

SÚČASNÉ TRENDY V ANALÝZE ORGANICKÝCH LÁTOK VO VZORKÁCH VÔD S VYUŽITÍM HRGC A JEJ KOMBINÁCIE S PREDKONCENTRAČNÝMI TECHNIKAMI

MÁRIA STRAKOVÁ a EVA MATISOVÁ

Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Došlo dne 21. X. 1996

Obsah

1. Úvod
2. Metódy na analýzu vzoriek vôd kapilárnou GC
 - 2.1. Priame metódy dávkovania vodných vzoriek
 - 2.1.1. „On-column“ dávkovanie
 - 2.1.2. Dávkovanie pomocou slučky („loop-type injektor“)
 - 2.1.3. Injektor s teplotne programovaným vyparovaním (PTV)
 - 2.2. Nepriame (obohacovacie) metódy dávkovania vodných vzoriek
 - 2.2.1. Techniky založené na extrakcii kvapalina-kvapalina (LLE)
 - 2.2.2. Extrakcia tuhou fázou (SPE)
 - 2.2.2.1. Extrakcia sorbentom
 - 2.2.2.2. Mikroextrakcia tuhou fázou
 - 2.2.2.3. Membránová extrakcia
 - 2.2.2.4. „Open-tubular traps“ (OTT)
 - 2.2.3. Extrakcia plynnou fázou („head-space“)
 - 2.2.3.1. Statická metóda „head-space“
 - 2.2.3.2. Dynamická metóda „head-space“ - „purge-and-trap“
3. Záver

1. Úvod

Voda je nevyhnutnou podmienkou života a jej kvalita, množstvo a rozmiestnenie na Zemi podmieňuje existenciu a rozvoj ľudskej spoločnosti. V súčasnej dobe je venovaná zvýšená pozornosť monitorovaniu organických polutantov vo vzorkách vôd ovplyvňujúcich ekosystém a zdravie člo-

veka. Vzhľadom na komplexím povahu vodných vzoriek sú na analytické stanovenie nevyhnutné separačné metódy, najčastejšie plynová alebo kvapalinová chromatografia.

Vzorky vôd s obsahom suspendovaných alebo tuhých častíc zvyčajne nebývajú vhodné na priame dávkovanie do chromatografického systému alebo ich koncentrácie sú pod detekčným limitom použitej metódy. Z týchto dôvodov je nevyhnutné vzorky pred analýzou upravovať. Úprava vzorky sa uskutočňuje hlavne predkoncentráciou hľadaných zložiek, izolovaním stanovovaných analytov z nežiadúcej matrice a odstránením prípadných interferujúcich zložiek. Na tento účel sa používajú schopnosti materiálov s výraznými sorpčnými vlastnosťami, rastie záujem o rôzne nové typy sorbentov, membránové disky a vlákna na mikroextrakciu tuhú fázou.

2. Metódy na analýzu vzoriek vôd HRGC

Kontrola kontaminácie vôd stopovými koncentraciami zlučenin je komplexný problém, ktorý môže byť vyriešený zavedením izolačných alebo predkoncentračných postupov snáďsledným stanovením plynovou chromatografiou. Existuje niekoľko prehľadných článkov zaoberajúcich sa analýzou organických polutantov, kde sa na stanovenie látok využívajú rôzne analytické metódy¹⁻¹⁰.

Kapilárna plynová chromatografia (GC) je v kombinácii s predkoncentračnými technikami najvhodnejšou metódou analýzy mnohozložkových zmesí prchavých a semiprchavých látok vzhľadom na vysokú účinnosť separácie a citlivosť detekcie. V súvislosti s potrebou identifikácie látok je kombinácia GC-MS v súčasnosti veľmi často používaná v rôznych analytických laboratóriách.

Podľa spôsobu realizácie možno metódy na analýzu vodných vzoriek kapilárnou plynovou chromatografiou rozdeliť na dve skupiny: priame a nepriame. V priamych metódach je vzorka vody priamo zavedená do chromatografického systému a pri nepriamych metódach je voda zo vzorky odstránená pred zavedením analytov do chromatografickej kolóny.

Metódy na úpravu vzorky uvedené v prehľadovej práci sa realizujú on-line alebo off-line. On-line kombinácia

prípravy vzorky a chromatografickej analýzy má niekoľko výhod. Pri zavedení vzorky on-line cestou je znížené riziko kontaminácie vzorky alebo strát analytov a metódu možno významne zjednodušiť automatizáciou.

2.1. Priame metódy dávkovania vodných vzoriek (dávkovanie veľkých objemov)

Na dosiahnutie požadovanej medze detekcie stopových polutantov vo vodách (napr. pitných), musí byť do GC systému zavedené najmenej 0,1-1 ml vody, čo spôsobuje niekoľko problémov. Po nadávkovaní vodnej vzorky do vyhriateho dávkovača sa vytvorí veľký objem vodnej pary, ktorý má nepriaznivý vplyv na dezaktivačnú vrstvu a stacionárnu fázu chromatografickej kolóny. Zavedenie soli alebo neprchavých zložiek do chromatografického systému môže viesť k jeho poškodeniu. Voda nie je kompatibilná s FID a s identifikačnými systémami ako IČ.

2.1.1. „On-column“ dávkovanie

Dávkovanie veľkých objemov pomocou „on-column“ dávkovača bolo stimulom na vývoj dezaktivovaných prázdnych kremenných a sklenených kapilár - predkolón

potrebných na fokusáciu analytov¹¹. V poslednom čase boli používané dlhé predkolóny (10 m), aby nedošlo k zmáčaniu stacionárnej fázy analytickej kolóny filmom kvapaliny.

„On-column“ dávkovaniu veľkých objemov vzoriek bola venovaná pozornosť aj v oblasti on-line prepojenia HPLC-GC s použitím dezaktivovaných predkolón. Hlavné problémy v priamom zavedení vody (ako zložky mobilnej fázy HPLC) sú spôsobené zlou zmáčavosťou dezaktivovaných sklenených (kremenných) povrchov, deštrukciou dezaktivovanej vrstvičky kapiláry vodou. Problém zmáčavosti bol riešený prídavkom organického rozpúšťadla s vyššou teplotou varu ako teplota varu vody¹², alebo rozpúšťadla, s ktorým voda tvorí azeotropickú zmes a sú spolu odparené^{12,13}.

Prehľad prác s priamym dávkovaním vodnej vzorky je uvedený v tabuľke I.

2.1.2. Dávkovanie pomocou slučky (loop-type injection)

Dávkovanie veľkých objemov pomocou slučky¹⁸ bolo pôvodne zavedené pre spojenie HPLC-GC. „Loop-type“ injektor je tvorený 10-cestným ventilom s dvomi slučkami, pričom jedna sa používa na dávkovanie vzorky a druhá na pridanie vnútorného štandardu alebo premývacieho rozpúšťadla. Po nadávkovaní vzorky je rozpúšťadlo postupne

Tabuľka I

Analýzy vodných vzoriek založené na priamom dávkovaní vzorky do GC systému

Dávkovacia technika	Analyty	Matrica	Detektor	Medza stanovenia	Citácia
On-column	halogenované uhľovodíky	podzemná, pitná voda	ECD	0,02 $\mu\text{g.l}^{-1}$	14
	halogenované uhľovodíky	pitná voda	ECD	0,017 $\mu\text{g.l}^{-1}$	15
	alkoholy, nitrily	podzemná voda	FTIR	5-100 ng	16
Loop-type	prchavé polárne uhľovodíky	pitná voda	ITD	8-400 pg	16
	pesticidy	riečna voda	FID	5 $\mu\text{g.l}^{-1}$	17
	organofosforové uhľ.	pitná, riečna voda	AED	0,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$	20
PTV (Tenax)	pesticidy	podzemná voda	AED	0,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$	21
	chlorované, nechlor.	vodné vzorky	AED	0,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$	22
(Tenax)	aromáty		FID	< ppb	37
	pesticidy	pitná voda	TCD		
	herbicidy	pitná voda	MSD	-	38
		pitná voda	MSD	-	39

odparované, čím sa vytvorí tlak, ktorý zabráni ďalšiemu prenikaniu kvapaliny do predkolóny. Tento proces odparenia celého objemu rozpúšťadla sa označuje ako FCSE (full concurrent solvent evaporation)¹⁹. Uvedené zariadenie sa používa na stanovenie vysokovrúcich zlúčenín s medzami detekcie poriadkovo $\mu\text{g.l}^{-1}$ (cit. 20-22). Použitelnosť tejto techniky pre dávkovanie prchavejších analytov môže byť rozšírená pridaním organického rozpúšťadla (cosolvent) s vyššou teplotou varu ako má voda²³.

2.1.3. Injektor s teplotne programovaným vyparovaním (PTV)

Použitie techník s teplotne programovaným vyparovaním v kapilárnej GC bolo navrhnuté Abelom v roku 1964 (cit. 24). V r. 1979 Vogt a kol. skonštruovali PTV injektor a aplikovali ho v environmentálnych štúdiách dávkovaním 250 μl vzorky do studenej, sklenou vatou naplnenej vyparovacej komôrky upraveného split/splitless dávkovača. Po odstránení rozpúšťadla výstupom pár, zložky vzorky, ktoré zostali v dávkovači postupujú rýchlym vyhriatím dávkovača do kolóny pri uzavretom deliči^{25,26}, pričom je potrebné, aby rozdiel v teplotách varov rozpúšťadla a analytov bol väčší ako 150 °C.

PTV injektor má v porovnaní s technikami „horúceho“ dávkovania mnoho výhod²⁷. Dávkovanie do studenej komory významne znižuje diskrimináciu menej prchavých zlúčenín. Teplotný rozklad je minimalizovaný, pretože doba vystavenia zlúčenín vyšším teplotám je menšia ako pri dávkovaní s deličom a bez deliča²⁸. Vďaka možnostiam dávkovania veľkých objemov, zakoncentrovania analytov viacnásobným dávkovaním a selektívnym odpařením rozpúšťadla sa PTV dávkovač považuje za najuniverzálnejší dávkovací systém. Optimalizácia jeho činnosti je však dosť náročná.

Na minimalizáciu strát prchavých látok boli použité vyparovacie komôrky naplnené adsorbentom, ktoré umožnia zadržanie analytov z najmenej 500 μl vodnej vzorky, umožnia odolávať vysokým teplotám a dosiahnuť nízke medze detekcie²⁹. Vyparovacia komôrka naplnená Tenaxom bola použitá na dávkovanie vody s obsahom organických látok rôznej polarita a prchavosti. Po priamom zavedení vzorky do PTV injektora boli analyty zachytené na sorpčnom materiáli vo vyparovacej komôrke a po vysušení prúdom N_2 boli analyty tepelne desorbované do GC³⁰.

PTV injektor s vyparovacou komôrkou s rôznymi sorbentami: Tenax TA, Tenax GC a grafitizované uhlíko-

vé sadze (GCBs) bol použitý na dávkovanie 500 μl vzoriek vôd nitroaromátov a pesticídov. Sorpčné materiály boli testované určením prienikových objemov stanovovaných látok a ako najvhodnejší sorbent bol vybraný Tenax TA^{31,32}.

Mol a kol. navrhli alternatívnu metódu pre PTV-dávkovanie veľkých objemov^{33,34}. Aplikáciou lineru s oveľa väčším vnútorným priemerom (3,5 mm namiesto 1 mm) bol objem kvapalnej vzorky zvýšený na 150 μl .

Plne automatizované použitie techniky s PTV umožňuje zavedenie obmedzeného objemu vzorky. Pomocou takýchto systémov boli stanovené polycyklické aromatické uhlovodíky a niektoré dusíkaté pesticídy na hladine pod $\mu\text{g.l}^{-1}$ (cit. 35). Predbežné výsledky ukazujú, že použitím PTV dávkovača možno signifikantne redukovať straty analyzovaných semiprchavých látok³⁶.

2.2. Nepriame metódy dávkovania vodných vzoriek

2.2.7. Techniky založené na extrakcii kvapalina-kvapalina (LLE)

Extrakcia kvapalina-kvapalina je rovnovážna technika založená na delení látok podľa rozdeľovacích konštánt medzi vodnú a organickú fázu nemiešateľnú s vodou. Nevýhodou LLE je použitie veľkého množstva toxického rozpúšťadla s vysokou čistotou a tendencia vzorky prejsť pretrepávaním na emulziu.

On-line LLE sa uskutočňuje opakovaným dávkovaním vodnej vzorky do organického rozpúšťadla s následným pretrepávaním zmesi. Po extrakcii je separácia fáz dosiahnutá použitím semipermeabilnej membrány⁴⁰ alebo fázového separátora sendvičového typu⁴¹. Organická fáza so zachytenými analytmi je vedená do prevodníka na dávkovanie veľkých objemov a časť s objemom 100-500 μl je dávkovaná do GC.

Na stopovú analýzu pesticídov v pitnej vode bola použitá rýchla mikroLLE metóda s následnou GC analýzou s ECD detekciou⁴². Dosiahnuté boli medze detekcie 100 ng.l^{-1} vzorky a extrakčné výťažnosti 82 sledovaných zlúčenín v rozmedzí 50–115 %. Použitím malého objemu extrakčného rozpúšťadla sa vyhlo interferenciám, ktoré obvykle nastávajú pri použití veľkého množstva rozpúšťadla.

Prehľad prác s využitím LLE ako aj ostatných nepriamych metód dávkovania vodnej vzorky je uvedený v tabuľke II.

Tabulka II
Analýzy vodných vzoriek založené na nepriamych metódach

Technika	Analyty	Matrica	Detektor	Medza stanovenia	Citácia
LLE					
a) On-line systém					
	halogen. uhľovod.	morská voda	ECD	0,5 ng.l ⁻¹	40
	halogen. uhľovod.	chlórovaná voda	ECD	1 µg.l ⁻¹	41
	chloroform	pitná voda	ECD	11 ng.l ⁻¹	43
	fenoly, pesticidy	podzemná voda	-	-	44
	chlor. pesticidy	podzemná voda	ECD	0,1 ng.l ⁻¹	45
b) Kontinuálny systém					
	fenoly, anilíny	simulov. vzorka	FID	0,1 µg.l ⁻¹	42
	pesticidy	simulov. vzorka	FID	0,2 ng.l ⁻¹	46
	pesticidy	simulov. vzorka	ECD	2 ng.l ⁻¹	47
	aromáty, pesticidy	riečnavoda	FID,ECD,MSD	0,2-200 µg.l ⁻¹	48
OTT					
	PAH	pitná voda	FID	-	111
	BTEX, VOC	pitná voda	FID	0,02 µg.l ⁻¹	112
	BTEX, heptán	pitná voda	FID	0,01 ng.l ⁻¹	113
	BTEX	riečna, pitná voda	FID	0,1-1 µg.l ⁻¹	56
Headspace					
a) Statická					
	aromáty	simulov. vzorka	PID	-	115
	halogen. uhľovodíky	simulov. vzorka	ECD	-	115
	BTEX, halogen. uhľ.	riečna voda	FID,ECD,MSD	-	116
	halogen. uhľovod.	pitná voda	ECD	0,001-3 µg.l ⁻¹	117
b) Dynamická					
Sorbent					
Tenax	trihalometány	pitná voda	MSD	-	138
Tenax	trihalometány	riečna voda	ECD	ppt	139
Carb II	halog., nehalog.uhľ.	prameni stá, pitná	ECD,FID	-	140,141
Carb I	aromáty	kontaminovaná voda benzínom	-	-	142
Aktívne uhlie	VOC	pitná voda	FID	10 ng.l ⁻¹	143

2.2.2. Extrakcia tuhou fázou (SPE)

Extrakcia tuhou fázou zavedená v r. 1970 je založená na prenose a zachytávaní analytov na aktívne miesta tuhej fázy v sorpčných trubičkách, odkiaľ sú v ďalšom stupni uvoľnené desorpciou rozpúšťadlom alebo tepelnou desorpciou. V posledných rokoch rastie záujem o nové typy materiálov ako sú membránové disky alebo membrány.

SPE má v porovnaní s klasickou extrakciou v systéme LLE nasledovné výhody: postačujú malé množstvá vzoriek

a rozpúšťadiel, nedochádza k tvorbe emulzií a možno automatizovať celý predkoncentračný alebo čistiaci proces, čím sa analýza urýchli.

2.2.2.1. Extrakcia na sorbente

Pre správnu voľbu systému na extrakciu na sorbente je dôležité poznať vlastnosti analyzovaných látok (štruktúra, molekulová hmotnosť, polarita, rozpustnosť) a interakcie analyt-sorbent uplatňujúce sa pri retencii. Pre dosiahnutie

maximálnej výťažnosti a reprodukovateľnosti treba zhodnotiť vplyv faktorov, ako je kapacita sorbentu, prienikový objem, koncentrácia analytov, voľba elučného rozpúšťadla a teploty termodesorpcie⁴⁹.

2.2.2.1.1. Trubičky so sorbentom

SPE trubičky boli prvýkrát komerčne vyrobené v r. 1978 (cit. ⁵⁰). V praxi sa najčastejšie využívajú hydrofóbne interakcie analyt-sorbent s použitím chemicky modifikovaných silikagélov, uhlíkových sorbentov a polymérov. Extrakčné trubičky bývajú rôznej veľkosti s množstvom sorbentu 0,1-1 g a veľkosťou častíc 40-150 μm .

Po nadávkovaní vodnej vzorky do trubičky sú analyty na sorbente zachytené, potom je voda z trubičky odstránená. Ďalším krokom je desorpcia organickým rozpúšťadlom alebo termicky.

Pred desorpciou, resp. prenosom analytov do GC kolóny musí byť z SPE trubičky odstránená zvyšková voda, pretože jej prítomnosť môže znížiť extrakčnú výťažnosť, alebo zhoršiť účinnosť celého analytického systému⁵¹. Na jej odstránenie bol zavedený sušiaci krok napr. prúdom dusíka^{52,53} alebo zavedením ďalšej trubičky so sušiacim materiálom (Na_2SO_4 , silikagél⁵², CuSO_4 (cit. ^{54,55})). Čas sušenia extrakčnej trubičky závisí od rozmerov a hustoty náplne. Typický čas sušenia je 15-30 minút⁵¹.

On-line zapojenie SPE-GC s použitím trubičiek s obsahom chemicky modifikovaného silikagélu C_{18} bolo použité na analýzu pesticídov¹⁷.

Vytvorením systému SPE-GC-MS vybavenom „on-column“ injektorom, predkolónou, obohacovacou predkolónou, výstupom pre odvedenie pár, analytickou kolónou a hmotnostným spektrometrom bola dosiahnutá úplná automatizácia^{56,57}. Uvedený systém bol aplikovaný na stanovenie atrazínu a simazínu v riečnej vode⁵⁸.

Zariadenie PROSPEKT používa programovanú on-line SPE techniku na obohatenie stopových množstiev látok a GC-MS systém na separáciu, detekciu a identifikáciu analytov. Systém bol použitý na rýchlu identifikáciu pesticídov^{21,59} a benzotolu²² v riečnej vode. Výsledky boli potvrdené analyzovaním extraktu vzorky pomocou off-line zapojenia GC-AED dávkovaním veľkého objemu vzorky. Ďalšie aplikácie on-line zapojenia SPE-GC sú napr. s použitím detekcie NPD^{53,58}, FID^{54,55}.

Napriek mnohým výhodám, majú SPE trubičky aj niekoľko obmedzení. Ich úzky priemer limituje prietokovú rýchlosť vzorky a navyše vzorky s maticou s obsahom tuhých častíc upchávajú póry náplne, čím môže nastať

tvorba kanálikov preferenčného prúdenia rozpúšťadla sorbentom.

2.2.2.1.2. Extrakčné disky

Ďalší typ extrakčného materiálu vhodný na extrakciu na tuhej fáze sú tzv. extrakčné membránové disky, vyvinuté v roku 1988. Obsahujú 10% matrice z polytetrafluóretylénových vlákien (PTFE) a 90% tvoria polyméry alebo častice silikagélu s chemicky viazanými alkylovými skupinami ($\text{C}_8, \text{C}_{18}$). Extrakčné disky v podobe filtračných membrán majú niekoľko výhodných vlastností⁶⁰:

- hydrodynamický odpor vrstvy sorbentu je o mnoho menší ako u trubičiek,
- väčší priemer a zodpovedajúca povrchová plocha diskov znižuje problémy s upchávaním pórov pri extrakcii,
- zabudovaním častíc reverznej fázy do matrice tvorenej PTFE vláknami nedochádza vo vrstve sorbentu k tvorbe kanálikov,
- sušenie zvyšnej vody sa skrátilo z 15-30 minút na 10-20 minút,
- vďaka jednoduchej manipulácii je vhodná ako rýchla testovacia metóda,
- rovnako možnosť automatizácie a robotizácie metódy v spojení s GC alebo HPLC.

Citlivosť metódy možno zlepšiť zväčšením priemeru membrány, alebo použitím citlivejšieho detekčného zariadenia. Extrakčný proces sa uskutočňuje tromi spôsobmi:

1. Pretlačanie vodnej vzorky cez disk so sorbentom umiestneným vo filtračnej aparatúre pomocou vákuu a následná desorpcia analytov malým objemom vhodného rozpúšťadla.

2. Umiestnenie disku v kvapalnej vzorke presne kontrolovaný čas, po vybratí a vysušení disku priama detekcia analytov pomocou spektrálnych metód.

3. Extrakčný proces - ako v bode 2. Desorpcia analytov je uskutočnená ponorením disku do rozpúšťadla a získaný extrakt je následne analyzovaný⁶¹.

Priekopníkmi použitia membránových diskov boli Markell a Hagen⁶² na analýzu ftalátov a pesticídov v pitnej vode (50 ml - 1 l). Použitím C_{18} Empore diskov boli získané reprodukovateľné návratnosti analyzovaných látok s hodnotami okolo 80 %.

Porovnaním SPE pomocou membránových diskov a LLE na stanovenie polychlorodibenzo-*p*-dioximov v rôznych typoch vzoriek vôd sa zistilo, že použitím extrakčných diskov sa zredukoval čas potrebný na prípravu vzorky

o viac ako 20 % a objem použitého desorpčného rozpúšťadla o 70 %. Vo výťažnostiach sledovaných analytov získaných s LLE a SPE pomocou diskov neboli štatistické rozdiely⁶³.

Empore disky C₁₈ (90 mm) boli testované na SPE polyaromatických uhľovodíkov (PAHs), alkylbenzénov, polychlórovaných bifenylov, chlórovaných pesticídov z morskej vody. Výťažnosti látok technikami SPE a LLE boli porovnateľné, stanovené koncentrácie pre väčšinu PAHs a alkylbenzénov použitím SPE boli vyššie⁶⁴. Na desorpciu termolabilných a polárnych pesticídov na hladine koncentrácie 0,1 µg.l⁻¹ vo vodách sa použil metanol s následným stanovením GC-MS⁶⁵⁻⁷⁰, GC-ECD⁷¹.

2.2.2.2. Mikroextrakcia na tuhej fáze (SPME)

Mikroextrakcia na tuhej fáze SPME („solid phase microextraction“) je nová extrakčná technika, ktorú v r. 1989 vyvinul Pawliszyn s kolektívom⁷². Technika je kombináciou extrakcie a predkoncentrácie v jednom kroku⁷³. Počas extrakcie sú analyty zo vzoriek nasorbované priamo na vlákno z kremeňa potiahnutého vrstvou chemicky viazanej stacionárnej fázy. Nedochádza pritom k úplnej extrakcii, ale k ustáleniu rozdeľovacej rovnováhy analytu medzi vodnou matricou vzorky a stacionárnou fázou vlákna. Počet molekúl, ktoré prejdú do stacionárnej fázy je priamo úmerný rozdeľovaciemu koeficientu, objemu stacionárnej fázy a koncentrácii analytu vo vodnej fáze. Po expozícii sa vlákno vloží do vyhriateho injektora plynového chromatografu (GC) alebo GC v spojení s hmotnostným spektrometrom (GC/MS), kde sú analyty tepelne desorbované, prípadne kryogénne sfokusované a analyzované^{72,79}.

Výhody tejto techniky sú: rýchlosť; citlivosť (medza detekcie pre prchavé zložky je 15 ppt); eliminácia použitia rozpúšťadiel, možnosť použitia pre rýchlu orientačnú analýzu; možnosť automatizácie⁷³. V tabuľke III sú zhrnuté výhody SPME v porovnaní s inými predkoncentračnými technikami⁷⁶. SPME eliminuje nevýhody väčšiny používaných extrakčných technik (LLE, SPE, „head-space“).

Na SPME sa používajú komerčne dostupné zariadenia v tvare striekačiek (fy Supelco, Varian a Hamilton), ktoré pozostáva z dlhšieho kremenného vlákna a stojanu. Vlákno je potiahnuté vrstvou polymérnej stacionárnej fázy rôzneho typu a rôznej hrúbky polymérnej vrstvy. Jednotlivé druhy vlákien na SPME sú uvedené v tabuľke IV. Pri správnom používaní môžeme jedno zariadenie na SPME použiť na 50-100 extrakcií.

Tabuľka III
Výhody extrakčných techník

Technika	Det.limit (GC/MS)	Presnosť [% RSD]	Cena ^a	Čas [min]	Použitie rozp. duchost	Jedno-
Purge and trap	ppb	1-30	v	30	nie	nie
Stripping	ppt	3-20	v	120	nie	nie
Headspace	ppm		n	30	nie	áno
LLE	ppt	5-50	v	60	1000 ml	áno
SPE	ppt	7-15	p	30	do 100 ml	áno
SPME	ppt	<1-12	n	5	nie	áno

^a v – vysoká, n – nízka, p – priemerná

Tabuľka IV
Vlákna používané v SPME

Typ stac. fázy	h ^a [µm]	Použitie	Cit.
Polydimetyl-siloxán (PDMS)	7	stredne polárne a nepolárne semiprchavé zložky s vysokou M _r	80-83
	15	polyaromatické uhľovodíky (PAH)	84,85
		polychlórované bifenyly (PCB)	84,85
		BTEX ^b	86
	30	pesticídy	
	56	BTEX ^b	86
	100	veľmi prchavé zložky z nízkou M _r	78,80-82, 87-89
Polyakrylát	85	semiprchavé zložky	78,80-82,87
		pesticídy, herbicídy	77,90,91
		nitrofenoly, fenoly	79,83,92,93
		BTEX ^b	94,95
Carbowax/divinylbenzén	95	deriváty fenolu	92
	65	oxidované zlúčeniny	99
Carbograph I		BTEX ^b , halogenované uhľovodíky	100

^a h – hrúbka stacionárnej fázy, ^bBTEX – benzén, toluén, etylbenzén a izoméry xylénu

Podľa spôsobu vzorkovania SPME⁷³ rozlišujeme:

1. Priama SPME - „direct sampling“ (vlákno sa vysunie do kvapalnej vzorky). Používa sa na analýzu všetkých druhov kvapalných vzoriek. Množstvo analytu sorbovaného na vlákno až do ustálenia rovnováhy je lineárne závislé od koncentrácie analytu v roztoku.

2. „Headspace“ SPME technika (vlákno sa vysunie z ihly do plynnej fázy vzorky). Používa sa na analýzu organických zložiek z rôznych matric. Je založená na rovnováhe analytov medzi polymérnou vrstvou nanosenou na vlákne, „headspace“ plynou fázou a matricou vzorky. Všeobecne, čas vzorkovania pre „headspace“ SPME (5-15 min) je kratší ako pre priamu SPME. V „headspace“ SPME hmotnostný prenos prchavých analytov z matrice do plynnej fázy limitujú extrakčné rýchlosti. Rýchla extrakcia môže byť dosiahnutá agitáciou vodnej vzorky. Hmotnostný prenos analytov možno znázorniť extrakčnou krivkou¹⁰¹.

Pre „headspace“ SPME spojenej s GC, resp. GC/MS je veľmi dôležité určenie medze detekcie stanovenia a reprodukovateľnosti⁷³. Medza detekcie sa dá ovplyvniť zmenou hrúbky vrstvy, zmenou typu polymérnej fázy^{83,101}, prídavkom NaCl (cit. 80).

Pre oba spôsoby SPME boli navrhnuté matematické modely pre roztoky vzoriek s miešaním a bez miešania¹⁰² s polydimetylsiloxánovým vláknom. V praxi sa miešanie uskutočňuje magnetickým miešadlom, ktoré zníži čas potrebný na ustálenie rovnováhy z niekoľkých minút na niekoľko sekúnd⁸³. Čas potrebný na ustálenie rovnováhy ovplyvňuje rozdeľovacia konštanta, množstvo analytu a typ polymérnej fázy⁸³.

Organické polutanty nachádzajúce sa vo vzorkách životného prostredia, ktoré boli doteraz analyzované s využitím SPME, možno rozdeliť do troch skupín:

73,74,81,86,92,103

1. prchavé organické látky

2. stredne polárne a nepolárne semiprchavé organické látky¹⁰⁴

3. polárne semiprchavé organické látky

Aplikačný rozsah SPME bol rozšírený o polárne analyty použitím vlákna potiahnutého vrstvou polyakrylátu. Dosiahnuté medze detekcie fenolov boli pod hladinou $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Kvantitatívna analýza bola problematická, pretože extrakčná výťažnosť bola závislá od druhu matrice⁹⁸. Prídavok NaCl, metanolu a zníženie pH umožňujú upraviť matricu odpadovej vody, čím sa výrazne zvyšuje citlivosť metód^{92,80,105}.

Z výsledkov doteraz publikovaných prác možno povedať, že je to technika vhodná najmä na screening vodných vzoriek.

2.2.2.3. Membránová extrakcia

Membránová extrakcia zahrňuje dva simultánne procesy: extrakciu analytov z matrice vzorky na povrchu membrány a extrakciu analytov z membrány stripovacou fázou⁷⁵. Využíva sa pritom prechod analytov difúziou (permeácia) z vodného roztoku cez pevnú membránu do bezvodého prostredia (plynu alebo kvapaliny).

Permeačná rýchlosť zlúčenín je výsledkom ich difúznej rýchlosti membránou a „rozpustnosti“ v membráne. Aby bola extrakcia účinná, zlúčeniny musia mať veľkú rozdeľovaciu konštantu medzi vzorkou a membránou. Na zvýšenie účinnosti sa membrána nechá pred extrakciou napučať vhodným rozpúšťadlom. Pre silikónové membrány je výhodné použiť ako napučiacie činidlo hexán¹⁰⁶. Dynamiku membránovej extrakcie umožňujú lepšie pochopiť membránové extrakčné profily vyjadrené závislosťou plochy píku od času¹⁰⁶.

Materiál membrány by mal vykazovať selektívne vlastnosti pre difúziu látok rôznych fyzikálno-chemických vlastností, vysokú permeabilitu k analytom a relatívne nízku permeabilitu k vode. Príkladom takéhoto materiálu je neporézny silikónový polykarbamát alebo polytetrafluóretylén, vyvinuté na báze dutých vlákien („hollow fibre“)⁷¹. Membrána by mala mať malú hrúbku, aby sa minimalizoval odpor difúzie. Typická hrúbka použitých membrán je 0,0025-0,005 mm (cit. 5).

Táto metóda bola vyvinutá na priamu analýzu vôd, prípadne vzduchu GC/MS. Po separácii analytov z vody na plochej silikónovej membráne boli permeované zlúčeniny stripované z povrchu membrány prúdom dusíka do vrstvy aktívneho uhlia a následne tepelne desorbované do plynového chromatografu s MS detekciou¹⁰⁷. Použitie membránovej extrakcie je limitované na analýzu prchavých látok, no môže byť vhodné aj na analýzu semiprchavých zlúčenín použitím vysokotlakového stripovania plynom¹⁰⁸.

2.2.2.4. „Open tubular traps“ (OTTs)

Alternatívny spôsob extrakcie tuhú fázou je predkoncentrácia analytov na krátkej kapilárnej kolóne („open tubular trap“), ktorá je na stenách potiahnutá hrubým filmom chemicky viazanej polydimetylsiloxánovej fázy. Hlavnou výhodou OTT kolón v porovnaní s použitím SPE trubičiek je možnosť úplného odstránenia vody prúdom nosného plynu, eliminácia ich upchatia a dlhotrvajúcich sušiacich krokov, pretože na sušenie nízkym prietokom dusíka, alebo

zavedením kolóny so sušiacim materiálom postačuje 1 minúta⁵¹. Nevýhodami použitia OTT kolón je menšia kapacita ako u trubičiek s pórovitými sorbentami a príliš vysoká rýchlosť sorpčného stupňa analýzy⁸.

Extrakčný stupeň pomocou OTT kolón zahrňuje sorpciu analytov z vodnej vzorky na stacionárnu fázu kolóny, odstránenie vody a desorpciu analytov organickým rozpúšťadlom alebo desorpciu teplom, a teda OTT môže byť použitá v off-line¹⁰⁹ alebo on-line spojení s GC na analýzu veľkých objemov vodných vzoriek^{51, 110-113}.

On-line spojenie OTT s následnou kvapalinovou desorpciou a analýzou GC-FID bolo otestované na stanovenie rôznych aromatických zlúčenín vo vzorkách riečnej vody, moču a krvného séra. Dosažené medze detekcie boli v rozsahu ng.l^{-1} – $\mu\text{g.l}^{-1}$ v závislosti od množstva odobratej vzorky s výťažnosťami analytov okolo 90% a hodnotami RSD 1-10 %¹¹⁰. V rovnakom zapojení bol sledovaný vplyv napučania stacionárnej fázy organickým rozpúšťadlom na prienikové objemy analytov a zbrzdžovací schopnosť stacionárnej fázy. Prienikové objemy analytov boli vyššie, ak stacionárna fáza OTT kolóny bola napučaná organickým rozpúšťadlom. Niektoré nepolárne zlúčeniny vykazovali dobrú retenciu aj bez zvlhčenia stacionárnej fázy⁵¹.

Spojenie OTT - termodesorpcia bolo použité na stanovenie polyaromatických uhľovodíkov v 5 ml vodnej vzorky. Pred separáciou analytov plynovou chromatografiou boli analyty kryofokusované¹¹. Zdokonalením tejto metódy je použitie systému s dvoma termostatmi¹¹².

Použitie OTT s následnou termodesorpciou je limitované pre prchavé a vysokovrúce nepolárne analyty, pretože počas eliminácie rozpúšťadla (vody) dochádza k stratám prchavejších analytov a menej prchavé látky nemôžu byť tepelne desorbované. Odstránenie vody pred zavedením do chromatografickej kolóny môže byť realizované použitím PTV injektora a multidimenzionálneho systému. S týmto systémom boli počas odstránenia rozpúšťadla značne redukované straty prchavých látok⁵¹.

2.2.3. Extrakcia plynnou fázou „head-space“

Metódou „head-space“ nazývame postupy založené na extrakcii analyzovanej vzorky plynnou fázou s následnou chromatografickou analýzou. Podľa spôsobu odberu plynnej fázy možno rozdeliť metódu „head-space“ na statickú a dynamickú. Používa sa na analýzu rôznych plynných a kvapalných vzoriek s obsahom prchavých látok. V kombinácii s vyhrievaním, môže byť použitá na analýzu menej

prchavých organických zlúčenín (s výnimkou tepelne nestálych analytov)¹¹⁴. Koncentrácia prchavých organických zlúčenín sa v parnej fáze zvyšuje s teplotou a objemom vzorky, súčasne sa zvýši aj citlivosť a čas potrebný na ustálenie rovnováhy¹¹⁵.

2.2.3.1. Statická metóda „head-space“

V statickej „head-space“ metóde sa analyzuje vzorka plynu odobratá z priestoru nad kondenzovanou fázou uzavretého systému, ktorý je v dynamickej rovnováhe. Pri tomto spôsobe sa koncentrácia zložiek v koexistujúcich fázach nemení, aj keď pri odbere vzorky plynnej fázy dôjde k porušeniu rovnováhy. Stupeň porušenia rovnováhy závisí od spôsobu odberu a od odobratého množstva vzorky. Nevýhodou tejto metódy je jej nízka citlivosť a keďže sa s klesajúcou prchavosťou analyzovaných látok obyčajne znižuje aj výťažnosť „head-space“ analýzy, vyžaduje sa opatrná kalibrácia systému¹¹⁴.

Aplikácie metódy „head-space“ na analýzu vodných vzoriek sú uvedené v tabuľke II.

2.2.3.2. Dynamická metóda „head-space“ („purge-and-trap“)

Prvýkrát ju v roku 1974 použili Bellar a Lichtenberg. Je založená na tom, že kvapalná fáza je kontinuálne extrahovaná prúdom inertného plynu, čím sa dosiahne izolácia analytov z matrice vzorky. Prchavé analyty sú zachytávané v kolónke so sorbentom a z nej sú desorbované kvapalinou alebo zvýšenou teplotou do chromatografickej kolóny. Aj keď systém je vplyvom stripovania (preublávania) plynom neustále vychyľovaný z rovnováhy, predpokladá sa, že aj za týchto nestacionárnych podmienok možno získať dobré výsledky pre kvantitatívnu analýzu.

Miera sorpcie závisí od povahy interakcií medzi analytmi a sorbentom, teda aj od typu sorbentu. Podstatnú úlohu tu hrajú termodynamické a kinetické faktory (teplota, rýchlosť prieniku plynu), rovnako aj faktory geometrické a materiálové (veľkosť častíc sorbentu, dĺžka kolóny, hustota náplne, množstvo vzorky, vlhkosť nosného plynu). Pri voľbe systému je rozhodujúcim kritériom „ochota“ izolovaných látok prejsť do inertného plynu, ktorá je úmerná teplotám varu týchto látok, no zároveň je potrebné mať na zreteli aj ich afinitu k vode, určovanú predovšetkým ich polaritou¹¹⁸.

Nevýhodou tejto metódy je tvorba peny na povrchu vodnej hladiny. Inštrumentálne prevedenie a rýchlosť stripovania sú nekompatibilné s on-line separačným zaria-

dením. Napriek tomu je metóda „purge-and-trap“ veľmi často používaná pri analýze prchavých organických látok v rôznych druhoch vodných vzoriek, o čom svedčí počet aplikácií (tabuľka II). Najčastejšie používanými sorbentami ako náplň sorpčných trubičiek sú Tenax a uhlíkové sorbenty v „single-bed“ alebo „multi-bed“ usporiadaní.

Pri analýze VOCs vo vode „purge-and-trap“ technikou s trubičkou naplnenou Tenaxom GC bol obohacovací krok optimalizovaný na základe extrakčnej účinnosti, objemu inertného plynu, iónovej sily (prídavok NaCl) a teploty nádobky na stripovanie (25, 30, 35, 40 °C)¹¹⁹.

„Purge-and-trap“ metóda so sorbentom Tenax GC, termodesorpciou a GC analýzou bola použitá na analýzu 2-etyl-1-hexanolu^{120,121}, halogenovaných uhľovodíkov¹²², vinylchloridu¹²³, chlórphenolov a chlórbenzénov¹²⁴, chloroformu⁴³, ďalej fenolov¹²⁵, acetónu¹²⁶, sírouhlika¹²⁷, benzénov a naftalénov¹²⁸, VOCs¹²⁹.

Na extrakciu VOCs „purge-and-trap“ technikou bola použitá kolónka s „multibed“ usporiadaním (metylsilikagél / Tenax TA / silikagél)¹³⁰. Zachytené analyty boli ďalej tepelne desorbované, kryofokusované, analyzované s GC-MS.

Vhodné extrakčné výťažnosti VOCs použitím „purge-and-trap“ možno dosiahnuť voľbou vhodného sorbentu, desorpčnej teploty a času termodesorpcie¹³¹. Uhlíkové sorbenty VOCARB 3000, 4000 majú v porovnaní s konvenčnými typmi (Tenax TA, silikagél alebo aktívne uhlie) schopnosť zachytávať malé molekuly, ich vyššia tepelná stabilita umožňuje použiť vysokú desorpčnú teplotu a efektívnejšiu aktiváciu^{10,132,133}.

„Purge-and-trap“ metóda s následnou on-line analýzou HRGC s detekciou MS¹³⁴, FID^{128,134,135}, ECD¹³⁵, PID¹³⁶ a ELCD¹³⁶ pre vyššie vrúce látky je vhodná na screeninговú analýzu vzoriek pitnej, odpadnej, riečnej a morskej vody.

Miniaturizované „purge-and-trap“ zariadenie s Tenaxom TA s následnou termodesorpciou a GC-MS analýzou bolo vyvinuté na analýzu priemyselných odpadových vôd. Flexibilita systému spočíva aj v použití na analýzu stopových koncentrácií VOCs v pitnej vode a na kontrolu polutantov vo vodných vzorkách¹³⁷.

3. Záver

V práci je uvedený prehľad metód vhodných na analýzu environmentálnych vzoriek - vôd kapilárnou GC. Sú rozdelené na priame metódy analýzy vodných vzoriek a nepriame metódy, ktoré sa používajú na predkoncentráciu

organických polutantov s následným spojením s HRGC. Z rozsiahleho množstva aplikácií vyplýva, že použitie týchto metód je pomerne široké, čo sa týka typov vodných vzoriek, vlastností analytov (polarita, teplota varu) a koncentračného zastúpenia analytov vo vzorkách. Vzhľadom na limitáciu použitia priamych metód a potrebu jednak izolácie stopových zložiek z matrice vzorky a jednak ich predkoncentrácie, je pomerne veľká pozornosť venovaná predkoncentračným technikám v kombinácii s HRGC.

Metódy extrakcie na tuhej fáze majú snahu eliminovať nevýhody tradičných metód na úpravu vzorky, ktoré sú pomerne zdĺhavé, vyžadujú použitie toxických rozpúšťadiel, pozostávajú z viacerých krokov, pri ktorých môže dochádzať k stratám prchavejších analytov. V dôsledku neustáleho vývoja novších metód sa ich možnosti využitia neustále rozširujú a pre ich jednoduchosť a schopnosť byť automatizované môžu byť v kombinácii s HRGC používané ako monitorovacie metódy na sledovanie prchavých a semiprchavých polutantov vo vodách.

LITERATÚRA

1. Neely J. W., Isacoff E. G.: *Carbonaceous Adsorbents for the Treatment of Ground and Surface Waters*. Marcel Dekker, New York 1982.
2. Onuška F. I.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 12, 4 (1989).
3. Liška I., Krupčík J., Leclercq P. A.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 12, 577 (1989).
4. Nielen M. W. F., Frei R. W., Brinkman U. A. Th., v knihe: *Selective Sample Handling and Detection in High-Performance Liquid Chromatography* (Frei R. W., Zech K. ed.), str. 5. Elsevier, Amsterdam 1989.
5. Namiešnik J., Gorecki T., Biziuk M.: *Anal. Chim. Acta* 237, 1 (1990).
6. Poole S. K., Dean T. A., Oudsema J. W., Poole C.F.: *Anal. Chim. Acta* 236, 3 (1990).
7. Liška I.: *J. Chromatogr.* 655, 163 (1993).
8. Abeel S. M., Vickers A. K., Decker D.: *J. Chromatogr. Sci.* 328, 32(1994).
9. Mol H. G. J., Janssen H. G., Cramers C. A., Vreuls J. J.: *J. Chromatogr.* 703, 277 (1995).
10. Matisová E., Škrabáková S.: *J. Chromatogr. A* 707, 145 (1995).
11. Grob K., Karrer G., Riekkola M.: *J. Chromatogr.* 344, 129 (1995).
12. Grob K., Li Z.: *J. Chromatogr.* 473, 391 (1989).

13. Goosens E. C, de Jong D., de Jong G. J., Brinkman U. A. Th.: *J. Microcol. Sep.* 6, 207 (1994). U. A. Th.:
14. Grob K.: *J. Chromatogr.* 299, 1 (1984).
15. Carmichael D., Holmes W.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 473, 391 (1989).
16. Gurka D. F., Pyle S. M., Titus R.: *Anal. Chem.* 64, 1749(1992).
17. Middleditch B. S., Sung N. J., Zlatkis A., Settembre G.: *Chromatographia* 23, 273 (1987).
18. Grob K., Stoll J. M.: *J. High Resolut. Chromatogr. Commun.* 9, 518 (1986).
19. Grob K.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 10, 297(1987).
20. Rinkema F. D., Hankemeier Th., Louter A. J. H., Brinkman U. A. Th., v knihe: *Proc. 17th Int. Symp. Capillary Chromatogr., Riva Del Garda 1994* (Sandra P., ed.), str. 1442. Hiithig, Heidelberg 1994.
21. Rinkema F. D., Louter A. J. H., Brinkman U. A. Th.: *J. Chromatogr. A* 678, 289 (1994).
22. Louter A. J. H., Rinkema F. D., Ghijsen R. T., Brinkman U. A. Th.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 56, 49 (1994).
23. Grob K., Muller E.: *J. Chromatogr.* 473, 411 (1989).
24. Abel K.: *J. Chromatogr.* 13, 14 (1964).
25. Vogt W., Jacob K., Obwexer H. W.: *J. Chromatogr.* 174, 437 (1979).
26. Vogt W., Jacob K., v knihe: *Sample Introduction in Capillary Gas Chromatography* (Sandra P., ed.), Vol. 1, str. 99. Hiithig, Heidelberg 1985.
27. Poy F., Visani S., Terrosi F.: *J. Chromatogr.* 277, 81 (1981).
28. Muller H. M., Stan H. J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 13, 697 (1990).
29. Staniewski J., Rijox J. A.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 76, 182 (1993).
30. Mol H. G. J., Janssen J. G., Cramers C. A.: *International Symposium on Instrumentalized Anal. Chemistry and Computer Technology, InCom 94*, Tagungsband 1994, str. 100.
31. Efer J., Muller S., Engewald W.: *GIT Fachz. Lab.* 7, 639(1995).
32. Muller S., Efer J., Engewald W.: *Chromatographia* 38, 694(1994).
33. Mol H. G. J., Janssen H. G., Cramers C. A.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 18, 19 (1995).
34. Mol H. G. J., Janssen H. G., Cramers C. A.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 75, 124 (1995).
35. Staniewski J.: *Proc. 17th Int. Symp. Capillary Chromatogr., Riva Del Garda 1994* (Sandra P., ed.), str. 1071. Hiithig, Heidelberg 1994.
36. Mol H. G. J., Janssen J. G., Cramers C. A., Brinkman U. A. Th.: *Proc. 17th Int. Symp. Capillary Chromatogr., Riva Del Garda 1994* (Sandra P., ed.), str. 1124. Hiithig, Heidelberg 1994.
37. Mol H. G. J., Janssen J. G., Cramers C. A., Brinkman U. A. Th.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 16, 459 (1993).
38. Trisciani A., Munari F., Trescianu S.: *Proc. 17th Int. Symp. Capillary Chromatogr., Riva Del Garda 1994* (Sandra P., ed.) str. 1220. Hiithig, Heidelberg 1994.
39. Müller S., Efer J., Wennrich L., Engewald W., Levsen K.: *Vom Wasser* 81, 135 (1993).
40. Fogelqvist E., Krysell M., Danielsson L. G.: *Anal. Chem.* 58, 1516 (1986).
41. Garcia C, Tiedra P. G., Ruano A., Gómez J. A., Garcia-Villanova R. J.: *J. Chromatogr.* 605, 251 (1995).
42. Goosens E. C, Broekman M. H., Wolters M. H., Strijker R. E., de Jong D., de Jong G. J., Brinkman U. A. Th.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 75, 242 (1992).
43. Lebel G. L., Williams D. T.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 60, 213 (1995).
44. Koch J., Volker P.: *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 23, 66 (1995).
45. Goosens E. C, Broekman M. H., Wolters M. H., Strijker R. E., de Jong D., de Jong G. J., Brinkman U. A. Th.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 13, 438 (1990).
46. Ballesteros E., Gallego M., Valcárcel M.: *J. Chromatogr.* 633, 169(1993).
47. Ballesteros E., Gallego M., Valcárcel M.: *Anal. Chem.* 65, 1773(1993).
48. Theobald N., Lange W., Gahlert W., Renner F.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 353, 50 (1995).
49. Tatarковиčová V.: *Chem. Listy* 87, 114 (1993).
50. Markell J., Hagen D. F., Bunelle V. A.: *LC.GC* 9, 332 (1990).
51. Mol H. G. J., Janssen H. G., Cramers C. A.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 76, 413 (1993).
52. Vreuls J. J., Ghijsen R. T., de Jong G. J., Brinkman U. A. Th.: *J. Chromatogr.* 625, 237 (1992).
53. Kwakman P. J. M., Vreuls J. J., Brinkman U. A. Th., Ghijsen R. T.: *Chromatographia* 34, 41 (1992).
54. Picó Y., Ghijsen R. T., Vreuls J. J., Brinkman U. A. Th.: *Chromatographia* 38, 461 (1994).
55. Picó Y, Louter A. J. H., Vreuls J. J., Brinkman U. A. Th.: *Analyst* 779, 2025 (1994).
56. Brinkman U. A. Th., Slobodnik J., Vreuls J. J.: *Trends Anal. Chem.* 73, 373 (1994).

57. Louter A. J. H., Vreuls J. J., van Beekvelt C. A., Brinkman U. A. Th.: *17th Internat. Symp. on Capillary Chromatogr. and Electrophoresis, 1995, Wintergreen 1995*, str. 230.
58. Bulterman A. J., Vreuls J. J., Ghijsen R. T., Brinkman U. A. Th.: *J. High Resolut. Chromatogr.* *16*, 397 (1993).
59. Louter A. J. H., Brinkman U. A. Th., Ghijsen R. T.: *J. Microcol. Sep.* *5*, 303 (1993).
60. Tříska J.: *Chem. Listy* *89*, 223 (1995).
61. Rinkema F. D., Hankemeier Th., H. Louter A. J., Brinkman U. A. Th.: *Proc. 17th Int. Symp. Capillary Chromatogr., Riva del Garda 1994* (Sandra P., ed.), str. 1422. Hüthig, Heidelberg 1994.
62. Hagen D. F., Markell C. G., Schmitt G. A., Blevins D. D.: *Anal. Chim. Acta* *236*, 157 (1990).
63. Taylor K. Z., Waddell D. S., Reiner E. J., MacPherson K. A.: *Anal. Chem.* *67*, 1186 (1995). Wellsh T.:
64. Khan A. R., Zeng E. Y.: *17th Internat. Symp. on Capillary Chromatogr. and Electrophoresis, 1995, Wintergreen 1995*, str. 640.
65. Thompson T. S., Morphy L.: *J. Chromatogr. Science* *33*, 393 (1995).
66. Tříska J.: *Chromatographia* *40*, 712 (1995).
67. Albanis T. A., Hela D. G.: *J. Chromatogr.* *707*, 283 (1995).
68. Benfenati E., Garofani S., Natangelo M., Mandiapan S., Faneli R.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* *58*, 23 (1995).
69. Barceló D., Chiron S., Lacorte S., Martínéz E., Salan J. S., Hennion M.C.: *Trends Anal. Chem.* *13*, 352 (1994).
70. Tang P. H. T., Ho J. S.: *J. High Resolut. Chromatogr.* *77*, 509 (1994).
71. Delacolina C., Sanchezrasero F., Cancela G. C., To-boada E. R., Pena A.: *Analyst* *120*, 1723 (1995).
72. Shirey R. E.: Supelco Inc. (1994).
73. GC Advantages, Varian 4.
74. Zhang Z., Pawliszyn J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* *16*, 689 (1993).
75. Pawliszyn J.: *Trends Anal. Chem.* *14*, 113 (1995).
76. Arthur C. L., Potter D. W., Buchholz K. D., Motlagh S., Pawliszyn I.: *LC.GC* *10*, 656 (1992).
77. Potter D. W., Pawliszyn I.: *Environ. Sci. Technol.* *28*, 298 (1994).
78. Górecki T., Pawliszyn J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* *18*, 161 (1995).
79. Shirley R. E.: *J. High Resolut. Chromatogr.* *18*, 495 (1995).
80. Eisert R., Levsen K.: *Fresenius J. Anal. Chem.* *557*, 555 (1995).
81. Chai M., Pawliszyn J.: *Environ. Sci. Technol.* *29*, 693 (1995).
82. Schäfer B., Engewald W.: *Fresenius J. Anal. Chem.* *352*, 535 (1995).
83. Schäfer B., Engewald W.: *GIT Spezial. Chromatographie* *2*, 85 (1994).
84. *The Supelco Reporter*, Vol. 13, No. 3, 8 (1994).
85. Potter D. W., Pawliszyn I.: *J. Chromatogr.* *625*, 247 (1992).
86. *The Supelco Application*, Note 11 (1994).
87. *The Supelco Application*, Note 17 (1994).
88. *The Supelco Reporter* *14*, No. 1 (1995).
89. Arthur C. L., Pratt K., Mothlagh S., Pawliszyn J., Belardi R. P.: *J. High Resolut. Chromatogr.* *15*, 741 (1992).
90. *The Supelco Reporter* *14*, No. 4 (1995).
91. *The Supelco Reporter* *14*, No. 6 (1995).
92. Buchholz K. D., Pawliszyn J.: *Anal. Chem.* *66*, 160 (1994).
93. Horn J. Y., Huang S. D.: *J. Chromatogr.* *678*, 313 (1994).
94. Straková M., Sedláková J., Matisová E., Škrabáková S., Abstract of Papers, *10th International Symposium, Advances and Application of Chromatography in Industry*, Bratislava, Slovakia 1995, str. 100.
95. Hawthorne S. B., Miller D. J., Pawliszyn J., Arthur C. L.: *J. Chromatogr.* *603*, 185 (1992).
96. Shirey R. E., Levsen K.: *Proc. 17th Internat. Symp. Capillary Chromatogr., Riva del Garda 1994* (Sandra P., ed.), str. 693. Hüthig, Heidelberg, 1994.
97. Eisert R., Levsen K.: *Proc. 17th Internat. Symp. Capillary Chromatogr., Riva del Garda 1994* (Sandra P., ed.), str. 1387. Hüthig, Heidelberg 1994.
98. Buchholz K. D., Pawliszyn J.: *Environ. Sci. Technol.* *27*, 2844 (1993).
99. *The Supelco Reporter* *14*, No. 5 (1995).
100. Mangani F., Cenciarini R.: *Chromatographia* *41*, 678 (1995).
101. Zhang Z., Pawliszyn J.: *Anal. Chem.* *65*, 1843 (1993).
102. Louch D., Motlagh S., Pawliszyn J.: *Anal. Chem.* *64*, 1187 (1992).
103. Popp P., Opperman G., Kauert A.: *International Symposium on Instrumentalized Anal. Chemistry and Computer Technology, InCom 94*, Tagungsband 1994, str. 210.
104. *The Supelco Reporter* *13*, 2 (1994).
105. Eisert R., Levsen K.: *International Symposium on Instrumentalized Anal. Chemistry and Computer Technology, InCom 94*, Tagungsbad 1995, str. 354.
106. Melcher R. G., Morabito P. L.: *Anal. Chem.* *62*, 2183 (1990).
107. Blanchard R. D., Hardy J. K.: *Anal. Chem.* *56*, 1621 (1984).
108. Yang M., Pawliszyn J.: *Anal. Chem.* *65*, 2538 (1993).
109. Zlatkis A., Ranatunga R. P., Middleditch B. S.: *Chromatographia* *30*, 149 (1990).

110. Mol H. G. I, Staniewski J., Janssen H. G., Cramers C. A., Ghijsen R. T., Brinkman U. A. Th.: *J. Chromatogr.* 630,201(1993).
111. Zlatkis A., Wang F. S., Shanfield H.: *Anal. Chem.* 55, 1848(1983).
112. Blomberg S., Roeraade J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 13, 509(1990).
113. Burger B. V., le Roux M.: *J. Chromatogr.* 642, 117(1993).
114. Brouwer E. R., Kofman S., Brinkman U. A. Th.: *J. Chromatogr.* 703, 167(1995).
115. Kolb B., Bichler Ch., Auer M., Voice T. C.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 17, 299(1994).
116. Kolb B.: *LC.GC* 8, 512(1995).
117. Mohnke M., Buijten J.: *Chromatographia* 37, 51(1993).
118. Matisová E., Škrabáková S.: *Ropa Uhlí 1*, 88(1995).
119. Driss M. R., Bouguerra M. L.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 45, 193(1991).
120. Tomšej T.: *Chem. Listy* 89, 55(1995). *Symposium*
121. Vitali M., Leoni V., Chiavarini S., Cremisini C.: *J. AOAC Intern.* 76, 133(1993).
122. Djozan Dj., Assadi Y.: *J. Chromatogr.* 697, 525(1995).
123. Wittsiepe J., Wallschaleger D., Selenka F., Jackwerth E.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 346, 1028(1993).
124. Di Corcia A., Marchetti M.: *Environ. Sci. Technol.* 26, 66(1992).
125. Vitenberg A. G., Novikaite N. V., Kostkina M. I.: *Chromatographia* 35, 661(1993).
126. Priddle M. W., Lesage S., Jakson R. E.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 49, 117(1992).
127. Simo R., Grimalt J. O., Albaiges J.: *J. Chromatogr.* 655,301(1993).
128. Barnung T. N., Grahl-Nielsen O.: *J. Chromatogr.* 466, 271(1989).
129. Vandegriff S. A.: *J. Chromatogr. Science* 26, 513(1988).
130. Lopez-Avila V., Wood R., Flanagan M., Scott R.: *J. Chromatogr. Science* 25(1987).
131. Mayer H., Spiekerman M., Bergmann: *J. Mol. Struct.* 348, 389(1995).
132. Shirey R. E., Cole S. B.: *The New Expanded Supelco Reporter XI* (5), 3(1992).
133. *The Supelco Reporter X* (4), 5(1991).
134. Dunemann L., Hajimiragha H.: *Anal. Chim. Acta* 283, 199(1993).
135. Kessels H., Hoogerwerf W., Lips J.: *J. Chromatogr. Sci.* 30, 247(1992).
136. Ho J. S. Y.: *J. Chromatogr. Sci.* 27, 91(1989).
137. Bianchi A. A., Varney M. S., Phillips J.: *J. Chromatogr.* 557, 429(1991).
138. Bauer S.: *Trends Anal. Chem.* 14, 202(1995).
139. Lépine L., Archambault J. F.: *Anal. Chem.* 64, 810(1992).
140. Škrabáková S., Matisová E., Benická E., Novák I., Berek D.: *J. Chromatogr. A* 665, 27(1994).
141. Škrabáková S., Matisová E., Novák I., Berek D.: *Abstract of Papers of 9th Int. Symposium Advances and Application of Chromatography in Industry*, (Kaniansky D., ed.). Bratislava 1993, str. 94.
142. Matisová E., Škrabáková S.: *InCom'94, International on Instrumentalised Analytical Chemistry and Computer Technology*, (Giinter W., Hempel W. Wulf G., ed.), Tagungsband, March 1994, Düsseldorf 1994, str. 259.
143. Kristiansen N. K., Lundanes E., Froshaug M., Becher G.: *Anal. Chim. Acta* 280, 111(1993).

M. Straková and E. Matisová (*Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic*): **Present Trends in Analysis of Organic Compounds in Water Samples by High-Resolution Gas Chromatography and Its Combination with Preconcentration Techniques**

A survey of modern methods for the analysis of water samples by capillary GC is presented. The methods are classified as direct methods, where water sample is directly introduced into the GC system, and indirect methods, where water is eliminated prior to transferring the analytes to a column. The direct introduction is realized by on-column, loop-type, or programmed-temperature vaporized injection. Water elimination is based on liquid-liquid, solid-phase, and gas extractions.