget fra Peblinge sø, ved Søvavil-lonen på Åboulevarden og prøve 4 tæt ved fiskeøen i Sortedamssøen. Desuden blev der fremstillet "Instrument Blanks" samt fire "Field Blanks", som blev medbragt til prøveudtagningsstederne. Hvis de udtagne prøver indeholdt <5x den målte koncentration i Field Blanks, blev kompo-nenten noteret som ikke fundet.

Materialer og metoder

Væske-væske-ekstraktionen blev udført på en Gerstel MPS Robotic Pro, hvorpå der er monteret såvel Vortex mixer som centrifuge.

Manuelt: Prøven blev manuelt filtreret gennem et 0,45 µm filter og herefter blev 7,0 mL overført til et 10 mL specialvial med V-formet bund.

Automatiseret: Til denne prøve blev der tilsat en intern standardmix, som

bestod af perdeutereret D8-acenaphthen, D10-fluoren, D10-fluoranthene samt D12-perylen (Supelco). Blandingen blev tilsat til såvel kalibrerings- som vandprøver til en slutkoncentration på 2,10-2,54 ng/L. Til ekstraktionen blev der tilsat 350 µL methylenchlorid samt 25 µL 2-propanol, hvor 2-propanol virker som emulgator for at fremskynde og stabilisere emulgeringen samt ekstraktionen af kompo-nenterne. En ekstraktion, hvor solventet emulgeres ind i en vandfase, kaldes generelt for dispersiv væske-væske mikroekstraktion (Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction, DLLME).

Blandingen blev først vortexet i 15 sekunder ved 1.800 rpm, hvilket viste sig tilstrækkeligt til dannelse af emulsionen samt ekstraktion af komponenterne. Herefter blev prøverne centrifugeret ved 5.000 rpm i fem minutter, hvorefter sol-ventet samledes på bunden af det spids-bundede vial. Herfra blev 2 µL udtaget fra bunden af vial og injiceret på GC.

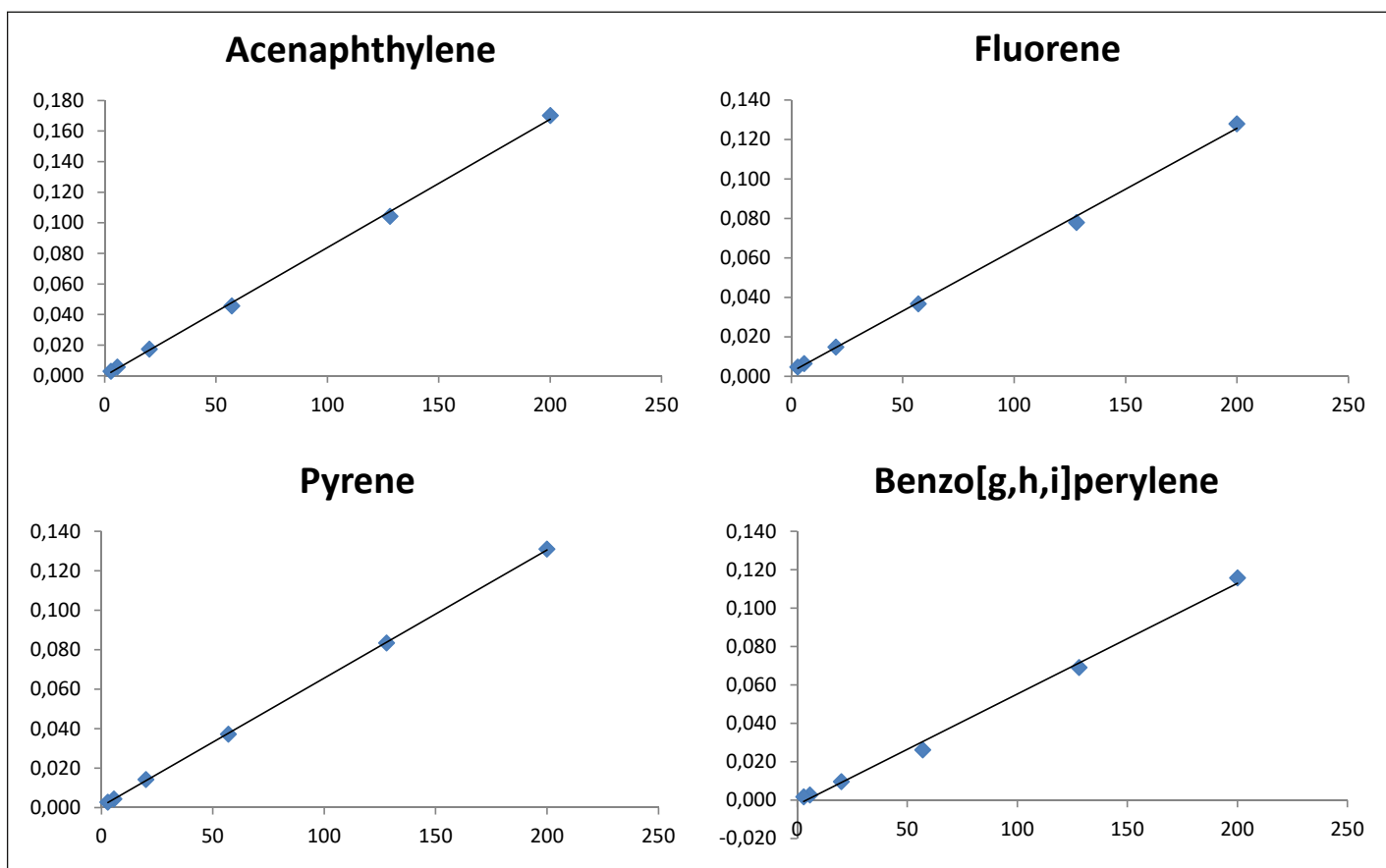
GC/MS-systemet var et Agilent 7890/5977 GC/MS-system med "Extrac-tor" Ion source. Injektionen foregik på en S/Sl injektor som en Pulsed Splitless injektion; Splitless: 60 sekunder; Pres-sure pulse: 35 psi til 60 sekunder. Kolon-nen var en J&W DB-5MS UI (30 m, 0,25 mm, 0,25 µ) i Constant flow mode (F = 1,4 mL/min.). Temperaturprogram-meringen af kolonneovnen: Init: 35°C @ 1,2 min., til 240°C @ 25°C/min., til 305°C @ 6°C/min., hold 1 minut. Trans-fer line til MS: 320°C.

MS blev kørt i Selected Ion Monito-ring (SIM) mode for at forbedre detekti-onsgrænsen. Totalt blev der anvendt otte forskellige tidssegmenter, og hver PAH blev kvantiseret på baggrund af "base peak" ionen. Desuden blev der brugt endnu en "qualifier" ion til sikring af identifikationen af de enkelte PAH'er, tabel 1. De fleste PAH'er har karakteri-stiske ionfragmenter, hvilket betyder, at der kun er lille risiko for interferens fra matrix, selv i komplekse prøver. Ionkil-den samt selve quadrupolen var begge sat til deres maksimumtemperatur på henholdsvis 250 og 180°C. Dette gav bedre topprofil, specielt for de sent elu-erende og højtliggende PAH'er. Til databehandlingen blev anvendt MassHunter 10.0.

Til kalibreringen blev ionbyttet vand tilsat en blanding af de 16 EPA PAH'er. Der blev anvendt en EPA TCL PAH mix i methanol fra Merck fortyndet til en nominel koncentration på 50 µg/L, og de anvendte kalibreringsstandarder lå i koncentrationsniveauer fra 4-400 ng/L. Kalibreringskurverne for fire udvalgte komponenter ses i figur 2.

Compound name	Time Segment	Quantifier ion (m/z)	Qualifier ion (m/z)
Naphthalene	1	128	-
Acenaphthylene	2	152	153
Acenaphthene	2	153	152
Fluorene	3	166	165
Phenanthrene	4	178	176
Anthracene	4	178	176
Fluoranthene	5	202	200
Pyrene	5	202	200
Benz(a)anthracene	6	228	226
Chrysene	6	228	226
Benzo(a)pyrene	7	252	250
Benzo(b)fluoranthene	7	252	250
Benzo(g,h,i)perylene	8	278	-
Dibenz(a,h)anthracene	8	276	-
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	8	278	276
Internal Standards			
D8-Acenaphthene	2	162	164
D10-Fluorene	3	176	174
D10-Fluoranthene	5	212	-
D12-Chrysene	7	264	-

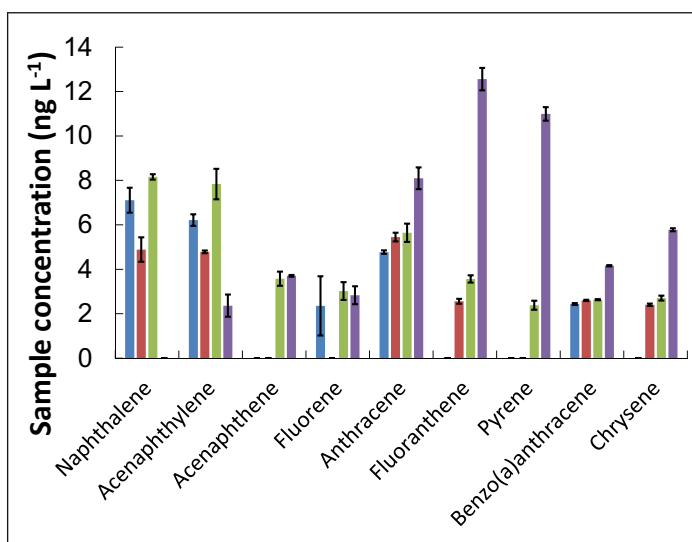
Tabel 1. De analyserede komponenter, deres tidssegment, qualifier samt quantifier ion.



Figur 2. Kalibreringskurver for fire udvalgte PAH'er. X-aksen repræsenterer den vandige koncentration, y-aksen den relative signalrespons, relativt til den interne standard.

kontaminering af injektoren. Metoden kan også forventes anvendt til analyser af for eksempel PCB eller phthalater i samme koncentrationsområde.

E-mail:
Jens Glastrup: jens@msconsult.dk



Figur 3. Udvalgte PAH'er fra de fire udtagne prøver fra: Sortedamssøen, blå søjler; Peblinge sø, røde søjler; Sct. Jørgens sø, grønne søjler samt endelig Ballerup vandreservoir, lilla søjler.

Resultater

Efter kalibreringen af metoden blev de udtagne prøver (i triplikat) analyseret. Den relative standardafvigelse for de 16 komponenter lå mellem 1,13 til 11,2 procent, hvilket vi anser for acceptabelt. Efter en eventuel subtraktion af baggrund fra blankkørslerne har vi fundet målte koncentrationer i området fra 2-13 ng/L, se i øvrigt figur 3. Koncentrationsmønstret indikerer, at der er et relativt højere niveau af de mindre PAH'er i de københavnske søer, hvorimod vi finder højere kon-

centrationer af de tungere PAH'er i den analyserede prøve fra overfladevandet i vandreservoiret.

De ovenstående analyser viser, at metoden kan give repeterbare resultater med fuldautomatiseret prøveforberedelse ved analyse af PAH'er i det lave PPT-område på vandige matricer. Metodens følsomhed vil sandsynligvis kunne udvides til det høje PPQ-område ved at anvende large volume injektion (PTV-injektor). Dette vil dog givetvis give anledning til hyppigere linerskifte i injektoren, idet man må forvente forøget

**FT-Analysis becomes more
Productive, Precise and
Intuitive**



**The
NEW INVENIO**

Contact us for more details:
www.bruker.com/invenio