

APLIKÁCIA SPME V ENVIRONMENTÁLNEJ ANALÝZE

II. Semiprchavé organické látky

Ing. Martina Slezáčková

Slovnáft VÚRUP, a. s., Vlčie hrdlo, 824 12 Bratislava, Slovenská republika

Doc. Ing. Eva Matisová, DrSc., Ing. Jana Sedláčková

Katedra analytickej chémie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita,

Račianskeho 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

1. ÚVOD

SPME (Solid Phase Microextraction - Mikroextrakcia na tuhej fáze) patrí medzi najnovšie vyvinuté predkoncentračné techniky na extrakciu prchavých organických látok (VOCs) a semiprchavých látok, ktorá eliminuje niektoré problémy súvisiace s úpravou a predkoncentráciou analytov. Aplikácia SPME v environmentálnej analýze prchavých organických látok je podrobne rozpracovaná v predchádzajúcom článku pod názvom Aplikácia SPME v environmentálnej analýze, I Prchavé organické látky^{1a}. Rozsiahle množstvo publikácií spracovaných a uvedených v literatúre tohto článku dokazuje veľmi široké použitie SPME techniky, či už z hľadiska skupenstva vzoriek alebo z hľadiska rôznych prchavých analytov a ich koncentračných hladín.

SPME patrí medzi nepriame metódy dávkowania vzoriek. Princíp metódy spočíva v prenose a zachytení analytov na aktívne miesta stacionárnej fázy umiestnenej na vlákne zariadenia v tvare striekačiek (fy Supelco, Varian a Hamilton) do ustálenia rozdeľovacej rovnováhy, následnom uvoľnení tepelnou desorpciou a analýzou kapilárnej GC¹⁻⁴. Princíp metódy je podrobnejšie popísaný v článku I Prchavé organické látky^{1a}. Fyzikálno-chemický princíp, popis zariadenia ako aj pracovný postup sú podrobnejšie rozpracované⁴. SPME sa dá použiť v kombinácii s GC resp. GC-MS, ako aj v spojení s HPLC resp. HPLC-MS a je prístupná na úplnú automatizáciu³.

SPME technika je rýchla, citlivá, presná a vhodná nielen na analýzu prchavých organických látok (VOCs), čo dokumentuje článok I Prchavé organické látky^{1a}, možno ju využiť aj na analýzu semiprchavých organických látok, či už polárnych alebo nepolárnych v dôležitých environmentálnych matriciach (pôda^{1,3}, voda², vzduch³) ovplyvňujúcich životné prostredie. Z tohto dôvodu sa kladie veľký dôraz nielen na stanovenie a monitorovanie prchavých organických mikropolutantov ako sú napr. BTEX^{1a}, čo opäť dokazuje predchádzajúci článok I Prchavé organické látky, ale dôraz sa kladie aj na stanovenie a monitorovanie semiprchavých organických látok ako sú pesticídy, fenoly, nitroaromatické zlúčeniny a polyaromatické uhľovodíky vo vode², polyaromatické uhľovodíky a pesticídy v pôde^{1,3}. Veľké množstvo uvedených publikácií dokazuje široké využitie SPME v analýze semiprchavých organických látok⁴. Stredne polárne a nepolárne semiprchavé organické látky možno extrahovať z tuhých vzoriek (pôda a kal), z kvapalných vzoriek (voda) a z plynných vzoriek (vzduch, výfukové plyny z dieselových motorov). Polárne semiprchavé organické látky možno extrahovať pomocou SPME z tuhých vzoriek (pôda) a z kvapal-

ných vzoriek (voda, prípadne iné vzorky, napr. kondenzát cigaretového dymu)⁴.

2. APLIKÁCIE SPME V ANALÝZE SEMIPRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK

Semiprchavé organické látky sú v súvislosti s využitím SPME v literatúre rozdelené do dvoch nasledujúcich skupín:

1. stredne polárne a nepolárne semiprchavé organické látky
2. polárne semiprchavé organické látky

2.1. APLIKÁCIA SPME V ANALÝZE STREDNE POLÁRNÝCH A NEPOLÁRNÝCH SEMIPRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK

Veľkou skupinou látok kontaminujúcich vzorky životného prostredia sú stredne polárne a nepolárne semiprchavé organické látky.

Medzi tieto látky zaradujeme:

- polyaromatické uhľovodíky (PAHs)^{1,2,5-15},
- polychlórované bifenily (PCBs)¹¹.

2.1.1. Polyaromatické uhľovodíky (PAHs)

Skupinu polyaromatických uhľovodíkov tvoria naftalén, acenafén, fenantrén, antracén, fluóroantén, pyré, chryzén, perylén a ich deriváty uvedené v U.S.EPA metóde 625. Extrahujú sa z vodných vzoriek^{2,5,8,11,13,14}, z tuhých vzoriek - pôdy^{1,13,15}, piesku^{7,9} a z plynných vzoriek - vzduchu^{6,10,13}, výfukových plynov z dieselových motorov¹².

Objem vzorkovacej nádobky - violky pre „direct“ sampling“ SPME bol 2 ml (objem vzorky 1.8 ml)¹⁰ a 5 ml (objem vzorky 4 ml)^{5,14}. Objem vzorkovacej nádobky - violky pre (headspace sampling) bol 3.7 ml (hmotnosť vzorky - pôdy 2 g)^{1,7}. Boli použité violky so závitom, vrchnáčikom a teflónovým septom.

Na extrakciu PAHs sa použilo vlákno so 7 µm PDMS vrstvou (polydimetilsiloxánovou vrstvou)^{5,14}, s 15 µm PDMS vrstvou^{2,11}, s 56 µm PDMS vrstvou⁸. Na extrakciu PAHs z pôdy a zo vzduchu sa použilo vlákno so 100 µm PDMS vrstvou^{6,10}.

Extrakčný čas „direct sampling“ SPME bol 10 minút¹¹, 15 minút pri miešaní roztoku vzorky^{5,10,14} a bez miešania 30 minút⁵. Extrakčný čas pri „headspace sampling“ SPME za použitia magnetického miešadla bol 5 minút^{2,7}, 20 minút⁶ a 30 minút⁸.

Po prenesení SPME zariadenia do GC injektoru je potrebné zabezpečiť rýchlu termodesorpciu^{2,5-7,8,10,11,14}. Termodesorpcia sa uskutočnila v SPI^{2,6-8,11} a split/splitless injektore^{5,14}.

Na analýzu sa použili chromatografické kolóny typu:

- 30m x 0.25mm x 0.25 µm SPB-5 (Supelco)^{6,7,11},
- 30m x 0.25mm x 0.25 µm DB-5 (J&W)⁶,
- 30m x 0.25mm x 0.25 µm PTE-5 (Supelco)^{5,14},
- 30m x 0.25mm x 0.25 µm HP 5 - MS (Hewlett Packard)¹⁰.

Prehľad najčastejšie používaných stacionárnych fáz a ich zloženie je uvedené v práci 1a.

Detekcia PAHs bola uskutočnená v FID^{1,6-8,13}, ECD^{6,15} a MS^{1,2,5,8,10,11,14}.

S použitím „direct sampling“ SPME v kombinácii s GC-MS (vlákno s 15 µm PDMS vrstvou) sa vo vodných vzorkách dosiahla medza stanovenia PAHs 1-20 ppt s presnosťou charakterizovanou RSD 10 %¹¹. S použitím „headspace sampling“ SPME v kombinácii GC-MS (vlákno s 56 µm PDMS vrstvou) sa vo vzorkách odpadových vôd dosiahla medza stanovenia PAHs 0.3-2 ppb, vo vzorkách pôdy 0.23-17 ppm⁸.

2.1.2. Polychlórované bifenoly (PCBs)

Pomocou SPME sa extrahovali dva polychlórované bifenoly uvedené v U.S.EPA metóde 525:2,2',5-trichlórbifenyl (PCB₃) a 2,2',3,4,5'-pentachlórbifenyl (PCB₅) z vody¹¹.

Objem vzorkovej nádoby - violky pre „direct sampling“ SPME bol 40 ml. Violky sa plnili vzorkou na objem 25 ml¹¹. Na extrakciu PCBs „direct sampling“ SPME z vodnej vzorky sa použilo vlákno s 15 µm PDMS vrstvou¹¹.

Extrakčný čas pri „direct sampling“ SPME za použitia magnetického miešadla bol 10 minút¹¹.

Po prenesení SPME zariadenia do GC injektoru typu SPI sa uskutočnila rýchla termodesorpcia. Na analýzu sa použila chromatografická kolóna typu:

- 30m x 0.25 mm x 0.25 µm SPB-5 (Supelco)¹¹.

Detekcia PCBs bola uskutočnená pomocou MS¹¹.

Dosiahnutá medza stanovenia s použitím „direct sampling“ SPME v kombinácii s GC-MS (vlákno s 15 µm PDMS vrstvou) vo vodnej vzorke bola pre PCB₃ 60 ppt a pre PCB₅ 100 ppt s presnosťou charakterizovanou RSD < 25%¹¹.

2.2. APLIKÁCIA SPME V ANALÝZE POLÁRNYCH SEMIPRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK

Skupinu polárnych semiprchavých organických látok tvoria:

- deriváty aromatických zlúčenín,
- pesticídy.

2.2.1. Deriváty aromatických zlúčenín

Medzi deriváty aromatických zlúčenín sú zaradené:

- a) nitrofenoly, R-substituované a halogénované fenoly^{2,5,16-25},
- b) nitrobenzén, izoforén, 2,4-dinitrotoluén, 2,6-dinitrotoluén^{2,26,27},
- c) chlóro- a nitroanilíny a chlóro- a nitrobenzény²⁸,
- d) heteroaromatické zlúčeniny^{29,30}.

2.2.1. a) Nitrofenoly, R-substituované a halogénované fenoly

SPME sa používa na extrakciu analytov - fenolových derivátov uvedených v U.S.EPA metóde 604 a 625 z kvapalných vzoriek - vodných^{2,5,16-19,21,22,24,25} a kondenzátu cigaretového dymu²³.

Objem vzorkovej nádoby - violky pre „direct sampling“ SPME bol 2 ml (objem vzorky 1.8 ml^{5,19,21,22}, objem vzorky 1.5 ml²⁵) a 15 ml²⁰. Objem violky pre „headspace sampling“ bol 40 ml (objem vzorky 5 ml)^{16,18}.

Na SPME analytov - derivátov aromatických zlúčenín - fenolových derivátov z vody sa použilo vlákno s 85 µm polyakrylátovou vrstvou (PA)^{2,19-22,24,25}, s 95 µm PA vrstvou^{5,16,18} a so 100 µm PDMS vrstvou^{2,18,20}. Na extrakciu analytov z kondenzátu cigaretového dymu sa použilo vlákno s 85 µm PA vrstvou²³.

Extrakčný čas pri „direct sampling“ SPME s rýchlym miešaním vzorky (250 otáčok/min) so 100 µm PDMS vláknom bol 5,10,15,20,30 a 45 minút^{17,20}, s 85 µm PA vláknom bol 20 minút^{19,21,22}, 40 minút²⁰ a 60 minút²³. Pri „headspace sampling“ SPME s rýchlym miešaním vzorky s 95 µm PA vláknom bol extrakčný čas 15 minút¹⁸.

Po extrakcii analytov vláknom a po prenesení SPME zariadenia do GC injektoru typu SPI^{18,24} a split/splitless^{16-22,25} sa uskutočnila rýchla termodesorpcia.

Na analýzu sa použili chromatografické kolóny typu:

- 30m x 0.32 mm x 0.5 µm DB-WAX (J&W Scientific)²⁵,
- 30m x 0.32 mm x 0.25 µm DB-5.625 (J&W Scientific)²⁵,
- 30m x 0.32 mm x 0.25 µm PTE-5 (Supelco)²⁰,
- 30m x 0.25 mm x 0.25 µm PTE-5 (Supelco)^{5,16,18,19,21,22},
- 30m x 0.23 mm x 0.20 µm DB-5 MS (Hewlett Packard)²³,
- 25m x 0.32 mm x 0.25 µm HP-1 (Hewlett Packard)¹⁷,
- 25m x 0.32 mm CP-Sil 8 CB (Chrompack)²⁴.

Detekcia bola uskutočnená detektormi FID^{2,17,18,20,24} a MS^{5,16,18,19,21,22,23,25}.

Dosiahnutá medza stanovenia s presnosťou charakterizovanou RSD a dosiahnutý lineárny rozsah analýzy 11 fenolových zlúčenín (U.S.EPA 604/625) s použitím „headspace sampling“ SPME v kombinácii s GC-MS a GC-FID (vlákno s 95 µm PA vrstvou) vo vodných vzorkách sú uvedené v nasledujúcej tab. 1^{16,18}. Medza stanovenia analýzy 11 fenolových zlúčenín s použitím „headspace sampling“ SPME v kombinácii s GC-MS mala hodnotu 0.01-1.6 ppb s presnosťou charakterizovanou RSD 4-12 %. Najviac analytov má RSD okolo 5 %, prípadne nižšiu s výnimkou nitrofenolov a pentachlófenolu. Tab. 1 udáva výsledky experimentu, v ktorom autori K. D. Buchholz a J. Pawliszyn^{16,18} študovali vplyv nízkej hodnoty pH a prídatku soli na citlivosť metódy. Prídatkom 7.5 g NaCl a pridaním 2 kvapiek kyseliny sírovej (pH < 1) k 30 ml vzorky vody bola medza stanovenia v tomto prípade nižšia (4-240 ppt) ako v prípade SPME bez prídatku soli a kyseliny. Autori z toho vydali záver, že prídatok soli a kyseliny (k dosiahnutiu nízkych hodnôt pH) viedie k tzv. „zvýšenej“ extrakcii („enhanced“ SPME) a teda aj k zvýšeniu citlivosti metódy. Výsledky dokazujú, že SPME je spoľahlivou analytickou technikou pre analýzu fenolov^{16,18}.

Pomocou „direct sampling“ SPME v kombinácii s GC-SIM MS (gas chromatography-selected ion mode mas spectrometry) použitím vlákna s 85 µm PA vrstvou sa v kondenzáte cigaretového dymu dosiahla medza stanovenia 17 fenolových zlúčenín 3.8-300 ng/cigaretu s presnosťou charakterizovanou RSD 0.7-11.4 %²³.

2.2.1. b) Nitrobenzén, izoforén, 2,4-dinitrotoluén, 2,6-dinitrotoluén

Semiprchavé deriváty aromatických zlúčenín - nitrobenzén, izoforén, 2,4-dinitrotoluén, 2,6-dinitrotoluén uvedené v U. S. EPA metóde 609 sa extrahujú z vodných vzoriek^{2,26,27}.

Objem vzorkovej nádoby - violky pre „direct sampling“ SPME bol 4 ml (objem vzorky 3 ml)^{2,26} a 20 ml (objem vzorky 15 ml)²⁷.

Na SPME analytov sa použilo vlákno s 85 µm PA vrstvou²⁷ a so 100 µm PDMS vrstvou^{2,26,27}.

Extrakčný čas pri „direct sampling“ SPME s rýchlym miešaním vzorky (250 otáčok/min) so 100 µm PDMS vláknom bol 10 minút pre izoforén a 3 minuty pre nitrobenzén, 2,4- a 2,6- dinitrotoluén^{2,26}, 20 minút pre 2,4- a 2,6-dinitrotoluén²⁷. S 85 µm PA vláknom

Tab. 1: Medza stanovenia, presnosť a testovaný lineárny rozsah (EPA 604/625) 11 fenolových zlúčenín.

Zlúčenina	Medza stanovenia				Lineárny rozsah		Presnosť [%]
	SPME GC-MS	„zvýšená“ SPME GC-MS	EPA 625 GC-MS	EPA 604 GC-FID	GC-FID [µg/l]	GC-MS [g/l]	
fenol	0,8	0,13	1,5	0,14	200-2000	7-700	4,2
2-chlórfenol	0,24	0,06	3,3	0,31	20-2000	7-700	4,2
2-nitrofenol	0,38	0,04	3,6	0,45	20-2000	7-700	5,2
2,4-dimetylfenol	0,02	0,01	2,7	0,32	20-2000	7-700	4,8
2,4-dichlórfenol	0,02	0,01	2,7	0,39	2-2000	7-700	4,9
4-chlór-3-metylfenol	0,01	0,004	3,0	0,36	8-8000	7-700	4,0
2,4,6-trichlórfenol	0,08	0,04	2,7	0,64	50-5000	70-700	4,5
2,4-dinitrofenol	1,60	0,09	42	13,0	500-5000	70-700	8,9
4-nitrofenol	0,75	0,24	2,4	2,8	80-8000	70-700	9,3
2-metyl-4,6-dinitrofenol	0,44	0,07	24	16,0	80-8000	70-700	5,6
pentachlórfenol	0,11	0,08	3,6	7,4	8-8000	7-700	12

nom s rýchlym miešaním vzorky (250 otáčok/min) bol extrakčný čas 30 minút pre 2,4- a 2,6-dinitrotoluén²⁷.

Analyty extrahované vláknom boli termodesorbované v GC injektore typu split/splitless^{26,27} a následne analyzované na chromatografických kolónach typu:

- 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm PTE-5 (Supelco)²⁷,
- 25 m x 0.20 mm x 0.25 µm CBP-10 (Shimadzu)^{2,26}.

Detekcia bola uskutočnená detektorm FID^{2,26,27}.

Medza stanovenia bola 9 µg/l (ppb) pre nitrobenzén a 15 µg/l (ppb) pre izoforén, 2,4- a 2,6-dinitrotoluén. Vzorky morskej vody boli analyzované na základe kalibračných závislostí nameraných v deionizovanej vode. Autori J. Y. Horng a S. D. Huang vyšetrovali presnosť stanovenia uvedených analytov SPME v deionizovanej a morskej vode. Presnosť vyjadrená RSD bola okolo 1 % pre simulované vzorky v deionizovanej vode a 2 % pre vzorky morskej vody^{2,26}.

2.2.1. c) Chlóro- a nitroanilíny a chlóro- a nitrobenzény

SPME sa používa aj na extrakciu 20 semipravchávych derivátov aromatických zlúčenín - chlóro- a nitroanilínov a chlóro- a nitrobenzénov z pôdy²⁸.

Objem vzorkovacej nádoby - violky pre „headspace sampling“ SPME bol 10 ml (5 g pôdy priamo do violky). Boli použité violky so závitom, vrchnáčikom a teflónovým septom²⁸.

Na „headspace sampling“ SPME uvedených analytov z pôdy sa použilo vlákno so 100 µm PDMS vrstvou a s vláknom s 85 µm PA vrstvou pre manuálne vzorkovanie²⁸. Autori A. Fromberg a kol.²⁸ ukázali, že vlákno s PA vrstvou je vhodnejšie na kvantitatívnu analýzu polárnych zlúčenín ako vlákno s PDMS vrstvou.

Extrakčný čas pri „headspace sampling“ SPME pre uvedené vlákna bol 30 minút²⁸.

Analyty extrahované vláknom boli termodesorbované v GC split/splitless injektore pri teplote 250 °C v prípade vlákna s PDMS vrstvou a pri teplote 280 °C v prípade vlákna s PA vrstvou po dobu 5 minút a následne boli analyzované na chromatografických kolónach typu²⁸:

- 50 m x 0.22 mm x 0.25 µm HT-8 (SGE)²⁸,
- 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm SPB-5 (Supelco)²⁸.

Detekcia bola uskutočnená detektorm MS a ECD²⁸.

2.2.1.d) Heteroaromatické zlúčeniny

SPME je vhodná technika na extrakciu stopových množstiev heteroaromatických zlúčenín (benzofurán, benzotifén, dibenzofurán, karbazol, indol, chinolín, 2-metylchinolín, akridín) zo vzoriek životného prostredia - z vody^{29,30}.

Objem vzorkovacej nádoby - violky pre „direct sampling“ SPME bol 4,6 ml. Violky sa plnili vzorkou na objem 4 ml^{29,30}.

Na SPME uvedených analytov sa použilo vlákno so 7 µm a 100 µm PDMS vrstvou, s vláknom s 85 µm PA vrstvou a vlákno so 65 µm vrstvou Carbowaxu^{29,30}.

Extrakčný čas pri „direct sampling“ SPME s rýchlym miešaním vzorky s vláknom s PDMS vrstvou bol 120 minút, s vláknom s PA vrstvou bol 200 minút^{29,30}.

Analyty extrahované vláknom pri teplote 25 °C boli temodesorbované v injektore typu SPI a následne analyzované na chromatografickej kolóne typu:

- 25 m x 0.25 mm x 0.25m SPB-5 (Supelco)^{29,30}.

Detekcia bola uskutočnená pomocou IT MS (Ion Trap Mass Spectrometer) a FID^{29,30}.

Medza stanovenia 10 heteroaromatických zlúčenín dosiahnutá pomocou „direct sampling“ SPME v kombinácii s GC-FID mala hodnotu v rozmedzí 0.5-15 ppb, v kombinácii s GC-IT MS mala hodnotu v rozmedzí 0.02-0.3 ppb s presnosťou charakterizovanou RSD 3-11 %^{29,30}.

2.2.2. Pesticídy

Pesticídy sa najčastejšie získavajú zo vzorky extrakciou kvapalina-kvapalina (4 - 18 hodín) alebo SPE technikou (1-2 hodiny, SPE - „cartridge“, disky)^{31,32}. SPME je vhodná technika na extrakciu pesticídov zo vzoriek životného prostredia. Pesticídy sa najčastejšie extrahujú z vody^{2,3,5,31-51} a z pôdy^{32,53}.

„Terčové“ analyty reprezentujúce pesticídy môžeme rozdeliť do troch nasledujúcich skupín:

- a) organochlórové pesticídy^{2,5,31,35,36,41-43,47,48,50-52},
- b) organofosforové pesticídy^{2,32,35,39,40,44,45,49,50},
- c) organodusíkaté pesticídy^{32,34,35,37,38,44-46,5}

2.2.2. a) Organochlórové pesticídy

SPME je vhodná technika na extrakciu uvedených pesticídov zo vzoriek životného prostredia - z vody^{2,5,31,32,35,36,41-43,47,48,51,52} a z pôdy^{32,52}.

Objem vzorkovacej nádoby - violky pre „direct sampling“ SPME bol 2 ml (violky sa plnili vzorkou na objem 1.2 ml⁵¹, pre automatické dávkovanie na objem 1.5 ml s prípravkom 0.15 g NaCl⁴⁸, na objem 1.8 ml^{31,41}), 4 ml⁵², 5 ml (objem vzorky 4 ml)^{5,42,43,47} a 40 ml (objem vzorky 35 ml)³⁶. V prípade analýzy pôdy sa 4.6 ml violky plnili 0.5 g pôdy so 4 ml vody³². Objem violky pre „headspace sampling“ SPME bol 2 ml (violky sa plnili vzorkou na objem 0.8 ml s prípravkom 0.08 g NaCl)⁴⁸. Používali sa violky so závitom, vrchnáčikom a teflónovým septom.

Na SPME 20 chlórovanych pesticídov z vodných vzoriek sa použilo vlákno so 7 µm PDMS vrstvou⁵¹, s 20 µm PDMS vrstvou⁴⁸, s 30 µm PDMS vrstvou^{48,51}, so 100 µm PDMS vrstvou^{31,32,35,36,41-43,47,48,51}, s vláknom s 95 µm PA vrstvou³², z tuhých vzoriek - pôdy sa analyty extrahovali s vláknom so 100 µm PDMS vrstvou⁵².

Extrakčný čas pri „direct sampling“ SPME s rýchlym miešaním

vzorky bol 15 minút^{5,31,42,43,47}, 20 minút⁴⁸, 30 minút^{41,51}, 50 minút³⁶, bez miešania viac ako 60 minút⁵², pri 250 otáčkach za minútu bol extrakčný čas 60 minút⁵² a pri 1000 otáčkach za minútu bol 30 minút⁵².

Po prenesení vlákna z violky do GC injektoru boli analyty okamžite termodesorbované. V GC systéme bol inštalovaný split/splitless^{5,31,36,42,43,47,52} alebo SPI^{48,51}.

Na analýzu chlórovaných pesticídov sa použili chromatografické kolóny typu:

- 30 m x 0.25mm x 0.25 µm PTE-5 (Supelco)^{5,36,41},
- 30 m x 0.32mm x 0.50 µm DB-608 (J&W, Scientific)⁵¹,
- 30 m x 0.25mm x 0.25 µm SPB-5 (Supelco)³²,
- 30 m x 0.25mm x 0.25 µm SPB-608 (Supelco)⁴⁸,
- 25 m x 0.32mm x 0.52 µm HP Ultra 1 (Hewlett Packard)⁵²,
- 15 m x 0.20mm x 0.25 µm SPB-608 (Supelco)^{31,47},
- 15 m x 0.20mm x 0.25 µm SPB-5 (Supelco)³¹,
- 15 m x 0.20mm x 0.20 µm SPB-5 (Supelco)^{42,43,47}.

Detekcia bola uskutočnená pomocou detektorov ECD^{2,5,31,35,36,41,43,47,48,51} a MS^{32,36,50,52}.

Medza stanovenia 20 organochlórových pesticídov pomocou „direct sampling“ SPME (vlákno so 100 µm PDMS vrstvou) v kombinácii s GC-MS mala hodnotu v rozmedzí 0.02-800 ppb, v prípade GC-ECD analýzy bola medza stanovenia 0.05-9 ppb a v prípade GC-FID 2-9000 ppb s presnosťou charakterizovanou RSD 20 %. Minimálnu medzu stanovenia zistenej prostredníctvom GC-ECD analýzy uviedli autori Z. Penton a H. Kern, pohybovala sa v rozmedzí 0.7-78 ppt⁵¹. Pre organochlórové pesticídy - hexachlórocyclohexány (H CHs) mala medza stanovenia hodnotu po „direct sampling“ SPME - GC - ECD 5-32 ppt, po „direct sampling“ SPME - GC - MS hodnotu 12-80 ppt^{2,52}. Medza stanovenia 18 organochlórových pesticídov pomocou „direct sampling“ SPME v kombinácii GC-MS (vlákno so 100 µm PDMS vrstvou) mala hodnotu 0.1-2 ppt s presnosťou charakterizovanou RSD < 20 %, v prípade vlákna s 95 µm PA vrstvou medza stanovenia mala hodnotu 0.1-1 ppt s presnosťou charakterizovanou RSD < 10 %³².

2.2.2. b) Organofosforové pesticídy

20 organofosforových pesticídov uvedených v štandardných U.S.EPA metódach 1657, 507, 622 a 622.1³⁹ sa extrahovalo z vody^{32,35,39,40,44,45,49,50} a z pôdy³².

Objem vzorkovacej nádoby - violky pre „direct sampling“ SPME bol 2 ml⁴⁹, 4.6 ml^{32,39} a 5 ml⁴⁰. 2 ml violky pre automatické dávkovanie sa plnili vodnou vzorkou na objem 1.5 ml s prídatkom 0.15 g NaCl⁴⁹. 4.6 ml violky sa plnili vodnou vzorkou na objem 4 ml^{32,39}, v prípade analýzy pôdy sa violky plnili vzorkou na objem 3 mL⁴⁰. Používali sa violky so závitom, vrchnáčikom a teflónovým septom.

Na SPME uvedených pesticídov z vodných vzoriek sa použilo vlákno s 15 µm XAD (polystyrén-divinylbenzénovou) fázou⁴⁹, s 30 µm PDMS vrstvou⁴⁹, so 100 µm PDMS vrstvou^{2,35,39,40}, s vláknom s 85 µm PA vrstvou^{39,40,44,49}, z tuhých vzoriek - pôdy sa analyty extrahovali s vláknom so 100 µm PDMS vrstvou a s 95 µm PA vrstvou³².

Extrakčný čas pri „direct sampling“ SPME s rýchlym miešaním vzorky bol 25 minút⁴⁰, 30 minút⁴⁹, 45 minút⁴⁹ a 50 minút³².

Po prenesení vlákna z violky do GC injektoru boli analyty okamžite termodesorbované. V GC systéme bol inštalovaný split/splitless injektor^{35,39,40}, SPI^{35,49} a PTV³⁵.

Na analýzu organofosforových pesticídov sa použili chromatografické kolóny typu:

- 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm PTE-5 (Supelco)⁴⁰,
- 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm SPB-5 (Supelco)^{32,35},
- 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm PTE-5 (Supelco)^{39,49}.

Detekcia bola uskutočnená pomocou IT MSD („Ion Trap Mass

Spectrometric Detector“)^{32,35,36,39,50,52}, AED („Atomic Emision Detector“)², NPD („Nitrogen-Phosphorus Detector“)^{39,44}, TSD („Thermionic-Selective Detector“)⁴⁹, ECD^{36,53} alebo FID³⁶.

Hodnoty medze stanovenia 20 organofosforových pesticídov extrahovaných z vodných vzoriek SPME (vlákno so 100 µm PDMS vrstvou, s 85 µm PA vrstvou a s 95 µm PA vrstvou) a následne analyzovaných GC-FID, GC-NPD s presnosťou charakterizovanou RSD sú uvedené v tab. 2.

Tab. 2: SPME vlákno, detekčný systém, medza stanovenia s presnosťou charakterizovanou RSD (%) 20 organofosforových pesticídov extrahovaných z vody

Vlákno PDMS hrúbka vrstvy [µm]	Detekčný systém	Medza stanovenia [ppt]	Presnosť RSD [%]	Citácia
100	-	FID	240-5200	9-26
100	-	NPD	9-500	5-14
100	-	MS	2-100	4-15
100	-	NPD	2-130	<18
100	-	MS	0,1-30	4-13
-	95	MS	0,1-60	2-17
-	85	NPD	1-90	1,2-18,1

2.2.2. c) Organodusíkaté pesticídy

22 organodusíkatých pesticídov uvedených v štandardných U.S.EPA metódach 507 a 508³⁸, sa extrahovalo zo vzoriek životného prostredia - z vody^{32,34,35,37,38,40,44-46} a z pôdy³².

Na „direct sampling“ SPME sa použili vzorkovacie nádoby - violky s objemom 2 ml (objem vzorky 1.2 ml)⁴⁶, 4.6 ml (objem vzorky 4 ml)^{32,38}, 5 ml (objem vzorky 3 ml)⁴⁰ a 40 ml (objem vzorky 30 ml)³⁷. V prípade analýzy pôdy sa použili violky s objemom 4.6 ml a plnili sa 0.5 g pôdy so 4 ml vody³². Používali sa violky so závitom, vrchnáčikom a teflónovým septom.

Extrahovali sa vláknom so 7 µm⁴⁶ a so 100 µm PDMS vrstvou^{32,37,40,46,52}, s 85 µm PA vrstvou^{34,40,44} a s 95 µm PA vrstvou^{32,38}. Na SPME bola použitá metóda „direct sampling“ pri laboratórnej teplote^{32, 34, 39} a automatický dávkovač Varian 8200^{34,37} alebo Varian 8100⁴⁶.

Extrakčný čas s rýchlym miešaním vzorky bol 5 minút⁴⁶, 10 minút³⁴, 15 minút³⁷, 25 minút⁴⁰ a 50 minút^{32,38}.

Po prenesení vlákna do GC injektoru typu split/splitless^{40,46}, SPI^{34,38}, boli analyty zachytené na vlákne okamžite termodesorbované.

Na analýzu hore uvedených pesticídov sa použili chromatografické kolóny typu:

- 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm PTE-5 (Supelco)^{34,40},
- 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm PTE-5 (Supelco)³⁹,
- 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm SPB-5 (Supelco)^{32,35},
- 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm DB-5 (J&W Scientific)⁴⁶,
- 30 m x 0.25 mm x 0.10 µm DB-5 (J&W Scientific)³⁷.

Na detekciu bol použitý detektor selektívny na zlúčeniny s obsahom dusíka a fosforu (NPD)^{38,40,45}, FID^{34,37,38}, TSD (Thermionic-selective detector)⁴⁹ a MS^{32,38,44,45}.

Medza stanovenia 22 organodusíkatých pesticídov extrahovaných SPME (vlákno s 95 µm PA vrstvou) a následne analyzovaných GC-MS bola v rozsahu 0.01-15 ppt s presnosťou charakterizovanou RSD = 2 - 22 %. V prípade SPME-GC-FID analýzy bola medza stanovenia v rozsahu 200 - 19 000 ppt a pre SPME-GC-NPD 20 - 6 000 ppt s presnosťou charakterizovanou RSD = 7 - 22 %. Hodnoty medze stanovenia uvedených pesticídov extrahovaných SPME vláknom s 85 µm PA vrstvou, 95 µm PA vrstvou a so 100 µm PDMS vrstvou a následne analyzovaných GC-MS („selected ion monitoring“ - SIM mode), GC-FID alebo GC-NPD uvedené vo viacerých publikáciách, sú uvedené v tab. 3.

Tab. 3: SPME vlákno, detekčný systém, medza stanovenia s presnosťou charakterizovanou RSD (%) 22 organodusíkatých pesticídov extrahovaných z vody

Vlákno PDMS	PA	Detekčný systém	Medza stanovenia [ppt]	Presnosť RSD [%]	Citácia
hrúbka vrstvy [μm]					
100	-	MS	0,1-18	3-37	32
-	95	MS	0,1-19	2-20	32
-	95	MS	0,01-15	2-22	38
-	95	FID	200-19 000	7-22	38
-	95	NPD	20-6000	7-22	38
-	85	NPD	5-90	<8	40
-	85	MS	5-90	<10	44

3. ZÁVER

Veľký počet publikácií spracovaných v tomto článku dokazuje široké použitie, aplikovateľnosť SPME techniky v environ-

mentálnej analýze. Je to technika vhodná nielen na analýzu prchavých organických látok (VOCs), čo dokazuje predchádzajúci článok I. Prchavé organické látky^{1a}, ale technika vhodná aj na analýzu semiprchavých organických látok, či už ide o stredne polárne a nepolárne semi-prchavé látky alebo polárne semiprchavé látky. SPME techniku možno využiť na extrakciu polyaromatických uhlíkovodíkov (PAHs) a polychlórovaných bifenylov (PCBs) z tuhých vzoriek (pôda a ká) a z kvapalných vzoriek (voda), z plynných vzoriek (vzduch). Zo skupiny polárnych semiprchavých látok možno SPME techniku využiť na extrakciu derivátov aromatických zlúčenín a pesticídov z kvapalných vzoriek - z vody a z tuhých vzoriek - z pôdy. Zaujímavosťou je, že SPME techniku možno použiť aj na extrakciu polyaromatických uhlíkovodíkov z výfukových plynov z dieselových motorov a na extrakciu fenolov a ich derivátov z kondenzátu cigaretového dymu. To opäť dokazuje širokú aplikovateľnosť SPME techniky v environmentálnej analýze.

Literatúra

- 1a. M. Slezáčková, E. Matisová, J. Sedláčková, Ropa a uhlíe, 1, 26 (1999).
1. J. Pawliszyn, Trends in Analytical Chemistry, 14, 113 (1995).
2. R. Risert, K. Levsen, J. Chromatogr. A, 733, 143 (1996).
3. R. Eisert, J. Pawliszyn, Critical Reviews in Anal. Chem., 27, 103 (1997).
4. J. Sedláčková, E. Matisová, M. Slezáčková, Chemické listy, 92, 633 (1998).
5. P. Popp, A. Paschke, V. Schroeter, G. Opperman, Anal. Chem. 40, 897 (1995).
6. M. Chai, J. Pawliszyn, Environ. Sci. Technol. 29, 693 (1996).
7. Z. Zhang, J. Pawliszyn, J. Resolut. Chromatogr. 16, 689 (1993).
8. Z. Zhang, J. Pawliszyn, Anal. Chem. 65, 1843, (1993).
9. H. Daimon, J. Pawliszyn, Anal. Com. 33, 421 (1996).
10. K. J. Hageman, L. Mazeas, C. B. Grabowski, D. J. Miller, S. B. Hawthorne, Anal. Chem. 68, 3892 (1996).
11. D. W. Potter, J. Pawliszyn, Environ. Sci. Technol. 28, 298 (1994).
12. A. A. Boydoland, M. Chai, Y. Z. Luo, Z. Zhang, M. J. Yang, J. B. Pawliszyn, Environ. Sci. Technol. 28, 569 A (1994).
13. D. Djozan, Y. Assadi, 21th International Symposium on Chromatography, In Com 96, Stuttgart 1996, str. 321.
14. Supelco Application 6 (1994).
15. T. Nilsson, A. Fromberg, B. Larsen, L. Montanarella, S. Faccetti, J. O. Madsen, 26th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, IN Com 96, Vienna 1996, TH 5.
16. K. D. Buchholz, J. Pawliszyn, Environ. Sci. Technol. 27, 2844 (1993).
17. K.K. Chee, M. K. Wong, H. K. Lee, J. Microcol. Sep. 8, 131 (1996).
18. K. D. Buchholz, J. Pawliszyn, Anal. Chem. 66, 160 (1994).
19. Supelco Application 17 (1994).
20. B. Schäfer, W. Engewald, Fresenius J. Anal. Chem. 352, 535 (1995).
21. The Supelco Reporter 13, No. 3, 8 (1994).
22. The Supelco Reporter 14, No. 3, 6 (1995).
23. T. J. Clark, J. E. Bunch, J. Chromatogr. Science 34, 272 (1996).
24. J. R. Dean, W. R. Tomlinson, V. Makovskaya, R. Cumming, M. Hetheridbe, M. Comber, Anal. Chem. 68, 130 (1996).
25. W. H. J. Vaes, C. Hamwijk, E. V. Ramos, H. J. M. Verhaar, J. L. M. Hermens, Anal. Chem. 68, 4458 (1996).
26. J. Y. Horng, S. D. Huang, J. Chromatogr. A 678, 313 (1994).
27. B. Schäfer, W. Engewald, GIT Spezial. Chromatographie 2, 85 (1994).
28. A. Fromberg, T. Nilsson, B. R. Larsen, L. Montanarella, S. Faccetti, J. O. Madsen, J. Chromatogr. A 746, 71 (1996).
29. S. S. Johansen, J. Pawliszyn, 18th International Symposium on Capillary Chromatography, In Com 96, Riva del Garda 1996, str. 663.
30. S. S. Johansen, J. Pawliszyn, J. High Resolut. Chromatogr. 19, 627 (1996).
31. R. E. Shirley, J. High Resolut. Chromatogr. 18, 495 (1995).
32. A. Boydoland, S. Magdic, J. Pawliszyn, 18th International Symposium on Capillary Chromatography, In Com 96, Riva del Garda 1996, str. 173.
33. T. Nilsson, 26th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, In Com 96, Vienna 1996, WE 14.
34. R. Eisert, K. Levsen, 18th International Symposium on Capillary Chromatography, In Com 96, Riva del Garda 1996, str. 544.
35. T. Górecki, R. Mindrup, J. Pawliszyn, 18th International Symposium on Capillary Chromatography, In Com 96, Riva del Garda 1996, str. 163.
36. S. Magdic, J. B. Pawliszyn, J. Chromatogr. A 723, 111 (1996).
37. K. N. Graham, L. P. Sarna, G. R. B. Webster, J. D. Gaynor, H. Y. F. Ng, J. Chromatogr. A 725, 129 (1996).
38. A. Boydoland, J. B. Pawliszyn, J. Chromatogr. A 704, 163 (1995).
39. Supelco Application 17 (1994).
40. R. Eisert, K. Levsen, Fresenius J. Anal. Chem. 351, 555 (1995).
41. H.G. J. Mol, H. G. Jansen, C. A. Cramers, J. J. Vreuls, U. A. Ph. Brinkman, J. Chromatogr. A 703, 277 (1996).
42. The Supelco Report 14, No. 4, 4 (1995).
43. Supelco Application 58 (1994).
44. R. Eisert, K. Levsen, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 6, 1119 (1995).
45. T.K. Choudhury, K. O. Gerhardt, T. P. Mowhinney, Environ. Sci. Technol. 30, 3259 (1996).
46. I.J. Barnabas, J. R. Dean, I. A. Fowlis, S. P. Owen, J. Chromatogr. A 705, 305 (1995).
47. R. Shirley, Rapid Analysis of Environmental Samples, Using Solid Phase Microextraction (SPME), Supelco Inc., Supelco Park, Bellefonte, Pennsylvania 16 823 USA (1994).
48. R. Yuong, V. Lopez-Avila, W. F. Beckert, J. High Resolut. Chromatogr. 19, 247 (1996).
49. V. Lopez-Avila, R. Young, W. F. Beckert, J. High Resolut. Chromatogr. 20, 487 (1997).
50. A. Boydoland, J. B. Pawliszyn, Analyst 121, 929 (1996).
51. Z. Penton, H. Kern, GC Determination of pesticides with automated solid phase microextraction (SPME), 16th International Symposium on Capillary Chromatography In Com 94, Riva del Garda 1994.
52. P. Popp, K. Katritz, G. Oppermann, J. Chromatogr. A 687, 133 (1994).