

Daniel Dziedzic, Jakub Nawala, Stanisław Popiel, Jerzy Choma

## Możliwości wykorzystania polianiliny w mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME) do oznaczania trójfenyloarsyny w osadach dennych Morza Bałtyckiego

Po zakończeniu II wojny światowej wojska alianckie zarekwirowały bardzo duże ilości niemieckiej amunicji chemicznej. Podczas Konferencji Poczdamskiej w 1945 r. podjęto decyzję o jej zatopieniu w otwartych akwenach morskich [1], przy czym znaczna część amunicji wypełnionej bojowymi środkami trującymi została zatopiona w Morzu Bałtyckim [2]. Głównymi rejonami, w których dokonano tych zatopień były Głębia Bornholmska oraz Głębia Gotlandzka. Jednak liczne badania prowadzone w celu dokładniejszego oszacowania obszarów zatopień wskazują na to, że amunicja chemiczna rozszkana jest również poza tymi rejonami [1, 2]. Szacuje się, że w Bałtyku zatopiono około 50 tys. ton amunicji chemicznej, która zawiera przynajmniej 15 tys. ton bojowych środków trujących [3], do których zalicza się iperyt siarkowy (HD), adamsyt (DM), Clark I, Clark II, iperyt azotowy (HN3), tabun (GA) oraz olej arsynowy [4]. Ten ostatni stanowi mieszaninę składającą się z 50% fenylodwuchloroarsyny (PDCA), 35% dwufenylochloroarsyny, 5% trójchlorku arsenu (TCA) i 5% trójfenyloarsyny (TPA) oraz 5% innych substancji [5]. W środowisku morskim większość bojowych środków trujących ulega degradacji do substancji mniej niebezpiecznych lub nawet zupełnie nie toksycznych [6], przy czym wyjątek stanowią związki arsenu. Pierwiastek ten jest w każdej formie szczególnie niebezpieczny dla ludzi i środowiska [7], co powoduje konieczność stałego monitoringu jego obecności w wodzie morskiej.

Podstawowe znaczenie w monitoringu i analizie związków chemicznych w inżynierii środowiska odgrywają metody chromatograficzne. Chromatografia gazowa w połączeniu ze spektrometrią mas (GC-MS) znalazła bardzo szerokie zastosowanie w rozdzielaniu i analizie bojowych środków trujących oraz produktów ich degradacji [8]. GC-MS jest bardzo dobrą techniką służącą do analizy bojowych środków trujących pod warunkiem, że matrycę próbki stanowi rozpuszczalnik organiczny. W przypadku analizy próbek wodnych niezbędne staje się zastosowanie wysokosprawnej chromatografii cieczowej ze spektrometrią mas (HPLC-MS) [9].

Ze względu na to, że podczas analizy próbek środowiskowych, zawierających bojowe środki trujące i produkty ich degradacji, oznaczane substancje mogą znajdować się w bardzo zróżnicowanych matrycach, takich jak pociiski

lub ich fragmenty, osady dennie, woda, organizmy żywe i ich płyny ustrojowe oraz różnego rodzaju tworzywa sztuczne [10], niezbędną i ważną częścią analizy staje się etap przygotowania próbki do badań. Międzynarodowa Organizacja ds. Zakazu Broni Chemicznej (Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons – OPCW) do analizy bojowych środków trujących i produktów ich degradacji rekomenduje trzy techniki przygotowania próbek – ekstrakcja ciecz-ciecz, ekstrakcja ciecz-ciało stałe oraz ekstrakcja do fazy stałej (solid phase extraction – SPE) [10]. Jednak techniki te nie są pozbawione wad, z których najważniejsze to czasochłonna i pracochłonna procedura przygotowania próbki do analizy, konieczność stosowania dużych ilości rozpuszczalników organicznych oraz – co nie zawsze jest możliwe – dysponowanie stosunkowo dużymi próbkami badanych materiałów.

W dalszym ciągu prowadzi się badania dotyczące usprawniania istniejących oraz opracowania nowych metod przygotowania do analizy próbek zawierających bojowe środki trujące i/lub produkty ich rozkładu. Jedną z takich technik jest mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej (solid phase microextraction – SPME) [11], która polega na podziale analitu pomiędzy matrycę próbki a fazę stacjonarną włókna do SPME. Dostępne włókna handlowe do SPME mogą zostać wykorzystane w analizie tych substancji [12], jednak ich selektywność oraz wydajność ekstrakcji nie są zadowalające [13]. W celu polepszenia tych parametrów nadal trwają badania związane z poszukiwaniem nowych materiałów adsorpcyjnych wykorzystywanych w mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej [14].

Idealne włókno do SPME powinno charakteryzować się wysoką wydajnością ekstrakcji, dużą pojemnością adsorpcyjną, dużą odpornością termiczną i mechaniczną oraz niskimi granicami wykrywalności i oznaczalności, a także dobrą odtwarzalnością [15]. Obecne badania zmierzają w kierunku wytwarzania tanich, prostych w syntezie, wytrzymałych i długo pracujących włókien o zwiększonej selektywności względem oznaczanego analitu. Założenia te realizuje się poprzez wprowadzanie nowych materiałów w charakterze powłok adsorpcyjnych [16]. Do takich materiałów zalicza się polimery przewodzące, które charakteryzują się wysoką stabilnością mechaniczną i chemiczną oraz dużą porowatością i powierzchnią sorpcyjną [17]. Polimery przewodzące można otrzymywać różnymi metodami – jedną z nich jest polimeryzacja elektrochemiczna, która pozwala uzyskać materiał o dużej porowatości. Ponadto metoda ta umożliwia łatwe kontrolowanie grubości

Mgr inż. D. Dziedzic, dr inż. J. Nawala, dr hab. inż. S. Popiel, prof. dr hab. inż. J. Choma: Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, ul. generała Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa  
daniel.dziedzic@wat.edu.pl, jakub.nawala@wat.edu.pl,  
stanislaw.popiel@wat.edu.pl, jerzy.choma@wat.edu.pl

powłoki włókna, poprzez dobór odpowiednich warunków prowadzenia procesu [18]. Dotychczas najczęściej wykorzystywanymi polimerami do otrzymywania włókien do SPME były polipirol (PPy) [19], politiofen (PTh) [15] oraz polianilina (PANI) [20]. Ich zastosowanie było jednak ograniczone, ze względu na niską stabilność termiczną – temperatura 200°C w przypadku polipirolu [21] czy 220°C w przypadku polianiliny [22]. W celu poprawy właściwości włókien do SPME na bazie polimerów przewodzących, zaproponowano wiele modyfikacji, do których należy zaliczyć wprowadzanie grup funkcyjnych do ich struktury [23] oraz zwiększanie powierzchni adsorpcyjnej [24]. Z literatury wynika, że to głównie silne oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  między strukturą aromatyczną fazy stacjonarnej PANI a elektronami  $\pi$  analizowanych związków aromatycznych są odpowiedzialne za doskonałą wydajność ekstrakcji takich związków aromatycznych, jak fenole, aminy aromatyczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, ftalany, pochodne chloro- i nitrobenzenu [25] oraz polichlorowane bifenyle [26]. Można stąd wnioskować, że związki zawierające w swojej strukturze pierścienie aromatyczne wykazują duże powinowactwo do fazy stacjonarnej PANI.

Właściwości polianiliny w połączeniu z faktem, że jednym ze składników oleju arsenowego jest trójfenyloarsyna, a część bojowych środków trujących zawierających arsen ulega degradacji do związków pierścieniowych [8, 27], postanowiono zbadać zdolność adsorpcyjną polianiliny względem trójfenyloarsyny. Celem tej pracy było otrzymanie nowych powłok adsorpcyjnych włókien do SPME zawierających polianilinę jako fazę stacjonarną. Włókna te następnie wykorzystano do analizy trójfenyloarsyny, jako modelowego markera obecności arsenoorganicznych bojowych środków trujących w środowisku naturalnym, ze szczególnym uwzględnieniem środowiska morskiego.

## Odczynniki i materiały

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki i materiały:

- chlorek metylenu, aceton, chlorek potasu, kwas trifluoroctowy (TFA), kwas ortofosforowy 85%, bezwodny siarczan magnezu firmy POCH (Gliwice, Polska), glikol tetraetylenowy, anilina oczyszczona przez destylację z pyłem cynkowym, a następnie przechowywana w atmosferze azotu, firmy ACROS ORGANIC (Ottawa, Kanada), kwas siarkowy(VI) 95%, kwas fluorowodorowy 40% firmy CHEMPUR (Piekary Śląskie, Polska), kwas azotowy(V) 65% firmy STANLAB (Lublin, Polska), kwas chlorowy(V), trójfenyloarsyna (TPA), kwas p-toluenosulfonowy (PTSA) firmy SIGMA ALDRICH (St. Louis, USA),

- handlowe włókna do SPME firmy SUPELCO (Bellefonte, USA), pokryte polidimetylosiloksanem 100  $\mu$ m (PDMS), poliakrylanem (PA), polidimetylosiloksanem/polidiwinylbenzenem (PDMS/DVB), polidiwinylbenzenem/karboksenem/polidimetylosiloksanem (DVB/CAR/PDMS), karboksenem/polidimetylosiloksanem (CAR/PDMS) i glikolem polietylenowym (PEG),

- drut ze stali nierdzewnej EN 1.4301 o średnicy 0,2 mm pochodzący z igły do punkcji lędźwiowej G27 firmy KD-FINE (Berlin, Niemcy),

- woda zdejonizowana (0,09  $\mu$ S/cm) w urządzeniu Hydrolab model HLP5UV,

- azot, argon i hel o czystości N 5.2 firmy MULTAX (Stare Babice, Polska).

## Aparatura

Analizy jakościowe i ilościowe wykonano za pomocą chromatografu gazowego HP 6890 sprzężonego z detektorem emisji atomowej HP G2350A firmy Hewlett Packard, którym sterował program komputerowy Chemstation HP 35920A. Analizy próbek środowiskowych wykonano za pomocą chromatografu gazowego 7890A sprzężonego z tandemowym detektorem mas 7000 firmy Agilent Technologies sterowanym programem komputerowym Mass Hunter.

Elektropolimeryzację aniliny przeprowadzono w potencjostacie/galwanostacie PARSTAT 2273 z programem PowerSuite 2.58 w standardowym układzie trójelektrodowym. Elektroda roboczą był drut ze stali nierdzewnej o średnicy 0,2 mm, elektrodą pomocniczą była elektroda platynowa Radiometer EPt-01, zaś elektrodę odniesienia stanowiła elektroda kalomelowa/nasycony roztwór KCl.

Badania termicznego rozkładu polianiliny przeprowadzono za pomocą termogravimetru Setaram firmy LabSys. Pomiarów wykonano w atmosferze argonu (50 cm<sup>3</sup>/min), z szybkością ogrzewania 10°C/min. Morfologię powierzchni otrzymanej fazy stacjonarnej badano z użyciem wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego Quanta 3D FEG firmy Fei.

Przyjęto następujące wartości parametrów pracy zestawu GC-AED: temperatura wnęki plazmowej i linii przesyłowej – 270°C, temperatura dozownika – 200°C oraz dzielnik strumienia – 20:1. Jako gaz nośny zastosowano hel z szybkością przepływu 1 cm<sup>3</sup>/min. Analizę chromatograficzną prowadzono na kanale arsenu As 189 nm, stosując następujące gazy reakcyjne: wodór, tlen oraz mieszanina metan/azot (10%/90%). Rozdzielenie analitów przebiegało w kolumnie kapilarnej HP-5 o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,50  $\mu$ m, z wypełnieniem zawierającym 5% difenyl- i 95% dimetylopolisiloksanu. Podczas chromatograficznej analizy jakościowej i ilościowej stosowano następujący program temperaturowy: kolumnę ogrzewano od temperatury 100°C do temperatury 240°C z szybkością 20°C/min, końcową temperaturę utrzymywano przez 10 min.

Parametry pracy chromatografu gazowego sprzężonego z tandemowym detektorem mas były następujące: temperatura dozownika – 200°C, temperatura linii przesyłowej – 250°C. Przygotowane próbki wprowadzano w trybie nastrzyku bez podziału strumienia. Jako gaz nośny zastosowano hel z szybkością przepływu 1 cm<sup>3</sup>/min. Detektor mas pracował w trybie monitorowania reakcji następujących (SRM) o następujących parametrach: reakcje jonowe 152  $\rightarrow$  77 (analiza ilościowa), 306  $\rightarrow$  152 i 152  $\rightarrow$  51 (analiza jakościowa), energia celi kolizyjnej 21 eV, czas skanowania 60 ms. Rozdzielanie chromatograficzne przebiegało w kolumnie kapilarnej InertCap<sup>TM</sup> 5MS/Sil o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25  $\mu$ m, z fazą stacjonarną zawierającą 5% difenyl- i 95% dimetylopolisiloksanu.

## Wytwarzanie powłoki adsorpcyjnej

Elektrolityczne osadzanie polianiliny na powierzchni drutu ze stali nierdzewnej było prowadzone bezpośrednio z 0,1 M wodnego roztworu aniliny w 1,25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej. Przed użyciem drut o długości 25 mm odłuszczone przez zanurzenie w acetonie i umieszczenie na 15 min w płuczce

ultradźwiękowej. Bezpośrednio przed elektropolimeryzacją drut polerowano chemicznie przez 15 min w mieszaninie zawierającej 3% HF, 15% HNO<sub>3</sub> oraz 82% H<sub>2</sub>O (obj.). Następnie drut przepłukano wodą destylowaną, zamocowano w uchwycie i umieszczono w termostатовanym naczyniu elektrolitycznym na głębokości 15 mm. Roztwór elektrolitu przed każdą syntezą był odtleniany. W tym celu w ciągu 5 min przepuszczano przez badany roztwór strumień azotu. Elektropolimeryzację aniliny prowadzono z szybkością skanowania 20 mV/s, w zakresie od -0,2 V do 1,1 V przez pierwsze trzy cykle, a następnie od 0,4 V do 1,1 V przez kolejne 14 cykli. Po zakończeniu procesu otrzymaną powłokę przemyto wodą destylowaną, a następnie acetonem, w celu usunięcia pozostałości składników elektrolitu podstawowego. Tak otrzymane włókno suszono przez 12 h w eksykatorze nad żelazem krzemionkowym. Następnie włókno zamontowano do uchwytu SPME i kondycjonowano przez 2 h w temperaturze 200 °C w dozowniku chromatografu gazowego, przy ciągłym przepływie helu.

### Przygotowanie roztworów wzorcowych trójfenyloarsyny

W celu przygotowania roztworów wzorcowych trójfenyloarsyny do próbki o pojemności 20 cm<sup>3</sup> za pomocą pipety automatycznej wprowadzono 10 µl roztworu TPA w glikolu tetraetylenowym o stężeniu 1 mg/cm<sup>3</sup> i 10 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. W ten sposób stężenie końcowe TPA wynosiło 1 µg/cm<sup>3</sup>. Całość szczelnie zamknięto aluminiowym kapsłem z silikonową septą i następnie wytrząsano przez 15 min.

### Przygotowanie próbek osadów

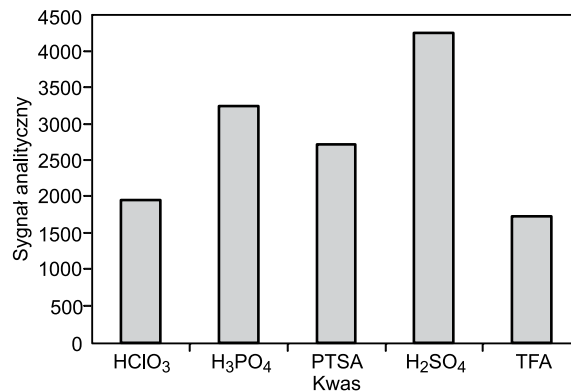
Próbkę osadu dennego, przeznaczoną do ekstrakcji metodą ciecz-ciało stałe, rozmrożono w temperaturze około 20 °C i zhomogenizowano za pomocą mieszadła mechanicznego. Następnie przeniesiono około 30 g osadu do próbki typu Falcon i wirowano przez 15 min z prędkością 2000 obr./min w celu oddzielenia wody porowej. Otrzymany osad ekstrahowano dwiema porcjami dichlorometanu po 10 cm<sup>3</sup>. Otrzymane ekstrakty połączono i osuszono z użyciem bezwodnego siarczanu magnezu. Po oddzieleniu soli suszącej ekstrakt przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 25 cm<sup>3</sup> i dopełniono dichlorometanem do kreski. Następnie 15 cm<sup>3</sup> ekstraktu zatężono w delikatnym strumieniu azotu do objętości 2 cm<sup>3</sup> i analizowano za pomocą GC-MS/MS.

Próbkę osadu dennego, przeznaczoną do oznaczania metodą HS-SPME, rozmrożono w temperaturze około 20 °C, następnie przy użyciu mieszadła mechanicznego dokładnie ją zhomogenizowano i przeniesiono około

20 g osadu do próbki typu Falcon. Następnie próbkę z osadem wirowano dwukrotnie, za każdym razem przez 15 min, z prędkością 2000 obr./min, każdorazowo oddzielając wodę porową od osadu. Po oddzieleniu wody 10 g osadu przeniesiono do fiolki o pojemności 20 cm<sup>3</sup>, szczelnie zamknięto aluminiowym kapsłem z silikonową membraną, a następnie umieszczono w łaźni wodnej o odpowiedniej temperaturze i prowadzono mikroekstrakcję z fazy nadpowierzchniowej przez ustalony czas. Próbkę analizowano za pomocą GC-MS/MS.

### Charakterystyka powłoki adsorpcyjnej

Reakcja elektropolimeryzacji aniliny prawie zawsze jest prowadzona w wodnych elektrolitach o silnym charakterze kwasowym. Powstałe w wyniku dysocjacji elektrolitycznej aniony (przeciwny) wbudowują się w strukturę polimeru. Proces ten biegnie stechiometrycznie zgodnie z regułą elektroobojętności, co ma bezpośredni wpływ na przebieg procesu elektropolimeryzacji i właściwości polianiliny, takie jak morfologia czy przewodność właściwa [27]. W związku z tym sprawdzono wpływ rodzaju kwasu na wydajność ekstrakcji otrzymanego włókna do SPME. Ponieważ rodzaj kwasu ma bardzo duży wpływ na warunki elektropolimeryzacji, dlatego dobrano takie parametry procesu (tab. 1), aby uzyskana warstwa adsorpcyjna miała porównywalną grubość, niezależnie od rodzaju zastosowanego kwasu. Na podstawie wyników przedstawionych na rysunku 1 stwierdzono, że największą wydajność adsorpcyjną względem trójfenyloarsyny miało włókno otrzymane podczas elektropolimeryzacji aniliny w roztworze kwasu siarkowego(VI), dlatego do dalszych badań procesu elektropolimeryzacji wybrano ten kwas.



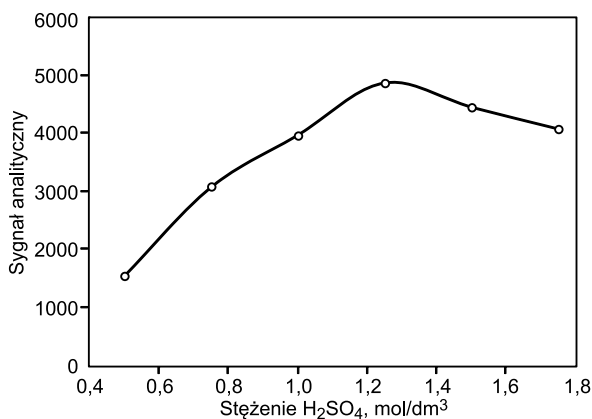
Rys. 1. Wpływ rodzaju przeciwny na wydajność ekstrakcji TPA (czas ekstrakcji 90 min w temperaturze 60 °C, temperatura desorpcji 200 °C; warunki elektropolimeryzacji – tabela 1)

Fig. 1. Effect of counter-ion type on TPA extraction efficacy (extraction time: 90 min, temperature: 60 °C, desorption temperature: 200 °C; electropolymerization conditions – Table 1)

Tabela 1. Parametry elektropolimeryzacji aniliny z użyciem różnych kwasów  
Table 1. Electropolymerization parameters of aniline depending on the acid used

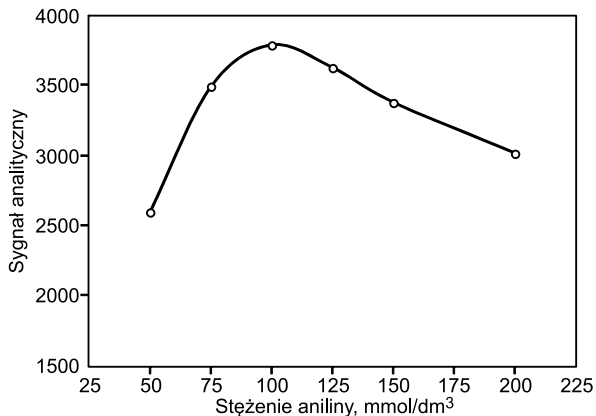
Kwas	Parametr, jednostka				
	stężenie kwasu, mol/dm <sup>3</sup>	stężenie aniliny, mol/dm <sup>3</sup>	przedział skanowania, V	szybkość skanowania, mV/s	Liczba cykli
Siarkowy(VI) – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	0,1	-0,2+1,1	20	12
Ortofosforowy – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>					60
Chlorowy(V) – HClO <sub>3</sub>					40
Trifluoroctowy – TFA	2,0		-0,2+1,2	25	85
p-Toluenosulfonowy – PTSA					-0,2+1,1

Po wytypowaniu przeciwnionu, kolejnym krokiem było określenie odpowiedniego stężenia kwasu siarkowego(VI) i aniliny. Sprawdzono wpływ stężenia tego kwasu w przedziale  $0,5\div 1,75\text{ mol/dm}^3$  oraz stężenia aniliny w zakresie  $50\div 200\text{ mmol/dm}^3$ . Wydajność ekstrakcji TPA wyraźnie zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia kwasu siarkowego, osiągając maksimum przy jego stężeniu równym  $1,25\text{ mol/dm}^3$  (rys. 2). Z wyników przedstawionych na rysunku 3 wynika natomiast, że najkorzystniejsze stężenie monomeru (aniliny) wynosiło  $0,1\text{ mol/dm}^3$ .



Rys. 2. Wpływ stężenia przeciwnionu na sprawność ekstrakcji TPA (czas ekstrakcji 90 min, temperatura ekstrakcji  $60^\circ\text{C}$ , temperatura desorpcji  $200^\circ\text{C}$ , stężenie aniliny  $0,1\text{ M}$ , przedział skanowania  $-0,2\div 1,1\text{ V}$ , szybkość skanowania  $20\text{ mV/s}$ , liczba cykli 12)

Fig. 2. Effect of counter-ion concentration on TPA extraction efficacy (extraction time: 90 min, extraction temperature:  $60^\circ\text{C}$ , desorption temperature:  $200^\circ\text{C}$ ,  $0,1\text{ M}$  aniline, scan range from  $-0,2$  to  $+1,1\text{ V}$ , scan rate of  $20\text{ mV/s}$ , 12 deposition cycles)



Rys. 3. Wpływ stężenia aniliny na sprawność ekstrakcji TPA (czas ekstrakcji 90 min, temperatura ekstrakcji  $60^\circ\text{C}$ , temperatura desorpcji  $200^\circ\text{C}$ , stężenie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $1,0\text{ M}$ , zakres skanowania  $-0,2\div 1,1\text{ V}$ , prędkość skanowania  $20\text{ mV/s}$ , liczba cykli 12)

Fig. 3. Effect of aniline concentration on TPA extraction efficacy (extraction time: 90 min, extraction temperature:  $60^\circ\text{C}$ , desorption temperature:  $200^\circ\text{C}$ ,  $1,0\text{ M}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, scan range from  $-0,2$  to  $+1,1\text{ V}$ , scan rate of  $20\text{ mV/s}$ , 12 deposition cycles)

Polianilina może występować w kilku formach różniących się stopniem utlenienia oraz zdolnością przewodzenia prądu elektrycznego [28]. Każdą z tych form można dowolnie przekształcać w inną dzięki kondycjonowaniu otrzymanego polimeru w komórce elektrolitycznej w warunkach stałego potencjału o odpowiedniej wartości, po zakończeniu procesu elektropolimeryzacji [29]. Zmieniając wartość napięcia przedziału skanowania na etapie syntezy można wpływać na udział poszczególnych form polianiliny tworzących fazę stacjonarną.

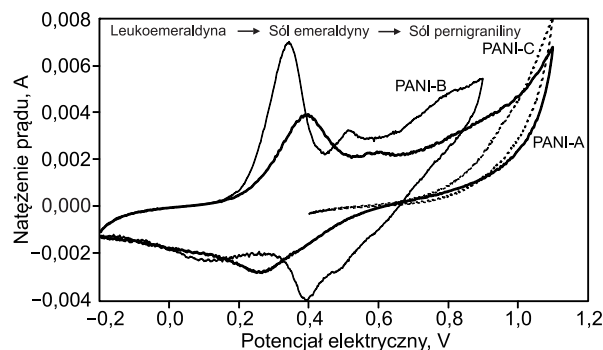
Celem przeprowadzonych badań było sprawdzenie, czy postać polianiliny ma wpływ na wydajność ekstrakcji badanego związku. W tym celu przeprowadzono trzy serie reakcji elektropolimeryzacji w różnych przedziałach skanowania i różnej liczbie cykli (tab. 2) dobranych tak, aby grubość faz stacjonarnych była taka sama. Włókno PANI-A stanowiło punkt odniesienia, gdyż otrzymano je w standardowych warunkach elektropolimeryzacji.

Tabela 2. Parametry elektropolimeryzacji różnych form aniliny  
Table 2. Electropolymerization parameters of various aniline forms

Włókno	Parametr, jednostka		
	przedział skanowania, V	liczba cykli	Sygnał analityczny
PANI-A	$-0,2\div 1,1$	12	4632
PANI-B	$-0,2\div 1,1$	3	3695
	$0,4\div 1,1$	6	
PANI-C	$-0,2\div 0,9$	8	5874
	$-0,2\div 1,1$	3	
	$0,4\div 1,1$	14	

stężenie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> –  $1,25\text{ mol/dm}^3$   
początkowe stężenie aniliny –  $0,1\text{ mol/dm}^3$   
szybkość skanowania –  $20\text{ mV/s}$

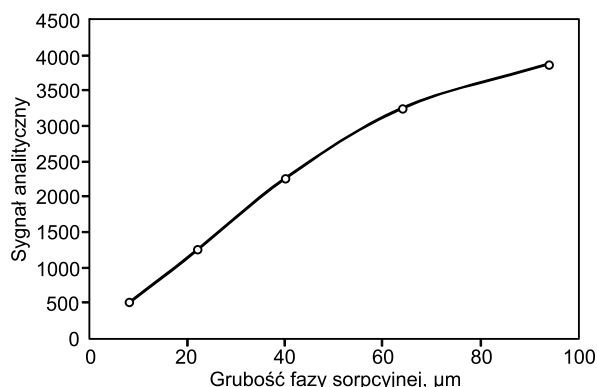
Na uzyskanym voltamperogramie (rys. 4 – PANI-A) na krzywej utleniania można zauważyć charakterystyczne dwa piki, co jest zgodne z danymi literaturowymi [30]. Pierwszy pik, o maksimum przy około  $0,38\text{ V}$ , odpowiadał transformacji leukoemeraldyny do soli emeraldyny oraz drugi, zaczynający się około  $0,7\text{ V}$ , odpowiadający za przejście soli emeraldyny w sól pernigraniliny. Zmniejszając górną granicę przedziału skanowania do  $0,9\text{ V}$  (rys. 4 – PANI-B) otrzymano pik o dużej wartości natężenia prądu przy napięciu około  $0,35\text{ V}$ , który odpowiadał za powstanie soli emeraldyny. W przedziale skanowania  $0,4\div 1,1\text{ V}$  uzyskano voltamperogram (rys. 4 PANI-C) o zupełnie innym charakterze, w porównaniu do dwóch poprzednich – można na nim zaobserwować tylko transformację soli emeraldyny w sól pernigraniliny. Stosując te przedziały skanowania otrzymano trzy różne włókna do SPME, które wykorzystano w analizie TPA. Z danych przedstawionych w ostatniej kolumnie tabeli 2 wynika, że największą wydajność adsorpcji względem badanego analitu miało włókno PANI-C otrzymane w wyniku dwuzakresowej reakcji elektropolimeryzacji.



Rys. 4. Porównanie voltamperogramów z ostatnich cykli skanowania podczas elektropolimeryzacji aniliny w różnych przedziałach skanowania (warunki polimeryzacji – tabela 2)

Fig. 4. Comparison of cyclic voltammograms for the last deposition cycles during aniline electropolymerization at different scan ranges (electropolymerization conditions – Table 2)

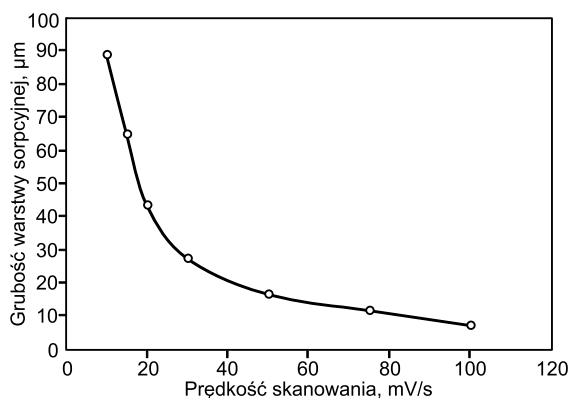
Zarówno prędkość skanowania, jak i liczba cykli mają w voltamperometrii cyklicznej istotny wpływ na ostateczną grubość otrzymanej fazy adsorpcyjnej, a ta z kolei ma ważny wpływ na wydajność ekstrakcji analitów. Zależność adsorpcji od grubości otrzymanej fazy adsorpcyjnej przedstawiono na rysunku 5. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że wraz ze wzrostem grubości fazy stacjonarnej zwiększała się skuteczność adsorpcji, czego należało się spodziewać. W związku z tym, podczas wytwarzania nowych włókien, należy dążyć do otrzymania możliwie jak najgrubszej warstwy adsorpcyjnej, pamiętając przy tym o maksymalnej dopuszczalnej grubości fazy stacjonarnej na włóknie, które można umieścić w urządzeniu do SPME. W przypadku włókien otrzymywanych w laboratorium wynosiła ona 100  $\mu\text{m}$ .



Rys. 5. Wpływ grubości fazy sorpcyjnej na sprawność ekstrakcji TPA (czas ekstrakcji 90 min, temperatura ekstrakcji 60 °C, temperatura desorpcji 200 °C, stężenie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 M, stężenie aniliny 100 mM, przedział skanowania  $-0,2+1,1$  V, prędkość skanowania 20 mV/s, 4, 6, 10, 12, 14 cykli)

Fig. 5. Effect of stationary phase thickness on TPA extraction efficacy (extraction time: 90 min, extraction temperature: 60 °C, desorption temperature: 200 °C, 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.1 M aniline, scan range from  $-0.2$  to  $+1.1$  V, scan rate of 20 mV/s, 4, 6, 10, 12 and 14 deposition cycles)

Na rysunku 6 przedstawiono zależność grubości fazy stacjonarnej od prędkości skanowania. Eksperyment prowadzono w taki sposób, aby za każdym razem zachować taką samą liczbę cykli. Z przedstawionej zależności wynika, że im mniejsza była prędkość skanowania, tym uzyskana faza adsorpcyjna miała większą grubość, co było

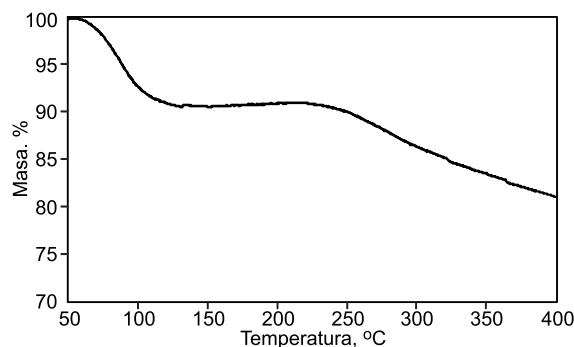


Rys. 6. Wpływ prędkości skanowania roztworu roboczego aniliny na grubość warstwy sorpcyjnej (stężenie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 M, stężenie aniliny 100 mM, przedział skanowania  $-0,2+1,1$  V – pierwsze 3 cykle), następnie  $0,4+1,1$  V – kolejne 8 cykli)

Fig. 6. Effect of scan rate of aniline working solution on stationary phase thickness (1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.1 M aniline, scan range from  $-0.2$  to  $+1.1$  V (first three deposition cycles) followed by  $0.4$  to  $+1.1$  V (next eight cycles))

prawdopodobnie związane z ograniczoną szybkością dyfuzji monomeru do warstwy przyelektrodowej. Podczas dużej prędkości skanowania monomer nie zdążył przereagować i wbudować się w strukturę polimeru.

Stabilność termiczną polianiliny określono wykorzystując analizę termogravimetryczną (TG). W tym celu, stosując zoptymalizowane warunki elektropolimeryzacji, otrzymano około 11 mg czystego polimeru, który następnie poddano analizie TG. Na podstawie otrzymanych wyników przedstawionych na rysunku 7 można stwierdzić, że w przypadku badanego polimeru obserwowano dwie wartości temperatury, w których nastąpił wyraźny ubytek masy próbki. Pierwszy zaczynał się w temperaturze około 50 °C i najprawdopodobniej świadczył o odparowywaniu pozostałości wody, która pochodziła ze środowiska reakcji elektropolimeryzacji, natomiast drugi miał miejsce w temperaturze 230 °C, w której rozpoczynał się rozkład otrzymanego polimeru. Na podstawie przeprowadzonych analiz termogravimetrycznych stwierdzono, że kondycjonowanie otrzymanych włókien należy prowadzić w temperaturze 200 °C (maksymalna temperatura 220 °C).

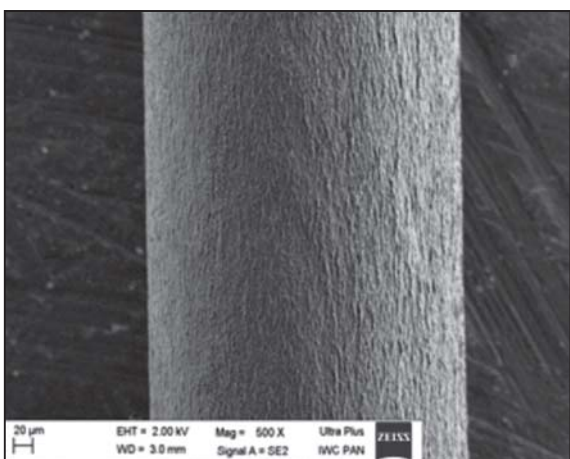
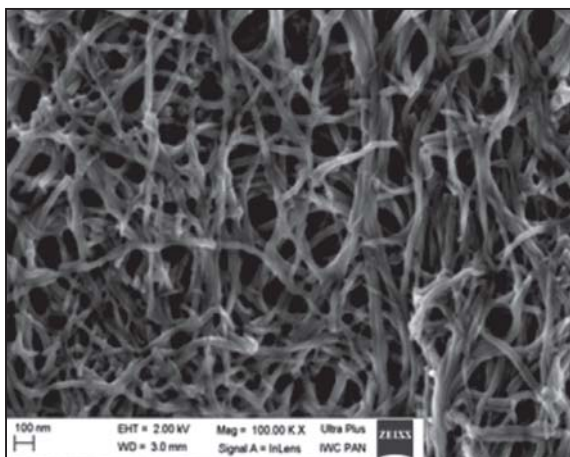


Rys. 7. Krzywa termograficzna fazy sorpcyjnej  
Fig. 7. Thermogravimetric curve of the stationary phase

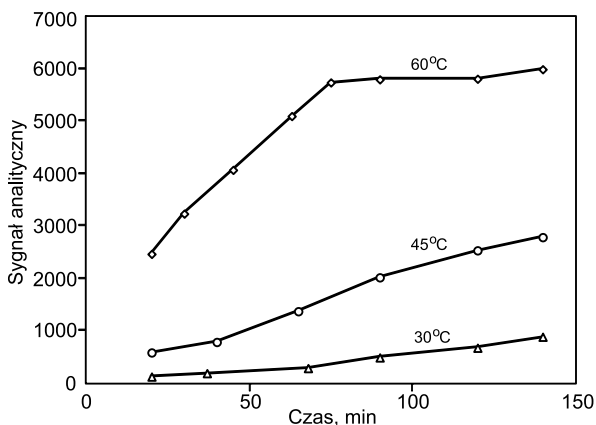
Morfologię powierzchni otrzymanych faz stacjonarnych scharakteryzowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Na podstawie uzyskanych zdjęć (rys. 8) stwierdzono, że polimer dokładnie i równomiernie pokrył drut ze stali nierdzewnej. Ponadto na powierzchni otrzymanej warstwy adsorpcyjnej nie zaobserwowano żadnych ciał obcych, większych deformacji czy nierówności, co potwierdza powtarzalność procesu wytwarzania nowych włókien do SPME.

## Optymalizacja procesu SPME

Czas ekspozycji włókna (czas adsorpcji) w fazie nadpowierzchniowej próbki jest ważnym parametrem, który decyduje o osiągnięciu stanu równowagi podziału analitu w próbce pomiędzy fazą nadpowierzchniową i warstwą adsorpcyjną włókna. Jest to czynnik decydujący o wydajności ekstrakcji [31]. Wpływ czasu i temperatury na przebieg procesu ekstrakcji TPA sprawdzono stosując trzy wartości temperatury, to jest 30 °C, 45 °C oraz 60 °C, przy czasie adsorpcji z przedziału 20÷140 min. Z danych przedstawionych na rysunku 9 wynika, że większą wydajność ekstrakcji trójfenyloarsyny uzyskano w temperaturze 60 °C i była ona ponad 2-krotnie większa niż w temperaturze 45 °C. Stan równowagi pomiędzy matrycą próbki i fazą stacjonarną włókna w temperaturze 60 °C ustalił się po upływie około 75 min, natomiast w temperaturze 45 °C nawet po 140 min ekstrakcji stan równowagi termodynamicznej matryca próbki/faza stacjonarna nie został osiągnięty.

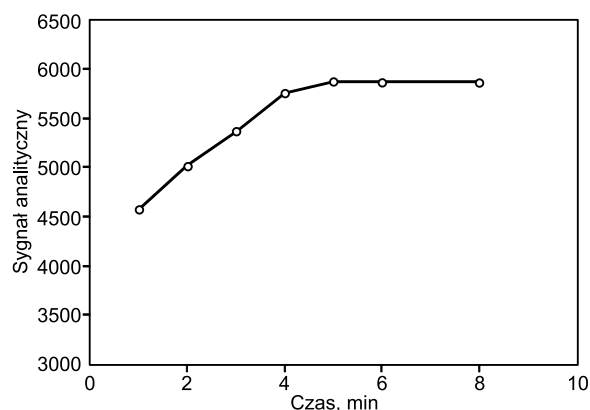


Rys. 8. Zdjęcia SEM włókna PANI do metody SPME  
Fig. 8. Scanning electron micrograph of PANI SPME fiber



Rys. 9. Wpływ czasu i temperatury ekstrakcji  
na wydajność mikroekstrakcji TPA  
Fig. 9. Effect of time and temperature  
on the TPA microextraction efficacy

Parametry procesu desorpcji muszą być tak dobrane, aby zapewnić całkowitą desorpcję analitów z włókna, gwarantując jednocześnie powtarzalność uzyskanych rezultatów oraz nie niszcząc fazy stacjonarnej. Optymalizację czasu desorpcji wykonano w dozowniku chromatografu gazowego w temperaturze 200°C przy różnych czasach z przedziału 1÷8 min. Adsorpcję TPA prowadzono w temperaturze 60°C przez 90 min. Na podstawie wyników przedstawionych na rysunku 10 można stwierdzić, że czas desorpcji miał wpływ na wydajność procesu mikroekstrakcji



Rys. 10. Wpływ czasu desorpcji na wartość sygnału analitycznego (czas ekstrakcji 90 min, temperatura ekstrakcji 60°C, temperatura desorpcji 200°C)

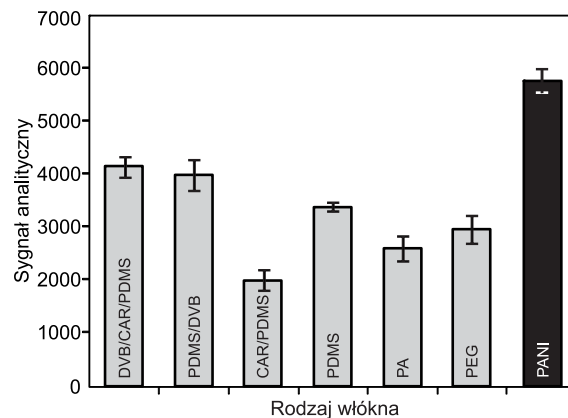
Fig. 10. Effect of desorption time on analytical signal (extraction time: 90 min, extraction temperature: 60°C, desorption temperature: 200°C)

i że największą wydajność uzyskano stosując czas dłuższy niż 5 min. W celu zapewnienia większej powtarzalności ekstrakcji do dalszych badań przyjęto czas desorpcji równy 6 min.

### Porównanie otrzymanego włókna z włóknami handlowymi

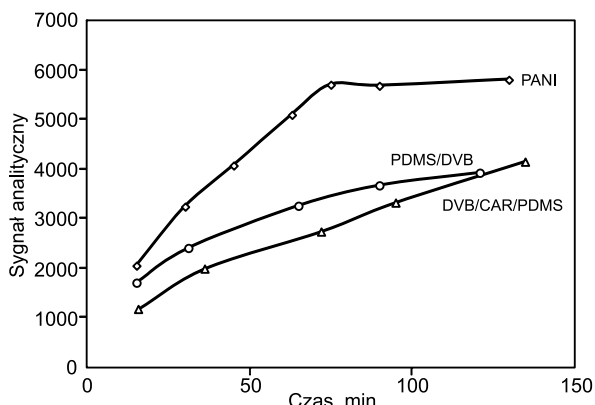
Otrzymane włókno PANI porównano ze wszystkimi dostępnymi w handlu rodzajami faz stacjonarnych, to jest DVB/CAR/PDMS, PDMS/DVB, CAR/PDMS, PDMS (100 µm), PA oraz PEG. Ekstrakcję przeprowadzono w jednakowych warunkach – 120 min w temperaturze 60°C. Każde włókno przed analizą kondycjonowano zgodnie z warunkami podanymi przez producenta. Czas desorpcji był jednakowy i wynosił 6 min, temperatura desorpcji w przypadku włókien handlowych wynosiła 250°C, natomiast włókna PANI – 200°C.

Na podstawie wyników przedstawionych na rysunku 11 można zauważyć, że otrzymane włókno do SPME na bazie polianiliny miało największą wydajność ekstrakcji TPA. Spośród przebadanych handlowych włókien do SPME wybrano dwa – DVB/CAR/PDMS i PDMS/DVB – o największej wydajności ekstrakcji i następnie wyznaczono zależność wydajności ekstrakcji od czasu i porównano je z włóknem PANI.



Rys. 11. Sprawność ekstrakcji TPA w zależności od fazy stacjonarnej (czas ekstrakcji 120 min, temperatura ekstrakcji 60°C)  
Fig. 11. Effect of SPME fiber type on TPA extraction efficacy (extraction time: 120 min, extraction temperature: 60°C)

Z danych przedstawionych na rysunku 12 wynika, że na otrzymanym włóknie PANI stan równowagi analitu pomiędzy matrycą próbki a fazą stacjonarną włókna ustalił się szybciej niż w przypadku handlowych włókien do SPME.

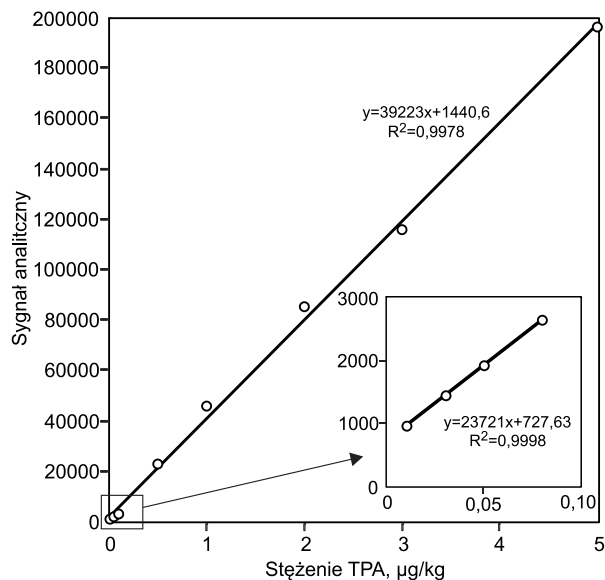


Rys. 12. Wpływ czasu ekstrakcji na sprawność adsorpcji w zależności od rodzaju włókna do SPME (temperatura ekstrakcji 60 °C, czas desorpcji 6 min, temperatura desorpcji 200 °C – PANI oraz 250 °C – PDMS/DVB i DVB/CAR/PDMS)

Fig. 12. Effect of time on adsorption efficacy depending on SPME fiber type (extraction temperature: 60 °C, desorption time: 6 min, desorption temperature: 200 °C for PANI fiber and 250 °C for PDMS/DVB and DVB/CAR/PDMS fibers)

## Walidacja metody

Wyznaczono następujące parametry walidacyjne: precyzję, liniowość oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ). Liniowość oraz wartości LOD i LOQ zostały wyznaczone podczas sporządzania wykresu kalibracyjnego z użyciem wodnych roztworów o zawartości TPA w przedziale 0,01÷5 µg/kg (rys. 13).



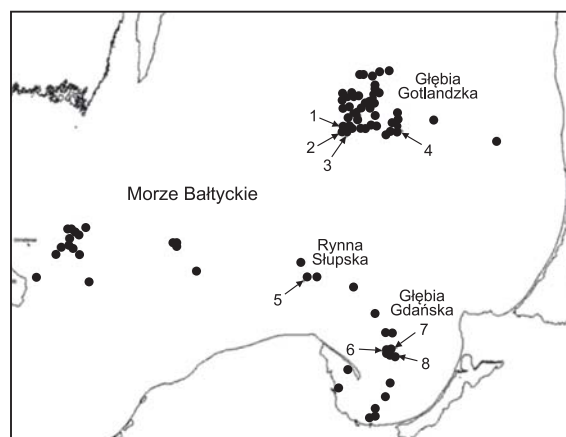
Rys. 13. Wykres kalibracyjny TPA z wykorzystaniem włókna PANI i metody GC-MS/MS w trybie MRM (przejścia jonowe: ilościowe 152→77, jakościowe 306→152, 152→51, energia celi kolizyjnej 21 eV, czas skanowania 60 ms, czas ekstrakcji 75 min, temperatura ekstrakcji 60 °C, czas desorpcji 6 min, temperatura desorpcji 200 °C)

Fig. 13. TPA calibration curve for PANI fiber and GC-MS/MS method in MRM mode (ion transitions: quantifier: 152→77, qualifier: 306→152 and 152→51, collision energy: 21 eV, dwell time: 60 ms, extraction time: 75 min, extraction temperature: 60 °C, desorption time: 6 min, desorption temperature: 200 °C)

Wyznaczona zależność sygnału analitycznego od stężenia TPA cechowała się dobrą liniowością, ze współczynnikiem regresji wynoszącym 0,9978. Obliczone granice wykrywalności i oznaczalności wynosiły odpowiednio 0,1 ppb oraz 0,5 ppb. Względne odchylenie standardowe (RSD) podczas analizy wodnego roztworu TPA o stężeniu 50 ppb za pomocą tego samego włókna do SPME (pięć powtórzeń) wynosiło 4,7%, a w przypadku różnych włókien do SPME – 7,2% (pięć powtórzeń).

## Analiza próbek rzeczywistych

Próbki osadów dennych z Morza Bałtyckiego pobrano w ramach projektu CHEMSEA, który był realizowany w latach 2011–2014 [1]. Na rysunku 14 przedstawiono miejsca pobrania próbek osadów dennych, przy czym numerami oznaczono te miejsca, w których zidentyfikowano TPA. Próbki, w których stwierdzono obecność TPA poddano analizie HS-SPME-GC-MS/MS z wykorzystaniem włókna do SPME otrzymanego z polianiliny. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3.



Rys. 14. Lokalizacja punktów pobrania próbek osadów dennych Morza Bałtyckiego w ramach projektu CHEMSEA (numery oznaczają miejsca, w których oznaczono TPA)

Fig. 14. Location of collection points of Baltic Sea bottom sediment samples for CHEMSEA project (numbers indicate sites where TPA was determined)

Tabela 3. Zawartość TPA w osadach dennych z Morza Bałtyckiego oznaczona według standardowej procedury ekstrakcja ciecz-ciało stałe oraz metodą SPME na włóknie PANI

Table 3. TPA content in Baltic Sea bottom sediments determined using standard liquid-solid extraction and SPME method on PANI fibers

Numer*	Miejsce pobrania próbki*	Zawartość TPA, µg/kg**	
		według projektu CHEMSEA [1]	z użyciem włókna PANI
1	Głębia Gotlandzka	246,9	268,2
2		352,3	321,4
3		19,6	28,8
4		33,1	40,5
5	Rynna Słupska	20,3	14,4
6	Głębia Gdańska	202,1	188,4
7		97,3	105,4
8		26,8	25,3

\*według oznaczeń na rysunku 14

\*\*w przeliczeniu na suchą masę osadu

## Podsumowanie

W pracy opracowano i zoptymalizowano warunki otrzymywania powłoki włókna SPME zawierającej polianilinę, jako nową fazę stacjonarną. Otrzymane włókna do SPME wykorzystano do analizy trójfenyloarsyny w osadach dennych pobranych z Morza Bałtyckiego oraz w próbkach wody. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że optymalne warunki procesu elektropolimeryzacji na drucie ze stali nierdzewnej były następujące: elektrolit podstawowy 0,1 M roztwór aniliny w 1,25 M roztworze kwasu siarkowego(VI), przedział skanowania  $-0,2 \div 1,1$  V przez pierwsze trzy cykle, a następnie  $0,4 \div 1,1$  V przez kolejnych czternaście cykli z prędkością skanowania 20 mV/s. Otrzymane włókno PANI do SPME miało około 40% większą sprawność ekstrakcji TPA w porównaniu z najlepszym handlowym włóknem DVB/CAR/PDMS.

Przeprowadzone badania wykazały, że technika HS-SPME-GC-MS/MS może być z powodzeniem stosowana do analizy średniolotnego związku, jakim jest TPA w skomplikowanej matrycy osadów dennych. Zaprezentowana w niniejszej pracy metoda z wykorzystaniem włókna do SPME, zawierającego powłokę polianilinową, charakteryzuje się dużym potencjałem do oznaczania związków arseńoorganicznych, ponieważ czułość tej metody jest większa, a granice wykrywalności i oznaczalności są mniejsze niż uzyskane metodą tradycyjnej ekstrakcji ciała stałe-ciecz. W porównaniu do tradycyjnej ekstrakcji typu ciało stałe-ciecz, opracowana technika HS-SPME, wykorzystująca włókno pokryte polianiliną, zyskuje przewagę dzięki swojej prostocie, szybkości, niskim kosztom oraz spełnieniu wymagań tak zwanej zielonej chemii [32].

*Praca została częściowo sfinansowana z funduszków służących rozwojowi młodych naukowców i doktorantów (RMN 08-727/2015 i RMN 08-793/2016) oraz ze środków międzynarodowego projektu Decision Aid for Marine Munitions (DAIMON) – Program Interreg Region Morza Bałtyckiego 2014–2020.*

*Prof. J. Choma – praca była częściowo finansowana ze środków projektu 2016/23/B/ST5/00532 Narodowego Centrum Nauki.*

## LITERATURA

1. J. BELDOWSKI, Z. KLUSEK, M. SZUBSKA, R. TURJA, A.I. BULCZAK, D. RAK, M. BRENNER, T. LANG, L. KOTWICKI, K. GRZELAK, J. JAKACKI, N. FRICKE, A. ÖSTIN, U. OLSSON, J. FABISIAK, G. GARNAGA, J.R. NYHOLM, P. MAJEWSKI, K. BROEG, M. SÖDERSTRÖM, P. VANNINEN, S. POPIEL, J. NAWAŁA, K. LEHTONEN, R. BERGLIND, B. SCHMIDT: Chemical Munitions Search & Assessment – an evaluation of the dumped munitions problem in the Baltic Sea. *Deep-Sea Research Part II* 2016, Vol. 128, pp. 85–95.
2. A. SZAREJKO, J. NAMIEŚNIK: The Baltic Sea as a dumping site of chemical munitions and chemical warfare agents. *Chemistry and Ecology* 2009, Vol. 25, No. 1, pp. 13–26.
3. HELCOM: Report on Chemical Munitions Dumped in the Baltic Sea. Report to the 16<sup>th</sup> Meeting of Helsinki Commission 8–11 March 1994 from the Ad Hoc Working Group on Dumped Chemical Munition (HELCOM CHEMU), Danish Environmental Protection Agency, 1994.
4. T. MISSIAEN, M. SÖDERSTRÖM, I. POPESCU, P. VANNINEN: Evaluation of a chemical munition dumpsite in the Baltic Sea based on geophysical and chemical investigations. *Science of the Total Environment* 2010, Vol. 408, No. 17, pp. 3536–3553.
5. H. SANDERSON, P. FAUSER, M. THOMSEN, P.B. SØRENSEN: Screening level fish community risk assessment of chemical warfare agents in the Baltic Sea. *Journal of Hazardous Materials* 2008, Vol. 154, No. 1–3, pp. 210–215.
6. S. POPIEL, J. NAWAŁA, D. DZIEDZIC, M. SÖDERSTRÖM, P. VANNINEN: Determination of mustard gas hydrolysis products thiodiglycol and thiodiglycol sulfoxide by gas chromatography-tandem mass spectrometry after trifluoroacetylation. *Analytical Chemistry* 2014, Vol. 86, No. 12, pp. 5865–5872.
7. S. HANAOKA, K. NOMURA, S. KUDO: Identification and quantitative determination of diphenylarsinic compounds in abandoned toxic smoke canisters. *Journal of Chromatography A* 2005, Vol. 1085, No. 2, pp. 213–223.
8. O. TERZIC, I. SWAHN, G. CRETU, M. PALIT, G. MALLARD: Gas chromatography-full scan mass spectrometry determination of traces of chemical warfare agents and their impurities in air samples by inlet based thermal desorption of sorbent tubes. *Journal of Chromatography A* 2012, Vol. 1225, pp. 182–192.
9. O. JANEL, K. CAROLYN: Quantitative analysis of chemical warfare agent degradation products in beverages by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2009, Vol. 57, No. 18, pp. 8227–8235.
10. P. VANNINEN: Recommended Operating Procedures for Analysis in the Verification of Chemical Disarmament (2011 Edition). University of Helsinki, Helsinki 2011.
11. C.L. ARTHUR, J. PAWLISZYN: Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry* 1990, Vol. 62, No. 19, pp. 2145–2148.
12. S. POPIEL, M. SANKOWSKA: Determination of chemical warfare agents and related compounds in environmental samples by solid-phase microextraction with gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 2011, Vol. 1218, No. 47, pp. 8475–8479.
13. S. POPIEL, J. NAWAŁA, K. CZUPRYNSKI: Preparation and application of sol-gel acrylate and methacrylate solid-phase microextraction fibres for gas chromatographic analysis of organoarsenic compounds. *Analytica Chimica Acta* 2014, Vol. 837, pp. 52–63.
14. M.O. AZIZ-ZANJANIA, A. MEHDINIAB: Electrochemically prepared solid-phase microextraction coatings – a review. *Analytica Chimica Acta* 2013, Vol. 781, pp. 1–13.
15. M.T. JAFARI, M. SARAJI, H. SHERAFATMAND: Polypyrrole/montmorillonite nanocomposite as a new solid phase microextraction fiber combined with gas chromatography-corona discharge ion mobility spectrometry for the simultaneous determination of diazinon and fenthion organophosphorus pesticides. *Analytica Chimica Acta* 2014, Vol. 814, pp. 69–78.
16. L. PELIT, T.N. DIZDAŞ: Preparation and application of a polythiophene solid phase microextraction fiber for the determination of endocrine-disruptor pesticides in well waters. *Journal of Separation Science* 2013, Vol. 36, No. 19, pp. 3234–3241.
17. F.O. PELIT, L. PELIT, T.N. DIZDAŞ, C. AFTAFA, H. ERTAŞ, E.E. YALÇINKAYA, H. TÜRKMEN, F.N. ERTAŞ: A novel polythiophene-ionic liquid modified clay composite solid phase microextraction fiber: Preparation, characterization and application to pesticide analysis. *Analytica Chimica Acta* 2015, Vol. 859, pp. 37–45.
18. A. MOLLAHOSSEINI, E. NOROOZIAN: Polyphosphate-doped polypyrrole coated on steel fiber for the solid-phase microextraction of organochlorine pesticides in water. *Analytica Chimica Acta* 2009, Vol. 638, No. 2, pp. 169–174.
19. N. ALIZADEH, H. ZARABADIPOUR, A. MOHAMMADI: Headspace solid-phase microextraction using an electrochemically deposited dodecylsulfate-doped polypyrrole film to determine of phenolic compounds in water. *Analytica Chimica Acta* 2007, Vol. 605, No. 2, pp. 159–165.



20. H. MINJIA, T. CHAO, Z. QUNFANG, J. GUIBIN: Preparation of polyaniline coating on a stainless-steel wire using electroplating its application to the determination of six aromatic amines using headspace solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A* 2004, Vol. 1048, No. 2, pp. 257–262.
21. R.A. KHALKHALI, M.B. KEIVANI: Thermogravimetry analysis of electrochemically synthesized polypyrrole conducting polymer films. *Asian Journal of Chemistry* 2005, Vol. 17, pp. 1483–1489.
22. H. BAGHERI, E. BABANEZHAD, A. ES-HAGHI: An aniline-based fiber coating for solid phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water followed by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2007, Vol. 1152, No. 1–2, pp. 168–174.
23. A. MOHAMMADI, A. AMELI, N. ALIZADEH: Headspace solid-phase microextraction using a dodecylsulfate-doped polypyrrole film coupled to ion mobility spectrometry for the simultaneous determination of atrazine and ametryn in soil and water samples. *Talanta* 2009, Vol. 78, No. 3, pp. 1107–1114.
24. A. MEHDINLA, M.F. MOUSAVI: Enhancing extraction rate in solid-phase microextraction by using nano-structured polyaniline coating. *Journal of Separation Science* 2008, Vol. 31, No. 20, pp. 3565–3572.
25. Y. WANG, Y. LI, J. FENG, C. SUN: Polyaniline-based fiber for headspace solid-phase microextraction of substituted benzenes determination in aqueous samples. *Analytica Chimica Acta* 2008, Vol. 619, pp. 202–208.
26. Y. WANG, Y. LI, J. ZHANG, S. XUB, S. YANG, C. SUNA: A novel fluorinated polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography for quantitative determination of polychlorinated biphenyls in water samples. *Analytica Chimica Acta* 2009, Vol. 646, No. 1–2, pp. 78–84.
27. K.K. KROENING, M.J.V. SOLIVIO, M. GARCIA-LOPEZ, A. PUGAC, J.A. CARUSOA: Cytotoxicity of arsenic-containing chemical warfare agent degradation products with metallomic approaches for metabolite analysis. *Metallomics* 2009, Vol. 1, No. 1, pp. 59–66.
28. E. SCHAB-BALCERZAK [Ed.]: Electropolymerization. In-Tech, Rijeka 2011.
29. A. GHASSEMPOUR, N.M. NAJAFI, A. MEHDINIA, S.S.H. DAVARANI, M. FALLAHI, M. NAKHSHAB: Analysis of anatoxin-a using polyaniline as a sorbent in solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2005, Vol. 1078, No. 1–2, pp. 120–127.
30. F. GUO, K. YE, X. HUANG, Y. GAO, K. CHENG, G. WANG, D. CAO: Palladium dispersed in three-dimensional polyaniline networks as the catalyst for hydrogen peroxide electroreduction in an acidic medium. *RSC Advances* 2015, Vol. 5, No. 114, pp. 94008–94015.
31. J. PAWLISZYN: Handbook of Solid Phase Microextraction. Elsevier, Waterloo 2012.
32. B.H. FUMES, M.R. SILVA, F.N. ANDRADE, C.E.D. NAZARIO, F.M. LANÇAS: Recent advances and future trends in new materials for sample preparation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2015, Vol. 71, pp. 9–25.

**Dziedzic, D., Nawala, J., Popiel, S., Choma, J. Development of SPME Method for Determination of Triphenylarsine in Bottom Sediments from the Baltic Sea. *Ochrona Srodowiska* 2017, Vol. 39, No. 4, pp. 9–17.**

**Abstract:** Synthesis of a new stationary phase for SPME based on polyaniline has been developed and optimized. The obtained stationary phase is designed for analysis of triphenylarsine (TPA) which is a marker of chemical warfare agents dumped in the Baltic Sea. The best TPA sorption properties were observed for fiber obtained during the electropolymerization of aniline from 0.1 M solution in 1.25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Three cycles of scanning were performed in the range from –0.2 to 1.1 V, followed by 14 cycles in the range from 0.4 to 1.1 V, at a scanning speed of 20 mV/s. These conditions guarantee accurate, leveled and repeatable coating of the fiber with the polymer

stationary phase. The maximum working temperature of the resulting SPME fiber was 220 °C. It exhibited approximately 40% higher TPA extraction efficiency than the best available commercial fiber: DVB/CAR/PDMS. The highest TPA extraction efficiency was obtained at 60 °C and after 90 min sorption. The limits of detection and quantification for the developed TPA analysis method were respectively 0.1 and 0.5 ppb. The precision of the method for five consecutive measurements was 4.7% for the same fiber and 7.2% for the five commercial fibers. Compared to standard liquid-solid extraction, the HS-SPME technique developed based on polyaniline-coated fiber remains competitive as simple, quick and low-cost.

**Keywords:** Solid phase microextraction (SPME), polyaniline, fiber, electropolymerization, triphenylarsine, extraction, desorption, bottom sediments.