

# Oznaczanie trwałych zanieczyszczeń organicznych w środowisku wodnym z wykorzystaniem technik chromatograficznych (cz. II)

Aleksandra Kozarska, Iwona Krzyżewska\*

## Oznaczanie TZO w środowisku wodnym

Oznaczanie pozostałości związków organicznych w wodzie wymaga kombinacji technik wzbogacania analitów i analiz GC-(FID, ECD, MS) czy HPLC, SPE, mikroekstrakcja do fazy stałej czy ekstrakcja z wykorzystaniem ruchomego elementu sorpcyjnego (SBSE). Podczas gdy SPME jest przystosowana do automatycznego sprzężenia online z kilkoma metodami instrumentalnymi, jej zdolność do detekcji niskich stężeń substancji w niewielkich objętościach próbek (1-2 ml) jest ograniczona. SPE i SBSE charakteryzują się utrudnioną zdolnością automatyzacji, znacznie powszechniej natomiast stosuje się układy półautomatyczne. Mikroekstrakcja do sorbentu upakowanego w strzykawce (MEPS) łączy przygotowanie próbki, ekstrakcję i dozowanie w pojedynczym całkowicie zautomatyzowanym procesie w urządzeniu próbkowania/dozowania, pracującym at-line z GC lub LC. Ekstrakcja próbki i wzbogacanie odbywa się na złożu sorbentu, który jest integralną częścią strzykawki [25]. MEPS w sprzężeniu z chro-

matografem gazowym ze spektrometrem mas, pracującym w trybie dozowania wielkoobjętościowego (LVI-GC/MS) była optymalizowana na potrzeby symultanicznego oznaczania szerokiego spektrum analitów, włączając PAH, PCB, estry ftalanowe (PE), nonylofenole (NP), bisfenol A (BPA), mestranol (MeEE2) i 17 $\alpha$ -etynyloestradiol (EE2) w próbkach wody, a następnie wyniki porównywano ze standardową metodą przygotowywania próbek SPE. Obydwie metody pozwoliły na precyzyjne oznaczenie pozostałości 41 organicznych zanieczyszczeń w wodzie na niskich poziomach stężeń (ng/l) z zastosowaniem 100 ml próbki wody w przypadku SPE i 800  $\mu$ l dla MEPS. Zastosowanie obydwu technik zostało sprawdzone wykonując analizy próbek ścieków i śniegu. Ponadto oprócz optymalizacji parametrów metody badano wpływ kwasów humusowych, jako matrycy obecnej w próbkach środowiskowych, na skuteczność ekstrakcji MEPS. Materia humusowa może zmniejszyć ilość ekstrahowalnych związków organicznych i/lub wywoływać zakłócenia w ich

analizie. Odzyski analitów (na poziomie stężenia 250 ng/l) w dwóch różnych próbkach ścieków o różnej zawartości kwasów humusowych oznaczone były z zastosowaniem procedury MEPS-LVI-GC-MS. Dla większości związków uzyskano zbliżone wartości odzysków niezależnie od zawartości kwasów humusowych w przygotowanych próbkach wody. W tym przypadku obecność organicznej materii wykazuje niewielki wpływ na detekcję analitów lub też pozostaje obojętna. Badane związki matrycy są skutecznie usuwane podczas ekstrakcji MEPS, a także nie wykazują tendencji do interakcji z analitem przed procesem ekstrakcji. Sposób przygotowania próbek oraz parametry analizy chromatograficznej zostały przedstawione w tabelach 2 i 3 [25].

Opracowano wiele metod oznaczania pozostałości substancji dla próbek wody z (I) lub pozbawionych SPM (II) lub z wstępną separacją (III). (I) Metoda EPA 525.1 wykorzystuje dyski lub kartridże SPE w celu analizy 43 organicznych związków w wodzie pitnej, surowej wodzie czy wodzie pobranej na różnych

etapach uzdatniania. Próbka wody nie jest filtrowana przed ekstrakcją, a odzyski badanych analitów kształtują się w przedziale  $15 \pm 3\%$  (metoksychlor) i  $315 \pm 25\%$  (chlorobenzylat). Metoda EPA 1613 analizuje 17 dioksyn i furanów od tetra- do oktachlorowanych w wodzie, glebie, osadach rzecznych, osadach ściekowych, tkankach i innych matrycach. Dla próbek wody zawierających mniej niż 1% cząstek stałych stosuje się filtrację próżniową próbki przez filtr z włókna szklanego usytuowany w górnej części dysku SPE i odpowiednio ekstrakcję filtra i dysku w aparacie Soxhleta/Dean-Sterka. Dyski 90 lub 144 mm są stosowane dla próbek ścieków, podczas gdy mniejsze dyski są akceptowalne dla próbek wody pitnej lub innych próbek, zawierających niewielkie ilości cząstek stałych. Opracowano metodę oznaczania pozostałości 20 polarnych i niepolarnych pestycydów w wodzie powierzchniowej bez wcześniejszej filtracji, wykorzystując dwie różne metody z dwoma odmiennymi dyskami ekstrakcyjnymi SPE. Dysk SPE z polimeru diwiny-



lobenzenu wykorzystano do ekstrakcji polarnych i umiarkowanie polarnych związków, a dysk  $C_{18}$  SPE – do ekstrakcji substancji niepolarnych. (II) Badano próbki wody pozabawione cząstek stałych pod kątem analizy około 100 pestycydów i produktów transformacji w wodzie pitnej z użyciem półautomatycznej metody dysków  $C_{18}$  SPE. Dla tej metody odzyski pestycydów na poziomie stężeń 0,1  $\mu\text{g/l}$  w wodzie oznaczono w zakresie od 72 do 120% przy względnym odchyleniu standardowym mniejszym niż 20%. Porównano metody ekstrakcji 44 pestycydów, w tym chloroorganicznych, fosfoorganicznych, karbamatów, triazyn i innych w wodzie destylowanej w oparciu o dys-

ki SPE i kartridże oraz fazę  $C_8$  i  $C_{18}$ . Odzyski zmniejszały się w następującej kolejności: kolumna  $C_8$ , kolumna  $C_{18}$ , dysk  $C_8$ , dysk  $C_{18}$ . (III) Opracowano również metodę analizy pozostałości 30 pestycydów i różnych produktów ich przekształceń w wodzie estuarijnej i gruntowej, filtrowanej przed procesem wzbogacania pestycydów. W pojedynczym uchwycie zamontowano 10 dysków ekstrakcyjnych 4,6 mm stosowanych w jednym kroku ekstrakcyjnym i uzyskano najlepsze wyniki używając fazy  $C_{18}$  [23]. Opracowano metodę oznaczania 54 ksenobiotyków w wodzie powierzchniowej, zawierającej do 1000 mg/l zawieszonych cząstek stałych SPM. 1 l wody analizowano

w pojedynczym etapie przygotowania próbki z wykorzystaniem ekstrakcji SPE oraz techniki chromatograficznej GC-MS. Uzyskane wysokie odzyski i niskie wartości LOQ potwierdziły efektywność metody, przyczyniając się do zredukowania czasu, pracy, kosztów i ilości używanych rozpuszczalników organicznych w porównaniu z metodami konwencjonalnymi, takimi jak LLE, czy ekstrakcją w aparacie Soxhleta. Znacząco mniejsze odzyski dla większości badanych analitów otrzymano dla metody LLE. Natomiast ekstrakcja w aparacie Soxhleta prowadziła z reguły do przeszacowania wartości stężeń, szczególnie dla wyższych zawartości analitów. W przypadku ekstrak-

cji SPE uzyskano podobne odzyski dla próbek filtrowanej wody z dodatkiem analitów, osadu CRM oraz osadu CRM z analitami. Wyjątkiem są anality silnie sorbujące z osadem, np. fluoren. W połączeniu z niecałkowitym suszeniem dysków ekstrakcyjnych w obecności osadu, silna sorpcja prowadzi do zmniejszenia skuteczności ekstrakcji. Niższe odzyski dla trichlorobenzenów, heksachlorobutadienu i acenaftyleny są związane z ich wysoką lotnością podczas procesu zateżnienia. W obecności certyfikowanego materiału odniesienia CRM PAH Loamy Clay, osadu słodkowodnego piaszczysto-ilastego, pory dysku SPE ulegają zatykaniu i przepływ próbki w trakcie

## UNI-EXPORT Instruments Polska



Agilent Technologies



### MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA

- Skaningowe mikroskopy elektronowe: wyposażone w katodę wolframową, LaB6 lub emisję polową
- Systemy FIB, litografia elektronowa
- Systemy SEM/FIB z działem plazmowym
- Zintegrowane systemy analityczne SEM TOF-SIMS
- Stoliki specjalne
- Detektory EDS, WDS, EBSD, EBIC, CL, BSE/CL, TE
- Modernizacja starszych urządzeń SEM i EDS
- Systemy automatycznej analizy orientacji ziaren i tworzenia map fazowych metodą precesji w TEM

### ANALIZA MATERIAŁÓW POROWATYCH PROSZKÓW I PIANEK

- Analizatory sorpcji gazów i par cieczy
- Pomiar powierzchni właściwej (BET) i porowatości
- Porozymetry rtęciowe do pomiaru dystrybucji wielkości porów
- Piknometry helowe do pomiaru gęstości rzeczywistej ciał stałych i proszków
- Pomiar zawartości komórek otwartych i zamkniętych w sztywnych piankach

### TECHNIKA PRÓŻNIOWA

- Pompy próżniowe (rotacyjne, bezolejowe typu scroll, turbomolekularne, dyfuzyjne i jonowe)
- Detektory helowe i kompletne stanowiska do testowania szczelności
- Głowice próżniowe i różniomierze
- Kontrolery i mierniki przepływu gazów - MFC
- Spektrometry masowe, analizatory gazów: RGA, FTIR, NDIR
- Zawory i armatura próżniowa
- Dedykowane systemy próżniowe
- Regeneracja pomp próżniowych

### CHARAKTERYZOWANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH ZAWIESIN, EMULSJI I PIAN

- Stabilność – wykrywanie i identyfikacja wszystkich rodzajów niestabilności: śmietankowanie, sedymentowanie flokulacja, agregowanie, flotacja, demulgowanie
- Ocena właściwości lepko-sprężystych – płynięcie, smarowność, stabilność kształtu, żelowanie, czas relaksacji, stabilność

04-369 Warszawa, ul. Ludwika Kickiego 4A, lok. 50 [www.uni-export.com.pl](http://www.uni-export.com.pl)

Tabela 2. Parametry analizy chromatograficznej

Nazwa oznaczanych związków organicznych	Analiza chromatograficzna	Dozowanie
Alachlor, aldryna, atrazyna, chlorfenwinfos, chloropiryfos etylowy, dieldryna, p,p'-(dichlorodifenyl)-2,2,-dichloroetylen (p,p'-DDE), 2,2-bis(o,p-chlorofenyl)-1,1,1-trichloroetan (o,p'-DDT), p,p'-dichlorodifenylotrichloroetan (p,p'-DDT), p,p'-(dichlorodifenyl)dichloroetan (p,p'-TDE), alfa-endosulfan, beta-endosulfan, endryna, heksachlorobenzen, heksachlorobutadien, alfa-heksachlorocykloheksan (alfa-HCH), beta-heksachlorocykloheksan (beta-HCH), gamma-heksachlorocykloheksan (gamma-HCH, lindan), delta-heksachlorocykloheksan (delta-HCH), izodryna, pentachlorobenzen, symazyna, 1,2,3-trichlorobenzen, 1,2,4-trichlorobenzen, 1,5-trichlorobenzen, trifluralin, BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154, acenaften, acenaftylen, antracen, benzo[a]antracen, benzo[a]piren, benzo[e]acefenantrylen, benzo[ghi]perylen, benzo[k]fluoranten, chryzen, dibenzo[a,h]antracen, fluoranten, fluoren, indeno[1,2,3-cd]piren, naftalen, fenantren, piren, PCB 28, PCB 52, PCB101, PCB138, PCB 153, PCB 180.	GC/MS (SIM) (EI)	Splitless (0,5min.) 80°C (0 min.) do 300°C (5 min.) (12°C/s); nastrzyk 1µl
Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Flr,Pyr, B[a]A, Chr, 6-mChr, B[b]F, B[k]F, B[a]P, D[ah]A, B[ghi]P, Ind, 4-NP, n-NP mieszanina techniczna, PCB-28, PCB-31, PCB-52, PCB-101, PCB-77, PCB-105, PCB-118, PCB-153, PCB-138, PCB-126, PCB-128, PCB-156, PCB-180, PCB-169, PCB-170, DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DOP, BPA, MeEE2, EE2.	LVI-GC-MS (SIM) (EI)	Split (50°C) - odprowadzenie mieszaniny rozpuszczalników octan etylu:heksan; 1.5 min. splitless 300°C (720°C/min.) (5 min.)
Nap, Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Flr,Pyr, B[a]A, Chr,B[b]F, B[k]F, B[a]P, D[ah]A, B[ghi]P, Ind	GC/MS (SIM) (EI)	PTV; 80°C do 350°C (2 min.) (12°C/s);
Pestycydy chloroorganiczne (α-HCH, β-HCH, δ-HCH, lindan, heptachlor epoksydowy izomer B, α-endosulfan, β-endosulfan, siarczan endosulfanu, keton endryny, endryna, dieldryna, metoksychlor, aldryna, p,p'-DDD, p,p'-DDT, p,p'-DDE), wielopierściniowe węglowodory aromatyczne (Acy, Flu, Phe, Ant, Flr, Pyr, B[a]A, Chr, B[b]F, B[k]F, B[a]P, D[ah]A, B[ghi]P, Ind), triazyny (atrazyna, propazyna, terbutylazyna, ametryn, prometon, terbutryn, prometryn), pestycydy fosfoorganiczne (malation, paration), polichlorowane bifenyly (PCB 28, PCB 52, PCB 138, PCB 153, PCB 180).	TDS/GC/MS	Desorpcja 280°C; przepływ helu 75 ml/min., splitless), linia transferowa TDS-2 (250°C), kriofokusowanie w dozowniku PTV w 20°C
Naph, Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Flr,Pyr, B[c]F, CP[c,d]P, B[a]A, Chr, 5-MC, B[j]F, B[b]F, B[k]F, B[a]P, DB[a,i]P, D[ah]A, B[ghi]P, Ind, DB[a,e]P, DB[a,i]P, DB[a,h]P.	UPLC-FD-UV	-
Naph, Acy, Flu, Phe, Ant, Flr, Pyr, bifenyly (Bip).	HPLC-UV	Pętla dozująca 20µl
	GC/MS	-
N,N-dietylo-meta-toluamid (DEET), galaksolid, 17-β estradiol (E2), Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Flr, Pyr, B[a]A, Chr, B[b]F, B[k]F, B[a]P, D[ah]A, B[ghi]P, Ind, triazyny (atraton, atrazyna, prometon, sekbumeton, prometryn, terbutryn, propazyna, terbutylazyna, symazyna, symetryn), pestycydy chloroorganiczne (lindan, heptachlor epoksydowy izomer B, α-endosulfan, β-endosulfan, α-chlordan, β-chlordan, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, siarczan endosulfanu, dieldryna, endryna, metoksychlor, keton endryny i endryna), pestycydy fosforoorganiczne (paration, etion i karbofenotien i chloropiryfos), polichlorowane bifenyly (PCB 28, PCB 52, PCB 138, PCB 153, PCB 180 i PCB 101), pyretroidy (bifentryna, fenotryna, permetyryna, deltametryna, fenwalerat, cypermetryna i cyflutryna), oksybenzon (BP-3), oktokrylen (OC), mieszanina techniczna nonylofenolu (NP), bisfenol A (BpA), estron (E1), 17α-etyniolestradiol (EE2), piżmo ksylenowe (MX), piżmo ketonowe (MK), piżmo moskańskie (MM), triklosan (TCS), metylotriklosan (MTCS), oktylofenol (op), meksenon (BP-10), awobenzon, 2-hydroksybenzofenon (2-OHBP), 3-hydroksybenzofenon (3-OHBP), 4-hydroksybenzofenon (4-OHBP), 2-etyloheksyl 4-dimetyloaminobenzoesan (OD-PABA), homosolite (HMS), salicylan benzyly (BS), salicylan 2-etyloheksylu (EHS), 4-metoksycynamonian 2-etyloheksylu (EHMC), kamfora 4-metylobenzyliden (4-MBC), celestolid, tonalid, traseolid, fantolid, piżmo tybetańskie, piżmo ambretowe, kaszmeran, irgarol, helwetolid, habanolid, eksaltolid, muskon, eksaltenon, muskenon delta, zapach OTNE, piżmo R1.	APGC-ToF-MS	280°C



Kolumna	Rodzaj gazu nośnego, fazy ruchomej; przepływ	Temperatura pieca; gradient fazy ruchomej	Temperatura linii transferowej	Temperatura źródła analizatora	Temperatura kwadrupola	Literatura
Zebtron ZB5 ms (30mx0,25mmx 0,25µm)	Hel; 1,0 ml/min.	50°C (0 min.) do 300°C (10 min.) (10°C/min.)	280°C	250°C	-	[23]
Optima-5ms (30mx0,25mmx 0,25µm)						
HP-5MS (30mx0,25mmx 0,25µm)	Hel; 1,5 ml/min.	50°C (2 min.) do 100°C (15°C/min.), do 290°C (10°C/min.) (15 min.)	300°C	230°C	150°C	[25]
DB-5MS 5% fenylometylosiloksan (30mx0,25mmx 0,25µm)	Hel; 1,9 ml/min.	60°C (4 min.) do 160°C (15°C/min.), do 300°C (3°C/min.) (10 min.)	280°C	170°C	-	[26]
HP-5MS (5% fenyl, 95% polidimetylosiloksan) (30mx0,25mmx 0,25µm)	-	70°C (2 min.) do 200°C (30°C/min.) (1 min.), do 280°C (3°C/min.) (2 min.)	-	-	-	[27]
Kolumna C18 (wielkość cząsteczek 1,8µm) 50mmx 12,1mm z przedkolumną (2,1mm x 0,2µm), temperatura kolumny 30°C	0,6 ml/min. (7,3 min.), wzrost do 0,9 ml/min. przez 0,2 min., utrzymanie 0,9 ml/min. przez 3,5 min.	Faza ruchoma: acetonitryl, woda 47% ACN (0,5 min.), liniowo do 80%ACN (w 4,9 min.), liniowo do 100%ACN (w 1,9 min.) (utrzymanie 3,7 min.)	-	-	-	[28]
Kolumna Zorbax SB-C8 (wielkość cząsteczek 5µm) 4,6mmx150mm	Acetonitryl, woda; 1 ml/min.	Acetonitryl/woda (60/40)	-	-	-	[29]
-	-	-	230°C	230°C	-	
HP-5MS (5% fenyl, 95% polidimetylosiloksan) 30mx0,25mmx 0,25µm)	Hel; 1 ml/min.	70°C (1 min.) do 180°C (35°C/min.), do 290°C (4,5°C/min.) (8 min.)	-	130°C	-	[30]



Tabela 3. Sposoby przygotowania próbek

Nazwa oznaczanych związków organicznych	Oznaczana matryca
Alachlor, aldryna, atrazyna, chlorfenwinfos, chloropiryfos etylowy, dieldryna, p,p'-(dichlorodifenyl)-2,2,-dichloroetylen (p,p'-DDE), 2,2-bis(o,p-chlorofenyl)-1,1,1-trichloroetan (o,p'-DDT), p,p'-dichlorodifenylotrichloroetan (p,p'-DDT), p,p'-(dichlorodifenyl)dichloroetan (p,p'-TDE), alfa-endosulfan, beta-endosulfan, endryna, heksachlorobenzen, heksachlorobutadien, alfa-heksachlorocykloheksan (alfa-HCH), beta-heksachlorocykloheksan (beta-HCH), gamma-heksachlorocykloheksan (gamma-HCH, lindan), delta-heksachlorocykloheksan (delta-HCH), izodryna, pentachlorobenzen, symazyna, 1,2,3-trichlorobenzen, 1,2,4-trichlorobenzen, 1,5-trichlorobenzen, trifluralin, BDE 28 (eter 2,4,4'-tribromodifenylowy), BDE 47 (eter 2,2',4,4'-tetrabromodifenylowy), BDE 99 (eter 2,2',4,4',5-pentabromodifenylowy), BDE 100 (eter 2,2',4,4',6-pentabromodifenylowy), BDE 153 (eter 2,2',4,4',5,5'-heksabromodifenylowy), BDE 154 (eter 2,2',4,4',5,6'-heksabromodifenylowy), acenaften (Ace), acenaftylen (Acy), antracen (Ant), benzo[a]antracen (B[a]A), benzo[a]piren (B[a]P), benzo[e]acefenantrylen, benzo[ghi]perylene (B[ghi]P), benzo[k]fluoranten (B[k]F), chryzen (Chr), dibenzo[a,h]antracen (D[ah]A), fluoranten (Flr), fluoren (Flu), indeno[1,2,3-cd]piren (Ind), naftalen (Naph), fenantren (Phe), piren (Pyr), PCB 28, PCB 52, PCB101, PCB138, PCB 153, PCB 180.	Woda powierzchniowa (rzeczna)
Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Flr,Pyr, B[a]A, Chr, 6-mChr, B[b]F, B[k]F, B[a]P, D[ah]A, B[ghi]P, Ind, 4-NP, n-NP mieszanina techniczna, PCB-28, PCB-31, PCB-52, PCB-101, PCB-77, PCB-105, PCB-118, PCB-153, PCB-138, PCB-126, PCB-128, PCB-156, PCB-180, PCB-169, PCB-170, ftalan dimetylu (DMP), ftalan dietylu (DEP), ftalan di-n-butylu (DBP), ftalan benzylu n-butylu (BBP), ftalan di(2-etyloheksylu) (DEHP), ftalan di-n-oktylu (DOP), bisfenol A (BPA), mestranol (MeEE2), EE2.	Odpływy z oczyszczalni ścieków, próbki śniegu
Naph, Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Flr,Pyr, B[a]A, Chr, B[b]F, B[k]F, B[a]P, D[ah]A, B[ghi]P, Ind	Woda pitna, woda studzienna, woda powierzchniowa (z jeziora), ścieki bytowe i przemysłowe
Pestycydy chloroorganiczne (α-HCH, β-HCH, δ-HCH, lindan, heptachlor epoksydowy izomer B, α-endosulfan, β-endosulfan, siarczan endosulfanu, keton endryny, endryna, dieldryna, metoksychlor, aldryna, p,p'-DDD, p,p'-DDT, p,p'-DDE), wielopierściniowe węglowodory aromatyczne (Acy, Flu, Phe, Ant, Flr, Pyr, B[a]A, Chr, B[b]F, B[k]F, B[a]P, D[ah]A, B[ghi]P, Ind), triazyny (atrazyna, propazyna, terbutylazyna, ametryn, prometon, terbutryn, prometryn), pestycydy fosforoorganiczne (malation, paration), polichlorowane bifenyle (PCB 28, PCB 52, PCB 138, PCB 153, PCB 180).	Woda morska, woda porowa
Naph, Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Flr,Pyr, B[c]F, CP[c,d]P, B[a]A, Chr, 5-MC, B[j]F, B[b]F, B[k]F, B[a]P, DB[a,i]P, D[ah]A, B[ghi]P, Ind, DB[a,e]P, DB[a,i]P, DB[a,h]P.	Woda pitna, rzeczna, dopływ i odpływ z oczyszczalni ścieków
Naph, Acy, Flu, Phe, Ant, Flr, Pyr, bifenyle (Bip).	Woda pitna, ścieki z przemysłu węglowego, wody rolnicze z sąsiedztwa przemysłu węglowego
N,N-dietylo-meta-toluamid (DEET), galaksolid, 17-β estradiol (E2), Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Flr, Pyr, B[a]A, Chr, B[b]F, B[k]F, B[a]P, D[ah]A, B[ghi]P, Ind, triazyny (atraton, atrazyna, prometon, sekbumeton, prometryn, terbutryn, propazyna, terbutylazyna, symazyna, symetryn), pestycydy chloroorganiczne (lindan, heptachlor epoksydowy izomer B, α-endosulfan, β-endosulfan, α-chlordan, β-chlordan, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, siarczan endosulfanu, dieldryna, endryna, metoksychlor, keton endryny i endryna), pestycydy fosforoorganiczne (paration, etion i karbofenotion i chloropiryfos), polichlorowane bifenyle (PCB 28, PCB 52, PCB 138, PCB 153, PCB 180 i PCB 101), pyretroidy (bifentryna, fenotryna, permetryna, deltametryna, fenwalerat, cypermetryna i cyflutryna), oksybenzon (BP-3), oktokrylen (OC), mieszanina techniczna nonylofenolu (NP), bisfenol A (BpA), estron (E1), 17α-etynyloestradiol (EE2), piżmo ksylenowe (MX), piżmo ketonowe (MK), piżmo moskeńskie (MM), triklosan (TCS), metylotriklosan (MTCS), oktylofenol (op), meksenon (BP-10), awobenzon, 2-hydroksybenzofenon (2-OHBP), 3-hydroksybenzofenon (3-OHBP), 4-hydroksybenzofenon (4-OHBP), 2-etyloheksyl 4-dimetyloaminobenzoesan (OD-PABA), homosolite (HMS), salicylan benzylu (BS), salicylan 2-etyloheksylu (EHS), 4-metoksycynamonian 2-etyloheksylu (EHMC), kamfora 4-metylobenzyliden (4-MBC), celestolid, tonalid, traseolid, fantolid, piżmo tybetańskie, piżmo ambretowe, kaszmeran, irgarol, helwetolid, habanolid, eksaltolid, muskon, eksaltenon, muskenon delta, zapach OTNE, piżmo R1.	Odpływy z oczyszczalni ścieków, woda powierzchniowa morska, woda rzeczna, woda studzienna



Przygotowanie próbki	Analiza chromatograficzna	Odzyski	Granica wykrywalności i oznaczalności	Literatura
1) SPE - dyski ekstrakcyjne - kondycjonowanie acetonem i wodą pitną (po przefiltrowaniu przez węgiel aktywny), elucja 4 x 4 ml acetonu, zateżnienie w delikatnym strumieniu azotu	GC/MS	Woda filtrowana fortyfikowana analitami (41-113%), osad CRM (31-110%), osad CRM z dodanymi analitami (24-120%)	LOQ (0,8 ng/L – 38 ng/L)	[23]
2) LLE - mieszanie 1 l wody z dodatkiem 10 ml n-heksanu przy użyciu mieszadła magnetycznego, oddzielenie fazy organicznej mikro separatorem, odwirowanie, ponowna separacja pozostałości fazy organicznej, zateżnienie w łagodnym strumieniu azotu				[23]
3) Aparat Soxhleta - ekstrakcja 500 mg osadu z 120 ml acetonu przez 9h, zateżnienie do 10 ml w strumieniu azotu				[23]
1) Ekstrakcja MEPS - strzykawka MEPS oraz zespół wkładki do tubusa i igły (BIN); 2 mg sorbentu żel krzemionkowy modyfikowany C-18; kondycjonowanie 100 µl mieszaniny heksan:octan etylu (50:50), 3x100 µl MeOH i wody podwójnie destylowanej; ekstrakcja 800 µl; suszenie; elucja 2 porcje 50 µl i 25 µl mieszaniny octan etylu:heksan (50:50)	LVI-GC-MS	> 75%	LOD (SPE) 0,2 do 736 ng/l; LOD (MEPS) - 0,2 do 266 ng/l	[25]
2) SPE - sorbent C-18; kondycjonowanie 5 ml mieszaniny heksan:octan etylu (50:50), woda podwójnie destylowana; ekstrakcja 100 ml wody zawierającej 10% metanolu (MeOH); elucja - 30 ml mieszaniny heksan:octan etylu (50:50); zateżnienie azotem				
1) USAEME – 10 ml wody z dodatkiem rozpuszczalnika ekstrahującego chloroformu 100 µl mieszano, zanurzono w łaźni ultradźwiękowej na 15 min. w 25°C, odwirowanie, przeniesienie chloroformu z dnia próbki do mikrofolki.	GC/MS	> 92%	LOD (USAEME) 0,001 -0,036 µg/l	[26]
2) LLE – ekstrakcja 200 ml wody w rozdzielniku 3x20 ml dichlorometan, połączenie ekstraktów i suszenie bezwodnym siarczanem sodu, zateżnienie do objętości < 1 ml z użyciem wyparki obrotowej i w delikatnym strumieniu azotu.				
3) SPE – kartridże C18 płukano 10 ml metanolu i 8 ml mieszaniną n-heksanu/octanu etylu (5:3), kondycjonowano 10 ml metanolu i 2x5 ml wody destylowanej, ekstrakcja 200 ml wody pod próżnią, suszenie, elucja 10 ml n-heksanu/octanu etylu (7:3), zateżnienie próbki na wyparce obrotowej i w delikatnym strumieniu azotu.				
SBSE - woda morska 100 ml, woda porowa 10 ml, dodatek NaCl 100 g/l, mieszanie 900 rpm z mieszadłem magnetycznym z PDMS - 14h, usunięcie elementu ruchomego, przepłukanie wodą Milli-Q, suszenie na bibułce, termiczna desorpcja elementu w linerze systemu termodesorpcji (TDS-2) 7 min.	SBSE/TDS/GC/MS	PAH (55,6-101,6%), PCB (47,6-83,4%), pestycydy (43-115,2%)	Metoda 100 ml próbki wody morskiej (LOD - 0,03 do 7,5 ng/l; LOQ - 0,1 do 25 ng/l); Metoda 10 ml próbki wody porowej (LOD - 1,7 do 50 ng/l; LOQ - 5,6 do 167 ng/l)	[27]
16 ml próbki, dodatek NaCl, 2-propanolu - ekstrakcja 15 h w temperaturze pokojowej z użyciem 5 dysków silikonowych zanurzonych w mieszającej się próbce i 5 dysków w fazie nadpowierzchniowej headspace, desorpcja analitów z dysków w fiolkach z acetonitrylem 5 min. w łaźni ultradźwiękowej, filtrowanie przez filtr 0,22 µm	DIHS-UPLC/FD/UV	46-103%	LOQ 0,7-2,3 µg/l (UPLC-UV); LOQ 0,16-3,90 ng/l (UPLC-FD)	[28]
Metoda CPC - elektroniczne osadzanie kopolimeru pirolu i o-toluidyny z dodatkiem DBS i szczawianów na powierzchni fryta stalowego; Ekstrakcja SPE - kondycjonowanie 5 ml acetonitrylu, 5 ml wody, ekstrakcja 50 ml wody, suszenie, elucja - 4 ml dichlorometanu, odparowanie w strumieniu azotu	HPLC-UV, GC/MS	64-119%	LOD (0,01-0,08 ng/ml)	[29]
SBSE - 100 ml przefiltrowanej (0,45 µm) próbki wody, 500 µl bezwodnika octowego, 10 g/l węgla sodu i 100 g/l chlorku sodu, mieszadło PDMS - mieszanie 900 rpm, 5h w temperaturze pokojowej, suszenie mieszadła, desorpcja cieczowa (mieszadło PDMS z 200 µl octanu etylu poddano działaniu ultradźwięków 30 min.)	APGC-ToF-MS	50-100%	LOD < 1 ng/l	[30]

ekstrakcji jest uzależniony od ilości osadu. Sposób przygotowania próbek oraz parametry analizy chromatograficznej zostały przedstawione w tabelach 2 i 3 [23].

Mikroekstrakcję poprzez emulgację wspomaganą ultradźwiękami (USAEME) wykorzystano do oznaczania 16 wielopierścieniowych Nwęglowodórów aromatycznych (PAH) w 10 ml próbce wody przed zastosowaniem gazowej chromatografii sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Efektywność metody USAEME była porównywana z tradycyjną ekstrakcją ciecz-ciecz (LLE) i ekstrakcją do fazy stałej (SPE) z wykorzystaniem rzeczywistych próbek wody (wody pitnej, studziennej, powierzchniowej z jeziora, ścieków bytowych i przemysłowych). Ekstrakcja USAEME wykazuje porównywalną skuteczność z LLE, podczas gdy SPE charakteryzuje się gorszymi wartościami odzysków w porównaniu z badaną metodą USAEME. Należy podkreślić, że zoptymalizowana metoda USAEME nie jest czasochłonna, wymaga użycia znacznie mniejszej ilości rozpuszczalnika ekstrahującego aniżeli LLE czy SPE, ponadto nie jest wymagane zatężenie próbki przed analizą GC [26].

Środowisko morskie w wielu przypadkach jest zanieczyszczone przez dopływające ścieki miejskie i przemysłowe, a także odpływy z miejskich i rolniczych obszarów. W rezultacie w systemie może pojawić się szeroki zakres zanieczyszczeń organicznych, w tym PAH, PCB, pestycydy [27].

Opracowano metodę simultaneousnego oznaczania półlotnych organicznych zanieczyszczeń (PAH, PCB, chloroorganiczne i fosforoorganiczne pestycydy) w próbkach morskich z wykorzystaniem ekstrakcji z zastosowaniem ruchomego elementu sorpcyjnego (SBSE) i desorpcji termicznej sprzężonej z kapilarną gazową chromatografią i masową spektrometrią (SBSE-TD-GC-MS). Powyższa technika ekstrakcji polega na sorpcji związków apolarnych obecnych w próbce wodnej na mieszadélku magnetycznym pokrytym grubym filmem polidimetylosiloksanu (PDMS) i oparta jest na zasadach mikroekstrakcji do fazy stałej (SPME) – podziale analitów pomiędzy próbkę, a fazę ekstrahującą. Mieszadło magnetyczne jest zanurzone w mieszającej się próbce, termicznie desorbowane, kolejno następuje krio-fokosowanie w dozowniku z programowaniem temperatury (PTV) i analiza GC/MS [27].

SBSE charakteryzuje się następującymi zaletami w porównaniu do SPME: niższą granicą detekcji (sub ng/l do ng/l), zwiększoną pojemnością i odzyskiem z uwagi na fakt, iż ekstrakcję wykonuje się z użyciem większej ilości PDMS. Technika SBSE jest metodą szybką i czułą [27].

SBSE stosowana jest do analizy specyficznych grup zanieczyszczeń w wodach słodkich, tj. PAH, PCB, pestycydów chloroorganicznych, karbamatów, pyretroidów, ksenoestrogenów, alkilofenoli i bisfenolu A, polibromowanych eterów difenylowych oraz ftalanów [27]. SBSE jest mniej skuteczna dla polarnych analitów, aniżeli dla

związków hydrofobowych. Skuteczność ekstrakcji polarnych związków może zostać zwiększona poprzez dodanie NaCl, który redukuje ich rozpuszczalność w wodzie, co zostało udowodnione dla triazyn w próbkach wody słodkiej [27].

Zoptymalizowano i zwalidowano dwie procedury, wykorzystujące polidimetylosiloksan (PDMS) do ekstrakcji wybranych analitów – jedną dla próbek wody morskiej (100 ml) z 20 mm mieszadélkiem magnetycznym, drugą dla próbek wody porowej (10 ml) z 10 mm elementem sorpcyjnym. Oznaczono 44 nieregulowanych i priorytetowych trwałych zanieczyszczeń, w tym 4 PAH, 16 pestycydów chloroorganicznych, 2 fosforoorganiczne pestycydy, 7 triazyn i 5 PCB w próbkach wody morskiej na niskich poziomach stężeń – ng/l [27].

Optymalizowano warunki ekstrakcji i parametry analityczne, takie jak czas ekstrakcji, efekt matrycy, objętość próbki i czas desorpcji. Metoda charakteryzuje się dobrą czułością, łatwością obsługi i wykazuje satysfakcjonującą liniowość i niskie granice detekcji niższe od 1 ng/l dla wody morskiej, a także mniejsze od 10 ng/l dla wody porowej morskiej, dla większości analizowanych związków. Odzyski dla obydwu procedur niezależnie od stosowanej objętości próbki są wyższe od 60% i 70% odpowiednio dla 10 i 100 ml, z wyjątkiem bardziej apolarnych (niektóre PAH i PCB) i polarnych (niektóre triazyny) analitów, które charakteryzują się niższymi wartościami odzysków [27].

Zjawisko przeniesienia próbki notowano na poziomie niższym niż 0,1% dla 7 min. czasu desorpcji dla wszystkich analitów [27].

Wyższa siła jonowa prowadzi do wzrostu intensywności sygnałów dla większości związków polarnych, szczególnie triazyn (atrazyna, propazyna, ametryn, prometron) i HCH. Dodatek soli wpływa na współczynnik aktywności badanych analitów, prowadząc do zwiększenia stężenia związków rozpuszczalnych w wodzie sorbowanych na materiale PDMS. Jednak większość apolarnych PAH i innych związków o podobnym charakterze wykazuje niższą skuteczność ekstrakcji podczas wzrostu siły jonowej w związku z ich sorpcją na ściankach naczyń ekstrakcyjnych. Ponadto zaobserwowano większą sorpcję masy analitu na PDMS w przypadku, gdy stężenie analitu w wodzie jest większe lub ta sama ogólna ilość analitu jest obecna w mniejszej objętości, zgodnie z teorią warunków równowagi SBSE. Wyjątkiem są PCB o wyższych masach molowych i bardziej lotne PAH (fluoren, antracen). W przypadku, gdy objętość nie jest czynnikiem limitującym (np. woda morska), a zanieczyszczenia występują w niskich stężeniach, rekomendowana jest metoda z użyciem 100 ml próbki ze względu na wyższe otrzymane odpowiedzi. Generalnie zanotowano odzyski na poziomie 70% dla większości badanych związków, przy czym były one wyższe w przypadku, gdy ekstrakcję prowadzono z mniejszą objętością próbki zgodnie z teorią ekstrakcji opartej na sorpcji. Odzyski PAH i PCB





(50-90%) były niższe niż w przypadku pozostałych analitów w związku z ich wysoką hydrofobowością, ułatwiającą sorpcję na powierzchniach naczyń, w których przeprowadza się ekstrakcję. Z tego powodu potencjalna sorpcja analitów na ściankach kolby Erlenmeyera została sprawdzona poprzez przepłukanie kolby metanolem po ekstrakcji SBSE, a następnie analizę ekstraktu metanolu przez bezpośredni nastrzyk do systemu GC/MS. Wykryto niektóre PAH (benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, indeno[1,2,3-cd]piren i benzo[ghi]perylen) na poziomie pomiędzy 20 i 40% ogólnej zawartości analitu. Niektóre polarne związki (triazyny) również charakteryzowały się odzyskami poniżej 50%, prawdopodobnie

w związku z ich wysoką polarnością, zmniejszającą ich powinowactwo do PDMS (rezultat niższej wartości współczynnika oktanol-woda), niewystarczającą pojemnością sorpcyjną mieszadełka pokrytego PDMS, procesem współzawodnictwa pomiędzy analitami, czy też stratami w procesach ułatniania związków podczas ekstrakcji. W przypadku ekstrakcji 100 ml próbki granica wykrywalności była niższa niż 1 ng/l dla większości testowanych związków, przy czym najniższa granica wykrywalności została wyznaczona dla p,p'-DDD (0,03 ng/l), a najwyższa 7,70 ng/l dla parationu. Dla próbki 10 ml masa ekstrahowanych analitów była mniejsza niż w przypadku ekstrakcji 100 ml, dlatego też granica wykrywalności kształtowała

się poniżej 10 ng/l, z wyjątkiem pestycydów fosforoorganicznych (paration, malation), które charakteryzowały się wyższymi poziomami granic. Powyższa metoda analityczna jest prosta, szybka i wykazuje niskie limity detekcji, dobrą powtarzalność i odtwarzalność oraz czułość. Sposób przygotowania próbek oraz parametry analizy chromatograficznej zostały przedstawione w tabelach 2 i 3 [27]. Opracowano nowoczesną i niedrogą metodę oznaczania priorytetowych 16 PAH z listy EPA i „15+1” priorytetowych PAH z list EU w wodzie, opartą na łączonej ekstrakcji sorpcyjnej przez bezpośrednie zanurzenie elementu sorpcyjnego w roztworze próbki oraz w trybie headspace (DIHS) z wykorzystaniem jednora-

zowego materiału o niskim koszcie, a następnie zastosowano ultrasprawną chromatografię cieczową z detektorami UV i fluorescencyjnym (UPLC-FD-UV). W warunkach zoptymalizowanych, próbka wody (16 ml) jest zatężana na dyskach silikonowych symultanicznie w trybie headspace (HS) oraz poprzez bezpośrednie zanurzenie (DI) w temperaturze pokojowej przez 9 h dla większości spośród 24 analizowanych związków. Desorpcja analitów została przeprowadzona w acetonitrylu w polu ultradźwiękowym również w temperaturze pokojowej. Zoptymalizowana metoda chromatograficzna zapewniała dobrą liniowość ( $R \geq 0,9991$ ) i szeroki jej zakres dla wszystkich badanych PAH,



THE LINDE GROUP

*Linde*

Skontaktuj się z nami:  
Tel. +48.600.060.914

## Gazy specjalne HiQ® w Twoim laboratorium.

### Zielone światło dla sukcesu.

Wysoka czystość, dokładność przygotowania i pewność co do składu to podstawowe wymagania stawiane gazom laboratoryjnym. Odpowiedzią na te wymagania są gazy specjalne HiQ® – gazy czyste i wysokiej jakości mieszaniny gazowe, w tym również akredytowane mieszaniny kalibracyjne zgodnie z ISO 17025 i ISO Guide 34 oraz certyfikowane materiały odniesienia.

**HiQ®. Dla nas liczy się precyzja.  
We wszystkim, co robimy.**

Linde Gaz Polska Sp. z o.o.  
al. Jana Pawła II 41a, 31-864 Kraków  
Telefon: +48.12.643.92.00  
Fax: +48.12.643.93.00; [www.linde.pl](http://www.linde.pl)

HiQ® jest zarejestrowanym znakiem towarowym Grupy Linde.



a także charakteryzowała się dobrą precyzją z wartościami względnych odchyień standardowych poniżej 15% dla wszystkich analitów. Granice oznaczalności pomiędzy 0,7 i 2,3  $\mu\text{g/l}$  oraz 0,16 i 390  $\text{ng/l}$  uzyskano odpowiednio dla związków analizowanych detektorem UV (acenaftylen, cyklopenta[c,d]piren i benzo(j)fluoranten) i fluorescencyjnym. Metoda została wykorzystana do oznaczania PAH w różnych próbkach wody pitnej, rzecznej i ściekach [28].

Najpowszechniej stosowaną fazą sorpcyjną używaną do ekstrakcji jest polidimetylosiloksan (PDMS). Zdolności absorpcyjne są znacznie słabsze w porównaniu z adsorpcją na powierzchniach aktywnych. Dlatego też desorpcja analitu może być prowadzona w łagodniejszych warunkach, przyczyniając się do skrócenia czasu desorpcji, niższej temperatury prowadzenia procesu czy znaczącego zmniejszenia rozpadu niestabilnych analitów w porównaniu do procesów adsorpcyjnych. Oprócz włókien pokrytych PDMS czy elementów ruchomych typu Twisters, PDMS jest również dostępny w większym formacie (arkusze, rurki, pręty). Z punktu widzenia ekstrakcji analitu wykorzystanie prętów czy tub jest zbliżone do specyfiki ekstrakcji typu SPME i SBSE. Dodatkowymi zaletami stosowania tych materiałów jest możliwość dostosowania objętości polimeru do każdego poszczególnego zastosowania, dostępność różnych formatów i bardzo niski koszt sorbentu w porównaniu z włóknami SPME i elementami typu Twi-

sters. Ponadto jest możliwość używania dla każdej ekstrakcji nowego sorbentu, co prowadzi do eliminacji problemów przenoszenia próbki i kontaminacji krzyżowej [28].

Kinetyka procesu ekstrakcji sorpcyjnej zmienia się w zależności od względnego położenia sorbentu i próbki zbiorczej w trybie (headspace (HS) i/lub poprzez bezpośrednie zanurzenie w próbce (DI)). Wybór typu ekstrakcji zależy od lotności analitu i/lub złożoności próbki. Obydwie metody (HS lub DI) proponuje się do ekstrakcji PAH z próbek wodnych i stałych z zastosowaniem włókien SPME lub z zastosowaniem mikroekstrakcji do fazy stałej na zimnym włóknie (CF-SPME). Temperatura próbki jest też niezwykle ważnym czynnikiem, ponieważ wpływa na lotność analitów i ich dalsze przejście w tryb headspace [28]. Niemniej jednak sorpcja analitów na materiale powłoki jest procesem egzotermicznym, zatem ta zmienna wpływa w dwojaki sposób na wydajność ekstrakcji. Wcześniej rozpatrywane podejście zakładało użycie CF-SPME i konwencjonalnego SPME do ekstrakcji PAH i innych bardziej lotnych analitów w glebie i próbkach wody z zastosowaniem procedury, prowadzonej w dwóch rozdzielonych kolejnych etapach opartych na użyciu różnych temperatur (DI, a następnie ekstrakcja HS), co w znacznym stopniu komplikowało działania operacyjne. Dlatego opracowano metodę, której celem była ilościowa ekstrakcja wszystkich analitów w jednym procesie [28].

Obecność jednego dysku w trybie headspace prowadziło do lepszych rezultatów dla PAH o niskich masach molowych, takich jak naftalen, acenaften, fluoren, fenantren i antracen, lecz nie zauważono zwiększenia efektywności dla cięższych PAH. Natomiast w przypadku ekstrakcji w trybie bezpośredniego zanurzenia w próbce, większą skuteczność ekstrakcji zaobserwowano dla PAH o wyższych masach molowych [28].

W temperaturze pokojowej efektywność ekstrakcji lżejszych PAH jest lepsza niż w temperaturze 100°C, natomiast odwrotne zjawisko jest obserwowane dla cięższych PAH. Skuteczność ekstrakcji cięższych PAH w temperaturze pokojowej zwiększyła się poprzez dodanie niewielkiej ilości i-PrOH (2-propanol) do próbek wody, stąd też w pierwszej kolejności ustalono 10% zawartość i-PrOH ze względu na jego pozytywny wpływ na odzyski. Warto zaznaczyć, iż próbki wody przeznaczone do analizy zawartości PAH zawierają zazwyczaj znaczne ilości i-PrOH czy innego organicznego rozpuszczalnika, by ograniczyć przyleganie do ścianek szklanych [28].

Dodanie małych ilości soli często poprawia efektywność ekstrakcji większości konwencjonalnych metod i procedur mikroekstrakcji w oznaczeniach PAH. Obecność soli w próbkach zwiększa współczynnik podziału niezjonizowanych analitów, poprawiając wartości odzysków. To zjawisko może być tłumaczone faktem zmniejszenia rozpuszczalności PAH w próbce wody, szczegól-

nie dla związków o wysokich masach molowych [28].

Ilość soli dodanej do próbki jest znacząca tylko dla niektórych analitów (spośród cięższych PAH), lecz praktycznie we wszystkich przypadkach uzyskany efekt pozostaje negatywny. Dodatek soli sprzyja ekstrakcji lżejszych PAH, lecz jej zawartość powinna być utrzymywana na średnim poziomie w celu uniknięcia negatywnego efektu w trakcie prowadzenia ekstrakcji analitów. Niższa skuteczność ekstrakcji dla związków hydrofobowych podczas wzrostu siły jonowej tłumaczona jest tendencją do adsorpcji na ściankach szklanych naczyń, wzrostem lepkości próbki prowadzącej do mniejszej kinetyki ekstrakcji cząstek lipofilowych, jak również zmniejszeniem rozpuszczalności PAH w próbce wody, szczególnie dla cięższych PAH. Ponieważ są one odpychane w stronę wody/powierzchni headspace (tak zwany efekt olejowania), nie wykazują interakcji z dyskiem PDMS, całkowicie zanurzonym w matrycy próbki, co prowadzi do uzyskania niższej skuteczności ekstrakcji. Sposób przygotowania próbek oraz parametry analizy chromatograficznej zostały przedstawione w tabelach 2 i 3 [28].

Fryty pokryte nowym nanostrukturalnym materiałem poli(piol-co-o-toluidyna) zostały wykorzystane w SPE. Elektropolimeryzację kopolimeru na frycie stalowym prowadzono w mieszaninie wodnej DBS z anionami szczawianowymi z wykorzystaniem kolorymetrycznej metody (CPC). Kopolimer stosowano jako adsorbent do simultanicznego



wstępnego zateżenia 8 PAH: naftalenu, acenaftylenu, fluorenu, fenantrenu, antracenu, fluorantenu, pirenu, bifenyl. Proponowana metoda oparta na powlekanym siewku w połączeniu z HPLC-UV została wykorzystana do oznaczenia PAH w próbkach wody pitnej, ściekach i próbkach wody zebranej w pobliżu przemysłu węglowego. Chemiczna i mechaniczna odporność, powtarzalna synteza, niski koszt i stosunkowo długi cykl życia to główne zalety stosowania tych frytów. Zapewniają one porowatą strukturę o wysokiej specyficznej powierzchni, zapewniającej dużą skuteczność ekstrakcji. Metoda charakteryzowała się satysfakcjonującą dokładnością, liniowością, limitami detekcji i precyzją. Sposób przygotowania próbek oraz parametry analizy chromatograficznej zostały przedstawione w tabelach 2 i 3 [29]. Analizy większości lotnych niepolarnych lub półpolarnych zanieczyszczeń w próbkach wody są przeprowadzane z użyciem chromatografii gazowej sprzężonej z kwadrupolową spektrometrią mas (GC-Q-MS) lub tandemową spektrometrią mas. Większość analitów jest jonizowana i fragmentowana z wykorzystaniem jonizacji elektronowej. W związku ze złożonym charakterem wielu matryc środowiskowych i niskimi stężeniami docelowych związków, zazwyczaj wymagane są wysoka czułość i selektywność, dlatego preferowane jest stosowanie przejść MS/MS z użyciem analizatora mas typu potrójny kwadrupol. Opracowano nowe źródło jonizacji, to

jest gazową chromatografię pod ciśnieniem atmosferycznym (APGC). Proces jonizacji odbywa się poprzez przeniesienie ładunku ( $M^+$ ) lub protonowanie ( $M+H^+$ ) z użyciem gazu reakcyjnego (azot) i niższej energii w porównaniu z EI, stąd też fragmentacja jonów molekularnych jest mniejsza. APGC łączona jest z analizatorem czasu przelotu (ToF), przyczyniając się do poprawy nie tylko czułości, lecz również rozdzielczości [30].

Rozwinięto, zoptymalizowano i zwalidowano metodę simultaneousnego oznaczania 102 zanieczyszczeń – substancji zapachowych, filtrów UV, impregnatów, związków zaburzających wydzielanie do krewne, biocydów, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, polichlorowanych bifenyli i kilku rodzajów pestycydów w matrycach wodnych. próbki wody były przygotowywane z użyciem ekstrakcji z wykorzystaniem ruchomego elementu sorpcyjnego (SBSE) po optymalizacji kilku parametrów: czas wytrąsania, siła jonowa (% NaCl), obecność organicznych środków modyfikujących (% metanolu dodanego do próbki), pH i objętość środka derywatyzującego, wielkość mieszadełka PDMS. Związki docelowe zostały wyekstrahowane z elementu sorpcyjnego za pomocą desorpcji cieczowej (LD). Separację, identyfikację i oznaczenie ilościowe analitów przeprowadzono z wykorzystaniem gazowej chromatografii (GC) sprzężonej ze spektrometrią mas czasu przelotu (TOF-MS). Testowano nowe źródło jonizacji w chromatografii pod ciśnieniem atmosferycznym

(APGC). Uzyskano akceptowalne wartości odzysków na poziomie 50-100% i limity detekcji poniżej 1 ng/l dla większości związków. Występowanie 21 z 102 analitów zostało potwierdzone w kilku matrycach środowiskowych wodnych, tj. wodzie morskiej, odpływach z oczyszczalni ścieków, wodzie powierzchniowej i gruntowej. Sposób przygotowania próbek oraz parametry analizy chromatograficznej zostały przedstawione w tabelach 2 i 3 [30]. Bezwodny kwas octowy reaguje z grupami hydroksylowymi i fenolowymi w takich związkach jak TCS, BpA czy HMS, redukując ich polarność i zwiększając lotność, czułość i separację chromatograficzną. Inne odczynniki takie jak N-tert-butylodimetylosililo-N-metylo-trifluoroacetamid (MTBSTFA) były brane pod uwagę, lecz reakcja silylowania nie przebiega w wodzie, podczas gdy bezwodnik kwasu octowego pozwala na derywatyzację in-situ. Acylowanie badanych analitów pozwala na osiągnięcie lepszych wartości odzysków ekstrakcji i limitów detekcji (MDL) (np. E1) niż zastosowanie innych odczynników derywatyzujących, tj. MTBSTFA czy N,O-bis(trimetylosililo) trifluoroacetamid (BSTFA) i 1% trimetylochlorosilanu (TMCS), ponieważ otrzymane związki mają wysokie powinowactwo do elementów sorpcyjnych PDMS. Derywatywacja analitów bezwodnym kwasem octowym nie wpływała na odzyski związków, nie reagujących z tym odczynnikiem, jednak sporadycznie obserwowano wahania do 20% [30].

Dodawanie bezwodnego kwasu octowego często prowadzi do spadku pH próbek wody (pH 3), co może prowadzić do zwiększenia zdolności reakcji z odczynnikami derywatyzującym bezwodnikiem octowym. Większe intensywności sygnałów obserwuje się w zasadowym pH, chociaż uzyskano także spadek skuteczności ekstrakcji innych analitów (PCB i pyretroidów). Ostatecznie, w badaniach przyjęto obojętne pH [30]. Dodatek soli poprawia ekstrakcję niektórych związków, takich jak triazyny (np. tert-butylazyna), wiele polarnych związków ( $\log K_{ow} < 4$ ), głównie tych posiadających grupy hydroksylowe w swoich strukturach (np. E1, E2, EE, OP, 3-OHBP i BP-3), środków owadobójczych jak DEET i niektórych pestycydów (paration, keton endryny, lindan). Ta zaleta została jednak zrównoważona przez dużą utratę związków wysoko hydrofobowych (galaksolid, EHMC, helwetolid, cyflutrin, piżmo ambretowe, benzo[ghi]perylene). Zjawisko to było wyraźniejsze w obecności większej ilości dodanej soli (200 g/l), szczególnie dla związków niepolarnych, charakteryzujących się najwyższymi masami molarowymi ( $\log K_{ow} < 6$ ), tj. PAH z dużą ilością pierścieni (dibenzo[a,h]antracenu), PCB z dużą ilością atomów chloru (np. PCB 138), pyretroidów i niektórych filtrów UV, wykazujących wyższe wartości odzysków bez dodatku NaCl. Ten efekt jest częściowo neutralizowany poprzez dodanie rozpuszczalnika organicznego (metanolu), który również ogranicza możliwość adsorpcji bardziej

hydrofobowych związków na ścianach naczyń szklanych. Jakkolwiek poważne straty analizów zaobserwowano, gdy ilość metanolu osiągała 20%, prawdopodobnie w związku ze zmniejszeniem ich interakcji z mieszańcem PDMS (np. E1, terbutylazyna) [30].

Dla zoptymalizowanych warunków odzyski były następujące: do 98% dla PAH (najniższe odzyski < 30% dla najcięższych związków, takich jak dibenzo[ah]antracen czy benzo[ghi]perylene), do 93% dla pestycydów (83% dla triazyn, 93% dla pestycydów chloroorganicznych, 80% dla fosforoorganicznych, 75% dla pyretroidów) oraz do 95% dla nowych zanieczyszczeń (35-85% dla związków zaburzających wydzielanie dokrewne i 52-95% dla substancji zapachowych) [30].

Jonizacja w trakcie użycia APGC jest uzależniona od obecności śladów wody w źródle, co przyczynia się do zwiększenia protonowania. Wynika to z jego „miękkiej” jonizacji, która wspiera formowanie jonów  $[M+H]^+$  dla większości związków [30].

Źródło EI jest dobrą opcją podczas analiz bardzo stabilnych związków, takich jak PAH, które wymagają większej energii jonizacji do jej przeprowadzenia i fragmentacji. Natomiast do oznaczania nietrwałych analizów (np. substancje zapachowe) uzyskuje się lepsze rezultaty, używając APGC. Nawet w przypadku, gdy intensywności sygnałów są porównywalne pomiędzy tymi dwoma źródłami, lepsze rezultaty otrzymuje się w przypadku APGC dla niektórych specyficznych związków, takich jak pyretro-

idy, które ulegają fragmentacji na niezliczone niespecyficzne fragmenty w przypadku analizy EI, prowadząc do trudności w identyfikacji w złożonych matrycach środowiskowych. Ponadto APGC pozwala na stopniową fragmentację analizów przez zastosowanie różnych potencjałów stożka [30].

Widma masowe EI regulowanych i pojawiających się nowych związków znajdują się w komercyjnie dostępnych bibliotekach, takich jak NIST. Pozwala to na identyfikację badanych (lub nie będących przedmiotem badań) związków poprzez porównanie widm masowych w trybie pełnego skanu. Jakkolwiek to zadanie może okazać się trudne w realizacji lub niemożliwe w przypadku, gdy przeprowadza się śladowe analizy, ponieważ wiele innych związków o wyższych stężeniach niż badane może eluować łącznie z oznaczanymi, powodując powstawanie interferencji. APGC w sprzężeniu z analizatorem czasu przelotu (TOF) może stanowić alternatywę dla identyfikacji związków, która jest oparta na precyzyjnych pomiarach sprotonowanych lub zdeprotonowanych cząsteczek i/lub specyficznych jonów fragmentacyjnych [30].

Opracowano i zwalidowano metodę screeningu wieloanalitowego zanieczyszczeń organicznych, występujących w wodzie naturalnej i ściekach. Celem oznaczeń jakościowych było około 150 związków organicznych z różnych grup chemicznych, tj. PAH, oktylo/nonylofenole, PCB, PBDE, pestycydy: insektycydy (chloroorganiczne, fosforoorganicz-

ne, karbamaty, pyretroidy), herbicydy (triazyny i chloroacetanilidy), fungicydy i kilka istotnych metabolitów. Metody screeningowe oparte były na zastosowaniu GC-TOF MS, natomiast próbka poddawana była procesowi ekstrakcji do fazy stałej z użyciem kartridży  $C_{18}$ . Metoda ta wykorzystywana była do analiz wody powierzchniowej, gruntowej, odpływów z oczyszczalni ścieków, dopływów do oczyszczalni ścieków, surowych odcieków z zakładów przetwarzania odpadów komunalnych. Walidację przeprowadzono dla kilku rodzajów badanych matryc na różnych poziomach stężeń. Specyficzność/selektywność była wspierana pomiarami dokładnych mas z wykorzystaniem TOF MS, który umożliwia otrzymanie wąskiego okna chromatogramu dla specyficznych dla tego związku jonów XIC (Extracted Ion Chromatogram) ( $\pm 0,01$  Da). Większość z 150 badanych związków została wykryta i prawidłowo zidentyfikowana we wszystkich testowanych próbkach wody powierzchniowej, gruntowej i ściekach na poziomie stężenia  $1 \mu\text{g/l}$ . Ponadto duża ilość analizów była satysfakcjonująco zidentyfikowana na poziomie stężenia  $0,1 \mu\text{g/l}$ . Dla niektórych związków problematyczne okazały się badania w próbkach o złożonej matrycy, zwłaszcza w dopływach do oczyszczalni ścieków czy surowych odciekach z zakładów przetwarzania odpadów stałych, głównie na skutek otrzymanego stosunku  $Q/q_i$ , przekraczającego zakładaną tolerancję. Dla znacznej ilości analizów metodę zwalidowa-

no na najniższym poziomie testowanego stężenia ( $0,02 \mu\text{g/l}$ ) w mniej złożonych matrycach, tj. wodzie powierzchniowej, gruntowej czy odpływach z oczyszczalni ścieków. Identyfikacja związków była oparta na przyjęciu kryteriów monitoringu do 5 jonów  $m/z$  o dokładnych masach i stosowaniu stosunku intensywności ( $Q/q_i$ ) pomiędzy jonem o największej intensywności, a innym wybranym jonem [24].

### Podsumowanie

Trwałe zanieczyszczenia organiczne to grupa związków chemicznych odpornych na degradację chemiczną i biologiczną. Są to substancje trwałe, charakteryzujące się silną hydrofobowością dzięki czemu z łatwością wiążą jony metali ciężkich i osadzają się na cząstkach stałych środowiska wodnego (kłaczkosy osadów, zawieszona rzeczna). Zdolne są również do wieloletniej akumulacji w tkance tłuszczowej organizmów żywych. Jednak już najmniejsze ich dawki mogą odznaczać się silną toksycznością. Do takich związków należą wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorowane bifenylole oraz pestycydy. Dzięki znajomości technik chromatograficznych możliwy jest monitoring ich stężeń w środowisku.

Na etapie przygotowania próbki, w której oznaczane będą trwałe zanieczyszczenia organiczne najczęściej stosowaną metodą jest ekstrakcja ciecz-ciecz (LLE). Wymaga ona zużycia dużej ilości rozpuszczalnika, jest metodą czasochłonną i kosztowną. Dlatego też alternatywą dla LLE jest ekstrakcja do





fazy stałej (SPE). W ostatnich latach obserwowany jest rozwój mikroekstrakcji do fazy stałej oraz modyfikacji tego procesu, np. Ekstrakcja do pojedynczej kropli (SDME) lub ekstrakcja z zastosowaniem ruchomego elementu sorpcyjnego (SBSE) itp. Najczęściej stosowaną metodą oznaczania trwałych zanieczyszczeń organicznych w próbkach środowiskowych jest gazowa chromatografia sprzężona z masową spektrometrią (GC-MS) z pojedynczym kwadrupolem pracującym w trybie selektywnego monitorowania jonów (SIM). Jest metodą o wysokiej czułości i selektywności jak również charakteryzuje ją niski koszt analizy. Do oznaczania niektórych trwałych zanieczyszczeń organicznych (np. WWA) może

być stosowana wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) z detektorem fluorescencyjnym lub UV. Oprócz tych metod stosowane są również: chromatografia gazowa z tandemową spektrometrią mas (GC-MS/MS), chromatografia gazowa z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (GC-HRMS), chromatografię gazową z spektrometrem mas czasu przelotu (GC-TOFMS). Metody te odznacza jeszcze wyższa czułość i selektywność.

#### Literatura

[1] Skowron P., Maluch I. Projekt Trwałe zanieczyszczenia organiczne zanieczyszczające środowisko przyrodnicze i żywność. [w] „Kształcenie kadr dla innowacyjnej gospo-

darki opartej na wiedzy w zakresie agrochemii, chemii i ochrony środowiska (Inno-AgroChemOś)”.  
<http://iaco.mirocms.pl/files/download/277/Trwale-zwiazki-organiczne.pdf> (dostępne na dzień: 25.07.2016r.)

[2] Pariatamby A. Kee Y.L. Persistent organic pollutants management and remediation. The Tenth International Conference on Waste Management and Technology (ICWMT). Procedia Environmental Sciences 2016, 31, 842 – 848.

[3] Bojakowska I., Gliwicz T. Chloroorganiczne pestycydy i polichlorowane bifenyle w osadach rzek Polski. Przegląd Geologiczny 2005, 53, 8.

[4] Schäfer S., Antoni C., Möhlenkamp C., Claus E., Reifferscheid G., Heining P., Mayer P.

Equilibrium sampling of polychlorinated biphenyls in River Elbe sediments – Linking bioaccumulation in fish to sediment contamination. Chemosphere 2015, 138, 856–862.

[5] Rosińska A. Badania zawartości polichlorowanych bifenyli w wodzie i osadach dennych Warty na wysokości Częstochowy. Ochrona Środowiska 2010, 32, 1, 15-20.

[6] Wang B., Wang Y., Dong F., Zhu J., Tan J., Fu X., Wei M., Li M. Analysis and occurrence of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbon in sludge dredged from a serious eutrophic lake, China. The Tenth International Conference on Waste Management and Technology (ICWMT). Procedia Environmental Sciences 2016, 31, 860 – 866.



#### AKREDYTOWANE LABORATORIUM WZORCUJĄCE

przez Polskie Centrum Akredytacji, sygnatariusza porozumień EA MLA i ILAC MRA dotyczących wzajemnego uznawania świadectw wzorcowania.



#### O NAS

Nasze laboratorium oferuje materiały odniesienia oraz wzorcowanie (kalibrację) przyrządów w zakresie pomiarów konduktometrycznych, lepkości, gęstości, temperatury, wilgotności, pH i analizatorów wydechu.

Posiadamy Certyfikat Akredytacji Laboratorium Wzorcującego nr AP 021 wg normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005 wydany przez Polskie Centrum Akredytacji.



#### WZORCUJEMY

- komory klimatyczne i termostaticzne
- konduktometry i czujniki konduktometryczne
- pehametry i elektrody pH
- termometry szklane
- termometry elektryczne (elektroniczne)
- analizatory wydechu (alkotesty)
- wiskozymetry
- piknometry
- termohigrometry i psychrometry

#### WYTWARZAMY

- wzorce konduktometryczne
- wzorce pH
- wzorce lepkości (wiskozymetryczne)

#### ROZSZERZYLIŚMY ZAKRES AKREDYTACJI:

- wzorce redoks
- wzorcowanie elektrod redoks
- wzorcowanie termostatów cieczowych
- wzorcowanie pieców



#### DANE KONTAKTOWE

**LabStand P.P.U.**  
 ul. Grunwaldzka 114  
 60-308 Poznań

tel. +48 61 867 28 47  
 fax +48 61 662 02 61

[www.labstand.com.pl](http://www.labstand.com.pl)  
[labstand@labstand.com.pl](mailto:labstand@labstand.com.pl)



Aby przejść bezpośrednio na naszą stronę zeskanuj kod QR

- [7] Kartalovic. B., Okanovic D., Babic J., Djordjevic V., Jan-kovic S., Cirkovic M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked ham. International 58th Meat Industry Conference "Meat Safety and Quality: Where it goes?". *Procedia Food Science* 2015, 5, 144 – 147.
- [8] Smolik E. Wielopierścieniowe Węglowodory Aromatyczne (WWA) 79-86. [http://www.ietu.katowice.pl/wpr/Dokumenty/Materialy\\_szkoleniowe/Szkol2/10-smolik.pdf](http://www.ietu.katowice.pl/wpr/Dokumenty/Materialy_szkoleniowe/Szkol2/10-smolik.pdf) (dostępne na dzień 25.07.2016r.)
- [9] Evans R.M., Martin O.V., Faust M., Kortenkamp A. Should the scope of human mixture risk assessment span legislative/regulatory silos for chemicals? *Science of the Total Environment* 2016, 543, 757–764.
- [10] Rodriguez J.H., Wannaz E.D., Franzaring J., Klumpp A., Fangmeier A., Pignata M.L. Biomonitoring of airborne fluoride and polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial areas of Cordoba, Argentina, using standardized grass cultures of *Lolium multiflorum*. *Atmospheric Pollution Research* 2015, 6, 444-453.
- [11] Kafilzadeh F. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments of the Soltan Abad River, Iran. *Egyptian Journal of Aquatic Research* 2015, 41, 227–231.
- [12] Hossain M.A., Salehuddin S.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible oils by gas chromatography coupled with mass spectroscopy. *Arabian Journal of Chemistry* 2012, 5, 391–396.
- [13] Okoli C.P., Adewuyi G.O., Zhang Q, Zhu G., Wang C, Guo Q. Aqueous scavenging of polycyclic aromatic hydrocarbons using epichlorohydrin, 1,6-hexamethylene diisocyanate and 4,4-methylene diphenyl diisocyanate modified starch: Pollution remediation approach. *Arabian Journal of Chemistry* 2015 (in press).
- [14] Mroziak A., Piotrowska – Seget Z., Łabużek S. Bacterial Degradation and Bioremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Polish Journal of Environmental Studies* 2013, 12(1), 15-25.
- [15] Włodarczyk-Makuła M, Wierzbicka M. Warunki biodegradacji WWA w środowisku wodnym. *LAB rok* 18, nr 3, str 28-32.
- [16] Kubiak. M.S. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) – ich występowanie w środowisku i w żywności. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) – their occurrence in the environment and food. Probl Hig Epidemiol* 2013, 94(1), 31-36.
- [17] Peng R-H., Xiong A-S., Xue Y., Fu X-Y., Gao F., Zhao W., Tian Y-S., Yao Q-H. Microbial biodegradation of polyaromatic hydrocarbons. *FEMS Microbiol Rev* 2008, 32, 927–955.
- [18] Analysis of atmospheric concentrations of quinones and polycyclic aromatic hydrocarbons in vapour and particulate phases. *Atmospheric Environment* 77 (2013) 974-982. Delgado-Saborit J. M., Alam M.S., Pollitt K.J.G., Stark C., Harrison R.M.
- [19] Gąsiorek M. Chloroorganiczne Zanieczyszczenia Środowiska a Wskaźnik AOX. *Zeszyty naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego* 2013, 151(31), 35-54.
- [20] Kafilzadeh F. Assessment of Organochlorine Pesticide Residues in Water, Sediments and Fish from Lake Tashk, Iran. *Achievements in the Life Sciences* 2015, 9, 107–111.
- [21] Lew S., Szarek J., Lew M. Effect of pesticides on soil and aquatic environmental microorganisms – A short review. *Fresenius Environmental Bulletin* 2009, 18(8), 1390-1395.
- [22] Figenesin K., Gullu K., Nazan D.Y., Insecticide groups and their effects in aquatic environment. *Fen Bilimleri Dergisi* 2013, 25(4), 167-183.
- [23] Erger Ch., Balsaa P., Werres F., Schmidt C. T. Multi-component trace analysis of organic xenobiotics in surface water containing suspended particular matter by solid phase extraction/gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2012, 1249, 181-189.
- [24] Portolés T., Pitarch E., López J. F., Hernández F. Development and validation of a rapid and wide-scope qualitative screening method for detection and identification of organic pollutants in natural water and wastewater by gas chromatography time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2011, 1218, 303-315.
- [25] Prieto A., Schrader S., Møder M. 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. *Journal of Chromatography A* 2010, 1217, 6002-6011.
- [26] Ozcan S., Tor A., Aydin E.M. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in waters by ultrasound-assisted emulsification-microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2010, 665, 193-199.
- [27] Pérez-Carrera E., León L.M.V., Parra G.A., González-Mazo E. Simultaneous determination of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in seawater and interstitial marine water samples, using stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2007, 1170, 82-90.
- [28] Triñanes S., Pena T. M., Casais C., Mejuto C.M. Development of a new sorptive extraction method based on simultaneous direct and headspace sampling modes for the screening of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Talanta* 2015, 132, 433-442.
- [29] Rahimi M., Noroozian E. Frits coated with nano-structured conducting copolymer for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples and liquid chromatographic analysis. *Talanta* 2014, 123, 224-232.
- [30] Pintado-Herrera G.M., González-Mazo E., Martín-Lara A.P. Atmospheric pressure gas chromatography-time-of-flight-mass spectrometry (APGC-ToF-MS) for the determination of regulated and emerging contaminants in aqueous samples after stir bar sorptive extraction (SBSE). *Analytica Chimica Acta* 2014, 851, 1-13.

\* dr Aleksandra Kozarska (aleksandrakozarska@o2.pl), dr Iwona Krzyżewska (iwona-krzyzewska@o2.pl)