

Headspace analyse in water

Het „Headspace” onderzoek van de vluchtige geurcomponenten voorkomend in de bouquets van door gisting verkregen dranken (wijn, bier), of gedestilleerd (cognac e.d.), heeft sinds de invoering van de gaschromatografie een groot toepassingsgebied gekregen. De gasruimte boven in een fles gevulde drank wordt als headspace aangeduid. De gaschromatografie maakt het mogelijk het gasmengsel in afzonderlijke componenten te scheiden, die in een detector in elektrische signalen worden omgezet. Elke stof verplaatst zich op de scheidingskolom met een karakteristieke snelheid waardoor onder gestandaardiseerde condities een component steeds op dezelfde plaats in het chromatogram als piek zichtbaar wordt. Zo ontstaan uit een bepaald bouquet een kenmerkende serie pieken, een „fingerprint”. Met de headspace analyse is het eenvoudig om cognac van „vieux” te onderkennen; in de natuurlijke drank komen vele tientallen pieken (vluchtige stoffen) in de fingerprint voor, tegen slechts enkele bij het synthetische product „vieux”. Voor de essence-industrie is dan ook headspace analyse een belangrijk hulpmiddel. Het nadeel van de methode is, dat niet meer dan een fysische scheiding wordt bereikt, en wel in tiende tot honderdste microgrammen, waardoor een chemische identificatie der stoffen praktisch onuitvoerbaar is. De methode is toch een grote verbetering tegenover de voorheen slechts organoleptische tests, waarbij het onderscheid geheel op de zintuiglijke waarneming van ruiken en proeven berust.

Uitgaande van de ietwat weinig genuanceerde aanname, dat voor het rivierwater de geur, en mogelijk de smaak, door de gaschromatografie van de headspace in herkenbare stoffen zou worden gescheiden heeft de auteur sinds 1966 deze techniek op water toegepast.

Directe injectie van de boven het water staande damp bleek onvoldoende stof te leveren om de gevoeligheid van de detector te overschrijden. Daarom werd overgegaan tot uitblazen van enkele liters water met stikstof om de vluchtige stoffen uit te wassen. De met vluchtige stoffen beladen stikstof werd vervolgens over een kolom adsorbens geleid, waarop de gezochte vluchtige componenten moesten worden geconcentreerd. Als adsorbentia werden actieve kool en silica gel getest.

De verzadigde kolommen werden aan het injectiepunt van de gaschromatograaf gekoppeld, waarna door verhitting van deze kolommen getracht werd de stoffen te desorberen om die in het apparaat te brengen. De desorptie van

kool door matige verhitting bleek praktisch onmogelijk, terwijl het in de aanvang toegepaste, slecht geactiveerde, silica gel evenmin voldeed.

Na lang experimenteren is een methode ontwikkeld, die berust op het verwarmen van water in een afgesloten fles, onder sterk verminderde druk. Hierbij treedt een ontgassing op waarbij in hoofdzaak stikstof en zuurstof in de gasruimte worden opgevangen, maar met voldoende concentratie aan vluchtige organische stoffen om een duidelijk chromatogram te verkrijgen. De apparaattechnische ontwikkeling bleek moeilijk, daar aan de gasdichtheid hoge eisen moeten worden gesteld. Verder zich voordoende kritische punten lagen in de reproduceerbaarheid en de recovery.

De hierna te beschrijven methode voldoet aan m.i. redelijke eisen van reproduceerbaarheid. De toegepaste glazen apparatuur is in afd. 1 schematisch weergegeven. Een 10-literfles met een eudiometerkop wordt geheel gevuld met het te onderzoeken water in een thermostaatbad van 60° C geplaatst. Aan de bovenzijde zijn 2 goed afdichtende glazen kranen aangesmolten. De ene kraan dient om het verkregen gas af te laten. De andere kraan is aan een glazen buis, die tot onder in de fles reikt, verbonden.

Hieraan is door een polytheenslang een hulpfles van 2 liter inhoud gekoppeld. In de hulpfles wordt met behulp van de waterstraalpompe 2 liter water uit de grote fles afgezogen. Er ontstaat dan een gasruimte van 2 liter bij verlaagde druk. De proefhoeveelheid water bedraagt dus 8 liter. Vervolgens worden de kranen gesloten, en gedurende 4 uur wordt de instelling van temperatuur- en druk-evenwicht afgewacht. Er vindt nu een ontgassing plaats, waarbij stikstof en zuurstof ontwijken. Na 4 uur is de druk opgelopen tot 180 mm, waarvan bij 60° C 150 mm voor rekening komt van de waterdampspanning. Dit eerste gas, ca. 170 ml, bevat ook de gezochte organische stoffen. De concentratie bleek evenwel te laag om een duidelijk piekenpatroon te verkrijgen met een injectie van 3 tot 5 ml. Een injectie in de gaschromatograaf van 25 ml gaf bij de gebruikte kolomafmetingen wel goede piekhoogten, doch er was een grote mate van piekverbreding. Daarom is verkozen het eerste gas af te laten en te verwerpen. Een tweede ontgassingsfase welke gedurende de nacht (rond 16 uur) werd geëquilibreerd, geeft betere gaschromatogrammen. De tweede ontgassing levert 100 tot 135 ml gas, met voldoende concentratie aan vluchtige organische bestanddelen.

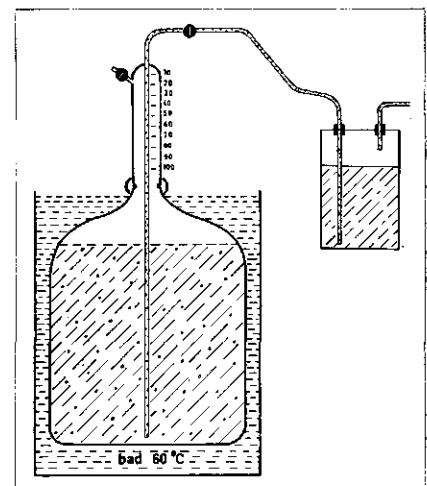
Deze methode is gedurende de laatste twee jaar regelmatig toegepast op rivierwater, spaarbekkenwater en drinkwater. Inmiddels is nog aan optimalisering gewerkt; met name vergroting van het gasvolume en het opvangen van het gas op een goed geactiveerd adsorbens, teneinde voldoende materiaal voor massaspectrometrische identificatie te verkrijgen.

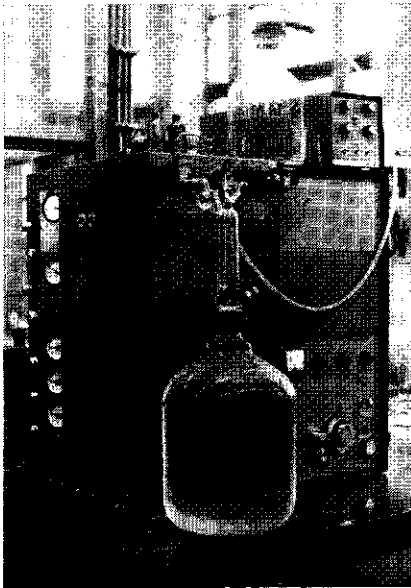
Opbrengst en reproduceerbaarheid

De opbrengst van de overdracht van opgeloste stoffen naar de gasruimte werd getest met verschillende stoffen waarvan hier de resultaten van chloroform en toluen als voorbeelden worden gegeven. *Chloroform* werd in leidingwater opgelost in een concentratie van 0,25 mg/l. Een monster in een 10-literfles werd 3 maal achtereenvolgens ontgast, de eerste maal gedurende 4 uur, de tweede en derde maal over nacht, hetgeen neerkomt op ca. 18 uur equilibreeren onder verminderde druk in de thermostaat van 60° C.

Na terugbrengen van de druk op 760 mm, door terugvloeiën van de 2 liter water uit de hulpfles, bedroegen de gasvolumina in de headspaceruimte resp. 170, 118, 29 ml gas. Totaal 317 ml natte vezadigde lucht van 760 mm druk en 50° C temperatuur, dit is circa 250 ml droge lucht (50°, 610 mm), of circa 175 ml normaal lucht. De oplosbaarheid van lucht in een monster water van 15° C is volgens de Bunsense absorptiecoëfficiënt 20 ml lucht (normaal-condities) per liter, dus het monster van 10 liter water bevatte 200 ml lucht. Hiervan werd 175 ml in de drie ontgassingsfasen in het gasopvanggedeelte verkregen. Daar uiteraard een gedeelte van de ontgassing ook plaats vindt in de hulpfles, kan dit ver-

Afb. 1 - Headspacefles.

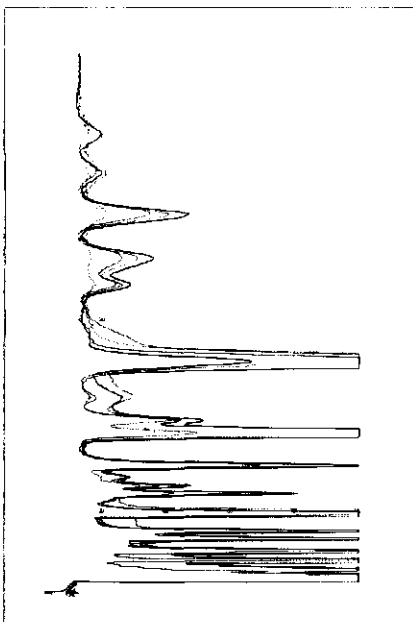




Afb. 2 - Gaschromatograaf en Headspacefles.

lies worden verklaard. Een nadeel van deze werkwijze is, dat de 2 liter water van de hulpfles, welke gedeeltelijk is ontgast, na elke bewerking wederom in de hoofdfles wordt teruggebracht. Deze verstoring van het quantitative aspect is in het hier gerapporteerde werk voorlopig geaccepteerd. Empirisch kon immers de recovery van enkele modelstoffen in de gekozen tweede ontgassing worden bepaald. Van elk gas werd 3 ml in de gaschromatograaf geleid. De chloroformpiek was duidelijk, de piekhoogte bedroeg, teruggerekend op attenuationstand 8-maal, resp. 62,8 cm, 84,8 cm en 22,7 cm. De concentratie in het headspacegas werd dus steeds hoger naarmate verder ontgast werd. Evenwel bleek

Afb. 3 - Headspace rivier en spaarbekken, winter.



de opbrengst, door de sterkere afnemende verkregen gasvolumina steeds af te nemen. De tweede headspace bleek het best te voldoen aan de gaschromatografische condities, met name dat 3 ml gas duidelijke pieken geeft.

Door vergelijking met een directe inspuiting van standaard chloroformverdunding (in hexaan), waarbij 0,15 mikrogram een piekhoogte opleverde van 5,3 cm bij 8-maal attenuation, kon nu het rendement worden berekend. Onder rendement is verstaan de hoeveelheid chloroform in de totaal verkregen headspace-damp, als percentage van de aangeboden hoeveelheid chloroform in het oorspronkelijke 10 liter watermonster. De rendementen bedroegen voor de eerste, tweede, derde ontgassing achtereenvolgens: 4,2 %, 3,8 % en 2,5 %.

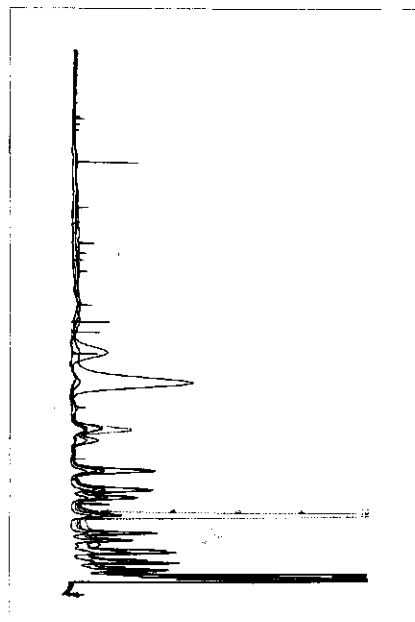
De overdracht van toluene van water naar damp is gunstiger, hetgeen ook verwacht werd op grond van de geringe polariteit. Hier werd in het water slechts 0,05 mg/l toegevoegd. Op dezelfde wijze bepaald, in vergelijking met een direct ingespoten verdunning, waren de opbrengsten van toluene in de gasruimte resp: 18,5 %, 14,3 en 7,6 %.

Voor dekaan werd in de tweede ontgassing een rendement van 10,4 % bepaald. De reproduceerbaarheid van de methode wordt door vele factoren beïnvloed. Door geregeld herhaalde bepaling van het rendement in de tweede ontgassing is een empirisch inzicht in de spreiding verkregen. Voor chloroform werd een spreiding van 3,8 % tot 4,1 % bepaald, voor toluene van 12 % tot 14 %.

Toepassingen

In de afbeeldingen 3, 4 en 5 zijn gaschromatogrammen weergegeven, waar-

Afb. 4 - Headspace rivier en spaarbekken, zomer, weinig alg.



bij de fingerprints van resp. rivierwater en water van het spaarbekken met 10 en 21 dagen verblijftijd over elkander zijn geschreven, door telkens het recorderpapier terug te draaien voor een volgende opname.

Afb. 3 geeft een winterkwaliteit weer. Men ziet dat rivierwater vele hoge pieken (= veel vluchtige stoffen) bevat, die na een standtijd in het bekken duidelijk afnemen.

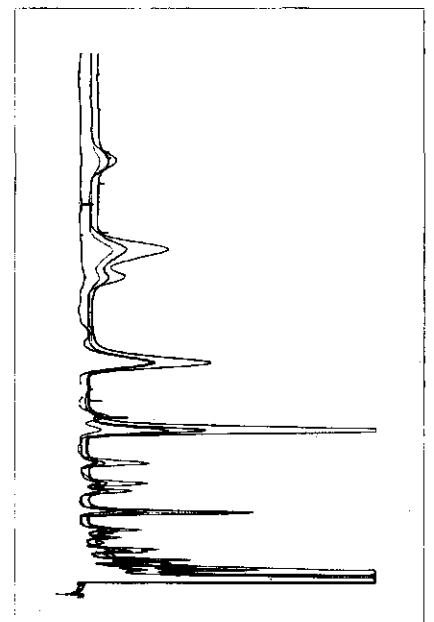
Afb. 4 geeft de zomersituatie. Uit vergelijking met afb. 3 is onmiddellijk te zien, dat de rivier aanzienlijk lagere concentraties bevat. De afname van de stoffen is meetbaar groter dan in de winter. Dit stemt overeen met de organoleptische waarneming, dat de smaak in de winter met een factor 2 tot 3, tegen in de zomer met een factor circa 8 verbetert. In welke mate hier van een correlatie sprake is, is thans nog niet duidelijk vast te stellen.

In sommige omstandigheden bleken tijdens het verblijf in het spaarbekken nieuwe pieken te worden gevormd. Een voorbeeld hiervan is in afb. 5 gegeven, waarin tenminste twee componenten van grotere retentietijden dan de gebruikelijke werden gevonden in water uit het bekken, doch niet in de rivier.

Dit betreft een periode in mei, waarin versterkte algengroei is opgetreden. Verdere identificatie moet met behulp van massaspektrometrie worden uitgevoerd.

De identificatie van de verkregen pieken gelukte langs gaschromatografische weg slechts voor twee stoffen, door gebruik te maken van inspuiten van ijkstoffen van bekende retentiewaarden. Piek nummer 11, die duidelijk herkenbaar was op drie verschillende kolommen, kwam steeds overeen met chloroform, terwijl piek nummer 17, met minder zekerheid,

Afb. 5 - Headspace rivier en spaarbekken, mei, veel alg.



nl. slechts op één kolom als toluen werd geïdentificeerd.

Massaspectrometrie¹⁾ gelukte op het massaspectrometer-instrument van de afdeling chemische technologie der TH te Delft slechts voor enkele pieken, daar de aanwezige waterdamp praktisch alle pieken bleek te overdekken.

Gevonden werd trichloorpropan en een piek welke chloroform en tetrachloor-ethyleen bevatte en ten derde werd trichlooraethyleen aangetoond.

Het bleek beter mogelijk om op het Atlas CH-5 instrument van het CIVO-TNO-instituut te Zeist, een groot aantal componenten te identificeren, zoals: dichloormethaan, tetrachloorkoolstof, chloroform, trichlooraethyleen, dichlooraethaan, dichloorpropan, chloroform, benzeen, toluen, pentaan, hexaanchloorbenzenen, hexachloorbutadien, tetrachloorbutadien, tribroomalkanen, aethyljodide²⁾.

Tenslotte zij nog vermeld, dat nog steeds wordt gezocht naar een goed hanteerbare interne standaardstof. Hierbij doen zich praktische moeilijkheden voor, voornamelijk omdat voor een betrouwbaar

af te meten toevoeging in de gewenste lage concentraties een verdunningsmiddel onontbeerlijk is.

Daar in de headspace-techniek bij voorkeur de minder polaire stoffen in de dampfase overgaan, blijken in water goed oplosbare stoffen als alcoholen, aethers en esters onbruikbaar. Zo werd van amylalcoholtoevoeging niets teruggevonden. Van de ketonen werd o.a. hexanon-3 getest, doch dit bleek op de toegepaste kolom te veel tailing te geven.

Van de alkanen bleek dekaan een redelijk lange retentie te hebben, ver genoeg van het piekenpatroon verwijderd, doch de reproduceerbaarheid van de toevoeging is nog niet bevredigend.

Samenvattend kan worden gezegd, dat de gaschromatografische analyse van de headspace van water in hoofdzaak geschikt is om minder polaire, vluchtige organische stoffen in microgramhoeveelheden te bepalen. Hiermede is een specifieke analysemethode gegeven voor industriële solvents in water. De hier beschreven techniek in de gaschromatografie is steeds isotherm op 90° C uitgevoerd. Inmiddels is gebleken dat met tempera-

tuurprogrammering een veel duidelijker scheiding is te verkrijgen.

Het water in het spaarbekken Berenplaat heeft doen zien, dat de gevonden vluchtige stoffen gedurende drie tot vier weken standtijd aan de open lucht duidelijk verminderen en wel beter in de zomerperiode dan in de winter.

Eenzelfde invloed is gevonden voor het rivierwater zelf. Door algengroei kunnen vluchtige stoffen ontstaan, die niet in het ingekomen rivierwater aanwezig waren. Tot een verantwoorde correlatie met smaakverandering kon niet worden besloten, al gaat de smaakverbetering wel samen met een verlaging van het niveau van de gevonden vluchtige stoffen.

Het onderzoek wordt voortgezet in de richting van verbetering van het rendement, van de reproduceerbaarheid en van de scheiding.

1) Hier zij dank gebracht voor de massaspectrometrische bepaling aan de heren dr. ir. A. P. Meyers en drs. G. Kruithof.

2) De erkentelijkheid voor deze analyse gaat uit naar Ir. M. C. ten Oever de Brauw van CIVO-TNO.