

# Head Space (HS)

*(alt. Headspace; Head-space)*

- \* technika výhradně spojená s plynovou chromatografií
- \* vzorkuje se tzv. hlavový prostor (z angl. headspace), tj. plynná fáze nad hladinou kapaliny nebo nad povrchem pevného materiálu (heterogenní směsi)
- \* používají se tlakové nádoby uzavřené víčkem s pružným septem, které slouží k plynotěsnému odběru plynu z hlavového prostoru po průniku jehly odběrové stříkačky nebo jehly autosampleru
- \* nově se velmi často aplikuje spojení HS-SPME, tedy vzorkování pomocí vlákna



# Head Space (HS)

## Klasická realizace

- ruční příprava vzorku do tlakové nádoby
- inkubace - ustálení rovnováhy - teplota, míchání
- ruční vzorkování plynotěsnou stříkačkou
- alternativně ruční vzorkování SPME vláknem

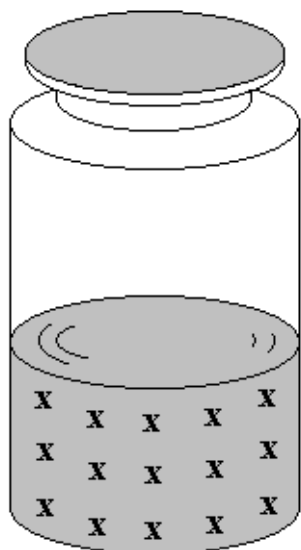
## Automatizovaná realizace

- ruční příprava vzorku do tlakové nádoby
- inkubace v autosampleru - ustálení rovnováhy - teplota, míchání
- vzorkování plynotěsným systémem autosampleru
- alternativně inkubace a vzorkování SPME metodou



# Head Space (HS): klasická realizace

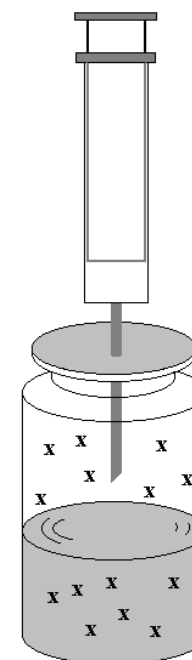
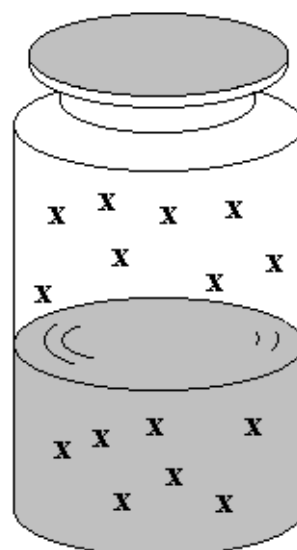
Lahvička těsně po uzavření



Lahvička po ustálení rovnováhy

ustálení rovnováhy

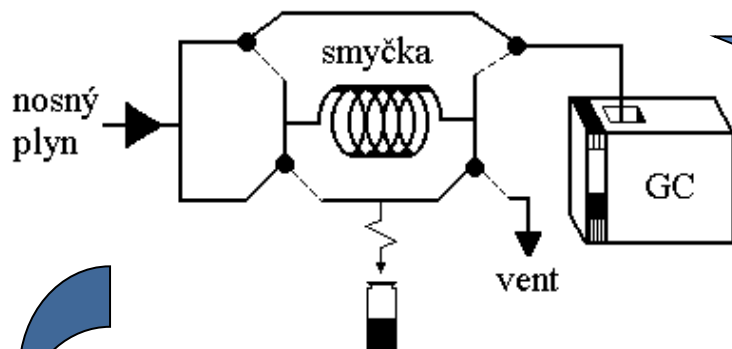
$$K = \frac{C_l}{C_g}$$



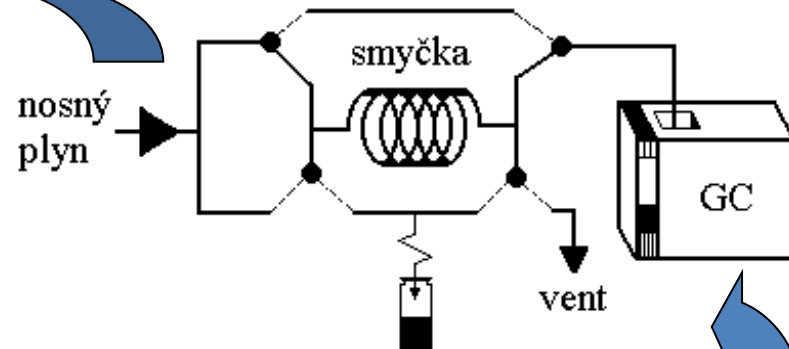
Manuální odběr plynotěsnou stříkačkou

# Head Space (HS): automatická realizace

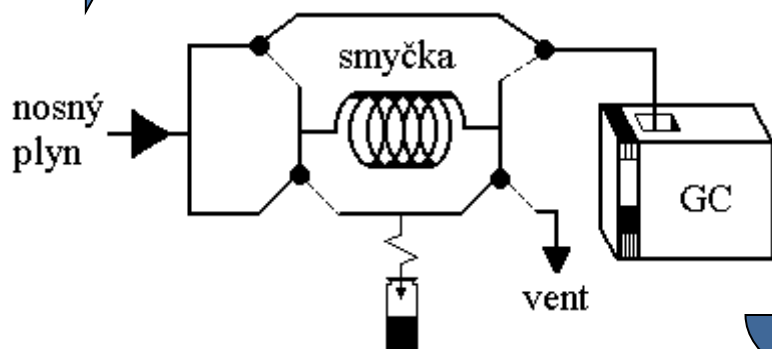
*Fáze 1 - stav klidu (výměna vialky)*



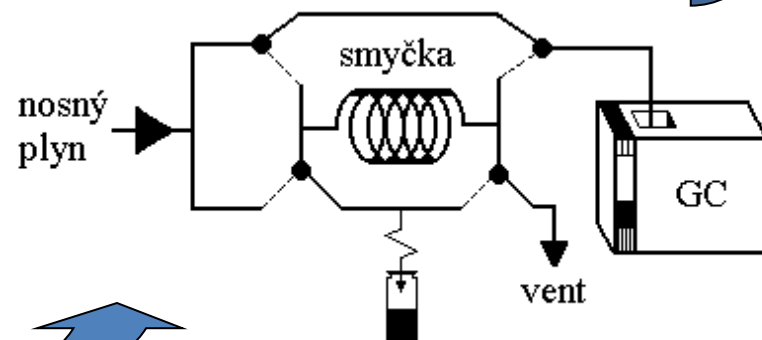
*Fáze 4 - nástřik vzorku*



*Fáze 2 - tlakování vialky  
nosným plynem*



*Fáze 3 - plnění smyčky vzorkem  
(otevření do atmosféry)*



# Head Space (HS): parametry realizace

Parametry dané vlastnostmi analytu / vzorku	Parametry ovlivnitelné experimentálně
1. těkavost analytu	1. $V_g$ , $V_l$ - zalití vzorku kapalinou ( $H_2O$ )
2. tepelná stabilita analytu	2. teplota - s vyšší teplotou vyšší koncentrace analytu v plynné fázi
3. charakter vzorku <ul style="list-style-type: none"><li>- obsah pevných částic</li><li>- homogenita apod.</li></ul>	3. míchání vzorku - rovnoměrná distribuce analytu v obou fázích
	4. rychlost ustavení rovnováhy
	5. chemické a fyzikální vlastnosti <ul style="list-style-type: none"><li>- modifikace kapalinou, sorbentem, úprava pH</li></ul>

# Head Space (HS): parametry realizace

## Porovnání objemu nástřiku

- rozpouštědlo: běžně 1 - 5  $\mu$ l

- plyn: běžně 1 - 5 ml

⇒ Headspace může mít o 2 - 3 řády nižší LOD  
při  $C_g = C_l$



# Head Space (HS): měření obsahu / koncentrace

## Bilance rovnovážného systému plyn / kapalina

**m - hmotnost sledované sloučeniny  $\Rightarrow m, m_l, m_g$**

$$m = m_l + m_g$$

**c - hmotnostní koncentrace sledované sloučeniny (m/V)  $\Rightarrow c, c_l, c_g$**

$$K = c_l / c_g = m_l / (c_g V_l)$$

$$m = m_g + K c_g V_l \quad // : c_g$$

**$m = c_g (V_g + K V_l)$  - operační faktor**

**$V_g, V_l$  - definujeme (vytvoříme) experimentálními podmínkami**

*$K$  - zjistíme kalibrací pro daný systém za určitých termodynamických podmínek definovaných: teplotou, mícháním, koncentrací sledované sloučeniny (rozsah), složení kapaliny (vzorku),  $V_g, V_l$*

**$c_g$  - změříme při analýze definovaného objemu plynné fáze**



# Head Space (HS): měření obsahu / koncentrace

## *Praktické metody*

**1.  $m_l = 0$**  - ideální stav, může nastat pro velmi těkavou sloučeninu při určité teplotě  $\Rightarrow K = 0 \Rightarrow \underline{m = m_g = c_g V_g}$

## **2. kalibrace pomocí modelového systému**

- model se snažíme přiblížit skutečným podmínkám analýzy
  - a) problematika platnosti naměřených  $K$  pro reálné vzorky (např. modelový systém dest. voda / chloroform x krevní plasma / chloroform apod.)
  - b) problematika platnosti naměřených  $K$  pro odlišné koncentrační hladiny (koncentrační extrémy:  $c_g \rightarrow 0$  nebo  $c_g \rightarrow c_{nasyc.}$ )
    - nutnost verifikace pro potřebný koncentrační rozsah





# Head Space (HS): měření obsahu / koncentrace

## 3. metoda standardního přídatku

- předpokládáme, že přiměřeně malý přírůstek analytu do vzorku (systému) neovlivňuje hodnotu  $K$
- problematika linearit závislosti plochy na koncentraci

$$\boxed{\frac{m}{m + m_s} = \frac{A}{A_s}} \longleftrightarrow \boxed{\frac{m}{A} = \frac{m + m_s}{A_s}}$$

$$\Rightarrow mA_s = mA + m_s A \Rightarrow mA_s - mA = m_s A$$

$$\Rightarrow \boxed{m = \frac{m_s A}{A_s - A}} \longleftrightarrow \boxed{m = \frac{m_s}{A_s/A - 1}}$$

$m_s$  - hmotnost přídatku,  $A_s$  - plocha píku s přídatkem

# Head Space (HS): měření obsahu / koncentrace

## 4. metoda dvojího odběru

$m$  - hmotnost sledované sloučeniny před 1. odběrem

$m - m_1$  = hmotnost sledované sloučeniny před 2. odběrem

$m_1$  - hmotnostní úbytek způsobený 1. odběrem

- stanovíme porovnáním se standardem (absolutní kalibrací)

$$\frac{m}{m - m_1} = \frac{A_1}{A_2} \Rightarrow \frac{m}{A_1} = \frac{m - m_1}{A_2} \Rightarrow m = \frac{m_1}{1 - A_2/A_1}$$

$$A_2/A_1 = q$$

*q* definujeme jako kvocient nekonečné geometrické řady



# Head Space (HS): měření obsahu / koncentrace

## 5. metoda vícenásobného odběru - I

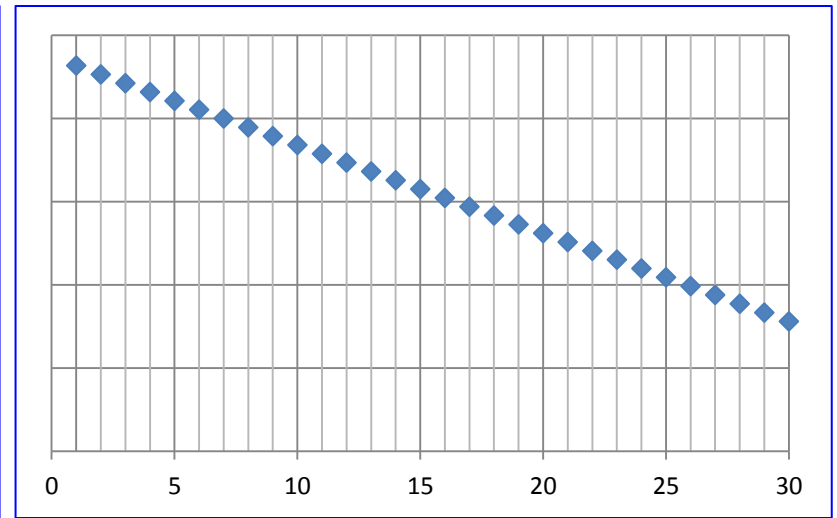
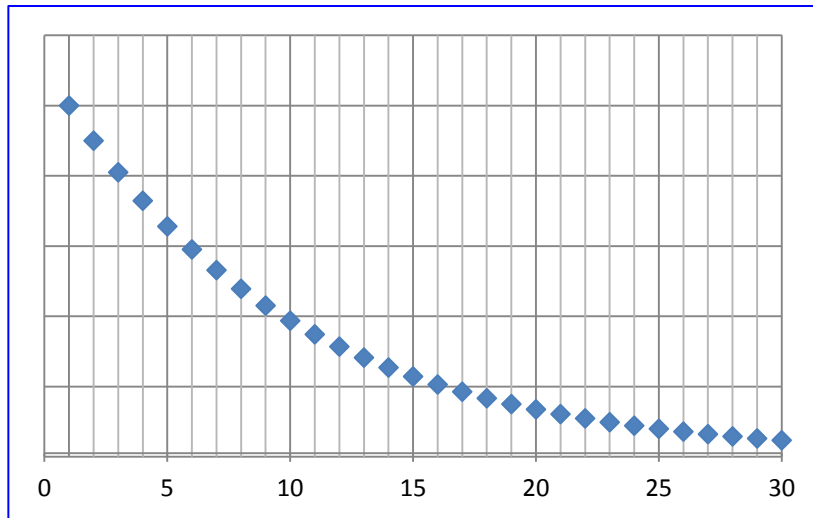
$$\frac{A_2}{A_1} = q \quad \Rightarrow \quad m = \frac{m_1}{1 - q}$$

- při automaticky se opakujícím vícenásobném odběru vynášíme do grafu závislost  $\ln m_n$  proti  $(n-1)$

$$m = \frac{m_1}{1 - e^{\frac{d \ln m_n}{dn}}}$$

# Head Space (HS): měření obsahu / koncentrace

## 5. metoda vícenásobného odběru - II



$$m = \frac{m_1}{1 - A_2/A_1}$$

$$m = \frac{m_1}{1 - e^{\frac{d \ln m_n}{dn}}}$$

# Head Space (HS): měření obsahu / koncentrace

## 5. metoda vícenásobného odběru - III

### Multiple Headspace Extraction for the Quantitative Determination of Residual Monomer and Solvents in Polystyrene Pellets Using the Agilent 7697A Headspace Sampler

$$\ln A_i = -q(i-1) + \ln A_1$$

$$Q = \frac{A_2}{A_1} = \frac{A_3}{A_2} = \frac{A_{i+1}}{A_i} = e^{-q}$$

$$\sum_{i=1}^{i \rightarrow \infty} A_i = \frac{A_1}{1 - e^{-q}} = \frac{A_1}{1 - Q}$$

$$\ln A_1 = B - q$$

q: The slope of the logarithmic peak area-versus-extraction number plot

B: The intercept of the logarithmic peak area-versus-extraction number plot

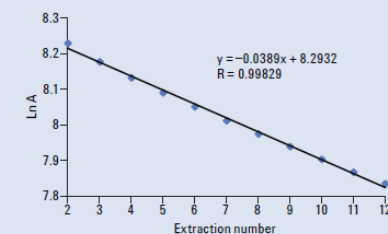
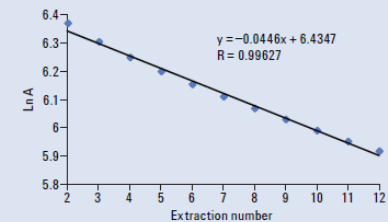
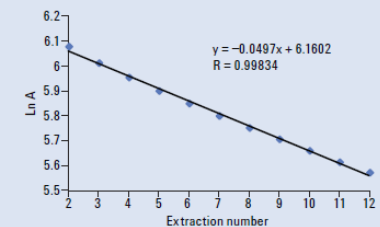
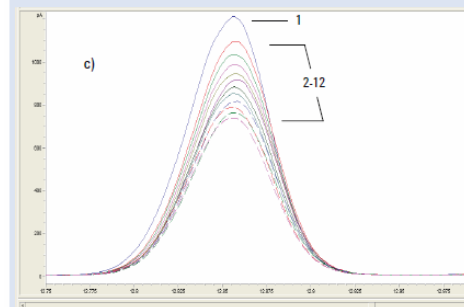
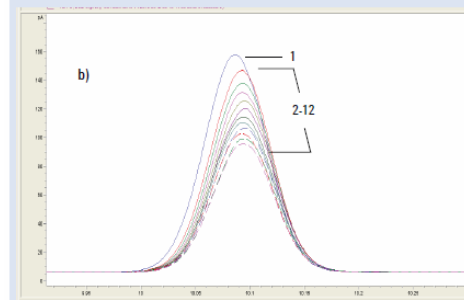
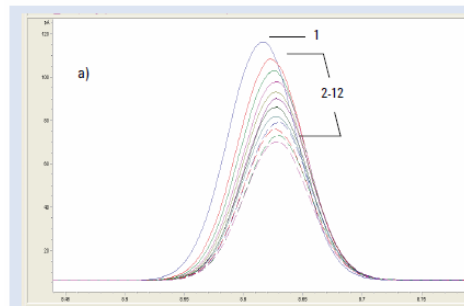
A: Peak area of the headspace analyte

i: The  $i^{\text{th}}$  extraction

Poznámka:

- 1. odběr – vzduch
- 2+. odběry - He, N<sub>2</sub>

$$\sum_{i=1}^{i \rightarrow \infty} A_i = A_1 + \frac{A_2}{1 - Q}$$



Application Note 5991-0974EN

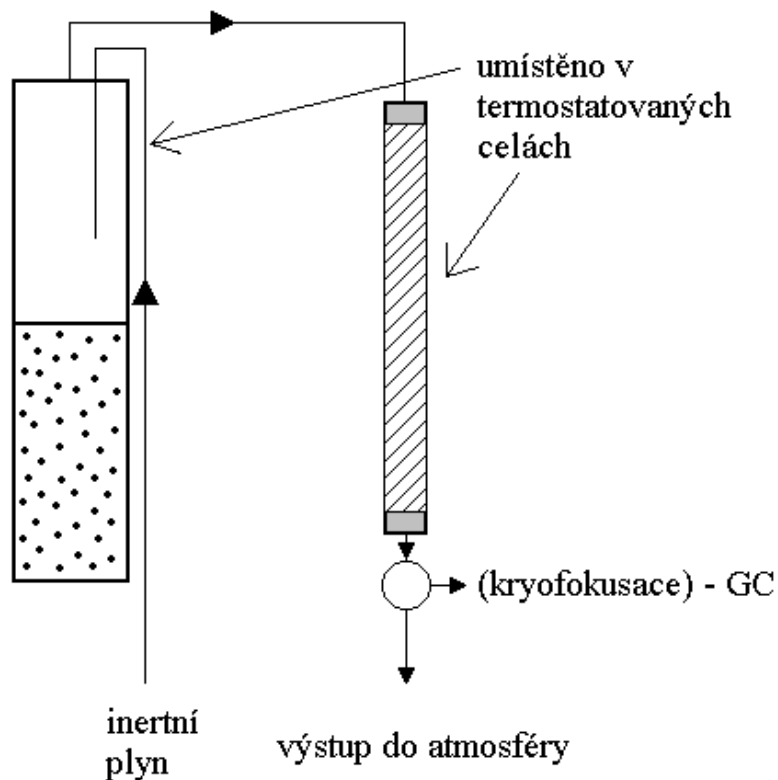
© Agilent Technologies, Inc., 2012  
Printed in the USA  
August 10, 2012  
5991-0974EN



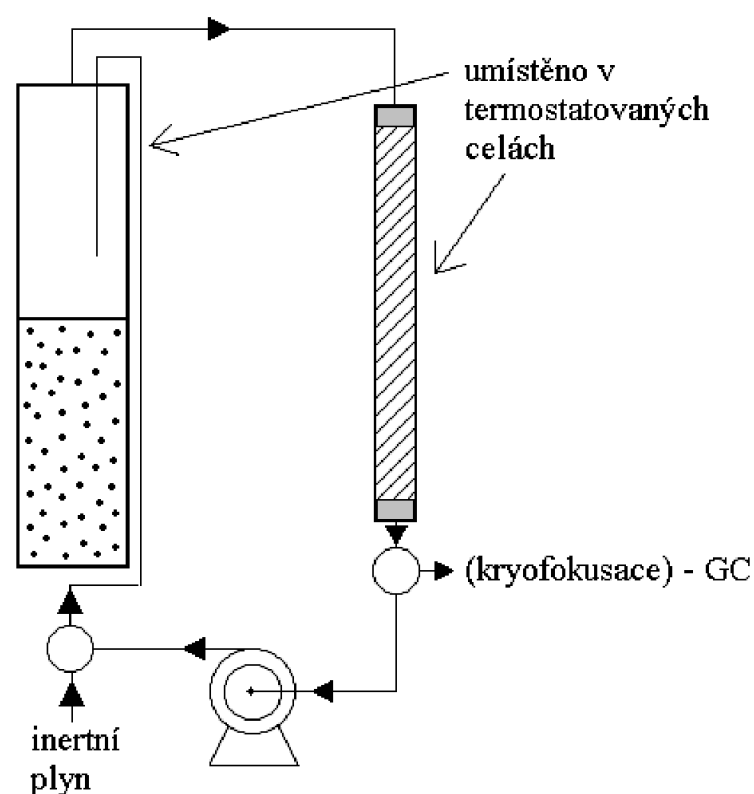
# DYNAMICKÝ HEADSPACE

*Prakticky se uskutečňuje v kombinaci se sorpční kolonkou (trap) nebo s kryofokusací anebo s obojím (trap je následován kryofokusátorem)*

## *Otevřený systém - dynamický HS*



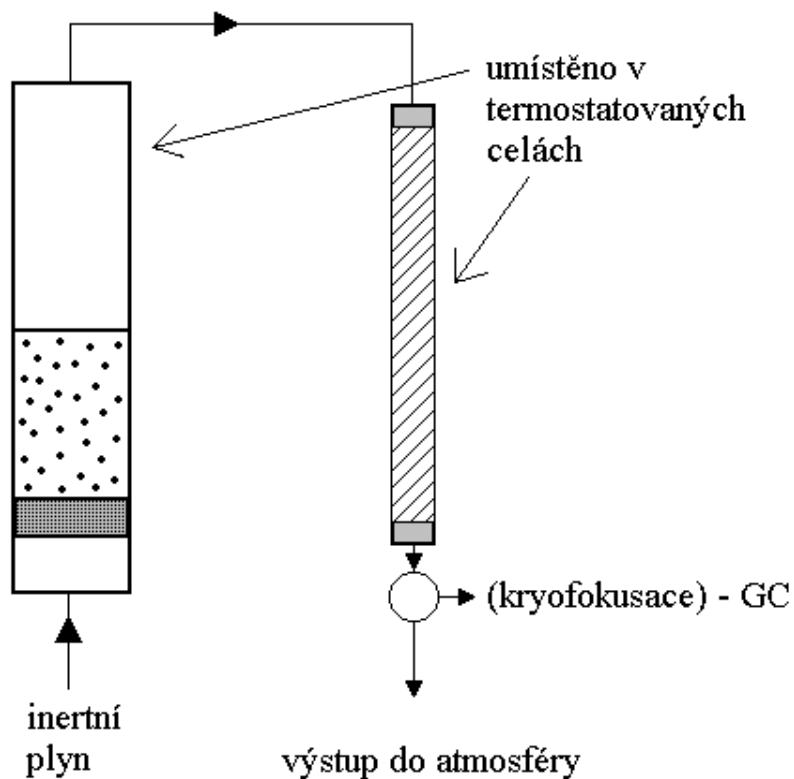
## *Uzavřený systém - dynamický HS*



## PURGE & TRAP

*Prakticky se uskutečňuje v kombinaci se sorpční kolonkou (trap) nebo s kryofokusací anebo s obojím (trap je následován kryofokusátorem)*

### *Otevřený systém - P&T*



### *Uzavřený systém - P&T*

