

## Patrycja MAKOŚ, Grzegorz BOCZKAJ\*

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,

\*Autor do korespondencji, e-mail: grzegorz.boczka@gmail.com

### Zastosowanie chromatografii gazowej do rozdzielania i oznaczania lotnych związków azoto – organicznych (LZN) w próbkach wody i ścieków.

**Streszczenie:** W pracy dokonano przeglądu i porównania metod opartych na chromatografii gazowej do oznaczania lotnych związków azoto-organicznych (LZN) w próbkach wody i ścieków. Przedstawione zostały metodyki analityczne wykorzystujące zarówno detektory selektywne tj. detektor azotowo-fosforowy (NPD), detektor powierzchniowej jonizacji (SID), detektor chemiluminescencyjny azotu (CLND), detektor wychwytu elektronów (ECD) jak i detektorów uniwersalnych typu spektrometr mas (MS), tandemowy spektrometr mas (MS/MS) oraz detektor płomieniowo jonizacyjny (FID). Ze względu na wysoką toksyczność oraz negatywne oddziaływanie LZN na środowisko, konieczne staje się opracowanie nowych metod analitycznych, które umożliwią oznaczenie związków na niskich poziomach stężeń. Spośród dostępnych metod największą popularnością i największym potencjałem do różnorodnych zastosowań jest chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas, ponieważ w połączeniu z odpowiednią techniką izolacji lub/wzbogacania analitów, zapewnia niskie granice wykrywalności względem większości związków z grupy LZN. Pozostałe detektory wykazują wysoką selektywność dla mniejszej liczby związków LZN.

**Słowa kluczowe:** Lotne związki azoto-organiczne, LZN, woda, ścieki, chromatografia gazowa, detektory uniwersalne, detektory selektywne.

### Application of gas chromatography for separation and quantification of Volatile Nitrogen-containing Compounds (VNCs) in samples of water and wastewater.

**Abstract:** The paper presents a review and comparison of gas chromatographic methods for determination of Volatile Nitrogen-containing Compounds (VNCs) in samples of water and wastewater. The analytical methods that uses both selective detectors such as Nitrogen-Phosphorus Detector (NPD), Surface Ionization Detector (SID), Nitrogen Chemiluminescence Detector (CLND), Electron Capture Detector (ECD) and universal detectors: Mass Spectrometry (MS), Tandem Mass Spectrometry (MS/MS) and Flame Ionization Detector (FID) were described. Due to the high toxicity and negative effects of VNCs on the environment, it becomes necessary to develop new analytical methods that allow determination of compounds at low concentration level. Among all available methods, the most popular and the greatest potential for a variety of applications have gas chromatography coupled with mass spectrometry, because in combination with techniques of isolation and / or enrichment of the analytes, provide low limits of detection for most VNCs. Other detectors have a high selectivity for a smaller number of VNCs compounds.

**Key words:** Volatile Nitrogen-containing Compounds, VNCs, water, wastewater, gas chromatography, universal detectors, selective detectors.

**Użyte skróty:** AALLME- Metoda mikroekstrakcji ciecz-ciecz wspomagana powietrzem, AFID- Alkaliczny detektor płomieniowo-jonizacyjny, CE - Elektroforeza kapilarna, CLLE- Ciągła ekstrakcja ciecz-ciecz, CLND- Detektor chemiluminescencyjny azotu, DCM-dichlorometan, DLLME-Dyspersyjna mikroekstrakcja w układzie ciecz-ciecz, DUSA-DLLME- Dyspersyjna mikroekstrakcja w układzie ciecz-ciecz wspomagana promieniowaniem mikrofalowym, ECD- Detektor wychwytu elektronów, ECNI- Ujemna jonizacja wychwytu elektronów, EI- Jonizacja elektronowa, FAEME- mikroekstrakcja z wytworzeniem emulsji za pomocą włókna, FID- Detektor płomieniowo-jonizacyjny, GC- Chromatografia gazowa, HF-LPME- Mikroekstrakcja przez membranę do fazy ciekłej, HLLE- jednorodna ekstrakcja ciecz-ciecz, HSME- Mikroekstrakcja z fazy nadpowierzchniowej, HS-SDME - Ekstrakcja do pojedynczej kropli umieszczonej w fazie nadpowierzchniowej, HS-SPME - mikroekstrakcja z fazy nadpowierzchniowej, In-tube SPME- Mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej w otwartej rurze, IRMS- Jonizacja oznaczania stosunków izotopowych, LC- Chromatografia cieczowa, LOD- Granica wykrywalności, LV-DAI- Bezpośrednie dozowanie dużej objętości próbki, LZN- Lotne związki azoto-organiczne, LZO- Lotne związki organiczne, LZS- Lotne związki siarko-organiczne, LZT- Lotne związki tleno-organiczne, MA-HS-SPME- mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej z fazy nadpowierzchniowej wspomagana promieniowaniem mikrofalowym, MS- Spektrometr mas, MS/MS- tandemowa spektrometria mas, NDMA- N-Nitrozodimetyloamina, NMOR- N-Nitrozomorfolina, NPD- Detektor azotowo-fosforowy, NPIP- N- Nitrozopiperidyna, NPYR- N- Nitrozopirolidyna, PFBAY- Pentafluorobenzaldehyd, PDMS- Polidimetylosiloksan, PDMS/DVB- Kopolimer diwinylobenzenu i polidimetylosiloksanu, PFBOC- chlorek pentafluoro benzylowy, PLOT- Kolumna kapilarna z warstwą porowatą, PPESK- Polifitalazoeterosulfoketon, RSD- względne odchylenie standardowe, SBSE- Ekstrakcja ruchomym elementem sorpcyjnym, SDME- Mikroekstrakcja do pojedynczej kropli, SHS- Statyczna analiza fazy nadpowierzchniowej, SID- Detektor powierzchniowej jonizacji, SIM- Selektywne monitorowanie jonów, SPE- Ekstrakcja do fazy stałej, SPME- Mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej, TD/SD- Termiczna desorpcja połączona z ekstrakcją sorpcyjną, TFECF- 2,2,2-trifluoroetylo chlorometanian, TID- Detektor termojonowy, US EPA- Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska, UV- Promieniowanie ultrafioletowe

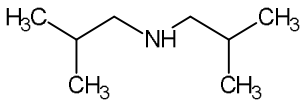
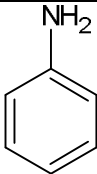
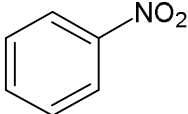
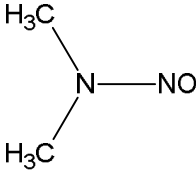
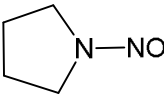
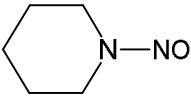
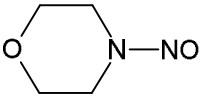
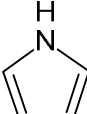
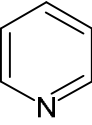
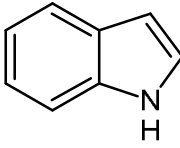
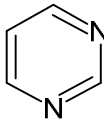
## 1. Wstęp (Introduction)

Lotne związki organiczne (LZO) określone są przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (US EPA) jako związki organiczne o prężności par wyższej od 0,01 kPa w temperaturze 25°C [1]. W ich skład wchodzi m.in. lotne związki siarko-organiczne (LZS), tleno-organiczne (LZT), lotne związki azoto-organiczne (LZN), lotne węglowodory aromatyczne oraz alifatyczne. Z pośród szerokiej gamy tych związków, ważną rolę w zanieczyszczeniu środowiska wodnego ogrywają lotne związki azoto-organiczne (Tabela 1), które charakteryzują się wysoką toksycznością, trwałością i zdolnością do akumulacji w łańcuchu pokarmowym. LZN są również niebezpieczne dla zdrowia ludzi ponieważ działają drażniąco na układ oddechowy, skórę oraz błony śluzowe. W środowisku wodnym mogą przekształcać się do nitrozoamin, z których aż 85% zostało zakwalifikowanych jako substancje rakotwórcze [2]. Wobec czego większość państw ustaliło maksymalne dopuszczalne stężenie nitrozoamin w wodzie, w tym dla głównego przedstawiciela nitrozo dimetyloaminy (NDMA) wynoszącej 10 ng/L [3-5] Natomiast w ściekach graniczna wartość wynosi 200 ng/L [6]. Głównymi emitentami/źródłami LZN jest przemysł rafineryjny i petrochemiczny [7-13], farmaceutyczny [14], jak również przemysł zajmujący się wytwarzaniem tworzyw sztucznych, barwników, antyutleniaczy oraz materiałów wybuchowych. LZN mogą także powstawać w wodzie pitnej na skutek chlorowania wody [15-16].

Ze względu na wymogi oznaczania LZN na bardzo niskim poziomie stężeń, konieczne jest stosowanie bardzo czułych i selektywnych technik analitycznych. Aktualnie w analizie wody i ścieków wykorzystuje się przede wszystkim techniki chromatograficzne, w tym chromatografię gazową (GC) z detektorami uniwersalnymi oraz selektywnymi [17], chromatografię cieczową (LC) [18-19] oraz elektroforezę kapilarną (CE) [21]. Oznaczanie LZN w próbkach wody stwarza wiele problemów z uwagi na specyficzne właściwości fizykochemiczne tj. wysoka polarność, zasadowy charakter, wysoka lotność i rozpuszczalność w wodzie. W przypadku amin dodatkowy problem stanowi obecność wiązania wodorowego, które wywołuje ogonowanie pików oraz brak charakterystycznych jonów uniemożliwiających stosowanie detektora MS [22-23]. Dlatego nieodzownym elementem technik chromatograficznych jest stosowanie izolacji lub/i wzbogacania analitów, a w przypadku amin stosowanie odpowiednich odczynników upochadniających.

**Tabela 1.** Zestawie popularnych związków z grupy lotnych związków azoto-organicznych (LZN).

**Table 1.** A list of common compounds from the group of Volatile Nitrogen-containing Compounds (VNCs).

| Aminy (Amines)  |   | Związki nitrowe (Nitro Compounds)   |   |
|---|---|---|---|
|  |  |  |   |
| N-Nitrozoaminy (N-Nitrosamines)   |   |   |   |
|  |  |   |  |
| N-Nitrosodimetyloamina<br>(NDMA)  | N- Nitrozopirolidyna<br>(NPYR)  | N- Nitrozopiperidyna<br>(NPIP)  | N-Nitrozomorfolina<br>(NMOR)  |
| Heterocykliczne związki azotowe (Heterocyclic nitrogen compounds)                   |   |   |   |
|  |  |   |  |
| Piról   | Pirydyna  | Indol   | Pirydyna  |

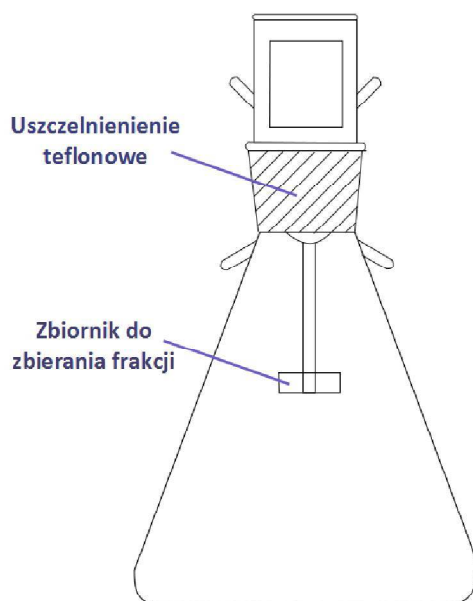
## 2. Zastosowanie chromatografii gazowej z detektorami selektywnymi (*Application of gas chromatography with selective detectors*)

### 2.1. Detektor azotowo-fosforowy (NPD) (*Nitrogen-Phosphorus Detector*)

Jedną z najpowszechniej wykorzystywanych metod oznaczania związków azoto-organicznych w próbkach wody i ścieków oparta jest na zastosowaniu chromatografii gazowej w połączeniu z selektywnym detektorem azotowo-fosforowym (NPD), nazywanym również detektorem termionowym (ang. *Thermionic Detector*, TID). Pierwszy tego typu detektor został opracowany w 1964 roku przez Karmen i Giuffrida do oznaczania fosforowych i chlorowanych węglowodorów [24]. Dopiero trzy lata później stwierdzono również jego przydatność w identyfikacji związków azotowych [25]. Ówczesny detektor tzw. alkaliczny detektor płomieniowo-jonizacyjny (ang. *Alkali Flame Ionization Detector*, AFID), w którym sygnał otrzymywany był poprzez zastosowanie źródła jonizacji w postaci soli metali alkalicznych oraz palnika zasilanego wodorem i powietrzem, charakteryzował się słabą stabilnością oraz koniecznością częstej wymiany źródła jonów. W celu wyeliminowania tych wad, stosowano wiele nowych rozwiązań [26], jednak najlepsze rezultaty otrzymali w 1974 roku Kolb i Bisschof, którzy zastąpili sole metali alkalicznych, nielotnym krzemianem rubidu osadzonym na szklanym złożu, natomiast palnik zastąpiono drutem platynowym oraz zastosowano znacznie mniejszy przepływ objętościowy wodoru, który uniemożliwiał podtrzymywanie płomienia w detektorze. Dzięki takim zabiegom uzyskano wyższą czułość, selektywność oraz poprawę stabilności [27]. Zasada działania współczesnych detektorów azotowo-fosforowych polega na wytworzeniu w detektorze aktywnej warstwy granicznej lub plazmy w temperaturze 600-800°C, w której następuje rozkład związków na produkty elektrycznie ujemne ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$  i  $\text{PO}_2$ ), a następnie wytworzeniu ujemnych jonów ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{PO}^-$ ,  $\text{PO}^{2-}$ , i  $\text{PO}^{3-}$ ) w podwyższonej temperaturze z zastosowaniem katalizatorów alkalicznych umieszczonych w źródle ceramicznym [28-29].

Krótkołańcuchowe aminy alifatyczne stwarzają wiele problemów podczas izolacji z próbek wody, a także w trakcie oznaczeń chromatograficznych [30-31]. Dlatego jednym z wymogów oznaczania amin na niskich poziomach stężeń jest zastosowanie upochodniania. Najpopularniejszymi odczynnikami derytatyżującymi stosowanymi w technice GC-NPD są chlorek pentafluorobenzylowy (ang. *PFB*, PFB<sub>5</sub>Cl), PFB<sub>5</sub>OC) [32], chlorek dimetylotiofosfoniowy [33] oraz 2,2,2-trifluoroetylochlorometanian (ang. *2',2',2-trifluoroethyl chloroformate*, TFECF) [34]. Po przeprowadzeniu analizów w pochodne, należy zastosować odpowiednią technikę ekstrakcji. Przykładowo podczas zastosowania termicznej desorpcji połączonej z ekstrakcją sorpcyjną (ang. *Thermal Desorption / Sorptive Extraction*, TD/SD), krótkołańcuchowe aminy mogą być oznaczane w stężeniach sub-ppb [32]. Natomiast po zastosowaniu techniki mikroekstrakcji z fazy nadpowierzchniowej (ang. *Headspace solid-phase micro extraction*, HS-SPME), wartości LOD dla amin krótkołańcuchowych mieszczą się w zakresie od 3 do 56 µg/L [35]. Lotne II i III rzędowe aminy w układzie statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej (ang. *Static Headspace*, SHS) połączonej z GC-NPD, w warunkach zasadowych, rozdzielone na selektywnej kolumnie PoraPLOT Amines, mogą być oznaczane na niskich poziomach stężeń w zakresie od 0,2 do 20 µg/L. W przypadku I rzędowych związków tj. metyloamina, propyloamina i butyloamina wartości LOD są znacznie wyższe i wynoszą odpowiednio 1000, 2000, 3000 µg/L. Dodatkowo, kolumna która umożliwia rozdzielanie szerokiej gamy związków aminowych, wymaga systematycznego dodania amoniaku do próbki w stężeniu 0,05M, w celu uzyskania zadowalającej powtarzalności [37]. Zupełnie innym typem izolacji amin tj. metyloamina, dimetyloamina oraz trimetyloamina jest procedura mikrodyfuzji, którą przeprowadza się w kolbie dyfuzyjnej Cavett'a przedstawionej na rysunku 1, aż do momentu osiągnięcia stanu równowagi. W połączeniu z detekcją GC-NPD, zapewnia niskie granice wykrywalności [38].

Większość metod analitycznych opartych na GC-NPD sprawdza się w przypadku oznaczania nitrozoamin w strumieniach ścieków, gdzie stężenie tych związków jest bardzo duże. Natomiast często pomimo zastosowania technik ekstrakcyjnych tj. mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej (ang. *Solid Phase Microextraction*, SPME), ciągła ekstrakcja ciecz-ciecz (ang. *Continuous Liquid-Liquid Extraction*, CLLE) oraz ekstrakcja do fazy stałej (ang. *Solid Phase Extraction*, SPE), technika ta nie jest wystarczająco czuła, aby sprostać wymogom analityki wody pitnej. Aktualne standardy wymagają stosowania metod, których wartość granicy wykrywalności mieści się w zakresie 1 – 10 ng/L [39-42]. Dodatkowo nie zaleca się stosowania połączenia SPME z układem GC-NPD w oznaczaniu N-nitrozoamin, ponieważ wartości odzysku mieszczą się w granicy +/- 30% dla związków tj. NDMA, NDPA, NDEA, NMEA, natomiast w przypadku NDMA wartość ta wynosi aż +159%. Ponadto nie możliwe jest oznaczenie NPIP, ze względu na występowanie zakłóceń matrycy. Wartości LOD również nie są zadowalające, gdyż mieszczą się w zakresie od 70 do 350 ng/L [42].



Rys. 1. Kolba dyfuzyjna Cavett'a.

Fig. 1. Cavett diffusion flask.

## 2.2. Detektor powierzchniowej jonizacji (SID) (Surface Ionization Detector)

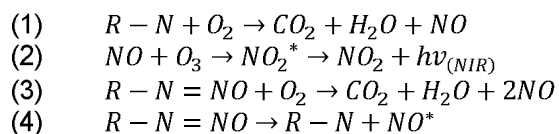
Zasada działania detektora powierzchniowej jonizacji (SID), wykorzystuje zjawisko tworzenia jonów dodatnich i ujemnych podczas desorpcji termicznej cząsteczek z powierzchni ciała stałego. Detektor SID składa się z diody która ogrzewa anodę będącą emiterym i katodę spełniającą funkcję kolektora jonów. Podczas przejścia próbki przez diodę, padające na powierzchnię emitery cząsteczki ulegają desorpcji i przemieszczają się zgodnie z polem elektrycznym do elektrody kolektorowej [40]. W zależności od rodzaju konstrukcji materiał jonizujący stanowi Ru, Ir, Pt oraz Mo [43-45]. SID może pracować jako detektor selektywny dla związków fosforowych, azotowych oraz po niewielkiej modyfikacji jako detektor uniwersalny typu FID [46]. Jednak szczególnie sprawdza się w oznaczaniu śladowych zawartości związków organicznych [47]. Wydajność jonizacji związków azotowych uzależniona jest od charakteru grup funkcyjnych. Przykładowo w grupie amin I-, II-, i III-rzędowych wydajność wzrasta wraz ze wzrostem rzędowości. Dla trzyczędowych alkiloamin wartość ta mieści się w zakresie 0,1-0,05 A/Pa·cm<sup>2</sup> [48]. Pod względem czułości oraz selektywności dla związków azoto-organicznych SID wykazuje zbliżone wartości do detektora NPD [37]. Istotną zaletą detektora SID, jest możliwość pracy w próżni, jak i pod ciśnieniem atmosferycznym oraz fakt niskiej wrażliwości na parę wodną. Jest to dużym ułatwieniem szczególnie podczas analityki wody i ścieków, ponieważ to eliminuje konieczność stosowania czasochłonnych procedur usuwania wody [40,48]. Technika GC-SID znalazła praktyczne zastosowanie przede wszystkim w badaniu zawartości związków wielkocząsteczkowych, w tym głównie leków oraz pestycydów [50-52]. Istnieje tylko kilka doniesień nad zastosowaniem detektora SID w analityce wody i ścieków.

Z przeprowadzonych badań nad porównaniem detektorów NPD i SID, w których zastosowano mieszaninę składającą się z 6 związków azotowych (acetonitryl, pirydyna, dimetyloformamid, diizobutyloamina, anilina i nitrobenzen), wynikają znaczne różnice w otrzymanych chromatogramach. Na chromatogramie otrzymanym w wyniku analizy GC-SID, jedynie 2 związki tj. pirydyna oraz diizobutyloamina wykazują większą intensywność sygnału, w porównaniu z tym uzyskanym w wyniku analizy GC-NPD. Ponadto na podstawie wartości LOD wykazano, że detektor SID sprawdza się głównie w oznaczaniu amin III-rzędowych [49,53-54].

## 2.3. Detektor chemiluminescencyjny azotu (CLND) (Nitrogen Chemiluminescence Detector)

Kolejnym selektywnym detektorem stosowanym w chromatografii gazowej do wykrywania związków azoto-organicznych jest detektor chemiluminescencji azotu (CLND). Jego zasada działania, zgodnie z reakcjami (1) i (2) polega na spalaniu próbki w wysokiej temperaturze (>1000°C) i wytworzeniu tlenku azotu (NO), który następnie w reakcji z ozonem generuje dwutlenek azotu w stanie wzbudzonym (NO<sub>2</sub>\*), co

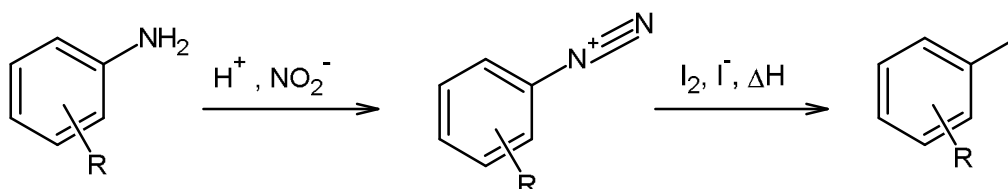
przyczynia się do wytworzenia fotonu światła w zakresie od 600 do 900 nm, czyli powstania zjawiska chemiluminescencji [55]. W przypadku nitrozoamin, zjawisko to uwarunkowane jest powstawaniem rodnika nitrozyłowego pod wpływem wysokiej temperatury - reakcja (3) i (4) [56].



Zastosowanie układu ekstrakcji SPME w połączeniu z GC-CLND zapewnia najbardziej wiarygodne wyniki w oznaczaniu N-nitrozoamin w próbkach ścieków, w porównaniu do metod wykorzystujących detektory typu MS oraz NPD. Wyznaczone w badaniu wartości odzysku dla 6 związków wynosiły +/-15%, a wartości LOD mieściły się w zakresie 15-110 ng/L [42]. Znacznie niższe wartości LOD dla N-nitrozodimetyloaminy można uzyskać stosując metodę polegającą na filtracji próbki, a następnie ekstrakcji ciągłej dichlorometanem (DCM). Po otrzymaniu fazy organicznej zatęża się ją do 1 mL i nanosi na pułapkę sorpcyjną. Pozostałości rozpuszczalnika usuwa się za pomocą strumienia helu i stosując desorpcję termiczną wprowadza się wzbogaconą próbkę do kolumny chromatograficznej. Tak złożona procedura umożliwia oznaczenie NDMA na poziomie 2 ng/L [57]. Metoda, która znacząco skraca czas analizy oraz zmniejsza stukrotnie zużycie DCM oparta jest na zastosowaniu ekstrakcji SPE z zastosowaniem membranowych krążków ekstrakcyjnych C18, które mają za zadanie usunąć obojętne i niepolarne związki. Następnie próbka ekstrahowana jest niewielką ilością DCM. Dalsza procedura nie ulega zmianie, a wartość LOD dla NDMA wynosi 3 ng/L [58]. Klasyczna ekstrakcja ciecz-ciecz dichlorometanem, umożliwia oznaczenie nitrofenoli w układzie GC-CLND w zakresie 0,1-1,0 µg/L [59].

## 2.4. Detektor wychwytu elektronów (ECD) (Electron Capture Detector)

Detektor wychwytu elektronów, którego zasada działania oparta jest na zjawisku absorpcji elektronów przez cząsteczki elektrofilowe, wykazuje wysoką czułość wobec związków zawierających atomy o dużym powinowactwie elektronowym, głównie dla chlorowcoorganicznych, dla których jest detektorem specyficznym. Dla związków z grupy LZN jest detektorem selektywnym, jednak w przypadku bardzo złożonego składu matrycy stopień selektywności nie jest wystarczający. Jednym ze sposobów zwiększenia czułości detektora ECD, jest wprowadzenie cięższych halogenów do struktur analitów. Ponieważ odpowiedź detektora wzrasta w następującej kolejności  $F < Cl < Br < I$  [60], to najodpowiedniejszymi odczynnikami do derywatywacji są związki tworzące jodo-pochodne. W przypadku oznaczania 56 amin aromatycznych jedynie dla 6 związków, w wyniku reakcji jodowania nie można otrzymać pochodnych, ze względu na trudności w utworzeniu soli diazoniowych, które stanowią pierwszy etap derywatywacji (Rys. 2). Dla pozostałych związków po zastosowaniu dodatkowego etapu ekstrakcji SPE granice wykrywalności wynoszą 0,25 - 4,0 µg/L [61-62]. Aminy aromatyczne nie są poddane procesowi derywatywacji (o ile w ogóle istnieje możliwość oznaczenia ich za pomocą detektora ECD), wykazują duże ogonowanie pików w porównaniu do odpowiadających im jodopochodnych. Ponadto granice wykrywalności 4-jodopochodnych (4-jodotoluenu, 4-jodo-2-nitrotoluenu i 4-jodo-2,6-dinitrotoluenu), są dziesięciokrotnie niższe od 2-jodopochodnych [63]. Te same związki poddane procesowi derywatywacji za pomocą bromu i ekstrakcji ciecz-ciecz, wykazują jeszcze niższe granice wykrywalności [64], jednak w obydwu przypadkach wartości te są rzędu mg/L, przez co opisane metody nie mogą być wykorzystywane do rutynowych analiz środowiskowych. W przypadku aniliny problem ten może być rozwiązany poprzez zastosowanie ekstrakcji SPME i derywatywacji bromem. W takim układzie wartość LOD wynosi 3 ng/L [65].



Rys. 2. Schemat reakcji jodowania amin aromatycznych.  
Fig. 2. Iodination reaction of aromatic amines.

Przykładem metody oznaczania związków nitrowych, w której nie stosuje się odczynników do derywatywacji jest metoda ekstrakcji SPME z włóknem z polianiliny, która wykazuje wysoką trwałość termiczną w porównaniu do handlowo dostępnych włókien z polidimetylosiloksanu (ang. *Polydimethylsiloxane*, PDMS, kopolimeru diwinylobenzenu i polidimetylosiloksanu (ang. *Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene*, PDMS/DVB), poliakrylanu [66]. Dodatkowo metoda zapewnia niskie granice wykrywalności [67]. Zastosowanie włókna w postaci Polifitalazynoeterosulfoketonu (ang. *Poly(phthalazine ether sulfone ketone)*, PPEK) zapewnia o trzy rzędy wielkości mniejsze wartości LOD niż włókna na bazie kopolimeru carbowax/diwinylobenzen (CW/DVB), ze względu na wysokie powinowactwo do nitrowych związków aromatycznych wywołanego oddziaływaniem  $\pi$ - $\pi$ , dipol-dipol oraz oddziaływaniami polarnych grup funkcyjnych [68]. Dobre wyniki zapewnia również metoda polegająca na mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej z fazy nadpowierzchniowej wspomagana promieniowaniem mikrofalowym (MA-HS-SPME). Wydajność ekstrakcji jest nawet 4-krotnie wyższa niż w przypadku zastosowania konwencjonalnego ogrzewania [69]. Inną metodą oznaczania związków nitrowych, która nie wymaga stosowania odczynników do derywatywacji oraz czasochłonnych procedur ekstrakcji jest technika bezpośredniego dozowania dużej objętości próbki do kolumny chromatografu gazowego (LV-DAI). Metoda ta polega na jednoczesnym wprowadzeniu próbki w objętości 50  $\mu$ L i wstępnej obróbki on-line, podczas której woda adsorbowana jest przez sorbent umieszczony w rurze wlotowej, a anality desorbowane są w temperaturze 150°C i przenoszone do kolumny chromatografu gazowego [70].

Porównanie powyżej opisanych metod oznaczania związków z grupy LZN techniką chromatografii gazowej z detektorami selektywnymi przedstawiono Tabeli 2.

**Tabela 2.** Zestawienie metod analitycznych opartych na chromatografii gazowej z detektorami selektywnymi stosowanymi do oznaczania LZN.

**Table 2.** A list of gas chromatographic methods with selective detectors for the determination of VNCs.

| Detektor (Detector) | Technika izolacji/wzbogacania (Isolation/enrichment technique) | Odczynnik upochadniający (Derivatizing reagent) | Oznaczane związki (Determined compounds) | Matryca próbki (Sample matrix) | LOD  | Literatura (Literature) |
|---------------------|--|---|--|--------------------------------|--|-------------------------|
| AFID                | -  | Chlorek dimetylotiofosfonowy                    | Aminy, aminokwasy                        | -                              | 0,5 $\mu$ g/L                                      | [33]                    |
| NPD                 | TD/SE  | PFBOC   | Aminy krótkołańcuchowe (C2-C6)           | Woda wodociągowa               | <1 $\mu$ g/L                                       | [32]                    |
|                     | -  | TFECF   | I i II-Rzędowe aminy alifatyczne         | Woda                           | 20 $\mu$ g/L                                       | [34]                    |
|                     | HS-SPME  | -   | Aminy krótkołańcuchowe (C1-C6)           | Ścieki, woda z rzeki           | 3-56 $\mu$ g/L                                     | [35]                    |
|                     | -  | -   | Trimetyloamina,                          | Ścieki                         | 10 $\mu$ g/L                                       | [36]                    |
|                     | SHS  | -   | I, II, III-rzędowe aminy                 | Ścieki                         | 0,2-3000 $\mu$ g/L                                 | [37]                    |
|                     | Mikrodyfuzja   | -   | Aminy                                    | Woda morską                    | 0,07-0,70 $\mu$ g/L                                | [38]                    |
|                     | LLE  | -   | N-nitrozodimetyloamina                   | Woda                           | 150 ng/L   | [40]                    |
|                     | CLLE, SPE<br>SPME  | -<br>-  | N-Nitrozoaminy                           | Woda, ścieki                   | 5-15 ng/L<br>70 - 350 ng/L                         | [41]<br>[42]            |
| SID                 | -  | -   | I – rzędowe aminy                        | Woda                           | $3,4 \cdot 10^{-11}$<br>$2,8 \cdot 10^{-10}$ g/s   | [49,53-54]              |
|                     |  |   | II-rzędowe aminy                         |                                | $3,4 \cdot 10^{-13}$ -<br>$3,3 \cdot 10^{-12}$ g/s |                         |
|                     |  |   | III-rzędowe aminy                        |                                | $2,7-9,0 \cdot 10^{-14}$<br>g/s                    |                         |
|                     |  |   | Tributyloamina                           |                                | $10^{-14}$ g/s                                     |                         |
| CLND                | SPME   | -   | N-Nitrozoaminy                           | Woda, ścieki                   | 15-110 ng/L  | [42]                    |
|                     | CLLE-SPE   | -   | N-nitrozodimetyloamina                   | Woda gruntowa,<br>pitna        | 2 ng/L   | [57]                    |
|                     | SPE  | -   |  |                                | 3 ng/L   | [58]                    |
|                     | LLE  | -   | Nitrofenole                              | Woda opadowa,<br>śnieg         | 0,1-1 $\mu$ g/L                                    | [59]                    |
| ECD                 | SPE  | Jod   | Aminy aromatyczne                        | Woda, ścieki                   | 0,25-4,0 $\mu$ g/L                                 | [61,62]                 |
|                     | LLE  | Jod   |  |                                | 0,02-10 mg/L                                       | [63]                    |
|                     | LLE  | Brom  |  |                                | 0,02-0,5 mg/L                                      | [64]                    |
|                     | SPME   | Brom  | Anilina                                  | Woda pitna                     | 3 ng/L   | [65]                    |
|                     | SPME   | -   | Nitrowe związki aromatyczne              | Woda                           | 1,0-10 ng/L  | [67]                    |
|                     | SPME   | -   |  | Woda morską,<br>gruntowa       | 0,24-0,59 ng/L                                     | [68]                    |
|                     | MA-HS-SPME   | -   |  | Woda z rzeki                   | 5,5-10,7 ng/L                                      | [69]                    |
| LV-DAI              | -  | Woda  |  | 0,08-0,13 $\mu$ g/L            | [70]   |                         |

### 3. Zastosowanie chromatografii gazowej z detektorami uniwersalnymi (*Application of gas chromatography with universal detectors*)

#### 3.1. Detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) (*Flame Ionization Detector*)

Popularnym detektorem uniwersalnym wykorzystywanym w chromatografii gazowej do oznaczania związków zawierających w swej budowie wiązania C-H, jest detektor płomieniowo-jonizacyjny. W analityce lotnych związków azoto-organicznych jest stosowany przede wszystkim do oznaczania amin alifatycznych, aromatycznych oraz nitrowych związków aromatycznych, poprzez uprzednie przygotowanie próbki z zastosowaniem różnych technik ekstrakcyjnych. Dodatkowo, w celu zwiększenia czułości często stosuje się także odczynniki upochaniające w postaci: estru butylowego kwasu chloromrówkowego [71], oraz bezwodnika octowego [72].

Oznaczanie N-nitrozoamin w próbkach z wodną matrycą, techniką chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym w połączeniu z ekstrakcją SPE bez zastosowania upochadniania, nie zapewnia wystarczającej czułości [73]. Podczas wykorzystania tej samej techniki przygotowania próbki i oznaczeniu analitów techniką GC-FID otrzymuje się wartości LOD o 2 – 3 rzędy wielkości wyższe niż w przypadku detektora NPD [73]. Natomiast inne techniki ekstrakcji tj. ekstrakcja do pojedynczej kropli z fazy nadpowierzchniowej (HS-SDME) [74], ekstrakcja z ruchomym elementem sorpcyjnym (SBSE) [75] pozwala na oznaczenie amin alifatycznych dla których wartości LOD są rzędu  $\mu\text{g/L}$ . Metoda mikroekstrakcji ciecz-ciecz wspomaganą powietrzem (ang. *Air-Assisted Liquid-Liquid Microextraction*, AALLME) polegająca na jednoczesnej derywatywacji oraz ekstrakcji poprzez zastosowanie szybkiej reakcji z estrem butylowym kwasu chloromrówkowego w środowisku zasadowym, z wytworzeniem pochodnych karbaminianowych, zapewnia niskie wartości LOD w zakresie 0,3 – 2,6  $\mu\text{g/L}$ . Powstałe pochodne są stabilne termicznie, a cała procedura przygotowania próbki może być wykonana w ciągu 5 min [71].

Aromatyczne związki nitrowe tj. nitrobenzen, nitrotoluen, nitrofenol oraz ich pochodne mogą być z powodzeniem oznaczane w oparciu o różne typy ekstrakcji w połączeniu z techniką chromatografii gazowej z detekcją FID. Przykładem metody wymagającej najmniejszego nakładu czasu pracy jest jednorodna ekstrakcja ciecz-ciecz (HLLC), nazywana inaczej dyspersyjną mikroekstrakcją w układzie ciecz-ciecz (DLLME), w której wykorzystywane jest zjawisko rozdzielania faz w trójskładnikowym układzie rozpuszczalników tj. woda/metanol/chloroform [76] lub woda/acetoniol/ $\text{CCl}_4$  i woda/metanol/ $\text{CCl}_4$  [77]. W każdym z układów otrzymuje się porównywalne wartości LOD rzędu  $\mu\text{g/L}$ . Bardziej czasochłonna metoda SPME-GC/FID, w której stosuje się nietrawne, niepolarne włókna wykonane z polidimetylosiloksanu umożliwia oznaczanie nitrowych związków aromatycznych dla których wartości LOD wynoszą 9 – 15  $\mu\text{g/L}$  [78]. Natomiast zmodyfikowana metoda polegająca na mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej w otwartej rurce (In-tube SPME) i GC-FID, pomimo zastosowania derywatywacji nie wykazuje zadowalających wyników. W porównaniu z innymi związkami z grupy fenoli, dla nitrofenolu obserwuje się najniższą wydajność ekstrakcji. Poprawę efektywności ekstrakcji można uzyskać jedynie poprzez dodatek NaCl [72]. Procedura mikroekstrakcji z fazy nadpowierzchniowej (HSME), w której wykorzystuje się rozpuszczalniki w objętości  $\mu\text{L}$  zawieszane na końcu igły w porównaniu do standardowej procedury SDME, zapewnia niższe granice wykrywalności aromatycznych związków nitrowych w próbkach wody i ścieków [79-80].

#### 3.2. Spektrometr mas (MS) (*Mass Spectrometry*)

Popularnym detektorem stosowanym do oznaczania LZN w próbkach z wodną matrycą jest spektrometr mas, którego zasada działania polega na pomiarze stosunku masy do ładunku elektrycznego ( $m/z$ ). Związki mogą być poddawane różnym typom jonizacji. Przykładowo, zastosowanie GC-MS w warunkach ujemnej jonizacji wychwytu elektronów (ang. *Electron Capture Negative Ionization*, ECNI) do detekcji nitrowych związków aromatycznych w ściekach, w porównaniu do metody opartej na jonizacji elektronowej (ang. *Electron Ionization*, EI) oraz oznaczania stosunków izotopowych (ang. *Isotope Ratio Mass Spectrometry*, IRMS), wykazuje znacznie wyższą selektywność i czułość względem wszystkich analitów. Ponadto zastosowanie EI w trybie selektywnego monitorowania jonów (ang. *Single Ion Monitoring*, SIM), stwarza wiele problemów na etapie identyfikacji związków, ze względu na występowanie licznych koelucji oraz dużych podobieństw w widmach masowych [81-83]. Pomimo tych niekorzystnych cech metoda EI w trybie SIM jest najpowszechniej wykorzystywanym układem do oznaczania nitrowych związków organicznych w próbkach z wodną matrycą. Chromatografię gazową z detektorem MS z jonizacją elektronową stosuje się w połączeniu z odpowiednią techniką ekstrakcji, m.in. SPE [81-82,84], SPME [81,83], dyspersyjna mikroekstrakcja w układzie ciecz-ciecz wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym (DUSA-DLLME) [85], SDME [79,86], mikroekstrakcja przez membranę do fazy ciekłej (HF-LPME) [87]. Zastosowanie ekstrakcji do fazy stałej z konwecjonalnymi sorbentami typu C-18 nie przynoszą zadowalających rezultatów gdyż wykazują jedynie silne oddziaływania hydrofobowe. Znacznie wyższą



selektywność uzyskuje się poprzez zastosowanie sorbentu w postaci żelu krzemionkowego związanego z fentotiazyną, ponieważ zapewnia zarówno oddziaływania hydrofobowe jak i wzajemne oddziaływania związane z przenoszeniem ładunku [84]. Dobre wyniki uzyskuje się także poprzez zastosowanie DLLME wspomaganą ultradźwiękami (ang. *Direct Ultrasound-Assisted*, DUSA). Wykorzystanie energii ultradźwięków do rozbijania fazy ekstrakcyjnej, eliminuje konieczność stosowania rozpuszczalników dyspergujących, które zwykle negatywnie wpływają na przenoszenie analitów z fazy wodnej do fazy ekstrakcyjnej [85]. Porównywalne wartości LOD uzyskuje się z zastosowaniem mikroekstrakcji poprzez membranę do fazy ciekłej (ang. *Hollow Fibre Liquid Phase Microextraction*, HF-LPME) oraz mikroekstrakcji do pojedynczej kropli. Przy czym SDME nie zapewnia zadowalających wartości współczynnika determinacji ( $r^2$ ) oraz względnego odchylenia standardowego (RSD) [86-87].

Aminy alifatyczne z uwagi na brak charakterystycznych jonów muszą zostać poddane derywatywacji przed analizą GC-MS. Typowymi odczynnikami upochadniającymi zapewniającymi selektywne wykrywanie amin są: chlorek benzosulfonylu [88], jod [89] oraz pentafluorobenzaldehyd (PFBAY) [91]. Odczynniki te umożliwiają otrzymanie pochodnych w przeciągu minuty. Otrzymane pochodne po zastosowaniu odpowiedniej techniki izolacji/wzbogacania mogą być oznaczane w stężeniach rzędu  $\mu\text{g/L}$ , w roztworach wodnych.

W przypadku oznaczania amin aromatycznych ciekawym rozwiązaniem jest połączenie mikroekstrakcji z wytworzeniem emulsji za pomocą włókna (ang. *Fiber-Assisted Emulsification Microextraction*, FAEME) połączonej z GC-MS. Nowa technika ekstrakcji nie różni się znacząco od klasycznej DLLME, z wyjątkiem tego, że zamiast rozpuszczalnika dyspergującego, do wytworzenia emulsji stosuje się drobne włókna ciał stałych. Taka metoda nie tylko eliminuje konieczność stosowania dodatkowego rozpuszczalnika, a także umożliwia oznaczenie związków na jeszcze niższym poziomie stężeń [91].

Metoda GC-MS z jonizacją chemiczną w trybie selektywnego monitorowania jonów zapewnia niskie granice wykrywalności związków należących do grupy N-nitrozoamin w roztworach wodnych. Zastosowanie tandemowej spektrometrii mas (ang. *Tandem mass spectrometry*, MS/MS) jedynie nieznacznie obniża wartości LOD. Sprawdza się natomiast w przypadku oznaczania próbek o bardziej złożonym składzie matrycy tj. ścieki przemysłowe i komunalne, ponieważ znacząco eliminuje wpływ matrycy [92]. Metoda oparta na zastosowaniu MS/MS jest zalecana przez US EPA do oznaczania N-nitrozoamin w próbkach wody pitnej [93]. Przy czym ta sama metoda w warunkach jonizacji elektronowej nie zapewnia wystarczającej czułości dla nitrozoamin występujących w śladowych ilościach [94]. Jonizacja EI, spełniała wymagane standardy wyłącznie w połączeniu z potrójnym kwadrupolem [95].

W tabeli 3 zostały porównane metody chromatografii gazowej z detektorami uniwersalnymi stosowanymi w analizie LZN wody i ścieków.



**Tabela 3.** Zestawienie metod analitycznych opartych na chromatografii gazowej z detektorami selektywnymi stosowanymi do oznaczania LZN.**Table 3.** A list of gas chromatographic methods with universal detectors for the determination of VNCs.

| Detektor (Detector) | Technika izolacji/wzbogacania (Isolation/enrichment technique) | Odczynnik upochadniający (Derivatizing reagent) | Oznaczone związki (Determined compounds) | Matryca próbki (Sample matrix)                | LOD              | Literatura (Literature) |
|---------------------|--|---|--|---|------------------|-------------------------|
| FID                 | SPE  | -   | N-Nitrozoaminy                           | Woda wodociągowa, ścieki, woda z rzeki, stawu | 2,0 – 3,8 mg/L   | [73]                    |
|                     | HS-SPME  | -   | Aminy alifatyczne                        | Woda wodociągowa, woda z rzeki                | 2,5 – 25 µg/L    | [74]                    |
|                     | SBME   | -   |  | Ścieki  | 10 – 50 ng/L     | [75]                    |
|                     | AALLME   | Ester butylowy kwasu chloromrówkowego           |  | Woda wodociągowa, ścieki, woda z rzeki,       | 0,3 – 2,6 µg/L   | [71]                    |
|                     | HLLE   | -   | Nitrowe związki aromatyczne              | Woda, ścieki                                  | 0,09 – 0,1 µg/L  | [76]                    |
|                     | DLLME  | -   |  |   | 0,09 – 0,5 µg/L  | [77]                    |
|                     | SPME   | -   |  | Woda z jeziora                                | 9 - 15 µg/L      | [78]                    |
|                     | In-tube-SPME   | Bezwodnik octowy                                | 4-nitrofenol                             | Woda  | -                | [72]                    |
|                     | HSME   | -   | Nitrowe związki aromatyczne              | Ścieki  | 0,02 – 0,06 µg/L | [79]                    |
| MS                  | SDME   | -   | Nitrowe związki aromatyczne              | woda  | 0,09 – 0,11 µg/L | [80]                    |
|                     | SPME, SPE  | -   |  | Ścieki  | 0,1 – 0,44 ng/L  | [81]                    |
|                     | SPE  | -   |  |   | 30 – 270 ng/L    | [82]                    |
|                     | SPME   | -   |  | Woda  | 73 – 780 µg/L    | [83]                    |
|                     | SPE  | -   |  | Woda środowiskowa                             | 0,06 – 0,3 µg/L  | [84]                    |
|                     | DUSA-DLLME   | -   |  | Ścieki  | 0,03–0,91 µg/L   | [85]                    |
|                     | SDME   | -   |  | Woda wodociągowa, podziemna                   | 0,11–0,8 µg/L    | [86]                    |
|                     | HF-LPME  | -   |  | Woda wodociągowa, podziemna                   | 0,3 – 0,64 µg/L  | [87]                    |
|                     | LLE  | chlerek benzenosulfonylu                        | I i II – rzędowe aminy alifatyczne       | Woda pitna                                    | 0,8 – 65,4 µg/L  | [88]                    |
|                     | HS-SPME  | Jod   | I - rzędowe aminy                        | Woda  | 0,83 - 1,23 µg/L | [89]                    |
|                     | HS-SDME  | PFBAY   | Krótkołańcuchowe aminy alifatyczne       | Woda  | 0,6 – 1,1 µg/L   | [90]                    |
|                     | FAEME  | -   | Aminy aromatyczne                        | Woda z rzeki                                  | 0,01 – 0,2 µg/L  | [91]                    |
|                     | SPE  |   | N-nitrozoaminy                           | Woda pitna, woda z basenu                     | 1 – 2 ng/L       | [92]                    |
| MS/MS               | SPE  | -   | N-nitrozoaminy                           | Woda pitna                                    | 0,1 – 1,7 ng/L   | [94]                    |
|                     | SPE  | -   | N-nitrozoaminy                           | Woda pitna, ścieki                            | 0,4 – 4,0 ng/L   | [95]                    |

#### 4. Wnioski końcowe (Conclusions)

Aktualnie istnieje wiele różnorodnych metod opartych na technice chromatografii gazowej stosowanych w analityce lotnych związków azoto-organicznych w wodnych roztworach. W każdej z tych metod konieczne jest zastosowanie odpowiednich technik izolacji lub/i wzbogacania analitów, w celu zwiększenia ich czułości. Spośród dostępnych detektorów najpowszechniej wykorzystywanym i wykazującym największy potencjał do różnorodnych zastosowań jest spektrometr mas. Dużą zaletą tego typu detektorów jest możliwość oznaczenia związków dla których uprzednio wykonano kalibrację oraz wykrycie pozostałych związków obecnych w próbce na podstawie obszernych bibliotek widm. Jednak w przypadku związków tj. aminy alifatyczne, które nie posiadają charakterystycznych jonów, analiza GC-MS jest utrudniona i wymaga zastosowania odpowiedniego odczynnika do derywatywacji. Aminy alifatyczne mogą być z powodzeniem oznaczane także z zastosowaniem detektorów selektywnych tj. azotowo-fosforowy (NPD) lub powierzchniowej jonizacji (SID). W przypadku nitrozoamin jedynym detektorem spełniającym rygorystyczne warunki jest spektrometr mas oraz tandemowy spektrometr mas, który sprawdza się w szczególności w analityce wody, ponieważ znacząco eliminuje negatywny wpływ matrycy, przez co stwarza możliwość oznaczenia analitów na niskich poziomach stężeń. Detektory typu NPD i CLND mogą być stosowane jedynie w analityce ścieków, gdyż w nich dopuszczalne stężenie nitrozoamin jest znacznie wyższe. Metodyki oparte na wykorzystaniu detektora płomieniowo jonizacyjnego nie zapewnia wystarczającej czułości. Najniższe wartości granicy wykrywalności rzędu ng/L dla nitrowych związków aromatycznych w próbkach wody i ścieków zapewnia technika GC-ECD. Pozostałe opisane metody pozwalają na oznaczenie tych związków w stężeniach µg/L.

#### 5. Literatura (Literature)

1. US EPA *Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air*, method TO-14, EPA-600/4-84-041, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 1984.
2. Suez Environment, Internal report, 2007
3. MOE. (2000). Ontario Ministry of the Environment and Energy. *Regulation Made Under the Ontario Water Resources Act: Drinking Water Protection—Larger Water Works*.
4. DHS. (2002). California Department of Health Services; *NDMA in California Drinking Water*,
5. Water Quality Standards, *Establishment of Numeric Criteria for Priority Toxic Pollutants*, States Compliance. Fed. Regist. **246** (1992) 60848.
6. V.Y. Taguchi, S.W.D. Jenkins, D.T. Wang, J.F.P. Palmentier, E.J. Reiner, *Determination of N-nitrosodimethylamine by isotope dilution, high-resolution mass spectrometry*, Can. J. Appl. Spectrosc. **39** (1994) 87.
7. M. Ulman, Z. Chilmonczyk, *Volatile Organic Compounds-components, sources, determination. A review.*, Chem. Anal. **52** (2007) 173.
8. B. Zielinska, *Atmospheric transformation of diesel emissions*, Exp. Toxicol. Pathol., **57** (2005) 31.
9. G. Boczkaj, A. Przyjazny, M. Kamiński, *New Procedures for Control of Industrial Effluents Treatment Processes*. Ind Eng Chem Res. **53** (2014) 1503.
10. G. Boczkaj, A. Przyjazny, M. Kamiński, *Characteristics of volatile organic compounds emission profiles from hot road bitumens*. Chemosphere **104** (2014) 23.
11. G. Boczkaj, M. Jaszczolt, M. Kamiński, *Badania emisji lotnych związków organicznych z asfaltów drogowych z wykorzystaniem techniki dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (DHS - GC - MS)*, Cam. Sep. **3** (2011) 35.
12. K. Lissitsyna, S. Huertas, L.C. Quintero, L.M. Polo, *Novel simple method for quantitation of nitrogen compounds in middle distillates using solid phase extraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography*, Fuel **104** (2013) 752.
13. T. Dijkmans, M.R. Djokic, K.M. Van Geem, G.B. Marin, *Comprehensive compositional analysis of sulfur and nitrogen containing compounds in shale oil using GC, GC-FID/SCD/NCD/TOF-MS*, Fuel **140** (2015) 398.
14. A. Zhanga, Y. Li, Y. Songa, J. Lva, J. Yang, *Characterization of pharmaceuticals and personal care products as N-nitrosodimethylamine precursors during disinfection processes using free chlorine and chlorine dioxide*, J. Hazard. Mater. **276** (2014) 499.
15. W.A. Mitch, A.C. Gerecke, D.L. Sedlak, *A N-Nitrosodimethylamine (NDMA) precursor analysis for chlorination of water and wastewater*, Water Res. **37** (2003) 3733.

16. S.H. Park, L.P. Padhye, P. Wang, M. Cho, J.H. Kim, C.H. Huang, *N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation potential of amine-based water treatment polymers: Effects of in situ chloramination, breakpoint chlorination, and pre-oxidation*, *J. Hazard. Mater.* **282** (2015) 133.
17. G. Boczkaj, M. Kamiński, *Zastosowanie chromatografii gazowej z detektorami selektywnymi w analizie lotnych związków siarki i azotu*, *Chem. Sep.* **3** (2011) 51.
18. E. Pehlivanoglu-Mantas, D.L. Sedlak, *Measurement of dissolved organic nitrogen forms in wastewater effluents: Concentrations, size distribution and NDMA formation potential*, *Water Res.* **42** (2008) 3890.
19. M. Lee, Y. Lee, F. Soltermann, U. von Gunten, *Analysis of N-nitrosamines and other nitro(so)compounds in water by high-performance liquid chromatography with post-column UV photolysis/Griess reaction*, *Water Res.* **47** (2013) 4893.
20. E. Pehlivanoglu-Mantas, D.L. Sedlak, *Measurement of dissolved organic nitrogen forms in wastewater effluents: Concentrations, size distribution and NDMA formation potential*, *Water Res.* **42** (2008) 3890–3898.
21. Y. Suna, L. Lianga, X. Zhaoa, L. Yua, J. Zhanga, G. Shib, T. Zhou, *Determination of aromatic amines in water samples by capillary electrophoresis with amperometric detection*, *Water Res.* **43** (2009) 41.
22. S. Mishra, V. Singh, A. Jain, K.K. Verma, *Simultaneous determination of ammonia, aliphatic amines, aromatic amines and phenols at  $\mu\text{g l}^{-1}$  levels in environmental waters by solid-phase extraction of their benzoyl derivatives and gas chromatography-mass spectrometry*, *Analyst* **126** (2001) 1663.
23. L. Cai, Y. Zhao, S. Gong, L. Dong, C. Wu, *Use of a Novel Sol-Gel Dibenzo-18-Crown-6 Solid-Phase Microextraction Fiber and a New Derivatizing Reagent for Determination of Aliphatic Amines in Lake Water and Human Urine*, *Chromatographia* **58** (2003) 615.
24. A. Karmen, L. Giuffrida, *Enhancement of the response of the hydrogen flame ionization detector to compounds containing halogens and phosphorus*, *Nature* **201** (1964) 1204.
25. W.A. Aue, C.W. Gehrke, R.C. Tmdle, D.L. Stalling, C.D. Ruyle, *Application of the Alkali-Flame Detector to Nitrogen Containing Compounds*, *J. Gas Chromatogr.* **5** (1967) 381.
26. E. D. Conte, Eugene F. Barry, *Alkali flame ionization detector for gas chromatography using an alkali salt aerosol as the enhancement source*, *J. Chromatogr. A* **644** (1993) 349.
27. B. Kolb, J. Bischoff, *A New Design of a Thermionic Nitrogen and Phosphorus Detector for GC*, *J. Chrom. Sci.* **12** (1974) 625.
28. C.A. Burgett, D.H. Smith, H.B. Bente, *The Nitrogen-Phosphorus Detector and Its Applications in Gas Chromatography*, *J. Chromatogr.* **134** (1977) 57.
29. H. Snijders, H-G. Janssen, C. Cramers, *Design and optimization of a novel type nitrogen-phosphorus detector for capillary gas chromatography*, *J. Chromatogr. A* **732** (1996) 51.
30. H. Kataoka, *Gas chromatography of amines as various derivatives*, *J. Chromatogr. Lib.* **70** (2005) 364.
31. H. Kataoka, *Derivatization reactions for the determination of amines by gas chromatography and their applications in environmental analysis*, *J. Chromatogr. A* **733** (1996) 19.
32. E. Baltussen, F. David, P. Sandra, H-G. Janssen, C. Cramers, C, *Capillary GC determination of amines in aqueous samples using sorptive preconcentration on polydimethylsiloxane and polyacrylate phases*, *J. High Resolut. Chromatogr.* **21** (1998) 645.
33. K. Jacob, C. Falkner, W. Vogt, *Derivatization method for the high-sensitive determination of amines and amino acids as dimethylthiophosphinic amides with the alkali flame-ionization detector*, *J. Chromatogr. A* **167** (1978) 67.
34. M. Dalene, G. Skarping, H. Tinnerberg, *Biological monitoring of hexamethylene diisocyanate by determination of 1,6-hexamethylene diamine as the trifluoroethyl chloroformate derivative using capillary gas chromatography with thermoionic and selective-ion monitoring*, *J. Chromatogr. B* **656** (1994) 319.
35. M. Ábalos, J.M. Bayona, F. Ventura, *Development of a solid-phase microextraction GC-NPD procedure for the determination of free volatile amines in wastewater and sewage-polluted waters*, *Anal. Chem.* **71** (1999) 3531.
36. Y. Hwang, T. Matsuo, K. Hanaki, N. Suzuki, *Identification and quantification of sulfur and nitrogen containing compounds in wastewater*, *Wat. Res.* **29** (1995) 711.
37. C. Maris, A. Laplanche, J. Morvan, M. Bloquel, *Static headspace analysis of aliphatic amines in aqueous samples*, *J. Chromatogr. A* **846** (1999) 331.
38. M.K. Abdul-Rashid, J.P. Riley, M.F. Fitzsimons, G.A. Wolff, *Determination of volatile amines in sediment and water samples*, *Anal. Chim. Acta* **252** (1991) 223.
39. Method 607, *Nitrosamines. Code of Federal Regulations: Protection of the Environment*, Part 136, Title 40, US GPO: Washington, DC, 1982.
40. California Department of Health Services: *Drinking Water Notification Levels and Response Levels*.
41. J.E. Grebel, I.H. Suffet, *Nitrogen-phosphorus detection and nitrogen chemiluminescence detection of volatile nitrosamines in water matrices: Optimization and performance comparison*, *J. Chromatogr. A* **1175** (2007) 141.
42. J. E. Grebel, C.C. Young, I.H. Suffet, *Solid-phase microextraction of N-nitrosamines*, *J. Chromatogr. A* **1117** (2006) 11.

43. U.Kh. Rasulev, U. Khasanov, V.V. Palitsin, *Surface-ionization methods and devices of indication and identification of nitrogen-containing base molecules*, J. Chromatogr. A **896** (2000) 3.
44. T. Fujii, *High-performance emitters for use in a surface ionization detector for gas chromatography*, J. Chromatogr. A **355** (1986) 375.
45. H. Kishi, T. Fujii, G. Sato, *Surface ionization detector with a supersonic free jet for gas chromatography some applications*, J. Chromatogr. A **750** (1996) 335.
46. B. Kolb, M. Auer, P. Pospisil, *Reaction mechanism in an ionization detector with tunable selectivity for carbon, nitro gen and phosphorus*, J. Chromatogr. Sci. **15** (1977) 53.
47. H. Kishi, T. Fujii, *A Surface Ionization Detector for Gas Chromatography: Use of a Supersonic Free Jet*, Anal. Chem. **68** (1996) 2776.
48. E. Ya. Zandberg, A. G. Kamenev, V. I. Paleev, U. K. Rasulev, *Visokochuvstvitelny detector aminov i ikh proizvodnikh*, Zhurnal Analyticheskoy Khimii **35** (1980) 1188.
49. W. Li, D. Wu, S. Chen, H. Peng, Y. Guan, *Study of the surface ionization detector for gas chromatography*, J. Chromatogr. A **1218** (2011) 6812.
50. K. Watanabe, H. Hattori, M. Nishikawa, A. Ishii, T. Kumazawa, H. Seno, O. Suzuki, *Simultaneous determination of cocaethylene and cocaine in blood by gas chromatography with surface ionization detection*, Chromatographia **44** (1997) 55.
51. H. Hattori, T. Yamada, O. Suzukib, *Gas chromatography with surface ionization detection in forensic analysis*, J. Chromatogr. A **674** (1994) 15.
52. S. Takahashi, F. Nagamura, M. Sasaki, T. Fujii, *Gas chromatography with surface ionization detection of nitro pesticides*, Chem. Pap. **63** (2009) 613.
53. U.Kh. Rasulev, E.G. Nazarov, G.B. Khudaeva, *Chromatographic determination of trace amounts of amines using a surface ionization detector*, J. Chromatogr. A **704** (1995) 473.
54. T. Fujii, *Surface ionization organic mass spectrometry: applications in gas chromatography*, Eur. J. Mass Spectrom. **2** (1996) 263.
55. J.C. Greaves, D. Garvin, *Chemically induced molecular excitation: excitation spectrum of the nitric oxide-ozone system*. J. Chem. Phys. **30** (1959) 348.
56. D.H. Fine, D. Lieb, F. Rufeh, *Principle of operation of the thermal energy analyzer for the trace analysis of volatile and non-volatile N-nitroso compounds*, J. Chromatogr. A **107** (1975) 351.
57. B.A. Tomkin, W.H. Griest, C.E. Higgins, *Determination of N-nitrosodimethylamine at part-per-trillion levels in drinking waters and contaminated groundwaters*, Anal. Chem. **67** (1995) 4387.
58. B.A. Tomkins, W.H. Griest, *Determinations of N-nitrosodimethylamine at part-per-trillion concentrations in contaminated groundwaters and drinking waters featuring carbon-based membrane extraction disks*, Anal. Chem. **68** (1996) 2533.
59. M. Alber, H. B. Bohm, J. Brodesser, J. Feltes, K. Levsen, H. F. Scholer, *Determination of nitrophenols in rain and snow*, Fresenius Z Anal Chem **334** (1989) 540.
60. K. Blau, J.M. Halket (Eds.), *Handbook of Derivatives for Chromatography*, Wiley, Chichester, 1993.
61. T.C. Schmidt, M. Less, R. Haas, E. von Low, K. Steinbach, G. Stork, *Gas chromatographic determination of aromatic amines in water samples after solid-phase extraction and derivatization with iodine, I. Derivatization*. J. Chromatogr. A **810** (1998) 161.
62. M. Less, T.C. Schmidt, E. von Low, G. Stork, *Gas chromatographic determination of aromatic amines in water samples after solid-phase extraction and derivatization with iodine, II. Enrichment*, J. Chromatogr. A **810** (1998) 173.
63. R. Haas, T. C. Schmidt, K. Steinbach, E. von Low, *Derivatization of aromatic amines for analysis in ammunition wastewater, II: Derivatization of methyl anilines by iodination with a Sandmeyer-like reaction*, Fresenius J. Anal. Chem. **359** (1997) 497.
64. T.C. Schmidt, R. Haas, K. Steinbach, E. von Low, *Derivatization of aromatic amines for analysis in ammunition wastewater, I. Derivatization via bromination of the aromatic ring*, Fresenius J. Anal. Chem. **357** (1997) 909.
65. I. V. Gruzdeva, M. V. Alferovab, B. M. Kondratenoka, I. G. Zenkevich, *Quantification of Chloroanilines in Drinking Water by Gas Chromatography as Bromo Derivatives*, J. Anal. Chem. **66** (2011) 955.
66. S. Calderara, D. Gardebas, F. Martinez, *Solid phase micro extraction coupled with on-column GC/ECD for the post-blast analysis of organic explosives*, Forensic Sci. Int. **137** (2003) 6.
67. X. Li, J. Chen, L. Du, *Analysis of chloro- and nitrobenzenes in water by a simple polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography*, J. Chromatogr. A **1140** (2007) 21.
68. W. Guan, F. Xu, W. Liu, J. Zhao, Y. Guan, *A new poly(phthalazine ether sulphone ketone)-coated fiber for solid-phase microextraction to determine nitroaromatic explosives in aqueous samples*, J. Chromatogr. A **1147** (2007) 59.

69. Y. Huang, Y-C. Yang, Y. Yuen Shu, *Analysis of semi-volatile organic compounds in aqueous samples by microwave-assisted headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography–electron capture detection*, J. Chromatogr. A **1140** (2007) 35.
70. B. Yu, Y. Song, L. Han, H. Yu, Y. Liu, H. Liu, *Optimizations of packed sorbent and inlet temperature for large volume-direct aqueous injection-gas chromatography to determine high boiling volatile organic compounds in water*, J. Chromatogr. A **1356** (2014) 221.
71. M.A. Farajzadeh, N. Nouri, *Simultaneous derivatization and air-assisted liquid–liquid microextraction of some aliphatic amines in different aqueous samples followed by gas chromatography–flame ionization detection*, Anal. Chim. Acta **775** (2013) 50.
72. J. Olejniczak, J. Staniewski, *Enrichment of phenols from water with in-situ derivatization by in-tube solid phase microextraction–solvent desorption prior to off-line gas chromatographic determination with large-volume injection*, Anal. Chim. Acta **588** (2007) 64.
73. B. Jurado-Sanchez, E. Ballesteros, M. Gallego, *Comparison of the sensitivities of seven N-nitrosamines in pre-screened waters using an automated preconcentration system and gas chromatography with different detectors*, J. Chromatogr., A **1154** (2007) 66.
74. M. Kaykhaiia, S. Nazari, M. Chamsaz, *Determination of aliphatic amines in water by gas chromatography using headspace solvent microextraction*, Talanta **65** (2005) 223.
75. F. Kamarei, H. Ebrahimzadeha, Y. Yamini, *Optimization of solvent bar microextraction combined with gas chromatography for the analysis of aliphatic amines in water samples*, J. Hazard. Mater. **178** (2010) 747.
76. H. Ebrahimzadeh, Y. Yamini, F. Kamarei, S. Shariati, *Homogeneous liquid–liquid extraction of trace amounts of mononitrotoluenes from waste water samples*, Anal. Chim. Acta **594** (2007) 93.
77. H. Ebrahimzadeha, Y. Yamini, F. Kamarei, *Optimization of dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography for the analysis of nitroaromatic compounds in water*, Talanta **79** (2009) 1472.
78. J-Y. Horng, S-D. Huang, *Determination of the semi-volatile compounds nitrobenzene, isophorone, 2,4-dinitrotoluene and 2,6-dinitrotoluene in water using solid-phase microextraction with a polydimethylsiloxane-coated fibre*, J. Chromatogr. A **678** (1994) 313.
79. H. Ebrahimzadeh, Y. Yamini, F. Kamarei, M. Khalili-Zanjan, *Application of headspace solvent microextraction to the analysis of mononitrotoluenes in waste water samples*, Talanta **72** (2007) 193.
80. E. Psillakis, N. Kalogerakis, *Application of solvent microextraction to the analysis of nitroaromatic explosives in water samples*, J. Chromatogr. A **907** (2001) 211.
81. S. Jonsson, L. Gustavsson, B. van Bavel, *Analysis of nitroaromatic compounds in complex samples using solid-phase microextraction and isotope dilution quantification gas chromatography–electron-capture negative ionisation mass spectrometry*, J. Chromatogr. A **1164** (2007) 65.
82. US Environmental Protection Agency, Method 3535A SW-846, *Solid-Phase Extraction (SPE)*, Office of Solid Waste, Washington, DC, 1998.
83. M. Berg, J. Bolotin, T.B. Hofstetter, *Compound-specific nitrogen and carbon isotope analysis of nitroaromatic compounds in aqueous samples using solid-phase microextraction coupled to GC/IRMS*, Anal. Chem. **79** (2007) 2386.
84. X-T. Peng, X. Zhao, Y-Q. Feng, *Preparation of phenothiazine bonded silica gel as sorbents of solid phase extraction and their application for determination of nitrobenzene compounds in environmental water by gas chromatography–mass spectrometry*, J. Chromatogr. A **1218** (2011) 9314.
85. C. Cortadaa, L. Vidal, A. Canals, *Determination of nitroaromatic explosives in water samples by direct ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry*, Talanta **85** (2011) 2546.
86. E. Psillakis, N. Kalogerakis, *Application of solvent microextraction to the analysis of nitroaromatic explosives in water samples*, J. Chromatogr. A **907** (2001) 211.
87. E. Psillakis, D. Mantzavinos, N. Kalogerakis, *Development of a hollow fibre liquid phase microextraction method to monitor the sonochemical degradation of explosives in water*, Anal. Chim. Acta **501** (2004) 3.
88. H. Zhang, S. Ren, J. Yu, M. Yang, *Occurrence of selected aliphatic amines in source water of major cities in China*, J. Environ. Sci. **24** (2012) 1885.
89. L. Rubio, S. Sanllorente, L.A. Sarabia, M.C. Ortiz, *Optimization of a headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry procedure for the determination of aromatic amines in water and in polyamide spoons*, Chemometr. Intell. Lab. **133** (2014) 121.
90. C. Deng, N. Li, L. Wang, X. Zhang, *Development of gas chromatography–mass spectrometry following headspace single-drop microextraction and simultaneous derivatization for fast determination of short-chain aliphatic amines in water samples*, J. Chromatogr. A **1131** (2006) 45.

91. W. Fenga, R. Jianga, B. Chena, G. Ouyang, *Fiber-assisted emulsification microextraction coupled with gas chromatography–mass spectrometry for the determination of aromatic amines in aqueous samples*, J. Chromatogr. A **1361** (2014) 16.
92. R. Pozzi, P. Bocchini, F. Pinelli, G.C. Galletti, *Determination of nitrosamines in water by gas chromatography/chemical ionization/selective ion trapping mass spectrometry*, J. Chromatogr. A **1218** (2011) 1808.
93. J.W. Munch, M.V. Bassett, In, National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, US EPA., Cincinnati, Ohio, 2004.
94. J.W. Munch, M.V. Bassett, *Method development for the analysis of N-nitrosodimethylamine and other N-nitrosamines in drinking water at low nanogram/liter concentrations using solid-phase extraction and gas chromatography with chemical ionization tandem mass spectrometry*, J. AOAC Int. **89** (2006) 486.
95. J.A. McDonald, N. B. Harden, L. D. Nghiem, S.J. Khan, *Analysis of N-nitrosamines in water by isotope dilution gas chromatography–electron ionisation tandem mass spectrometry*, Talanta **99** (2012) 146.