



## Grzegorz BOCZKAJ\*, Patrycja MAKOŚ

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

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

### Zastosowanie technik rozdzielania do identyfikacji i oznaczania lotnych związków tlenoorganicznych stosowanych w analityce procesowej wody i ścieków

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono przegląd i porównanie metodyk identyfikacji i oznaczania Lotnych Związków Tlenoorganicznych (LZT). Porównano metodyki klasyczne umożliwiające oznaczanie wybranej grupy związków chemicznych należących do LZT lub dokonywanie oznaczeń sumarycznej zawartości z metodykami wykorzystującymi techniki rozdzielania. Lotne związki tlenoorganiczne, do których zaliczane są aldehydy, alkohole, ketony, estry, etery oraz kwasy karboksylowe, należą do grupy priorytetowych zanieczyszczeń uwalnianych do atmosfery. Wytwarzane są głównie ze źródeł antropogenicznych, w tym na szeroką skalę w przemyśle rafineryjnym i włókienniczym. Charakteryzują się wysoką złoconością oraz toksycznością, a w niektórych przypadkach właściwościami kancerogennymi. Dodatkowo, przyczyniają się do powstawania wtórnych zanieczyszczeń atmosfery oraz zubożenia warstwy ozonowej. Negatywne oddziaływanie LZT na środowisko wymusza potrzebę opracowania nowych metod analitycznych umożliwiających ich identyfikację i oznaczenie z dużą dokładnością, na coraz niższych poziomach stężeń. Aktualnie dostępnych jest wiele urządzeń pomiarowych, które różnią się pod względem technicznym, metrologicznym i użytkowym. Zastosowanie technik rozdzielania w procedurze analitycznej umożliwia znaczne zwiększenie spektrum informacji uzyskiwanych z pojedynczej analizy. Najpopularniejsze metody stosowane do oznaczania LZT w próbkach zawierających wodną matrycę, wykorzystują chromatografię gazową z detektorami uniwersalnymi typu MS i FID oraz selektywnymi ECD, PID i O-FID. Stosowana jest również chromatografia cieczowa, w tym głównie wysokosprawna chromatografia cieczowa w układach faz odwróconych (RP-HPLC), chromatografia jonowa i jonowymienna jak również elektroforeza kapilarna. Zastosowanie technik spektroskopowych i woltamperometrycznych jest ograniczone do oznaczeń głównego składnika próbki, wobec czego te techniki wykazują wysoką skuteczność w przypadku analiz wody, natomiast nie znajdują zastosowania podczas oznaczeń próbek o złożonym składzie matrycy tj. próbki ścieków przemysłowych.

**Słowa kluczowe:** Lotne związki tlenoorganiczne, LZT, Chromatografia gazowa, GC, Chromatografia cieczowa, LC, techniki spektroskopowe, techniki woltamperometryczne, woda, ścieki,

### Usefulness of separation techniques for identification and determination of Oxygenated Volatile Organic Compounds used in process analytics of water and wastewater

**Abstract:** The paper presents a review and comparison of methods for identification and determination of Oxygenated Volatile Organic Compounds (O-VOCs). Were compared the classical methodology which allows the determination of a selected group of compounds belonging to the LZT or determinations of its total content with the methodologies utilizing separation techniques. Oxygenated Volatile Organic Compounds including aldehydes, alcohols, ketones, esters, ethers and carboxylic acids, are classified as priority pollutants released to the atmosphere. They are produced mainly from anthropogenic sources, mainly from a large-scale plants of the refinery and textile industries. They have odorous properties and are high toxicity and in some cases carcinogenic. In addition, they contribute to the formation of secondary atmospheric pollutants and depletion of the ozone layer. The negative effects of O-VOCs on the environment, forces the need of development of new analytical methods to enable their identification and determination with high accuracy at low concentration levels. Currently, there are many measuring devices, which differ in terms of technical, metrological and functional. The use of separation techniques in the analytical procedure allows a significant increase in range of information obtained from a single analysis. The most common methods used for determining O-VOC in aqueous samples, use of gas chromatography with universal MS and FID and selective ECD, PID and O-FID detectors. A liquid chromatography is also used, including Reversed Phase - High Performance Liquid Chromatography, ion chromatography and ion exchange chromatography as well as capillary electrophoresis. A spectroscopic and voltamperometric techniques are limited to the quantification of the main component of the sample, therefore have a high efficacy in the case of analyzes of water and are not applicable for determinations of complex sample matrices such as sewage samples.

**Key words:** Oxygenated Volatile Organic Compounds, O-VOCs, Gas chromatography, GC, Liquid chromatography, LC, spectroscopic techniques, voltamperometric techniques, water, wastewater.

**Użyte skróty:**  $\mu$ GC- kompaktowy chromatograf gazowy, 2-NPH-2-nitrofenylohydrazyna, APCI-MS - Spektrometria mas z jonizacją chemiczną pod ciśnieniem atmosferycznym, APHA - Amerykańskie stowarzyszenie publicznej służby zdrowia, ATR - spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni, BSA - N,O-bis-(trimetylosiilo)acetamid, CE - elektroforeza kapilarna, CID - wzbudzenie jonów przez kolizję, CME - mikroekstrakcja kapilarna, DAD - detektor z matrycą fotodiodową, DI-SPME - mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej z bezpośrednim zanurzeniem włókna w ciekłej matrycy, DLLME - dyspersyjna mikroekstrakcja w układzie ciecz – ciecz, DNPH - 2,4-dinitrofenylohydrazyna, DNS – Cl – Chlorek dansylu, ECD - detektor wychwytu elektronów, EDTA - Kwas etylenodiaminotetraoctowy, EPA - Amerykańska agencja ochrony środowiska, ESI - jonizacja w polu elektrycznym, FIA - wstrzykowa analiza przepływowa, FID - detektor płomieniowo-jonizacyjny, FO-LADS - spektrometr z matrycą liniowych włókien optycznych, FTIR - spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, GC - chromatografia gazowa, GCE – elektroda z węgla szklanego, GCxGC - dwuwymiarowa chromatografia gazowa, HPLC - wysokosprawna chromatografia cieczowa, HS - analiza fazy nadpowierzchniowej, HS-SPME - Mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej z fazy nadpowierzchniowej, IC - chromatografia jonowa, IExC – chromatografia jonowymienna, IL-DLLME - dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz – ciecz wykorzystująca ciecze jonowe, IR- podczerwień, LGLME - Mikroekstrakcja w układzie ciecz – gaz –ciecz, LLE - ekstrakcja ciecz – ciecz, LOD - granica wykrywalności, LZT - Lotne Związki Tleno-organiczne, MCR – ALS - wielowymiarowe krzywe rozdzielczości połączone z metodą najmniejszych kwadratów, MEPS - mikroekstrakcja z wykorzystaniem złoża sorbentu, MS - Spektrometria Mas, MS/MS - tandemowa spektrometria mas, MTBE - eter metylo- tert – butylowy, MWCNTs - wielościennie nanorurki węglowe, NACE - elektroforeza kapilarna w układzie bezwodnym, NCI - jonizacja chemiczna jonów ujemnych, NIR - bliska podczerwień, O-FID - detektor płomieniowo – jonizacyjny selektywny na związki tlenowe, OWE - emulsja typu olej – woda, P&T - technika wmywania z jednoczesnym wychwytem analitów, PCA - analiza głównych składowych, PDMS – Polidimetylosiloksan, PEG - glikol polietylenowy, PFBHA - o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) hydroksyloamina, PID - detektor fotojonizacyjny, poli-THF – politetrahydrofuran, RP - układ faz odwróconych, SCAN – tryb skanowania całego zakresu jonów, SDE - jednoczesna destylacja z parą wodną i ekstrakcja, SDME - mikroekstrakcja do pojedynczej kropli, SIM - Tryb selektywnego monitorowania jonów, SPE - ekstrakcja do fazy stałej, SPME - mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej, SPWW - Stężenie Progowe Węchowej Wyczuwalności, SWCNTs - jednościenne nanorurki węglowe, TMS – trimetylosilan, TMSDMC - Trimetylosilan N,N – dimetylokarbamid, USA-CIAME - mikroekstrakcja z agregacją rozpuszczalnika poprzez ochłodzenie próbki wspomaganą ultradźwiękami, UV-promieniowanie nadfioletowe.

## 1. Wstęp (Introduction)

Lotne związki tlenoorganiczne – LZT (ang. *Oxygenated Volatile Organic Compounds*, O-VOCs), do których należą związki zawierające przynajmniej jeden atom tlenu, w tym aldehydy, alkohole, fenole, estry, etery, kwasy karboksylowe oraz ich pochodne, stanowią jedną z głównych klas priorytetowych zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery. Posiadają właściwości złozone, a ich wartość stężenia progowego węchowej wyczuwalności (SPWW) mieści się na poziomie pojedynczych ppm [1-4]. Jednak, swoją złą sławę LZT zawdzięczają głównie wysokiej toksyczności, kancerogenności oraz tworzeniu nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia organizmów, jak również generowaniu wtórnych zanieczyszczeń atmosfery [5-7]. Ze względu na negatywny wpływ na środowisko, lotne związki tlenoorganiczne stanowią obiekt dużego zainteresowania wśród naukowców zajmujących się opracowaniem nowych metodyk analitycznych, umożliwiających ich identyfikację oraz oznaczanie z wysoką dokładnością, na niskim poziomie stężeń.

Analiza próbek charakteryzujących się skomplikowanym składem matrycy tj. próbek ścieków, próbek środowiskowych oraz wszelkiego rodzaju próbek wody, stwarza wiele problemów już na etapie ich pobierania. Głównie ze względu na hydrofobowy charakter, wysoką reaktywność oraz lotność niskocząsteczkowych LZT, jak również występowaniu często w ilościach śladowych, w próbkach o złożonej matrycy [8-9], stosowane metodyki analityczne wymagają zastosowania dodatkowego etapu izolacji i wzbogacania analitów.

Aktualnie dostępnych jest wiele technik analitycznych pozwalających na oznaczenie LZT w próbkach o wodnej matrycy. Do najczęściej wybieranych należą techniki chromatograficzne, w tym głównie chromatografia gazowa sprzężona z detektorami uniwersalnymi - detektorem płomieniowo – jonizacyjnym (FID) oraz w sprzężeniu ze spektrometrią mas (MS), a także selektywnymi tj. wychwytu elektronów (ECD), detektor fotojonizacyjny (PID) i detektor płomieniowo – jonizacyjny selektywny na związki tlenowe (O-FID). Chromatografia cieczowa, w tym głównie wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC), chromatografia jonowa (IC) i jonowymienna (IExC) oraz elektroforeza kapilarna (CE), również znajdują zastosowanie w oznaczeniach poszczególnych grup związków zaliczanych do LZT. Istotną zaletą w przypadku LC jest „kompletność” analizy, nie ograniczająca się do związków lotnych, jak ma to miejsce w przypadku GC. Pozostałe metodyki oparte są na zastosowaniu metod spektroskopowych oraz elektrochemicznych, umożliwiających oznaczenie jedynie sumarycznej zawartości lotnych związków tlenoorganicznych w analizowanych próbkach.

## 2. Chromatografia gazowa (*Gas Chromatography, GC*)

### 2.1. Zastosowanie detektorów uniwersalnych (*Application of universal detectors*)

#### *Spektrometr mas (MS)*

Najpowszechniej stosowanym detektorem do oznaczania lotnych związków tlenoorganicznych jest spektrometr mas. Jego popularność uwarunkowana jest możliwością identyfikacji bardzo dużej ilości związków zarówno na podstawie wartości czasu retencji jak również widm masowych oraz obszernych bibliotek widm. Podczas zastosowania trybu selektywnego monitorowania jonów (SIM), metoda wykazuje wysoką odporność na zjawisko koelucji analitów ze związkami występującymi w bogatej matrycy próbki. Ponadto, w przypadku wykorzystania odpowiedniej techniki izolacji i wzbogacania analitów, metoda GC-MS umożliwia oznaczanie związków na poziomie ppm i ppb.

Jedną ze skutecznych metod izolacji i wzbogacania analitów jest technika wymywania z jednoczesnym wychwytem analitów (P&T). Jest to technika rekomendowana przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska, do oznaczania bardzo lotnych związków organicznych i tlenoorganicznych w próbkach wodnych oraz odpadach stałych [10]. Polega na, przepuszczaniu gazu przemijającego, który jest jednocześnie gazem nośnym przez próbkę. Gaz porywa lotne składniki i przenosi je do pułapki wypełnionej sorbentem lub krio-pułapki (najczęściej odcinek pustej kolumny kapilarnej do GC z topionej krzemionki lub mikropułapki sorpcyjnej, wymrażanej oparami ciekłego azotu). Sorbent z kolei wychwytuje na swojej powierzchni lotne związki, które później uwalniane są za pomocą desorpcji termicznej i bezpośrednio wprowadzane do kolumny chromatograficznej [11]. Taka procedura umożliwia oznaczenia lotnych związków tlenoorganicznych tj. ketony, alkohole, aldehydy, glikole, estry i etery w zakresie stężeń 0,1-54 µg/L oraz po dodatkowym etapie z zastosowaniem konwencjonalnej ekstrakcji ciecz – ciecz (LLE) kwasów organicznych w zakresie 1 – 200 µg/L, w próbkach ścieków przemysłowych [12]. W innym opracowaniu, w celu oznaczenia aldehydów o niskiej masie cząsteczkowej w próbkach wody, zastosowano technikę analizy fazy nadpowierzchniowej (HS) z dodatkowym etapem upochodniania przy użyciu o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) hydroksyloaminy (PFBHA), w środowisku alkalicznym. Zastosowanie odczynnika derywatyzyngącego, który reaguje tylko konkretną grupą związków, przyczyniło się do wzrostu czułości metody. Wyznaczone wartości LOD mieściły się w zakresie 0,002 – 0,08 µg/L [13]. Taką samą procedurę izolacji wykorzystano również do oznaczenia 4 aldehydów w próbkach wody wodociągowej. Przy czym, analizę chromatograficzną wykonano w trybie jonizacji chemicznej jonów ujemnych (NCI). Wartość LOD dla analitów wynosiła 0,3 – 260 µg/L [14].

Ekstrakcja do fazy stałej (SPE), swoje zastosowanie znalazła głównie do oznaczania fenoli oraz alkilofenoli w próbkach z wodną matrycą. Taka procedura umożliwia identyfikację fenoli, w trybie rejestracji pełnych widm masowych (SCAN) na poziomie stężeń rzędu 0,1 µg/L, natomiast w trybie selektywnego monitorowania jonów – 0,01 µg/L. Zastosowanie dodatkowego etapu derywatyzyngacji, umożliwiło identyfikację fenoli o znacznie niższym stężeniu [15-17]. Zminiaturyzowaną wersję SPE, czyli mikroekstrakcję z wykorzystaniem złoża sorbentu (MEPS) z powodzeniem zastosowano do oznaczania i identyfikacji szerokiej gamy lotnych związków organicznych w próbkach ścieków komunalnych oraz w próbkach śniegu. Cechą charakterystyczną tej metody jest to, że złożo sorbentu, jest integralną częścią strzykawki i wszystkie czynności ekstrakcyjne wykonywane są w strzykawce, którą po etapie ekstrakcji umieszcza się bezpośrednio w dozowniku chromatografu gazowego [18]. Inną odmianą ekstrakcji do fazy stałej, która w połączeniu z GC-MS, znajduje zastosowanie do oznaczania wielu lotnych związków tlenoorganicznych, jest mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej z fazy nadpowierzchniowej HS-SPME. W tej technice, włókno umieszcza się wewnątrz stalowej igły, którą następnie wprowadza się do fazy nadpowierzchniowej próbki wewnątrz termostowanego naczynka. Zastosowanie HS-SPME w połączeniu z etapem upochodniania pozwala oznaczyć związki z grupy aldehydów i fenoli występujących na niskich poziomach stężeń (µg/L) [19-20].

Alternatywną metodą ekstrakcyjną wykorzystywaną do identyfikacji LZT, jest mikroekstrakcja do pojedynczej kropli SDME, która polega na sorpcji analitów zawartych w próbce w kropli cieczy zawieszonyj na końcu igły strzykawki, którą zanurza się w próbce lub umieszcza w fazie nadpowierzchniowej. W porównaniu z metodami opartymi na ekstrakcji do fazy stałej, SDME umożliwia oznaczenie związków z grupy aldehydów i fenoli poniżej 64 ng/L [21, 22].

Metodyka analityczna oparta na zastosowaniu tandemowej spektrometrii mas (MS/MS) podczas oznaczania LZT w próbkach charakteryzujących się złożoną matrycą, zwiększa czułość oznaczeń poprzez zmniejszenie sygnałów pochodzących od substancji przeszkadzających. Tym samym, podczas zastosowania odpowiedniej techniki ekstrakcji tj. LLE lub HS wraz z procesem upochodniania, możliwe jest oznaczenie lotnych związków tlenoorganicznych znajdujących się w stężeniu rzędu µg/L [23-24].

### **Detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID)**

Detektor płomieniowo-jonizacyjny, który wykazuje wysoką czułość na związki zawierające w swojej budowie wiązania C-H, w połączeniu z chromatografią gazową i różnego rodzaju metodami ekstrakcyjnymi, stanowi jeden z najczęściej stosowanych detektorów w analizie lotnych związków tlenoorganicznych w próbkach wody i ścieków. Technika łącząca SPME i GC-FID, posłużyła do oznaczania 6 związków z grupy LZT w próbkach wody. Wartość LOD mieściła się w zakresie 0,02 – 5 µg/L. Jedynie w przypadku acetonu, wartość ta była znacznie wyższa, dlatego zastosowano procedurę upochadniania, dzięki której uzyskano poprawę czułości metody względem tego analitu [25]. Podczas oznaczania fenoli w próbkach ścieków przemysłowych z zastosowaniem HS-SPME-GC-FID uzyskano wartości LOD w zakresie 0,47 - 9,01 µg/L [26]. Natomiast zastosowanie techniki izolacji analitów w cienkiej warstwie fazy stacjonarnej pokrywającą wewnętrzną ścianę rurki, czyli tzw. mikroekstrakcję kapilarną (CME) lub In-tube SPME, znacznie zwiększa czułość metody. Ekstrakcja odbywa się praktycznie tak samo jak w przypadku konwencjonalnej SPME. Próbkę wprowadza się do kolumnki, w której następuje sorpcja analitów do momentu osiągnięcia stanu równowagi pomiędzy fazą stacjonarną i fazą wodną. W wyniku desorpcji termicznej anality zostają wyizolowane i wprowadzone do dozownika chromatografu gazowego [27]. Jako adsorbenty stosuje się glikol polietylenowy (PEG) [28], politetrahydrofuran (poli-THF) [29], polidimetylosiloksan (PDMS) [30] występujące w postaci żol-żelu. Dla wszystkich oznaczanych związków z grupy LZT, wartości LOD były rzędu ppb, a w niektórych przypadkach rzędu ppt.

Dość rzadko wykorzystywaną techniką ekstrakcji, ze względu na konieczność zastosowania skomplikowanej aparatury Likensa-Nickersona, stanowi metodą jednoczesnej destylacji z parą wodną i ekstrakcji (SDE). Polega na destylacji analitów z próbki przy pomocy pary wodnej, a następnie wyizolowaniu ich z destylatu na drodze ekstrakcji. SDE w połączeniu z chromatografią gazową z detektorem FID, zastosowano do oznaczenia fenolu w próbkach wody. Procedura pozwala na identyfikację analitu występującego na poziomie stężeń 0,01 ng/L jak również zapewnia stosunkowo krótki czas analizy [31].

Nieskomplikowana metoda izolacji charakteryzująca się krótkim czasem wykonania i wysoką czułością, polegająca na zastosowaniu ekstrakcji z wytworzeniem emulsji oleju w wodzie (OWE), z powodzeniem została zastosowana do oznaczenia związków z grupy fenoli w próbkach wód środowiskowych. Technika OWE, opiera się na zastosowaniu dwóch rozpuszczalników jednego o większej gęstości oraz drugiego o mniejszej, a następnie energicznym wytrząsaniu w celu utworzenia emulsji i odwirowania, które przyspiesza oddzielenie faz, a następnie analizie ekstraktu techniką GC-FID [32].

## **2.2. Zastosowanie detektorów selektywnych (Application of selective detectors)**

### **Detektor fotojonizacyjny (PID)**

Detektor PID, który wykazuje wysoką selektywność względem węglowodorów aromatycznych i olefin, również znalazł zastosowanie w analizie związków z grupy LZT. Zasada działania bazuje na jonizacji rozdzielonych składników próbki pod wpływem promieniowania nadfioletowego. Jego czułość uzależniona jest głównie od energii zastosowanej lampy. Lampa emitująca promieniowanie wysokoenergetyczne, pozwala wykryć szeroką gamę związków na poziomie stężeń blisko 100 razy niższym niż w przypadku zastosowania detektora FID [33]. Układ statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej sprzężonej z GC-PID z powodzeniem wykorzystano m.in. do oznaczenia MTBE w próbkach wody oraz paliw [34].

Z uwagi na możliwość miniaturyzacji układu GC-PID, tego typu połączenie znajduje swoje zastosowanie w wielu komercyjnie dostępnych czujnikach wykorzystywanych do monitorowania LZO zarówno w próbkach gazowych jak i wodnych. Jednym z dostępnych rozwiązań, jest kompaktowy chromatograf gazowy (µGC) wyposażony w system wieloetapowego wzbogacania składników próbki, kolumnę kapilarną z niepolarną fazą stacjonarną oraz detektor PID z lampą UV (10,6 eV). Taki układ zapewnia szybką odpowiedź oraz oznaczenie związków występujących na niskich poziomach stężeń [33].

### **Detektor wychwytu elektronów (ECD)**

Detektor wychwytu elektronów, którego zasada działania opiera się na zjawisku absorpcji elektronów przez cząsteczki elektrofilowe, wykazuje wysoką selektywność względem związków zawierających atomy o dużym powinowactwie elektronowym tj. związki chlorowcoorganiczne, dla których ECD jest detektorem specyficznym. W przypadku związków z grupy LZT, jest detektorem selektywnym, jednak podczas analizy próbek charakteryzujących się bardzo złożoną matrycą, detektor ten nie jest wystarczający. Dlatego istnieje konieczność zastosowania odpowiednich technik izolacji oraz upochadniania.

Jedną z metod rekomendowaną przez EPA, do oznaczenia lotnych związków karbonylowych w próbkach wody, polega na zastosowaniu techniki derywatywacji za pomocą PFBHA. Wybór związku uwarunkowany jest budową strukturalną związku, gdyż zawiera aż pięć atomów fluoru, jak również wysoką

zdolnością do tworzenia niesymetrycznych izomerów Z i E oksymów, co wpływa na poprawę czułości detekcji, w przypadku wykorzystania detektora ECD [35]. Metoda została zastosowana m.in. do oznaczania aldehydów w próbkach wody [36]. Natomiast po wprowadzeniu dodatkowego etapu w postaci ekstrakcji ciecz-ciecz z n-heptanem, możliwe stało się oznaczenie lotnych związków tlenoorganicznych w wodach butelkowych, w których związki te występują na poziomie śladowym [37]. Inne techniki ekstrakcji, które w połączeniu z GC-ECD pozwalają na oznaczenie ketonów i aldehydów w próbkach wody, to SPME oraz HS-SPME. Wartości LOD dla poszczególnych analitów okazują się być porównywalne [38]. Alternatywny odczynnik do derywatywacji, który z powodzeniem zastosowano do oznaczenia krótkołańcuchowych alkoholi tj. metanol i etanol stanowi azotyn sodu. Związki otrzymane po procesie upochadniania podczas analizy chromatograficznej z detektorem ECD, są wykrywane odpowiednio w postaci azotynu metylu oraz azotynu etylu [39].

### **Detektor płomieniowo-jonizacyjny selektywny na związki tlenowe (O-FID)**

Zasada działania detektora O-FID polega na katalitycznej destrukcji związków doprowadzanych do reaktora kalkingowego, w którym węglowodory rozkładane są do węgla i wodoru, natomiast każdy atom tlenu wytwarza cząsteczkę tlenku węgla. Powstający CO jest poddawany w mikrometanizerze (reaktorze niklowym), katalitycznemu uwodornieniu do metanu, który jest spalany i wykrywany w detektorze płomieniowo-jonizacyjnym. Wynik analizy stanowi chromatogram, na którym znajdują się sygnały pochodzące wyłącznie od związków organicznych zawierających atomy tlenu, a ich intensywność odpowiada zawartości związku oraz ilości atomów tlenu w cząsteczce [40-41]. Technika GC-O-FID, głównie wykorzystywana jest do oznaczania związków tlenowych w przetworach naftowych. Umożliwia identyfikację związków z grupy LZT znajdujących się w zakresie 0,17-15% (m/m) [42]. Tak wysokie wartości LOD, dyskwalifikują tę metodę jako bezpośrednią do oznaczeń lotnych związków tlenoorganicznych w próbkach wody i ścieków, w których anality występują w stężeniach rzędu ppb i ppm. Dotychczas nie prowadzono badań nad zastosowaniem etapów wzbogacania i/lub deprzywatywacji w połączeniu z GC-O-FID do oznaczania związków tlenoorganicznych w wodzie i ściekach.

### **2.3. Dwuwymiarowa chromatografia gazowa (Two-Dimensional Gas Chromatography, GCxGC)**

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania techniką dwuwymiarowej chromatografii gazowej do analizy próbek o bardzo złożonym składzie matrycy, w tym głównie do identyfikacji LZT w przetworach naftowych [43-45]. Zasada działania opiera się na zastosowaniu dwóch kolumn chromatograficznych o dużej różnicy polarności faz stacjonarnych. Związki dla których nie możliwe jest uzyskanie rozdzielania w pierwszym wymiarze, mogą być rozdzielane w drugim wymiarze. Zastosowanie techniki dwuwymiarowej chromatografii gazowej w porównaniu do techniki wykorzystującej jednowymiarową GC, zapewnia obniżenie granicy wykrywalności analitów, przyczynia się do wzrostu czułości oraz gwarantuje większą przejrzystość uzyskanych chromatogramów [46]. Taka technika połączona z modulem analizy fazy nadpowierzchniowej i detektorem FID, sprawdza się w przypadku oznaczenia krótkołańcuchowych aldehydów i alkoholi, dla których identyfikacja z zastosowaniem GC-MS jest niemożliwa ze względu na zbyt niską czułość detektora. Podczas zastosowania GCxGC, związki te mogą być oznaczane w na niskich poziomach stężeń w zakresie od 0,25 do 100 ppm [47].

Porównanie powyżej opisanych metod oznaczania związków z grupy LZT techniką chromatografii gazowej przedstawiono tabeli 1.

**Tabela 1** Zestawienie metod analitycznych opartych na chromatografii gazowej stosowanych do oznaczania LZT.

**Table 1** A list of gas chromatographic methods for the determination of O-VOCs.

Detektor (Detector)	Technika izolacji/wzbogacania (Isolation/enrichment technique)	Odczynnik upochadniający (Derivatizing reagent)	Matryca próbki (Sample matrix)	Oznaczone związki (Determined compounds)	LOD	Literatura (Literature)
MS	P&T	-	Ścieki przemysłowe	Ketony, aldehydy, alkohole, glikole, estry, etery,	0,1-54 µg/L	[11]
	LLE - P&T			Kwasy karboksylowe	1-200 µg/L	
	HS	PFBHA	Woda po procesach dezyfekcji	Aldehydy	2-80 ng/L	[13]

			Woda wodociągowa, woda butelkowa	Aldehydy	0,3–260 µg/L	[14]
SPE	-		Woda z rzeki	Fenole,	0,01-0,1 µg/L	[15]
	TMS		Woda	Fenole, alkilofenole	0,02 µg/L	[16]
	TMSDMC		Woda gruntowa	Fenole, alkilofenole	0,05-100 ng/L	[17]
MEPS	-		Ścieki komunalne	Fenole	0,37– 96,4 µg/L	[18]
HS-SPME	Bezwodnik octowy		Ścieki przemysłowe	Fenole	<0,1 µg/L	[19]
	PFBHA		Woda destylowana, chlorowana I wodociągowa	Aldehydy	0,12–0,34 µg/L	[20]
SDME	BSA		Woda	Fenole	4-61 ng/L	[21]
	PFBHA		Ścieki przemysłowe	Aldehydy	0,08-0,32 ng/L	[22]
MS/MS	LLE	PFBHA	Woda basenowa	Aldehydy, ketony	0,1-50 µg/L	[23]
	HS-SPME	PFBHA	Wino	Aldehydy	-	[24]
	SPME	PFBHA	Woda	Ketony, etery, alkohole,	0,02-10 µg/L	[25]
	HS-SPME	-	Ścieki przemysłowe	Fenole	0,47-9,01 µg/L	[26]
FID	CME	-	Woda	Aldehydy, ketony, alkohole	8,1-20,4 ng/L	[28]
		BHA		Fenole	70 ng/L	
	PFBHA		Woda	Aldehydy, ketony, alkohole	40,6-216 ppt	[29]
	-		Woda	Aldehydy, ketony, alkohole	0,014-0,04 µg/L	[29]
	SDE	-	Woda	Fenol	0,01 ng/L	[31]
OWE	-	Woda	Fenole	19,2-76,0 µg/L	[32]	
PID	-	-	Woda	Ketony (MTBE)	0,7 µg/L	[34]
	-	-	Woda	Ketony, estry	0,08-0,1 ng/L	[33]
ECD	-	PFBHA	Woda	Aldehydy	-	[36]
	LLE	PFBHA	Woda butelkowa	Aldehydy, ketony	0,1-150 µg/L	[37]
	SPME	PFBHA	Woda	Aldehydy, ketony	0,008-0,2 µg/L	[38]
	HS-SPME				0,006-0,5 µg/L	
	-	Azotyn alkilowy	Woda	Alkohole	0,7-1,0 µg/L	[39]

### 3. Chromatografia cieczowa (Liquid Chromatography, LC)

#### 3.1. Wysokosprawna chromatografia cieczowa (High-Performance Liquid Chromatography, HPLC)

Wysokosprawna chromatografia cieczowa w układach faz odwróconych, w których faza stacjonarna jest mniej polarna od fazy ruchomej, w głównej mierze znajduje zastosowanie do oznaczania fenoli oraz kwasów karboksylowych w próbkach wody i ścieków. W połączeniu z techniką mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej z bezpośrednim zanurzeniem włókna w ciekłej matrycy (DI-SPME) z zastosowaniem włókien pokrytych jednościenneymi nanorurkami węglowymi (SWCNT) oraz detekcji UV przy długości fali 280 nm, możliwe jest oznaczenie związków z grupy fenoli występujących na poziomie stężeń w zakresie 0,9 – 3,8 µg/L [48]. Zastosowanie włókien na bazie wielościennej nanorurek węglowych (MWCNTs), pozwala natomiast na oznaczenie tych samych związków występujących na jeszcze niższym poziomie stężeń w zakresie 0,25 – 3,67 µg/L [49].

Znaczna liczba związków z grupy alifatycznych kwasów karboksylowych, aldehydów oraz ketonów, nie wykazuje wystarczającej absorpcji, do oznaczeń z zastosowaniem detektora UV. Dlatego powszechnie wykorzystuje się etap upochadniania za pomocą 2,4-dinitrofenylohydrazyny (2,4-DNPH) [50] lub 2-nitrofenylohydrazyny (2-NPH) [51]. Związki z grupy LZT, po wytworzeniu pochodnych z powodzeniem mogą być oznaczane w próbkach zawierających wodną matrycę, z detekcją UV-VIS typu DAD. Jednak, w przypadku pojawienia się nieznanymi pochodnych, metoda wykazuje niewystarczającą skuteczność. W takim przypadku lepszym rozwiązaniem okazuje się zastosowanie techniki spektrometrii mas z jonizacją chemiczną pod ciśnieniem atmosferycznym (APCI - MS). Równie skuteczną metodą do oznaczania LZT w próbkach wody po procesach dezynfekcji, okazała się technika wykorzystująca upochadnianie z DNPH w połączeniu z SPE i HPLC w sprzężeniu z MS z jonizacją poprzez elektrorozpylanie (ESI) oraz detekcją z zastosowaniem tandemowej spektrometrii mas (MS/MS). Technika ESI wywołuje jonizację oraz fragmentację badanych cząstek w pierwszym spektrometrze mas. Natomiast w celu spowodowania wtórnej fragmentacji w drugim detektorze MS, stosuje się kolizyjne wzbudzenie jonów (CID). Taka procedura umożliwia selektywne oznaczenie związków z grupy LZT na poziomie stężeń rzędu ppm [52].

### 3.2. Chromatografia jonowa i jonowymienna (Ion Chromatography, IC and Ion Exchange Chromatography, IExC)

Zarówno chromatografia jonowa jak i jonowymienna, których zasada działania oparta jest na odwracalnej wymianie jonowej, głównie wykorzystywana jest w celu identyfikacji i oznaczania kwasów organicznych w próbkach wody i ścieków. Podczas oznaczania wolnego EDTA i kompleksu Fe(III)-EDTA, w próbkach wody za pomocą IC-UV, większą intensywność sygnału osiągnięto dla związku kompleksowego, dla którego wartość LOD wynosiła 0,5 µg/L [53]. Natomiast znacznie niższe wartości LOD, dla związków tj. kwas octowy oraz propionowy w próbkach wody opadowej, otrzymano w przypadku zastosowania detekcji konduktometrycznej [54].

Technikę chromatografii jonowymiennej, z detekcją konduktometryczną z powodzeniem zastosowano do oznaczenia krótkołańcuchowych kwasów karboksylowych w próbkach wód środowiskowych, dla których wartość LOD wynosiła 0,2 µM [55]. Natomiast w innej publikacji autorzy zaproponowali zastosowanie IExC z detekcją konduktometryczną i kolumną z chromatograficzną, rutynowo stosowaną do oznaczania alkoholi i kwasów organicznych w próbkach o dużej sile jonowej, w celu identyfikacji i oznaczenia szerokiej gamy kwasów karboksylowych w próbkach ścieków przemysłowych pochodzących z przemysłu spożywczego. Z uwagi na fakt niskiego poziomu szumów, możliwe okazało się oznaczenie kwasu jabłkowego oraz bursztynowego o stężeniu 1 µM, w obecności kwasów o znacznie wyższych stężeniach. Jednak w przypadku kwasu cytrynowego oraz izocytrynowego, nie uzyskano rozdzielania [56].

### 3.3. Elektroforeza kapilarna (Capillary Electrophoresis, CE)

W celu identyfikacji i oznaczenia związków fenoli w próbkach zawierających wodną matrycę, coraz częściej wykorzystuje się elektroforezę kapilarną z detektorami, które w budowie przypominają detektory przepływowe stosowane w konwencjonalnej chromatografii cieczowej. Jednym z takich detektorów, który wykazuje wysoką selektywność na związki fenolowe jest detektor chemiluminescencyjny. W połączeniu z odczynnikami do derywatyzacji w postaci chlorku dansylu (DNS – Cl) umożliwia identyfikację analitów o stężeniu  $10^{-7}$  M, czyli dziesięciokrotnie niższym niż w przypadku zastosowania tej samej metody z detektorem fluorescencyjnym [57]. Podczas oznaczeń fenoli z użyciem techniki CE z detekcją UV/VIS – DAD oraz mikroekstakcją w układzie ciecz-gaz-ciecz z wykorzystaniem membrany (LGLME), która zasada działania polega na przeniesieniu analitów z ciekłej fazy donorowej, przez membranę do fazy akceptorowej, z pośrednią fazą gazową, pozwoliło na uzyskanie wartości LOD w zakresie 0,5 – 10 µg/L [58].

Odmianą metodę do identyfikacji fenoli w próbkach ścieków przemysłowych, stanowi metoda wykorzystująca elektroforezę kapilarną w układzie niewodnym (NACE), z detekcją UV oraz ekstrakcją SPE stosowaną w celu usunięcia matrycy wodnej i zwiększenia czułości detektora. Opracowana metoda umożliwia identyfikację związków na poziomie stężeń rzędu 28 – 629 µg/L [59]. Te same związki oznaczano również w wodnych próbkach środowiskowych w celu porównania dwóch typów dozowania próbek do układu NACE. Pierwszy z nich polegał na zastosowaniu standardowej procedury dozowania hydrodynamicznego polegającego na zanurzeniu anodowego końca kapilary w roztworze próbki, natomiast drugi sposób zawierał dodatkowy etap wzbogacenia próbki. Podczas zastosowania procedury z efektem wzbogacenia, uzyskano poprawę czułości metody. Granica wykrywalności analizowanych związków mieściła się w zakresie 1 – 900 µg/L, w porównaniu ze standardową metodą, gdzie wartość LOD wynosiła 0,3 – 24 mg/L [60].

Porównanie metodyk opartych na chromatografii cieczowej zestawiono w tabeli 2.

**Tabela 2** Zestawienie metod analitycznych opartych na chromatografii cieczowej stosowanych do oznaczania LZT.

**Table 2** A list of liquid chromatographic methods for the determination of O-VOCs.

Technika analityczna/ Detektor ( <i>Analytical technique/ Detector</i> )	Technika izolacji/ wzbogacania ( <i>Isolation/ enrichment technique</i> )	Odczynnik upochoadniający ( <i>Derivatizing reagent</i> )	Matryca próbki ( <i>Sample matrix</i> )	Oznaczone związki ( <i>Determined compounds</i> )	LOD	Literatura ( <i>Literature</i> )
RP-HPLC-UV/VIS	DI-SPME	-	Woda	Fenole	0,9-3,8 µg/L	[48]
					0,25-3,67 µg/L	[49]
RP-HPLC-UV/VIS-DAD	HS-SPME	-	Woda wodociągowa	Aldehydy, Ketony	1,7-4,1 µg/L	[49]
	-	2-NPH	woda	Kwasy karboksylowe, aldehydy, ketony	50-10000 µg/L	[51]
HPLC-ESI-MS/MS	SPE	DNPH	Woda	Aldehydy,	0,18-0,76 µg/L	[52]

			basenowa	Ketony, alkohole, Kwasy karboksylowe		
IC-UV	-	-	Woda	EDTA	0,5 µg/L	[53]
IC-detektor konduktometryczny	-	-	Woda opadowa	Kwasy organiczne	0,05-0,15 µg/L	[54]
IExC-detektor konduktometryczny	-	-	Woda opadowa	Kwasy organiczne	0,2µM	[55]
			Woda procesowa	Kwasy organiczne	1 µM	[56]
CE- detektor chemiluminescencyjny	DNS-CI	-	Woda	Fenole	0,1 µM	[57]
CE- detektor fluorescencyjny					1 µM	
CE-UV/VIS-DAD	-	LGLME	Woda	Fenole	0,5-10 µg/L	[58]
NACE-UV	-	SPE	Ścieki przemysłowe	Fenole	1-900 µg/L	[59]
	-	-	Woda		0,3-24 mg/L	[60]

#### 4. Inne techniki analityczne (Other analytical techniques)

##### 4.1. Metody spektrofotometryczne (Spectrophotometric methods)

###### Spektroskopia UV

Konwencjonalna procedura oznaczania fenoli w próbkach wody lub ścieków metodą spektrofotometryczną, polega na wyodrębnieniu ich z matrycy poprzez destylację z roztworu kwaśnego, a następnie reakcji z 4-aminoantypiryną (1-fenilo-2,3-dimetylo-4-aminopirazolonem) w środowisku alkalicznym, w obecności utleniacza – heksacyjanożelazianu (III) potasu. W wyniku reakcji powstaje barwnik – indofenol, którego zawartość jest proporcjonalna do stężenia fenoli w analizowanej próbce. Metoda pozwala na oznaczenie związków w zakresie stężeń 0,5 – 10 mg/L [61]. Z uwagi na fakt, słabej odpowiedzi dla para - podstawionych związków fenolowych i wysoką wartość granicy wykrywalności, konieczne jest zastosowanie innych, bardziej czułych technik analitycznych. Jedną z takich metod jest wykorzystanie dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz (DLLME) połączonej ze spektroskopią UV-VIS. Taka procedura została opracowana jako alternatywa ekologiczna dla standardowej procedury (5530 APHA), opartej na ekstrakcji ciecz – ciecz, do oznaczania fenoli w próbkach wody. Podczas zastosowania obydwu metod uzyskuje się porównywalne wartości LOD, jednak ze względu na duży nacisk środowisk analitycznych na wykorzystywanie zielonych technik ekstrakcyjnych, metoda oparta na DLLME wydaje się odpowiedniejsza [62]. W celu oznaczenia formaldehydu w próbkach ścieków i w detergentów, skuteczną metodą okazało się zastosowanie techniki spektrofotometrycznej z dyspersyjną mikroekstrakcją ciecz – ciecz wykorzystującą ciecze jonowe (IL-DLLME). Procedura polega na reakcji formaldehydu z acetylooctanem metylu, w obecności amoniaku, a następnie pomiaru zmiany absorbancji produktu reakcji przy długości fali 375 nm. Podczas badań możliwe jest uzyskanie wartości LOD na poziomie 0,02 µg/L [63]. Nowatorską technikę, polegającą na mikroekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami z agregacją rozpuszczalnika poprzez ochłodzenie próbki (USA-CIAME) wykorzystywaną w celu oznaczania fenolu w próbkach wody, z powodzeniem zastosowano do identyfikacji i oznaczenia fenolu w próbkach wody. Metoda ekstrakcyjna opiera się na rozpuszczeniu niewielkiej ilości cieczy jonowej w analizowanej próbce, w odpowiedniej temperaturze, bez dodatku czynnika dyspergującego. Tak powstały roztwór poddawany jest sonifikacji, schłodzeniu i odwirowaniu. Oddzielony fenol poddawany jest reakcji z 4 – amino antypiryną, w obecności heksacyjanożelazianu i oznaczany spektrofotometrycznie z zastosowaniem spektrometru z matrycą liniowych włókien optycznych (FO-LADS). Detektor ze względu na działanie zarówno w zakresie UV jak i NIR pozwala na otrzymanie wartości LOD, na poziomie 0,86 µg/L [64].

###### Wstrzykowa analiza przepływowa (FIA)

Jedną z metod analitycznych, pozwalających na oznaczenie niskocząsteczkowych lotnych związków tlenoorganicznych w wodnych próbkach, jest tzw. test chemiluminescencji. Metoda ta bazuje na wykorzystaniu wstrzykowej analizy przepływowej. Polega na wprowadzeniu próbki za pomocą pompy perystaltycznej do układu, w którym przepływa ona w sposób ciągły i wstrzyknięciu do niej roztworu derywatyzującego – DNPH. Powstająca w ten sposób mieszanina łączona jest ze strumieniem reagenta (nadmanganianu potasu w kwasie siarkowym). W wyniku reakcji emitowane są fotony, które trafiają do fotopowielacza, gdzie następuje detekcja i przesłanie przetworzonego sygnału do rejestratora. Taka metoda



dzięki selektywności roztworu upochadniającego jedynie dla aldehydów i ketonów, umożliwia oznaczenie sumarycznej zawartości związków karbonylowych w próbkach wody, w krótkim czasie [65]. Skuteczną procedurę wykorzystującą FIA z nadmanganianem potasu, zaproponowano do oznaczenia fenolu w ściekach przemysłowych. Metoda polega na wprowadzeniu analizowanej próbki z dodatkiem formaldehydu do roztworu  $\text{KMnO}_4$  i kwasu solnego, stanowiącego reagent wzmacniający i detekcji za pomocą lumenometru. Wartość LOD dla fenolu wynosi  $3 \mu\text{g/L}$  [66]. Natomiast bardzo zbliżona metoda zapewniająca jeszcze niższe wartości LOD, rzędu  $0,4 \mu\text{g/L}$ , polega na dodaniu do próbki heminy, którą w kolejnym etapie łączy się z wodorotlenkiem sodu i roztworem luminolu oraz  $\text{H}_2\text{O}_2$  [67]. Zastosowanie dodatkowego etapu ekstrakcji SPE, znacznie zwiększa czułość i selektywność metody, umożliwiając oznaczenie fenolu na poziomie  $0,66 \text{ ng/L}$  w próbkach wody [68].

#### **4.2. Metody elektrochemiczne (Electrochemical methods)**

Do metod elektrochemicznych stosowanych w celu oznaczenia lotnych związków organicznych, cieszących się w ostatnich latach coraz większą popularnością zalicza się głównie techniki woltamperometryczne. Zasada działania polega na pomiarze zależności natężenia prądu i potencjału elektrycznego w układzie zawierającym elektrodę roboczą i elektrodę odniesienia, które zanurzone są w roztworze zawierającym anality oraz elektrolit podstawowy [69]. Metodę łączącą technikę analizy fazy nadpowierzchniowej z oznaczaniem woltamperometrycznym, wykorzystuje się m.in. do oznaczenia fenolu w próbkach ścieków. W takim układzie elektrodę pracującą stanowi elektroda wykonana z węgla szklanego (GCE) z naniesioną warstwą polimeru przewodzącego – polipirolu. Układ elektrod zamykany jest w ogrzewanej fiolce, aż do momentu ustalenia się równowagi międzyfazowej. Wartość LOD dla tej metody wynosi  $0,07 \mu\text{mol/L}$ . W przypadku pominięcia etapu wzbogacania, wartość ta wzrasta do  $1,1 \mu\text{mol/L}$  [70]. W przypadku modyfikacji elektrody czujnikowej GCE 3,3-diaminobenzodyną, uzyskano dodatkowe obniżenie wartości granicy wykrywalności dla fenolu w próbkach wody do  $1,0 \times 10^{-4} \mu\text{mol/L}$  [71].

#### **4.3. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)**

Technika spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera, polega na absorpcji promieniowania elektromagnetycznego o konkretnej długości fali przez drgające cząsteczki. Tak zaabsorbowana energia wywołuje wzrost energii oscylacji atomów połączonych wiązaniami i przejście ich na poziom wzbudzony. Cały proces absorpcji promieniowania, jest rejestrowany w postaci widma IR [72]. Połączenie techniki FTIR z modelami matematycznymi pozwala na uzyskanie większej ilości informacji podczas jednej analizy. Taki układ zastosowano m.in. do monitorowania skuteczności usuwania związków fenolowych z roztworów wodnych. W opracowanej metodzie zastosowano analizę głównych składowych (PCA) oraz wielowymiarowe krzywe rozdzielczości z metodą najmniejszych kwadratów (MCR – ALS). Widma absorpcyjne rejestrowano w zakresie  $4000 - 700 \text{ cm}^{-1}$ . Użyte modele chemometryczne pozwoliły na określenie profili stężeń fenolu oraz identyfikacji produktów pośrednich. [73]. Skuteczność usuwania fenolu z próbek ścieków badano również poprzez zastosowanie techniki FTIR z metodą spektroskopii całkowitego tłumienia odbić (ATR) czyli metodą odbiciową, polegającą na zapisywaniu widma związku, mającego bezpośredni kontakt z ośrodkiem optycznie czynnym, odbitego na granicy faz [74-75]. W innym opracowaniu dotyczącym oceny skuteczności technologii oczyszczania ścieków z produkcji włókien arylowych, zastosowano metodę, która miała na celu wyznaczenie ogólnych grup funkcyjnych oraz konfiguracji cząsteczkowej. Widma rejestrowano w zakresie  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . W wyniku takiej analizy potwierdzona została obecność grup hydroksylowych, estrowych oraz kwasowych związków chemicznych obecnych w próbkach [76].

Podsumowanie metodyk innych niż chromatograficzne stosowanych w analityce LZT przedstawiono w tabeli 3.

**Tabela 3** Zestawienie innych metod analitycznych stosowanych do oznaczania LZT.**Table 3** A list of other analytical methods for the determination of O-VOCs.

Technika analityczna/ Detektor ( <i>Analytical technique/ Detector</i> )	Technika izolacji/ wzbogacania ( <i>Isolation/ enrichment technique</i> )	Odczynnik upochadnia- jący ( <i>Derivatizing reagent</i> )	Matryca próbki ( <i>Sample matrix</i> )	Oznaczane związki ( <i>Determined compounds</i> )	LOD	Literatura ( <i>Literature</i> )
FIA – detektor chemiluminescencyjny	-	DNPH	Woda	Aldehydy, ketony	0,14-0,17 µg/L	[65]
	-	-	Ścieki	Fenol	3 µg/L	[66]
	-	-	Ścieki przem.	Fenol	0,4 µg/L	[66]
	SPE	-	Woda	Fenol	0,66 µg/L	[68]
Woltamperometria	HS	-	Ścieki	Fenol	0,07 µmol/L	[69]
	-				1,1 µmol/L	
	-	-	Woda	Fenol	1*10 <sup>-4</sup> µmol/L	[70]
FTIR	-	-	Woda	Fenol	-	[73]
FTIR - ATR	-	-	Ścieki	Fenol	-	[75]
FTIR	-	-	Ścieki	Alkohole, Estry, kwasy organiczne	-	[76]

## 5. Wnioski końcowe (Conclusions)

Istnieje wiele metod analitycznych umożliwiających oznaczenie lotnych związków tlenoorganicznych w próbkach zawierających wodną matrycę. Aktualnie jednak dominującą techniką jest chromatografia gazowa wraz z detektorami uniwersalnymi jak i selektywnymi. Umożliwia oznaczenie LZT na poziomie stężeń rzędu µg/L, a w niektórych przypadkach nawet ng/L, w próbkach charakteryzujących się zarówno prostym jak również bardzo skomplikowanym składem matrycy, tj. próbki ścieków czy próbki wód środowiskowych. Jednak, w celu otrzymania tak niskich wartości granicy wykrywalności, ze względu na specyfikę związków, konieczne jest zastosowanie odpowiedniej techniki izolacji lub/i wzbogacania analitów. W tym celu wykorzystuje się szereg dostępnych technik ekstrakcyjnych, zaczynając od najpopularniejszych prostych ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz, a kończąc na nowatorskich, wieloetapowych metodach ekstrakcji. Wyłącznie podczas zastosowania selektywnego detektora O-FID oraz metodyk opartych na dwuwymiarowej chromatografii gazowej, do tej pory nie zaobserwowano trendu stosowania dodatkowych technik izolacji, poza technikami opartymi o analizę fazy nadpowierzchniowej, która w chwili obecnej jest komercyjnie dostępna w opcji w pełni zautomatyzowanych przystawek do GC. Taki sposób przyczynia się do skrócenia czasu analizy, jednak negatywnie wpływa na czułość metody, umożliwiając jedynie na oznaczenie głównych składników próbki, tym samym eliminując możliwość zastosowania opracowanych metodyk w analityce śladowych zawartości lotnych związków tlenoorganicznych.

Procedura upochadniania analitów stanowi kolejny etap przygotowania próbek do analiz, który jest bardzo często wykorzystywany podczas zastosowania wielu metod analitycznych. Stosowanie odczynników derywatyzujących, reagujących jedynie z konkretną grupą związków, przyczynia się do znacznego wzrostu selektywności i czułości metody, nawet o kilka rzędów wielkości. Ponadto wymiana poszczególnych fragmentów struktury związków umożliwia ich oznaczenie z zastosowaniem selektywnych detektorów.

Metody oparte na chromatografii cieczowej również znajdują zastosowanie do oznaczeń lotnych związków tlenoorganicznych. Podczas zastosowania wysokosprawnej chromatografii cieczowej w układzie faz odwróconych, istnieje możliwość identyfikacji szerokiej gamy związków, w tym aldehydów, alkoholi, ketonów, estrów, eterów fenoli oraz kwasów karboksylowych, na poziomie stężeń rzędu µg/L. Podczas gdy zastosowanie elektroforezy kapilarnej oraz chromatografii jonowej i jonowymiennej, ogranicza się jedynie do wykrywania fenoli oraz kwasów karboksylowych.

Standardową spektroskopię UV wykorzystuje się głównie do identyfikacji i oznaczania związków z grupy fenoli, natomiast w celu oznaczenia większej liczby związków z grupy LZT, konieczne jest zastosowanie modyfikacji metody, czyli zastosowanie tzw. wstrzykowej analizy przepływowej z detekcją UV. Z kolei zastosowanie czujników elektrochemicznych limitowane jest do identyfikacji głównego składnika analizowanej próbki. Wobec czego, techniki elektrochemiczne doskonale sprawdzają się w przypadku analiz próbek wody, natomiast nie znajdują zastosowania podczas oznaczeń próbek o złożonym składzie matrycy.

## Podziękowania (Acknowledgements)

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/09/D/ST8/03973.

## Literatura (Literature)

1. E. Gallegoa, F.J. Rocaa, J.F. Perales a, G. Sánchez, P. Esplugas, *Characterization and determination of the odorous charge in the indoor air of a waste treatment facility through the evaluation of volatile organic compounds (VOCs) using TD–GC/MS.*, *Waste Manage.*, **32** (2012) 2469.
2. B. Nijssen, T. Kamperman, J. Jetten, *Acetaldehyde in mineral water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: odour threshold and quantification.*; *Packag. Technol. Sci.*, **9** (1996) 175.
3. P.H. Dalton, D.D. Dilks, M.I. Banton, *Evaluation of odor and sensory irritation thresholds for methyl isobutyl ketone in humans.*, *AIHAJ*, **61** (2000) 340.
4. T. Tarko; *Komponenty aromatu napojów alkoholowych.* *Laboratorium przemysłowe*, **11** (2006) 39.
5. S. Król, B. Zabiegała, J. Namieśnik, *Monitorowanie lotnych związków organicznych w powietrzu atmosferycznym.*, *Analityka*, **4** (2010) 26.
6. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 28 września 2005 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem (Dz. U. 2005 nr 201, poz. 1674).
7. R.M. Thomas, *The rising incidence of asthma.*, *Asthma Mag.*, **4** (1999) 6.
8. R. Beale, P.S. Liss, J.L. Dixon, P.D. Nightingale, *Quantification of oxygenated volatile organic compounds in seawater by membrane inlet-proton transfer reaction/mass spectrometry.* *Anal. Chim. Acta*, **706** (2011) 128.
9. K. Grodowska, A. Parczewski, *Organic solvents in the pharmaceutical industry.*, *Acta Pol Pharm-Drug Res.*, **67** (2010) 3.
10. J. Tian; *Application of static headspace gas chromatography for determination of acetaldehyde in beer.*, *J. Food Comp. Anal.*, **23** (2010) 475.
11. D.K. Nguyen, A. Bruchet; *High Resolution Capillary GC-MS Analysis of Low Molecular Weight Organic Compounds in Municipal Wastewater.*, *J. High Resolut. Chromatogr.*, **17** (1994) 153.
12. A. Marquez, M. P. Serratos, J. Merida, L. Zea, L. Moyano, *Optimization and validation of an automated DHS–TD–GC–MS method for the determination of aromatic esters in sweet wines.*, *Talanta*, **123** (2014) 32.
13. M. Serrano, M. Gallego, M. Silva; *Static headspace gas chromatography–mass spectrometry for the one-step derivatisation and extraction of eleven aldehydes in drinking water.*, *J. Chromatogr. A*, **1307** (2013) 158.
14. N. Sugaya, T. Nakagawa, K. Sakurai, M. Morita, S. Onodera, *Analysis of aldehydes in water by head space-GC/MS.*, *J. Health Sci.*, **47** (2001) 21.
15. M.L. Davi, F. Gnudi, *Phenolic compounds in surface water.*, *Wat. Res.*, **33** (1999) 3213.
16. B. Bennett, B. F. J. Bowler, S. R. Larter; *Determination of C0-C3 Alkylphenols in Crude Oils and Waters.*, *Anal. Chem.*, **68** (1996) 3697.
17. A. Kovács, M. Mörtl, A. Kende, *Development and optimization of a method for the analysis of phenols and chlorophenols from aqueous samples by gas chromatography–mass spectrometry, after solid-phase extraction and trimethylsilylation.*, *Microchem. J.*, **99** (2011) 125.
18. A. Prieto, S. Schrader, M. Moeder, *Determination of organic priority pollutants and emerging compounds in wastewater and snow samples using multiresidue protocols on the basis of microextraction by packed sorbents coupled to large volume injection gas chromatography–mass spectrometry analysis.* *J. Chromatogr. A*, **1217** (2010) 6002.
19. M. Llompert, M. Lourido, P. Landin, C. Garcia-Jares, R. Cela, *Optimization of a derivatization–solid-phase microextraction method for the analysis of thirty phenolic pollutants in water Samales.*, *J. Chromatogr. A*, **963** (2002) 137.
20. A. Kabir, C. Hamlet, A. Malik, *Parts per quadrillion level ultra-trace determination of polar and nonpolar compounds via solvent-free capillary microextraction on surface-bonded sol–gel polytetrahydrofuran coating and gas chromatography–flame ionization detection.*, *J. Chromatogr. A*, **1047** (2004) 1.
21. M. Saraji, M. Bakhshi, *Determination of phenols in water samples by single-drop microextraction followed by in-syringe derivatization and gas chromatography–mass spectrometric detection.*, *J. Chromatogr. A*, **1098** (2005) 30.
22. C. Deng, N. Yao, N. Li, X. Zhang, *Headspace single-drop microextraction with in-drop derivatization for aldehyde analysis.*, *J. Sep. Sci.*, **28** (2005) 2301.

23. T. Gabrio, A. Bertsch, *Determination of carbonyl compounds in pool water with O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride and gas chromatographic–tandem mass spectrometric analysis.* J. Chromatogr. A, **1046** (2004) 293.
24. H.G. Schmarr, T. Potouridis, S. Ganß, W. Sang, B. Kopp, U. Bokuz, U. Fischer, *Analysis of carbonyl compounds via headspace solid-phase microextraction with on-fiber derivatization and gas chromatographic–ion trap tandem mass spectrometric determination of their O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)oxime derivatives.*, Anal. Chim. Acta, **617** (2008) 119.
25. T. Górecki, P. Martos, J. Pawliszyn, *Strategies for the Analysis of Polar Solvents in Liquid Matrixes.*, Anal. Chem., **70** (1998) 19.
26. F. Zhoua, X. Li, Z. Zenga, *Determination of phenolic compounds in wastewater samples using a novel fiber by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography.* Anal. Chim. Acta, **538** (2005) 63.
27. C. Aguilar, H-G. Janssen, C.A. Cramers, *On-line coupling of equilibrium-sorptive enrichment to gas chromatography to determine low-molecular-mass pollutants in environmental water samples.*, J. Chromatogr. A, **867** (2000) 207.
28. S. Kulkarni, A.M. Shearrow, A. Malik; *Sol–gel immobilized short-chain poly(ethylene glycol) coating for capillary microextraction of underivatized polar analytes.*, J. Chromatogr. A, **1174** (2007) 50.
29. A. Kabir, C. Hamlet, A. Malik, *Parts per quadrillion level ultra-trace determination of polar and nonpolar compounds via solvent-free capillary microextraction on surface-bonded sol–gel polytetrahydrofuran coating and gas chromatography–flame ionization detection.*, J. Chromatogr. A, **1047** (2004) 1.
30. 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.
31. P. Bartak, P. Frnkova, L. Cap, *Determination of phenols using simultaneous steam distillation–extraction.*, J. Chromatogr. A, **867** (2000) 281.
32. A. Daneshfar, T. Khezeli; *Extraction of phenolic compounds from environmental water samples using oil-in-water emulsions.* Microchim. Acta, **167** (2009) 211.
33. R.S. Jian, Y.S. Huang, S.L. Lai, L.Y. Sung, C. J. Lu, *Compact instrumentation of a  $\mu$ -GC for real time analysis of sub-ppb VOC mixtures.*, Microchem. J., **108** (2013) 161.
34. T. M. Cummins, G. A. Robbins, B. J. Henebry, C. R. Goad, E. J. Gibling, M. E. Miller, J. D. Stuart; *A Water Extraction, Static Headspace Sampling, Gas Chromatographic Method to Determine MTBE in Heating Oil and Diesel Fuel.* Environ. Sci. Technol., **35** (2001) 1202.
35. US Environmental Protection Agency, *Determination of carbonyl compounds in drinking water by pentafluorobenzylhydroxylamine derivatization and capillary gas chromatography with electron capture detection*, Office of Research and Development, US EPA, Method 556, 1998.
36. I. Kalkowska, B. Giemza, J. Nawrocki, *Powstawanie aldehydów w procesie ozonowania wody.* Ochr. Śr., **4** (1995) 37.
37. J. Nawrocki, A. Dabrowska, A. Borcz, *Investigation of carbonyl compounds in bottled waters from Poland.*, Water Res., **36** (2002) 4893.
38. S.W. Tsai, C-M. Chang, *Analysis of aldehydes in water by solid-phase microextraction with on-fiber derivatization.*, J. Chromatogr. A, **1015** (2003) 143.
39. H.T.H. Nguyen, N. Takenaka, H. Bandow, Y. Maeda, *Trace level determination of low-molecular-weight alcohols in aqueous samples based on alkyl nitrate formation and gas chromatography.* Anal. Sci., **17** (2001) 639.
40. ASTM D 5599: Standard Test Method for Determination of Oxygenates in Gasoline by Gas Chromatography and Oxygen Selective Flame Ionization Detection.
41. G. R. Verga, A. Sironi, W. Schneider, J. Ch. Frohne; *Selective determination of oxygenates in complex samples with the O-FID analyzer.* J. High Resol. Chromatogr., **11** (1998) 248.
42. PN-EN 1601:2001: Ciekłe przetwory naftowe, Benzyna bezołowiowa, Oznaczanie tlenowych związków organicznych i całkowitej zawartości organicznie związanego tlenu metodą chromatografii gazowej (O-FID).
43. Z. Burnus, *Badania jakościowe paliw oxydiesel techniką chromatografii gazowej z systemem detekcji (O-FID).*, Nafta-Gaz, **9** (2010) 849.
44. PN-EN 13132:2005: Ciekłe przetwory naftowe, Benzyna bezołowiowa, Oznaczanie tlenowych związków organicznych i całkowitej zawartości organicznie związanego tlenu metodą chromatografii gazowej z przełączaniem kolumny.
45. ASTM D4815 – 13: Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl Alcohol and C1 to C4 Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography.
46. M. Adahchour, J. Beens, R.J.J. Vreuls, U.A.T. Brinkman, *Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC). Introduction and instrumental set-up.*, Trends Anal. Chem., **25** (2006) 438.
47. J. Luong, R. Gras, H. Cortes, R.A. Shellie, *Multi-dimensional gas chromatography with a planar microfluidic device for the characterization of volatile oxygenated organic compounds.*, J. Chromatogr. A, **1255** (2012) 216.

48. Q. Li, X. Wang, D. Yuan, *Preparation of solid-phase microextraction fiber coated with single-walled carbon nanotubes by electrophoretic deposition and its application in extracting phenols from aqueous samples.*, J. Chromatogr. A, **1216** (2009) 1305.
49. X. Liu, Y. Ji, Y. Zhang, H. Zhang, M. Liu, *Oxidized multiwalled carbon nanotubes as a novel solid-phase microextraction fiber for determination of phenols in aqueous samples.*, J. Chromatogr. A, **1165** (2007) 10.
50. A.K.K.V. Pillai, K. Gautam, A. Jain, K.K. Verma, *Headspace in-drop derivatization of carbonyl compounds for their analysis by high-performance liquid chromatography-diode array detection.* Anal. Chim. Acta, **632** (2009) 208.
51. R. Peters, J. Hellenbrand, Y. Mengerink, S.J. Van der Wal, *On-line determination of carboxylic acids, aldehydes and ketones by high-performance liquid chromatography-diode array detection-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry after derivatization with 2-nitrophenylhydrazine.* J. Chromatogr. A, **1031** (2004) 35.
52. C. Zwiener, T. Glauner, F. H. Frimmel, *Method optimization for the determination of carbonyl compounds in disinfected water by DNPH derivatization and LC-ESI-MS-MS.*, Anal. Bioanal. Chem., **372** (2002) 615.
53. T. Kemmei, S. Kodama, A. Yamamoto, Y. Inoue, K. Hayakawa, *Determination of Low-Level Ethylenediaminetetraacetic Acid in Water Samples by Ion Chromatography with Ultraviolet Detection.*, Chromatographia, **65** (2007) 229.
54. D. Brocco, R. Tappa, *Determination of organic and inorganic acid species in the atmosphere and in rain-water by ion chromatography.*, J. Chromatogr., **367** (1986) 240.
55. J.C.A. Morales, H. L. de Medina, M. G. de Navaa, H. Velhquez, M. Santanab, *Determination of organic acids by ion chromatography in rain water in the State of Zulia, Venezuela.*, J. Chromatogr. A, **671** (1994) 193.
56. K. Fischer, J. Kotalik, A. Kettrup, *Chromatographic properties of the ion-exclusion column IonPac ICE-AS6 and its application in environmental analysis, Part II: application in environmental analysis.* J. Chromatogr. Sci., **38** (2000) 409.
57. K. Tsukagoshi, T. Kameda, M. Yamamoto, R. Nakajima, *Separation and determination of phenolic compounds by capillary electrophoresis with chemiluminescence detection.*, J. Chromatogr. A, **978** (2002) 213.
58. J. Zhang, T. Su, H.K. Lee, *Development and application of microporous hollow fiber protected liquid-phase microextraction via gaseous diffusion to the determination of phenols in water.*, J. Chromatogr. A, **1121** (2006) 10.
59. S. Morales, R. Cela, *Highly selective and efficient determination of US Environmental Protection Agency priority phenols employing solid-phase extraction and non-aqueous capillary electrophoresis.*, J. Chromatogr. A, **896** (2000) 95.
60. S. Morales, R. Cela, *Capillary electrophoresis and sample stacking in non-aqueous media for the analysis of priority pollutant phenols.*, J. Chromatogr. A, **846** (1999) 401.
61. Council Directive 79/869/EEC of 9 October 1979; Concerning the methods of measurement and frequencies of sampling and analysis of surface water intended for the abstraction of drinking water in the Member States.
62. Standard Methods for Examination of Water & Wastewater, 21st ed, American Public Health Association, Washington, DC (2005) 5-43/5-47.
63. M. Arvand, E. Bozorgzadeh, S. Shariati, M. A. Zanjanchi, *Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of formaldehyde in wastewaters and detergents.* Environ. Monit. Assess., **184** (2012) 7597.
64. M. Eisapour, F. Shemirani, B. Majidi, M. Baghdadi, *Ultrasound assisted cold-induced aggregation: an improved method for trace determination of volatile phenol.* Microchim. Acta, **177** (2012) 349.
65. D. L. Giokas, G. Z. Tsogas, A. G. Vlessidis, *On-line derivatization coupled to flow injection permanganate chemiluminescence detection of total carbonyl compounds in natural waters and drinking water.*, Anal. Chim. Acta, **651** (2009) 188.
66. W. Cáo, X. Mua, J. Yangb, W. Shi, Y. Zheng, *Flow injection-chemiluminescence determination of phenol using potassium permanganate and formaldehyde system.*, Spectrochim. Acta, Part A; **66** (2007) 58.
67. W. Liua, W. Cáo, W. Liub, K. Dua, P. Gong; *Determination of phenol by flow-injection with chemiluminescence detection based on the hemin-catalysed luminol-hydrogen peroxide reaction.*, Spectrochim. Acta Part A, **85** (2012) 283.
68. H. Qi, J. Lv, B. Li, *Determination of phenol at ng  $\Gamma^1$  level by flow-injection chemiluminescence combined with on-line solid-phase extraction.*, Spectrochim. Acta, Part A, **66** (2007) 874.
69. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, third ed., John Wiley & Sons, 2006.
70. K. V. Ozdokur, L. Pelit, H. Ertas, S. Timur, F.N. Ertas, *Head space voltammetry: A novel voltammetric method for volatile organics and a case study for phenol.* Talanta, **98** (2012) 34.

71. I.E. Mülazimoğlu, A. D. Mülazimoğlu, E. Yılmaz, *Determination of quantitative phenol in tap water samples as electrochemical using 3,3'-diaminobenzidine modified glassy carbon sensor electrode.*, *Desalination*, **268** (2011) 227.
72. McMurry J.: *Chemia organiczna*, Tom II, PWN, Warszawa, 2010.
73. O. Abbas, C. Rebufa, N. Dupuy, J. Kister, *FTIR—Multivariate curve resolution monitoring of photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions Comparison with HPLC as a reference method.*, *Talanta*, **77** (2008) 200.
74. J.N. Harrick, *International Reflection Spectroscopy.*, Interscience Publishers, N.Y. 1967.
75. J. Araña, E. T. Rendón, J.M. D. Rodríguez, J.A. H. Melián, O. G. Díaz, J. P. Peña, *Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR.*, *Chemosphere*, **44** (2001) 1017.
76. J. Wei, Y.i Songa, X. Tub, L. Zhao, E. Zhi, *Pretreatment of dry-spun acrylic fiber manufacturing wastewater by Fenton process: Optimization, kinetics and mechanisms.* *Chem. Eng. J.*, **218** (2013) 319.