

MIKROEXTRAKCIA NA TUHEJ FÁZE A JEJ VYUŽITIE V ENVIRONMENTÁLNEJ ANALÝZE

JANA SEDLÁKOVÁ, EVA MATISOVÁ
a MARTINA SLEZÁČKOVÁ

*Katedra analytickej chémie, Chemickotechnologická fakulta,
Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bra-
tislava, Slovenská republika*

Došlo dne 30.VI. 1997

Obsah

1. Úvod
2. Princíp metódy
3. Zariadenie SPME
 - 3.1. Popis zariadenia
 - 3.2. Pracovný postup SPME
4. Fyzikálno-chemický princíp metódy
 - 4.2. „Direct sampling“ SPME
 - 4.3. „Headspace sampling“ SPME
5. Aplikácie SPME
6. Záver

1. Úvod

Úlohou analytických chemikov je zistiť prítomnosť zlúčenín významných z hľadiska ochrany životného prostredia a stanoviť ich koncentráciu. Veľkú časť environmentálnych kontaminantov, ktoré sú predmetom kontroly tvoria prchavé a semiprchavé organické látky¹, ktoré sú predmetom analýzy plynovou chromatografiou.

Z hľadiska vysokej účinnosti separácie, citlivosti a selektívnosti detekcie, úspešnej kombinácie s hmotnostným spektrometrom, je kapilárna plynová chromatografia najvhodnejšou metódou na stopovú analýzu mnohozložkových zmesí prchavých a semiprchavých látok v mnohozložkových environmentálnych vzorkách. Samotná analýza však zvyčajne vyžaduje sekvenciu krokov, ktoré závisia od dávkaného objemu analytu, vlastností a koncentrácie analyzovaných látok, vlastností matrice vzorky, medze sta-

novenia pre vybraný dávkovací, separačný a detekčný systém².

Značná časť analýz vyžadovaných v súvislosti s kontrolou životného prostredia zisťuje látky s veľmi nízkymi koncentraciami. V mnohých prípadoch sú koncentrácie zložiek v environmentálnych vzorkách tak nízke, že bežne používané detektory v GC ich nezaznamenávajú. Organické kontaminujúce zložky vo vzorkách životného prostredia sa všeobecne vyskytujú od nanogramov (10^{-9} g) po mikrogramy (10^{-6} g) na kg ako súčasť zložitej matrice³. Okrem toho sú vzorky (voda, pôda, sedimenty...) zvyčajne nekompatibilné so systémom plynového chromatografu, takže analýza priamym dávkovaním nie je možná. Ide hlavne o skoncentrovanie hľadaných zložiek, izolovanie stanovovaných analytov z nežiadúcej matrice a odstránenie prípadne interferujúcich zložiek.

Je evidentné, že výber vhodnej techniky prípravy vzorky je určený typom vzorky, typom stanovovaného analytu, vyžadovaným obohacovacím faktorom, jednoduchosťou prevedenia, časom a cenou potrebnou na prípravu vzorky, ale hlavne požiadavkou na analytickú presnosť a správnosť⁴.

V súčasnosti je známych veľa predkoncentračných a predseparačných techník, ich modifikácií a variánt. V literatúre je publikovaných viacero prehľadných článkov, týkajúcich sa prípravy vzorky pre chromatografickú separáciu^{4,5}, predkoncentráciu organických látok z dôležitých environmentálnych matric^{2, 3, 6, 14}.

Niektoré problémy súvisiace s úpravou vzoriek a predkoncentráciou analytov eliminuje technika, ktorá patrí medzi najnovšie vyvinuté predkoncentračné techniky na extrakciu prchavých a semiprchavých organických látok - mikroextrakcia na tuhej fáze („Solid Phase Microextraction“ - SPME). SPME patrí medzi nepriame metódy dávkovania vzoriek. Je založená na prenose a zachytení analytov na aktívne miesta stacionárnej fázy do ustálenia rozdeľovacej rovnováhy, následnom uvoľnení tepelnou desorpciou a analýzou kapilárnou GC. Technika je rýchla, citlivá, presná, je prístupná na úplnú automatizáciu. Je vhodná na analýzu analytov širokej palety environmentálnych vzoriek. Veľmi významným aspektom je hospodárnosť metódy a nepoužívanie organických rozpúšťadiel („friendly environment“).

2. Princíp metódy

Mikroextrakcia na tuhej fáze je nová izolačná technika, ktorú v r. 1989 vyvinul Pawliszyn s kolektívom^{15,16}. Je to extrakčná metóda, ktorá sa používa na extrakciu organických zložiek zo životného prostredia - vody¹⁷⁻⁶⁹, vzduchu^{38,53,60,70}, pôdy^{53,71-76}, piesku a kalu^{47-70,76}, výfukových plynov z dieslových motorov⁷⁷ a kondenzátu cigaretového dymu⁷⁸. Technika je kombináciou extrakcie a predkoncentrácie v jednom kroku. Počas extrakcie sú analyty zo vzoriek sorbované priamo na vlákno vyrobené z kremeňa potiahnuté vrstvou chemicky viazanej stacionárnej fázy. Nedochádza pritom k úplnej extrakcii, ale k ustáleniu rozdeľovacej rovnováhy analytu medzi maticou vzorky a stacionárnou fázou vlákna. Počet molekúl, ktoré prejdú do stacionárnej fázy je priamoúmerné rozdeľovaciemu koeficientu, objemu stacionárnej fázy a koncentrácii analytu vzorky. Vlákno je potom zavedené do vyhriateho injektora plynového chromatografu (GC) alebo plynového chromatografu v spojení s hmotnostným spektrometrom (GC-MS), kde sú analyty termicky desorbované, sfokusané (krygénne, alebo hrubším filmom stacionárnej fázy v kapilárnej kolóne) a analyzované^{16,98}.

Technika má niekoľko dôležitých výhod^{33,37,79,80,82,84,97}:

- *rýchlosť* – vzorkovanie vyžaduje len niekoľko minút na dosiahnutie rovnováhy pre stanovované zložky v stacionárnej fáze na povrchu vlákna,
- *citlivosť* – bežne je dosahovaný detekčný limit ppt pre väčšinu prchavých zložiek v závislosti od použitej analytickej koncovky,
- *správnosť a presnosť* – v prípade manuálnej SPME je (presnosť vyjadrená relatívnou smerodajnou odchýlkou) 5 % RSD, v prípade automatického dávkovania 1 % RSD,
- *hospodárnosť* – eliminuje ceny na nákup rozpúšťadiel a ich použitie,
- *použitelná v spojení s GC alebo GC-MS*,
- *je prístupná na úplnú automatizáciu*,
- *je použitelná v kombinácii s elektrochémiou*.

Všeobecne pri analýzach organických zložiek vo vzorkách životného prostredia príprava vzorky väčšinou zahŕňa extrakciu plynou fázou („purge and trap“^{3,7,12,13,23}, „headspace“ metódy^{7,13,72,85}) a extrakciu tuhú fázou pre skoncentrovanie prchavých látok^{13-15,65,72,81,83,91}. Pre semiprchavé a neprchavé látky sú to metódy extrakcie kvapalina-kvapalina^{4,7,13,14} („liquid-liquid extraction“, l-l extrakcia) a najmä techniky založené na extrakcii tuhú fázou^{3,8,10,11,13,72}. Tieto metódy majú rozmanité nevýhody,

zahrňujúc cenu, čas na prípravu vzorky a použitie rozpúšťadla¹². SPME eliminuje väčšinu týchto nevýhod. Okrem spomínaných predností SPME je potrebné vyzdvihnúť jej použitie na skoncentrovanie prchavých a semiprchavých zložiek zo vzoriek životného prostredia. Poskytuje taktiež linearitu predkoncentrácie v širokom intervale koncentrácií analytu. Pri súčasnej technike sa dosahujú požadované medze detekcie, ktoré sú špecifikované metódami U.S. EPA („United States Environmental Protection Agency“) 507 (cit.^{34,58,64}), 508 (cit.^{34,63}), 524,2 (cit.^{18,39,82-89}), 525 (cit.⁸⁷), 604 (cit.^{19-21,30,45}), 608 (cit.⁶³), 609 (cit.²²), 622 (Cit.⁶⁴), 622,1 (Cit.⁶⁴), 624 (cit.^{26,28,32,44,84,88,95}), 625 (cit.^{19,21,29,63}) a 1657 (cit.⁶⁴).

Podľa spôsobu vzorkovania SPME v závislosti od typu matrice vzorky môžeme techniku rozdeliť^{20,33,39,72} na:

- „*headspace*“ SPME,
- *priame vzorkovanie* („direct sampling“) SPME.

Pri „headspace“ SPME sa vlákno ponorí do plynnej fázy vzorky, pár analytov nad roztokom alebo tuhú maticou vzorky a pri priamom vzorkovaní sa vlákno ponorí do roztoku vzorky⁷².

3. Zariadenie na SPME

3.1. Popis zariadenia

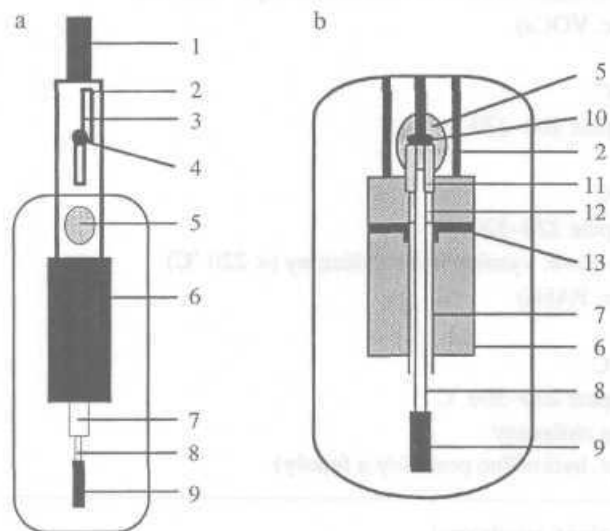
Na SPME sa používajú dnes už komerčne dostupné zariadenia v tvare striekačiek (fy Supelco, Varian a Hamilton)^{19,30,33,41,58,80,82,86}.

- SPME zariadenie môže byť v dvoch prevedeniach, a to:
- *manuálna SPME*^{33,58,72} (obr. 1),
 - *SPME s automatickým dávkovacím systémom* („auto-sampler“ SPME)²⁶.

V súčasnosti sa začínajú využívať plne automatizované vzorkovacie zariadenia na analýzu vodných vzoriek⁵⁵. Schéma automatického analytického systému pre on-line SPME-GC je uvedená na obr. 2. Vzorka je kontinuálne pumpovaná cez sklenú prietokovú celu, ktorá je namontovaná na komerčný automatický dávkovací systém. Vlákno je v pravidelných intervaloch ponárané do pretekajúcej vzorky. Vzorka je umiestená v hnedej sklenej nádobe a je pumpovaná cez sklenú prietokovú celu pomocou peristaltickej pumpy. Analytický systém pre on-line SPME-GC možné použiť na priame a kontinuálne monitorovanie stopových koncentrácií organických zlúčenín v povrchových vodách⁵⁵.

Vlákna, ktoré sa používajú v súpravách pre manuálnu SPME alebo v on-line zapojení SPME-GC systémoch, sú

potiahnuté vrstvou polymérnej stacionárnej fázy. SPME vlákna pre rôzne analyty rôznych typov environmentálnych vzoriek sú nepolárne polydimetylsiloxánové (PDMS) s hrúbkou polymérnej vrstvy 7, 15, 30, 56, 95 a 100 μm a polárne - polyakrylátové (PA) s hrúbkou 85, 95 μm a Carbowax/divinilbenzén s hrúbkou polymérnej vrstvy 65 μm . V poslednej dobe sa okrem chemicky viazaných fáz ako stacionárnych fáz na vlákne používa aj stacionárna fáza

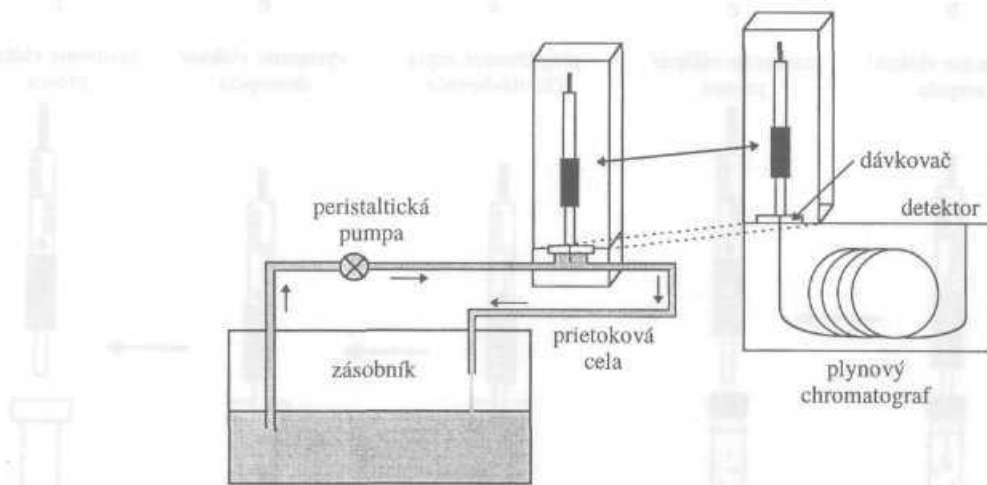


Obr. 1. Zariadenie pre manuálnu SPME; a: pohľad na celé zariadenie, b: detail spodnej časti zariadenia, 1 - piest, 2 - stojan, 3 - „Z“ štrbina, 4 - bezpečnostná skrutka piestu, 5 - otvor pre farebný kód vlákna, 6 - nastavenie ihly, 7 - ihla striekačky, 8 - ocelový piest, 9 - vlákno z kremeňa s polymérou vrstvou, 10 - farebný kód vlákna, 11 - napínacia pružina, 12 - tesniace septum, 13 - ferulka

na báze grafitizovaného uhlíka (Carbograph I)⁹³. Nepolárne zlúčeniny sú dobre extrahovateľné nepolárnymi vláknami a polárne zlúčeniny polárnymi vláknami. Napr. vlákno s PDMS (polydimetylsiloxánovou) nepolárnou stacionárnou fázou extrahuje nepolárne zlúčeniny, ako napr. BTEX (benzén, toluén, etylbenzén, a izoméry xylénu) a PAHs (polyaromatické uhľovodíky) z vody, ale za daných sorpčných podmienok sa neextrahujú polárne zlúčeniny (napr. fenol a jeho deriváty, s-triazíny). Vlákno s PA (polyakrylátovou) polárnou stacionárnou fázou alebo vrstvou polárneho Carbowaxu dobre extrahuje fenol a jeho deriváty, ale nie je dostatočná afinita fázy v prípade extrakcie BTEX zlúčenín³³.

Charakteristiky bežne používaných SPME vlákien sú uvedené v tabuľke I. Pre SPME boli ako prvé používané PDMS vlákna. Vykazujú výbornú selektivitu pre nepolárne zlúčeniny. Redukciou hrúbky filmu zo 100 μm na 7 μm sa vytvára fáza, ktorá je stabilnejšia pri vyšších teplotách a umožňuje analýzu zlúčenín s vyššími teplotami varu. Aplikčný rozsah SPME bol rozšírený o polárne analyty použitím vlákna potiahnutého vrstvou polyakrylátu (PA). PA vlákno je hydrofilné, preto je vhodné na extrakciu polárnych analytov, napr. z vody⁷⁹.

Vlákno je lepené epoxidovým lepidlom pri teplote 110 °C na piest z nehrdzavejúcej ocele o priemere 0,125 mm, ktorý sa pohybuje v ihle striekačky^{23,79}. Na konci vlákna je tesniaca ferulka zabraňujúca ocelovému piestu skĺznuť späť cez striekačku. Tesne nad ferulkou je umiestené septum, ktoré bráni vzorke alebo nosnému plynu prúdiť cez striekačku. Vlákna sú v hornej časti farebne označené^{33,82}, obr. 1 (farba = kód).



Obr. 2. Schématická ilustrácia automatizovaného vzorkovacieho analytického systému pre on-line SPME-GC

Tabuľka I

Vlastnosti bežne používaných SPME vlákien

Vlákno	Charakteristika
100- μm Polydimetylsiloxán (PDMS)	vysoká kapacita maximálna teplota ^a 220 °C odporúčaná teplota desorpcie 200 °C použitie: prchavé, nízko-, stredne vrúce zlúčeniny (< 220 °C) nepolárne zlúčeniny (napr. VOCs)
30- μm Polydimetylsiloxán (PDMS)	vysoká kapacita maximálna teplota ^a 280 °C odporúčaná teplota desorpcie 200–270 °C
7- μm Polydimetylsiloxán (PDMS)	vysoká kapacita maximálna teplota ^a 340 °C odporúčaná teplota desorpcie 220–320 °C použitie: semiprchavé, vysoko vrúce zlúčeniny (< 220 °C) nepolárne zlúčeniny (napr. PAHs)
85- μm Polyakrylát (PA)	vysoká kapacita maximálna teplota ^a 310 °C odporúčaná teplota desorpcie 220–300 °C použitie: polárne zlúčeniny nepolárne zlúčeniny (napr. hydrofilné pesticidy a fenoly)

^a Maximálna teplota, ktorej môže byť vlákno vystavené (odporúčaná výrobcom)

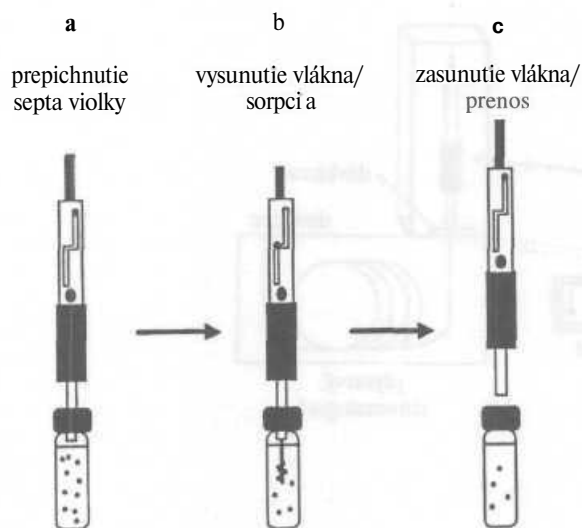
3.2. Pracovný postup SPME

Proces SPME sa skladá z dvoch hlavných častí:

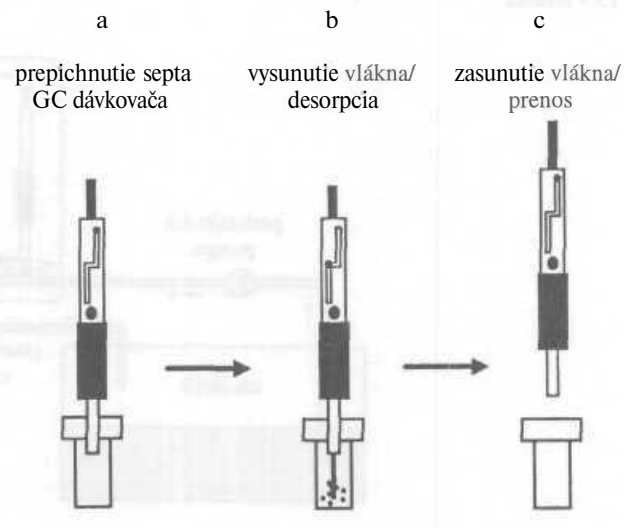
- *extrakčný proces* (obr. 3),
- *desorpčný proces* (obr. 4).

Extrakčný proces pozostáva z viacerých jednoduchých krokov:

1. vlákno sa stiahne do ihly striekačky pomocou piestu,
2. ihlou sa prepichne septum violky, v ktorej je umiestnená vzorka (obr. 3a),



Obr. 3. Extrakčný proces SPME



Obr. 4. Desorpčný proces SPME

- vlákno sa pomocou piestu vysunie z ihly do kvapaliny alebo plynnej vzorky (metóda „headspace“ SPME) (obr. 3b). Organické analyty sa zachytia na stacionárnej fáze, sorpcia trvá po dosiahnutí rovnováhy,
- po sorpcii sa vlákno zasunie do ihly a striekačka sa preniesie ku GC, resp. GC-MS (obr. 3c). Desorpčný proces tvoria nasledujúce jednoduché kroky:
- ihlou sa prepichne septum injektora vyhriateho na požadovanú teplotu (obr. 4a),
- vlákno sa vysunie, dochádza k termodesorpcii (obr. 4b),
- po desorpcii sa vlákno zasunie späť do ihly a striekačka sa vytiahne z injektora (obr. 4c)⁸⁸.

Pri správnom používaní môžeme jedno vlákno využiť na 50-100 extrakcií^{77,86,99,100}.

4. Fyzikálno-chemický princíp metódy

4.1. „Direct sampling“ SPME

Metóda SPME označená ako „direct sampling“ sa používa na všetky druhy kvapalných vzoriek, ktoré obsahujú organické analyty. Množstvo analytu sorbovaného na vlákno až do ustálenia rovnováhy vo veľkom objeme vzorky je lineárne závislé od koncentrácie analytu v kvapalnej fáze a je vyjadrené nasledujúcou rovnicou (i) (cit.¹⁸).

$$n_s = K \cdot V_1 \cdot c_2^0 \quad (1)$$

kde n_s - množstvo analytu nasorbovaného na stacionárnej fáze, K - rozdeľovacia konštanta analytu rozdeleného medzi polymérnu vrstvu a kvapalnú fázu, V_1 - objem polymérnej vrstvy, c_2^0 - počiatočná koncentrácia analytu vo vzorke.

Pri malých objemoch vzorky, napr. 2-5 ml, môže byť vzorka ochudobnená o organické analyty. Množstvo analytu sorbovaného na polymérnu vrstvu z roztoku vzorky s malým objemom vyjadruje nasledujúci vzťah (2) (cit.⁸⁰):

$$n_s = \frac{K \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot c_2^0}{K \cdot V_1 + V_2} \quad (2)$$

kde V_2 - objem vzorky.

Pre oba prípady navrhli Louch a kol.¹⁶ matematické modely pre roztoky vzoriek s miešaním i bez miešania. Množstvo nasorbovanej vzorky ako funkcie času môže byť odvodené z 2. Fickovho zákona o difúzii^{16,54,71,80}.

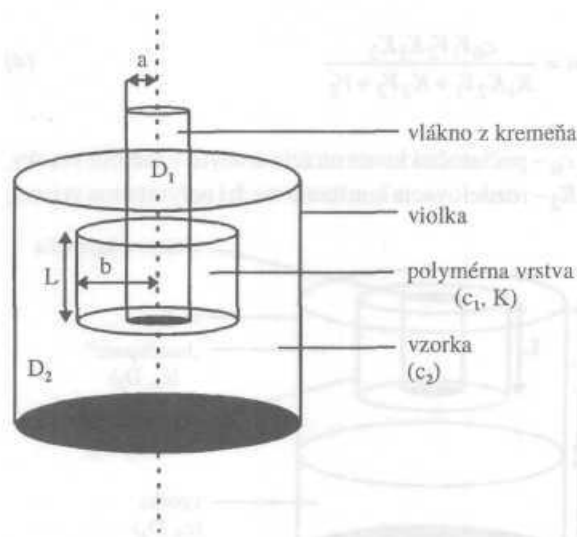
Za predpokladu rýchleho premiešania sa čas extrakcie vypočíta zo vzťahu (5), pričom miešanie zvýši extrakčnú účinnosť na viac ako 90 % (v porovnaní s extrakčnou účinnosťou bez miešania za rovnaký čas) (cit.⁸⁰):

$$t = \frac{0,5(b-a)^2}{D_1} \quad (3)$$

kde t - čas extrakcie=čas miešania, D_1 - difúzny koeficient analytu v polymérnej vrstve, $(b-a)$ - hrúbka polymérnej vrstvy určená podľa obr. 5.

Tento model predpokladá rýchlosť extrakcie <1 minúta pri rýchlom miešaní roztoku. Bez miešania sa extrakcia predĺži, čo je spôsobené tým, že rovnováha sa ustaluje veľmi pomaly a je limitovaná difúziou látky vo vode. Akje miešanie pomalé, pri vlákne zostáva nepohyblivá vrstva vody. Miešanie limituje rýchlosť sorpcie, pretože analyty musia difundovať najprv cez statickú vrstvu vody^{16,80}.

V praxi sa miešanie uskutočňuje s magnetickým miešadlom, ktoré skráti čas na ustálenie rovnováhy z desiatok až stoviek minút na niekoľko minút. Sorbované množstvo závisí od rozdeľovacej konštanty analytu a objemu stacionárnej fázy. Dobu potrebnú na ustálenie rovnováhy ovplyvňuje rozdeľovacia konštanta analytu. Analyty s vysokými



Obr. 5. „Direct sampling“ s rýchlym miešaním vzorky; K - rozdeľovacia konštanta analytu rozdeleného medzi polymérnu vrstvu a kvapalnú fázu, D_1 - difúzny koeficient analytu v polymérnej vrstve, D_2 - difúzny koeficient analytu vo vzorke, C_1 - koncentrácia analytu v polymérnej vrstve, C_2 - koncentrácia analytu vo vzorke, L - dĺžka polymérnej vrstvy, a - hrúbka vlákna, b - hrúbka vlákna + hrúbka polymérnej vrstvy

rozdeľovacími konštantami oveľa skôr difundujúcez statickú vrstvu⁷⁹.

4.2. „Headspace sampling“ SPME

„Headspace“ SPME technika môže byť použitá na analýzu pár organických zložiek z rôznych matric vzoriek. Vrstva stacionárnej fázy môže byť chemicky viazaná kvapalina²⁰, prípadne tuhá látka⁹³.

„Headspace“ SPME je trojfázový systém (obr. 6) (cit.²⁰) zložený z:

- vrstvy polymérnej fázy,
- „headspace“ (plynnej fázy),
- matrice vzorky.

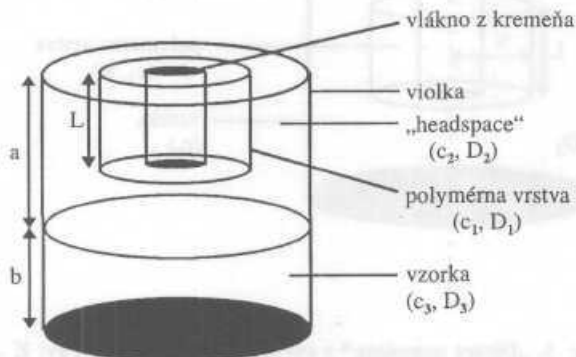
Organické zložky sú rozdeľované medzi všetky tri fázy podľa afinity každej z nich. Dochádza tu k dvom rozdeľovacím procesom:

- medzi „headspace“ a maticou,
- medzi polymérnou fázou a „headspace“.

Pretože polymérne vrstvy vlákna sú veľmi podobné stacionárnym fázam v GC kolónach, je dosiahnuté lineárne rozdeľovanie medzi polymérnou vrstvou a „headspace“. Ak je ustálená rovnováha medzi všetkými troma fázami, množstvo analytov sorbovaných na polymérnu vrstvu by mohlo byť určené nasledovným vzťahom (4) (cit.²⁰):

$$n = \frac{c_0 V_1 V_2 K_1 K_2}{K_1 K_2 V_1 + K_2 V_3 + V_2} \quad (4)$$

kde c_0 - počiatočná koncentrácia analytu v maticii vzorky, K_1, K_2 - rozdeľovacia konštanta medzi polymérnou vrstvou



Obr. 6. Rozdeľovacie procesy „headspace“ SPME metódy; D_1, D_2, D_3 - difúzny koeficient analytu v polymérnej vrstve, v „headspace“ a vo vzorke, c_1, c_2, c_3 - koncentrácia analytov v polymérnej vrstve, v „headspace“ a vo vzorke, L - dĺžka vlákna s polymérnou vrstvou, a - výška „headspace“, b - výška vzorky vo violke

a „headspace“ a medzi „headspace“ a maticou vzťahujúce sa na: V_1, V_2, V_3 - objemy polymérnej vrstvy, matrice a „headspace“.

$$K_1 = \frac{c_1^\infty}{c_3^\infty} \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{c_3^\infty}{c_2^\infty} \quad (6)$$

kde $c_1^\infty, c_2^\infty, c_3^\infty$ - rovnovážna koncentrácia látky v polymérnej vrstve, matrici a „headspace“. Po zjednodušení môžeme rovnicu napísať do tvaru:

$$n = \frac{c_0 V_1 V_2 K}{K V_1 + K_2 V_3 + V_2} \quad (7)$$

kde $K = K_1 K_2$.

Technika „headspace“ SPME je založená na rovnováhe analytov medzi uvedenými fázami. Podľa vzťahu (4) môžeme vypočítať množstvo analytu nasorbovaného na polymérnu vrstvu po ustálení rovnováhy²⁰. Čas vzorkovania pre „headspace“ SPME je relatívne krátky (5-15 min)²⁰.

Pre „headspace“ SPME spojenej s GC, resp. GC-MS je veľmi dôležité určenie medze stanovenia a reprodukovateľnosti analýzy (vyjadrené relatívnou smerodajnou odchýlkou). Zmena medze stanovenia sa dá ovplyvniť zmenou hrúbky vrstvy, zmenou typu polymérnej vrstvy²⁰ a optimalizáciu experimentálnych parametrov.

5. Aplikácie SPME

Organické polutanty kontaminujúce životné prostredie, ktoré sa monitorujú s využitím SPME v kombinácii s plynovou chromatografiou, možno rozdeliť do troch nasledujúcich skupín:

1. prchavé organické látky (VOCs - „Volatile organic compounds“),
2. stredne polárne a nepolárne semiprchavé organické látky,
3. polárne semiprchavé organické látky.

Pre 1. skupinu látok sa používa komerčne dostupné vlákno s polydimetylsiloxánovou vrstvou (PDMS) alebo s homogénnou vrstvou grafitizovaného uhlíka CarboGraph I.

Tabuľka II
Prehľad použitia SPME vo vzorkách životného prostredia

Typ stac. fázy	h^c [μm]	Analyt	Matrica	Medza stanovenia	Cit.
<i>Nepolárne</i>					
PDMS ^a	7	s-triazín, herbicidy	-	-	90
		heteroarom. zlúčeniny	voda	20–40 ppt	61,62
	15	PAHs ^d , PCBs ^e	pit. voda	ppt	33,77,87,92
		BTEX ^f	-	-	77
	30	BTEX ^f	voda	ppm	40
		organochloridové pest.	voda	ppb	77
	56	BTEX ^f	-	-	96
		BTEX ^f	-	0,3-3 ppb	79
	95	BTEX ^f	voda	ppm	40
		PAHs ^d	-	ppt	20
	100	BTEX ^f , VOCs ^g	pit. voda	ppb	39
		herbicidy metalochrómny	voda	-	58,90
		PAHs ^d	pôda	-	75
		BTEX ^f	voda	-	18,54,69,88
		4-NP ^h	voda	ppb	59
		halogénované beznény	voda	0,4-3,1 ppb	41
		benzén	voda	9 ppt	22
		izoforén	voda	15 ppt	22
		2,4-dinitrotoluén	voda	15 ppt	22
		2,6-dinitrotoluén	voda	15 ppt	22
		chlórbenzén, nitrobenzén	pôda	-	74
		chlórnilín, nitronilín	pôda	-	74
		a-, γ -HCHs ⁱ	pôda	5 ppt	71
		β -HCHs ⁱ	pôda	80 ppt	71
		pesticidy	voda	ppb	44,57
		pesticidy	voda	ppt	36,50,63
		VOCs ^g	voda	0,3-1,5 ppb	98
		VOCs ^g	pit. voda	0,001-3 ppb	65,77
		VOCs ^g	pôda	0,002-1 ppb	77
		heteroarom. zlúčeniny	voda	20–40 ppt	61,62
		chlórované 1,3-butadiény	pôda	0,025-0,05 ppb	73
<i>Polárne</i>					
PA ^b	85	s-triazín, herbicidy	voda	-	55
		fenoly	kond. cig. dymu	-	66
		fenoly	voda	-	27,30,45
		BTEX ^f , VOCs ^g	-	-	94
		pesticidy	voda, pôda	ppt	49
		pesticidy	voda, pôda	ppt	49
		pesticidy	voda	-	50,66
		heteroarom. zlúčeniny	voda	20–40 ppt	61,62
	95	herbicidy obs. N	voda	ppt	34,77
		fenol	voda	0,004-0,2 ppb	77
Carbowax/divinylbenzén	65	heteroarom. zlúčeniny	voda	20-40 ppt	62

^a PDMS - polydimetylsiloxán, ^b PA - polyakrylát, ^c h - hrubka stacionárnej fázy, ^d PAHs - polyaromatické uhlíkovodíky, ^e PCBs - polychlorované bifenyly, ^f BTEX - benzén, toluén, etylbenzén, izoméry xylénu, ^g VOCs - prchavé organické látky, ^h 4-NP-4-nonylfenol, ⁱ HCHs - hexachlórocyklohexány

Pre 2. skupinu je dostupné vlákno s PDMS vrstvou a pre 3. skupinu vlákno s polyakrylátovou vrstvou (PA).

SPME sa využíva na extrakciu uvedených látok z tuhých, kvapalných a plyných vzoriek životného prostredia. Z tuhých vzoriek (pôda^{17,54}, piesok⁴⁷, kal²⁰), z kvapalných vzoriek (voda^{17,18,20,24,28,31,34,38,39,41,44,47,48,51,54,65,69,77,98}) a z plyných vzoriek (vzduch^{38,51,70}) sa extrahujú prchavé organické látky (VOCs). Stredne polárne a nepolárne semiprchavé organické látky^{20-21,33-54,75,84,87-94} sa extrahovali z tuhých vzoriek (pôda a kal²⁰⁻⁷⁵) a z kvapalných vzoriek (voda^{20,21,29,33,54,84,87,94}). Polárne semiprchavé organické látky sa extrahovali z tuhých vzoriek (pôda^{50,71,74}) a z kvapalných vzoriek (voda^{19,22,25,27,30,32,34-36,43-45,49,54,55,57-61,63,64,86,90,94}, kondenzát cigaretového dymu^{66,78}).

Prehľad použitia SPME v reálnych maticiach na sorpciu rôznych druhov analytov sú uvedené v tabuľke II, kde sú tiež uvedené použité vlákna a medze stanovenia daných analytov.

6. Záver

Z rozsiahleho množstva publikácií vyplýva, že použitie tejto techniky je veľmi široké, čo sa týka skupenstva vzoriek (kvapalné, plyné, tuhé), analytov (rôznej polarít a prchavosti) a ich koncentračných hladín.

Metóda SPME eliminuje väčšinu nevýhod bežne používaných metód na úpravu vzoriek. Jej najdôležitejšími výhodami sú rýchlosť (niekoľko minút - použitie bez úpravy vzorky), citlivosť (SPME bežne dosahuje detekčný limit ppt pre väčšinu prchavých zložiek v závislosti od použitia analytickej koncovky), hospodárnosť (bezrozpúšťadlová metóda), dá sa použiť v spojení s GC, resp. GC-MS a je prístupná pre úplnú automatizáciu.

LITERATÚRA

1. Poole C. F.: LC-GC 9, 274 (1996).
2. Matisová E., Škrabáková S.: J. Chromatogr. A 707, 145(1995).
3. Onuska F. I.: J. High Resolut. Chromatogr. 12, 4 (1989).
4. Poole S. K., Dean T. A., Oudsema J. W., Poole C. F.: Anal. Chim. Acta 236, 3 (1990).
5. Matisová E., Škrabáková S.: Ropa Uhlie 37, 88 (1995).
6. Namiešnik J., Górecki T., Biziuk M.: Anal. Chim. Acta 237, 1(1990).
7. Liška I., Krupčík J., Leclercq P. A.: J. High Resolut. Chromatogr. 12, 577 (1989).
8. Lai J. Y. K., Matisová E., He D., Singer E., Niki H.: J. Chromatogr. 643,11 (1993).
9. Annual Book of ASTM Standards, 11.03 Atmospheric Analysis, Occupational Health and Safety, D 3686-89, D 3687-89. Philadelphia, USA (1991).
10. Berezkin V. G., Drugov Y. S.: Gas Chromatography in Air Pollution Analysis, (J. Chromatogr., Library Vol. 49), Elsevier, Amsterdam 1991.
11. Škrabáková S., Matisová E.: Chem. Listy 89, 192 (1995).
12. Straková M., Matisová E.: Chem. Listy 91, 330 (1997).
13. Mol H. G. J., Janssen H. G. M., Cramers C. A., Vreuls J. J., Brinkman U. A. Th.: J. Chromatogr. A 703, 277 (1995).
14. Tríska J.: Chem. Listy 89, 223 (1995).
15. Belardi R. P., Pawliszyn J.: Water Pollut. Res. J. Canada 24, 179(1989).
16. Louch D., Motlagh S., Pawliszyn J.: Anal. Chem. 64, 1187(1992).
17. Arthur C. L., Killam L. M., Motlagh S., Lim M., Potter D. W., Pawliszyn J.: Environ. Sci. Technol. 26, 979 (1992).
18. Potter D. W., Pawliszyn J.: J. Chromatogr. 625, 247 (1992).
19. Buchholz K. D., Pawliszyn J.: Environ. Sci. Technol. 27, 2844 (1993).
20. Zhang Z., Pawliszyn J.: Anal. Chem. 65, 1843 (1993).
21. Buchholz K. D., Pawliszyn J.: Anal. Chem. 66, 160 (1994).
22. Horng J. Y., Huang S. D.: J. Chromatogr. A 678, 313 (1994).
23. MacGillivray B., Pawliszyn J., Fowlie P., Sagara Ch.: J. Chromatogr. Sci. 32, 317 (1994).
24. Sarna L. P., Webster G. R. B., Friesen-Fischer M. R., Ranjan R. S.: J. Chromatogr. A 677, 201 (1994).
25. Schäfer B., Engewald W.: GIT Spezial. Chromatographie 2, 85(1994).
26. Shirey R. E., Mani V., Betz W. R.: Supelco Inc. (1994).
27. Shirey R. E.: The Reporter 13, No. 3, 8 (1994).
28. Shirey R. E.: The Reporter 13, No. 5, 2 (1994).
29. „Solid Phase MicroExtraction of Semivolatile Compounds in USEPA Method 625”, Supelco Application 6 (1994).
30. „Polyacrylate Film Fiber for Solid Phase MicroExtraction of Polar Semivolatile from Water”, Supelco Application 17 (1994).

31. „*Fast Screening for Chlorinated Pesticides by Solid Phase MicroExtraction/Capillary GC*”, Supelco Application 56 (1994).
32. „*Fact Analysis for Volatile Organic Compounds by Solid Phase MicroExtraction/Capillary GC*, Supelco Application 58 (1994).
33. Zhang Z., Yang M. J., Pawliszyn J.: *Anal. Chem.* 66, 844A(1994).
34. Boyd-Boland A. A., Pawliszyn J. B.: *J. Chromatogr. A* 704, 163(1995).
35. Eisert R., Levsen K.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 6, 1119(1995).
36. Eisert R., Levsen K.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 357, 555 (1995).
37. Majors R. E.: *LC-GC* 8, 128 (1995).
38. Mangani F., Cenciarini R.: *Chromatographia* 41, 678 (1995).
39. Nilsson T., Pelusio F., Montanarella L., Larsen B., Facchetti S., Madsen J. O.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 18, 617 (1995).
40. Górecki T., Pawliszyn J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 18, 161 (1995).
41. Popp P., Paschke A., Schroeter V., Oppermann G.: *Chem. Anal. (Warsaw)* 40, 897 (1995).
42. Rivasseau C., Caude M.: *Chromatographia* 41, 462 (1995).
43. Schäfer B., Engewald W.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 352, 535 (1995).
44. Shirey R. E.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 18, 495 (1995).
45. Shirey R. E.: *The Reporter* 14, No. 3, 6 (1995).
46. Shirey R. E.: *The Reporter* 14, No. 4, 4 (1995).
47. Zhang Z., Pawliszyn J.: *Anal. Chem.* 67, 34 (1995).
48. Assadi Y., Djozan D.: *21th International Symposium on Chromatography, ISC 96, Stuttgart 1996*, str. 81.
49. Boyd-Boland A. A., Magdic S., Pawliszyn J.: *Analyst* 727, 929(1996).
50. Boyd-Boland A. A., Magdic S., Pawliszyn J.: *18th International Symposium on Capillary Chromatography, Palazzo dei Congressi, Riva del Garda 1996*, str. 173.
51. Czervinski J., Zygmunt B., Namiestnik J.: *Fresenius Environ. Bulletin* 5, 55 (1996).
52. Djozan D., Assadi Y.: *18th International Symposium on Capillary Chromatography, Palazzo dei Congressi, Riva del Garda 1996*, str. 2272.
53. Djozan D., Assadi Y.: *21th International Symposium on Chromatography, ISC 96, Stuttgart 1996*, str. 321.
54. Eisert R., Levsen K.: *J. Chromatogr. A* 733, 143 (1996).
55. Eisert R., Levsen K.: *18th International Symposium on Capillary Chromatography, Palazzo dei Congressi, Riva del Garda 1996*, str. 544.
56. Górecki T., Mindrup R., Pawliszyn J.: *Analyst* 727, 1381 (1996).
57. Górecki T., Mindrup R., Pawliszyn J.: *18th International Symposium on Capillary Chromatography, Palazzo dei Congressi, Riva del Garda 1996*, str. 163.
58. Graham K. N., Sarna L. P., Webster G. R. B., Gaynor J. D., Ng H. Y. F.: *J. Chromatogr. A* 725, 129 (1996).
59. Chee K. K., Wong M. K., Lee H. K.: *J. Microcol. Sep.* 8, 131 (1996).
60. Choudhury T. K., Gerhardt K. O., Mowhinney T. P.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 3259 (1996).
61. Johansen S. S., Pawliszyn J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 19, 627 (1996).
62. Johansen S. S., Pawliszyn J.: *18th International Symposium on Capillary Chromatography, Palazzo dei Congressi, Riva del Garda 1996*, str. 663.
63. Magdic S., Pawliszyn J. B.: *J. Chromatogr. A* 723, 111 (1996).
64. Magdic S., Boyd-Boland A., Jinnó K., Pawliszyn J. B.: *J. Chromatogr. A* 736, 219 (1996).
65. Nilsson T., Ferrari R., Facchetti S.: *18th International Symposium on Capillary Chromatography, Palazzo dei Congressi, Riva del Garda 1996*, str. 618.
66. Nilsson T.: *26th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, ISEAC96, Vienna 1996*, WE 14.
67. Popp P., Oppermann G.: *21th International Symposium on Chromatography, ISC 96, Stuttgart 1996*, str. 87.
68. Valor I., Cortada C., Molto J. C.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 19, 472 (1996).
69. Thomas S. P., Ranjan R. S., Webster G. R. B., Sarna L. P.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 1521 (1996).
70. Chai M., Pawliszyn J.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 693 (1995).
71. Popp P., Kalbitz K., Oppermann G.: *J. Chromatogr. A* 687, 133 (1994).
72. Pawliszyn J.: *Trends Anal. Chem.* 14, 113 (1995).
73. Fattore E., Benfenati E., Fanelli R.: *J. Chromatogr. A* 737, 85 (1996).
74. Fromberg A., Nilsson T., Larsen B. R., Montanarella L., Facchetti S., Madsen J. O.: *J. Chromatogr. A* 746, 71 (1996).
75. Hageman K. J., Mazeas L., Grabanski C. B., Miller D. J., Hawthorne S. B.: *Anal. Chem.* 68, 3892 (1996).
76. Nilsson T., Fromberg A., Larsen B., Montanarella L., Facchetti S., Madsen J. O.: *26th International Symposi-*

- sium on Environmental Analytical Chemistry, ISEAC 26, Vienna 1996, TH 5.*
77. Boyd-Boland A. A., Chai M., Luo Y. Z., Zhang Z., Yang M. J., Pawliszyn J. B., Górecki T.: *Environ. Sci. Technol.* **28**, 569A (1994).
 78. Clark T. I., Bunch J. E.: *J. Chromatogr. Sci.* **34**, 272 (1996).
 79. Arthur C. L., Killam L. M., Buchholz K. D., Pawliszyn J., Berg J. R.: *Anal. Chem.* **64**, 1960 (1992).
 80. Arthur C. L., Potter D. W., Buchholz K. D., Motlang S., Pawliszyn J.: *LC-GC* **10**, 656 (1992).
 81. Mol H. G. J., Janssen H. G., Janssen H. G., Cramers C. A.: *J. High Resolut. Chromatogr.* **16**, 413 (1993).
 82. Shirey R. E., Wachob G. D.: *The Reporter* **12**, No. 4 (1993).
 83. Tatarkovičová V.: *Chem. Listy* **87**, 114 (1993).
 84. Zhang J., Pawliszyn J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* **16**, 689 (1993).
 85. Kolb B., Bichler Ch., Auer M., Voice T. C.: *J. High Resolut. Chromatogr.* **17**, 299 (1994).
 86. Penton Z., Kern H.: *16th International Symposium on Capillary Chromatography*, Palazzo dei Congressi, Riva del Garda 1994.
 87. Potter D. W., Pawliszyn J.: *Environ. Sci. Technol.* **28**, 298 (1994).
 88. Shirley R.: *Rapid Analysis of Environmental Samples, Using Solid Phase Microextraction (SPME)*, Supelco Inc., Supelco Park, Bellefonte 1994.
 89. „Solid Phase MicroExtraction of Volatile Compounds in US EPA Method 524.2”, Supelco Application 11 (1994).
 90. Barnabas I. J., Dean J. R., Fowles I. A., Owen S. P.: *J. Chromatogr. A* **705**, 305 (1995).
 91. Brouwer E. R., Kofman S., Brinkman U. A. Th.: *J. Chromatogr. A* **703**, 167 (1995).
 92. Górecki T., Pawliszyn J.: *Anal. Chem.* **67**, 3265 (1995).
 93. Mangani F., Cenciarini R.: *Chromatographia* **41**, 678 (1995).
 94. Dean J. R., Tomlinson W. R., Makovskaya V., Cumming R., Hetheridge M., Comber M.: *Anal. Chem.* **68**, 130 (1996).
 95. Górecki T., Boyd-Boland A., Zhang Z., Pawliszyn J.: *Can. J. Chem.* **74**, 1297 (1996).
 96. Górecki T., Pawliszyn J.: *18th International Symposium on Capillary Chromatography*, Palazzo dei Congressi, Riva del Garda 1996, str. 1634.
 97. Levsen K., Eisert R.: *26th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, ISEAC 26, Vienna 1996, L 10.*
 98. Santos F. J., Galceran M. T., Fraisse D.: *J. Chromatogr. A* **742**, 181 (1996).
 99. Straková M., Sedláková J., Matisová E., Škrabáková S., Welsch T.: *10th International Symposium Advances and Applications of Chromatography in Industry*, Bratislava 1996, str. 100.
 100. Sedláková J., Slezáčková M., Matisová E., Straková M., Hrouzková S., Welsch T.: *Abstrakta příspěvků 50. Sjezdu Chemických společností, Zlín 1997*, str. 107.

J. Sedláková, E. Matisová, and M. Slezáčková (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **Solid-Phase Microextraction and Its Utilization in Environmental Analysis**

The solid-phase microextraction (SPME) is a new method for the extraction of organic compounds from environmental samples which eliminates the use of solvents. Stationary phases coating fused silica fibre are used to extract the analytes from the sample. After extraction the sorbed substances are introduced into the GC system, where they are thermally desorbed and analyzed. The SPME methods are classified according to the physical-chemical principle as direct methods and headspace methods. The review deals mainly with the utilization of SPME for the preconcentration of organic pollutants from environmental matrices giving 100 references.