

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE, PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
Katedra analytické chemie

CHARLES UNIVERSITY IN PRAGUE, FACULTY OF SCIENCE
Department of Analytical Chemistry



**CHARAKTERIZACE A PREDIKCE VLASTNOSTÍ
STACIONÁRNÍCH FÁZÍ POUŽÍVANÝCH PŘI MIKROEXTRAKCI
NA TUHOU FÁZI (SPME) PRO VZORKOVÁNÍ TĚKAVÝCH
ORGANICKÝCH LÁTEK V OVZDUŠÍ**

A

**VÝVOJ NOVÉHO TYPU JEHLOVÉHO KONCENTRÁTORU
(INCAT) PRO VZORKOVÁNÍ BTEX Z VODNÝCH VZORKŮ**

**THE CHARACTERIZATION AND PREDICTION OF STATIONARY PHASE
PROPERTIES USED IN SOLID-PHASE MICROEXTRACTION (SPME) FOR
SAMPLING OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN AIR SAMPLES**

AND

**THE DEVELOPMENT OF A NEW TYPE OF NEEDLE CONCENTRATOR (INCAT)
FOR SAMPLING OF BTEX FROM AQUEOUS SAMPLES**

Souhrn doktorské disertační práce

Summary of the Ph.D. Thesis

Praha 2008

Mgr. Petr Příkryl

Disertační práce byla vypracována na Katedře analytické chemie, PřF UK v Praze v letech 2000-2008.

Uchazeč/Candidate: Mgr. Petr Příkryl

Adres/Address: Katedra analytické chemie
Hlavova 2030/8
Praha 2
CZ12843
Email: petr.prikryl@lf1.cuni.cz

Obor/Branch: Analytická chemie

Školitel/Advisor: Prof. Ing. Jiří Ševčík, DrSc.

1. Úvod

Analýza mnoha environmentálních polutantů je velmi často obtížná vzhledem ke komplexnosti vzorkovaných matric, a také protože povolené obsahy polutantů v jednotlivých složkách životního prostředí (vzduch, voda, půda) jsou velmi nízké. Významným stupněm znečištění ovzduší mohou být již koncentrace polutantů na úrovni nižší než mikrogram na metr krychlový vzduchu (ppb). Například ve vodě je pro mnoho látek obsah 1 mg.l^{-1} (ppm) vysoká hodnota, často nad povoleným limitem. Pro některé polutanty může být environmentálně významná hladina již koncentrace ng.l^{-1} (ppt). Z těchto důvodů jsou na používané analytické metody kladeny nároky velmi nízkých detekčních limitů [1].

Požadavky rostoucí populace spojené s potřebou vyšší materiální životní úrovně zapříčiňují velké celosvětové znečištění životního prostředí. Environmentální znečištění může být rozděleno do kategorií podle jednotlivých složek životního prostředí – vody, vzduchu a půdy, které jsou vzájemně propojené [1]. Jednou ze skupin polutantů vyskytující se ve všech uvedených složkách životního prostředí je skupina těkavých organických látek (VOC – volatile organic compound). Lidé jsou těmito látkami obklopeni jak v životním, tak pracovním prostředí [2]. Většina těchto látek vážně ohrožuje zdraví živých organismů v závislosti na době a stupni expozice, vzhledem k jejich častým karcinogenním a mutagenním účinkům [2-4]. Navíc se tyto látky podílejí na ztenčování ozonové vrstvy v stratosféře a na tvorbě ozonu v troposféře [5,6].

Mezi zkoumané těkavé organické látky, vyskytující se ve vzorcích vody, vzduchu a v půdních sedimentech, patří například halogenované alifatické sloučeniny [3,4,7], alifatické étery s nízkou molekulovou hmotností jako je *t*-butylmethyléter (MTBE) [7,8] a monocyklické aromatické uhlovodíky jako jsou benzen, toluen, etylbenzen a xyleny (BTEX) [3,4,7,8].

Kapilární plynová chromatografie (GC) je v kombinaci s prekoncentračními technikami nejvhodnější metodou pro analýzu mnohasložkových směsí těkavých a semitěkavých látek vzhledem k její separační účinnosti a citlivosti detekce [9,10]. Analýza VOC, ať už v plynných, kapalných či pevných matricích, obvykle začíná jejich zakoncentrováním. V environmentálních analýzách se především používají takové metody úpravy vzorku, které eliminují nebo vůbec nepoužívají organická rozpouštědla, a které minimalizují počet kroků potřebných k prekoncentraci analytů. Tento přístup plyne ze dvou hlavních důvodů, ekotoxikologického a ekonomického. Jde o snížení emisí toxických

rozpouštědel do životního prostředí, a také o snížení finančních nákladů na vysoce čistá rozpouštědla [11].

Mezi bezrozpuštědlové prekoncentrační techniky spojené s tepelnou desorpcí analytů používané v analýze životního prostředí patří metody „head-space“ (HS), „purge-and-trap“ (P&T), metoda přímého nástřiku DAI (direct aqueous injection) [6,12], jakož i extrakční techniky s využitím tuhé fáze jako je membránová extrakce (ME) [6], extrakční disky a trubičky SPE (solid phase extraction) [3,9,11], mikroextrakce v jehle INCAT (inside needle capillary adsorption trap) [11,6,13,14], anebo sorpční techniky s využitím nosiče smočeného kapalnou fází, kam patří mikroextrakce na tuhé fázi SPME (solid phase microextraction), extrakce v kapiláře OTT (open tubular trapping) [3,9,11,15-18], resp. kapilární extrakce, anebo mikroextrakce tuhou fází v trubičce IT-SPME (in-tube solid phase microextraction) [19-23], extrakce pomocí magnetického míchadla potaženého vrstvou sorbentu SBSE (stir-bar sorptive extraction) [15] a další nově vyvinuté techniky [6]. Tato práce se soustředila na využití metody SPME a metody INCAT při vzorkování těkavých organických látek.

Výběr správného typu SPME vlákna pro danou aplikaci je klíčovým krokem k dosažení kýženého cíle. Jak vybrat správně? Pravděpodobně běžným postupem je rešerše na dané téma a/nebo se řídit doporučeními výrobce. Také je teoreticky možné otestovat všechny dostupné druhy SPME vláken na trhu. Je zřejmé, že tyto postupy mohou být časově i finančně náročné mnohdy s nejistým výsledkem. Navíc, počet typů komerčně dostupných extrakčních fází je omezen, což limituje SPME pro širší použití. Proto se stále vyvíjejí nové SPME fáze pro rozšíření aplikací mikroextrakce tuhou fází v environmentálních a dalších oborech. Najít proto vlákno vhodné pro specifickou extrakci určitých skupin látek nebo dokonce pro jednotlivý analyt mezi velkým množstvím možných polymerů a adsorbentů je nelehký úkol.

Spojení SPME a přístupu zvaného linear solvation energy relationship (LSER) nebo též Abrahamův solvatační model je nadějnou cestou dovolující charakterizovat vlastnosti polymerů, adsorbentů nebo obecně chromatografických materiálů nejen jako extrakčních fází na vláknech, ale i jako stacionárních fází v chromatografii. Tento model umožňuje kvalitativně a kvantitativně popsat separační děj jako součet všech slabých interakcí solutu a solventu. Výhodou modelu LSER je nezávislá charakterizace analytu a stacionární fáze systémem specifických konstant - deskriptorů, které vzájemnou interakcí tvoří výsledek separace [24].

Získaná chromatografická data jsou pak použita k vytvoření Abrahamova solvatačního modelu, ze kterého lze usuzovat, jaké SPME vlákno je optimální volbou. LSER nám tedy umožňuje porozumět, jaké typy molekulárních interakcí se uplatňují během extrakčního/separačního procesu, zkoumat selektivitu dané stacionární fáze vůči studovaným látkám a predikovat jak velikost výsledné interakce, tak i její selektivitu.

2. Cíl práce

Vzhledem k nárokům na dosažení co možná nejnižších detekčních limitů a nejširších lineárních dynamických rozsahů při analýze látek kontaminujících životní prostředí, a dále potřeby nižších finančních nákladů a rychlých, jednoduchých a ekologicky přijatelných analytických postupů, byly cíle této práce následující:

- popsat a porovnat interakční modely šesti komerčně dostupných SPME vláken, založených na Abrahamově solvatačním modelu, při vzorkování VOC z plynných vzorků.
- zkoumat schopnost těchto LSER modelů predikovat míru extrakce a selektivitu jednotlivých SPME fází
- porovnat selektivitu studovaných extrakčních vláken vůči vybraným dvojicím analytů
- objasnit vliv vodní páry na selektivitu a účinnost sorpce
- vyvinout nový typ INCAT zařízení s jehlou naplněnou adsorbentem Porapak Q v celém objemu a s využitím Al_2O_3 jako zdroje vodních par pro přenos analytů z INCAT zařízení na GC kolonu během tepelné desorpce v GC injektoru.
- následně pak porovnat stanovení BTEX ve vodných vzorcích (z parního prostoru) pomocí nové metody INCAT s běžně používanou technikou HS-SPME, za stejných podmínek vzorkování, s 65- μm PDMS-DVB vláknem, jako extrakční fází podobnou fází Porapak Q.

3. LSER

3.1 Kamlet–Taftův solvatochromní model

Solvatochromní model byl navržen koncem 70. let pro komplexní popis vlivu rozpouštědla na vlastnosti solutu [25-29]. Základem pro tento model se staly původní práce Kamleta, Tafta a jejich spolupracovníků. Výchozími předpoklady tohoto modelu jsou lineární vztahy solvatační energie, z čehož pochází název Linear Solvation Energy Relationships.

Model je označován solvatochromní proto, že k popisu rozpouštění je použito spektroskopických charakteristik solutu a solventu.

3.2 Abrahamův solvatační model

Na práce Kamleta a Tafta navázala skupina kolem M. H. Abrahama, která v roce 1993 představila nový solvatační model [30,31]. LSER využívá, na rozdíl od Kamlet-Taftova vztahu, solvatační parametry a je užitečným nástrojem pro popis příspěvku molekulárních interakcí k procesu retence v separačním systému založeném na rovnováze solutu mezi stacionární a mobilní fází.

Volná energie procesu retence je rozložena do příspěvku pro kavitaci a příspěvku molekulárních interakcí. Relativní příspěvek těchto interakcí je označen sérií regresních koeficientů určených jako rozdíl interakcí dvou fází. Kavítací je myšleno formování kavity vhodné velikosti v akceptorové fázi pro usídlení solutu obklopeného molekulami solventu. Energie spotřebovaná na tento proces závisí na síle interakcí solvent - solvent a na velikosti solutu. Rozdíl v kavítaci a v interakcích solutu a solventu v obou fázích udává změnu volné energie charakterizovanou jako rovnovážná konstanta.

Příspěvky volné energie jsou v solvatačním modelu vyjádřeny jako součet členů rovnice, každý člen je složen z deskriptoru (parametru solutu) a regresního koeficientu (faktoru solventu). Součet všech členů, zastupujících interakce a kavítaci, je roven celkové změně volné energie pro charakterizovaný proces. Na základě teorie LSER jsou jednotlivé příspěvky energie vzájemně nezávislé, což platí též pro deskriptory solutu a regresní koeficienty. Abrahamův solvatační model pro popis systému plyn-kapalina a plyn-pevná fáze je vyjádřen následujícím vztahem:

$$SP = c + eE + sS + aA + bB + IL \quad (3.2.1)$$

- SP* je vlastnost solutu vztažená na volnou energii, v případě SPME může touto vlastností být logaritmus distribuční konstanty $\log K_{\text{vlákno-vzorek}}$;
- eE* popisuje změnu energie spojenou s interakcí dipól-indukovaný dipól mezi solutem a stac. fází;
- sS* odpovídá změně energie doprovázející interakci solventu s π - a n-elektrony solutu;
- aA* je člen zahrnující změnu energie spojenou s tvorbou vodíkových vazeb, solut zde vystupuje jako donor vodíkového protonu;
- bB* ukazuje změnu energie spojenou s tvorbou vodíkových vazeb, kde solut má povahu akceptoru vodíkového protonu;

- lL* zahrnuje změny energie spojené s tvorbou kavit ve stacionární fázi a změny spojené s disperzními interakcemi mezi solutem a fází;
c je konstanta nezávislá na povaze solutu a zahrnuje zbylé charakteristiky.

Velká písmena *E*, *S*, *A*, *B* a *L* označují deskriptory, které zastupují specifické vlastnosti solutu. Malá písmena *e*, *s*, *a*, *b*, *l* označují parametry stacionární fáze [32-34].

4. SPME

Extrakční technika SPME vyvinutá Pawliszynem v roce 1989 [9] zaznamenala v posledních letech významný pokrok. Extrakce se provádí pomocí křemenného vlákna s vrstvou polymerní fáze, ponořeného do nádoby se vzorkem. Analyty se zachytávají na sorbentu až do dosažení rozdělovací rovnováhy mezi matricí vzorku a sorbentem. Celý proces ustalování rovnováhy trvá obvykle několik jednotek až desítek minut, v závislosti od typu sorbentu a analytu. Tento proces může být urychlený mícháním vzorku. Zachycené analyty jsou v dalším kroku tepelně desorbovány v injektoru plynového chromatografu [9,15,35]. Významně se zkracuje i čas potřebný pro analýzu vzorku, protože se kombinují operace vzorkování, extrakce, zakoncentrování a dávkování do jednoho kroku [36]. Nevýhodou je velmi nízká mechanická odolnost vlákna [15].

5. INCAT

Mezi techniky, kde je v analytickém postupu eliminováno použití kapalných rozpouštědel při nízkých koncentračních úrovních (desetiny až jednotky $\mu\text{g.l}^{-1}$) patří i technika mikroextrakce v jehle INCAT (inside needle capillary adsorption trap) [13,14,37-43]. Vzorkování se provádí průchodem určitého objemu plynného nebo kapalného vzorku přes adsorpční (SiO_2 , Porapak, Tenax, uhlíkové adsorbenty) nebo absorpční (PDMS) materiál, který může být umístěn v celém vnitřním objemu [13,14,40], anebo jako vrstva na vnitřním povrchu jehly [40-42] z nerezové oceli. Těkavé analyty zachycené sorbentem jsou následně tepelně desorbovány ve vyhřátém injektoru plynového chromatografu a unášeny nosným plynem na kapilární kolonu k analýze. Pro transport desorbovaných analytů na kolonu je nutné použít vzduch nebo proud nosného plynu, napojený na konec jehly vyčnívající z GC injektoru, kterým se analyty převedou na kolonu [13,14,37-41].

Hlavní výhody INCAT zařízení spočívají v jednoduchém a rychlém vzorkování a analýze vzhledem k tomu, že odběr vzorku, extrakce

a zakoncentrování analytů jsou spojeny do jediného kroku. Nedostatky této metody vyplývají ze skutečnosti, že teplota desorpce je limitována teplotou chromatografického injektoru a eluční zóny analytů jsou mírně rozmyté [40]. Další problémy spočívají v kompetitivních efektech a ve variabilitě extrakční účinnosti pro různé analyzované látky, jako výsledek nízké kapacity adsorbentu, je-li umístěn na vnitřním povrchu jehly [43].

6. Výsledky vícerozměrné statistické analýzy Abrahamova solvatačního modelu

Byla provedena multi-lineární regresní analýza logaritmu změřených distribučních konstant $\log K_{fg}$ 22 těkavých organických látek na jednotlivých typech SPME vláken proti deskriptorům testovaných solutů. Výsledné LSER modely reprezentují následující rovnice:

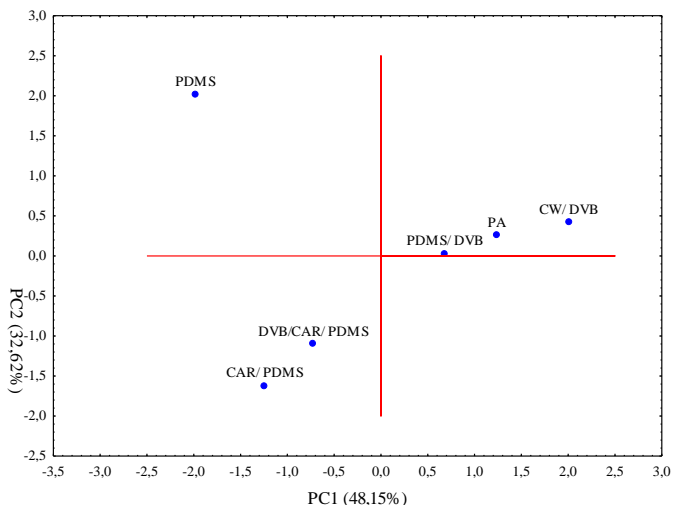
- PDMS vlákno:
 $\log K_{fg} = -0,78 + 0,69E + 0,39S + 1,38A + 1,61B + 0,91L$
- PA vlákno:
 $\log K_{fg} = -0,17 + 1,90S + 2,22A + 0,53L$
- CW/DVB vlákno:
 $\log K_{fg} = 0,12 - 0,50E + 1,35S + 2,15A - 0,52B + 0,98L$
- PDMS/DVB vlákno:
 $\log K_{fg} = 1,25 - 0,50E + 0,68S + 1,24A + 0,92L$
- CAR/PDMS vlákno:
 $\log K_{fg} = 3,95 + 0,31S - 0,36A + 0,43L$
- DVB/CAR/PDMS vlákno:
 $\log K_{fg} = 2,76 + 0,65S + 0,54L$

Obdržené regresní koeficienty pro jednotlivé stacionární SPME fáze spolu se statistickým vyhodnocením shrnuje tabulka 4.2. Z tabulky 4.2 je vidět, že všechny LSER modely jsou statisticky vyhovující, s korelačními koeficienty nad 0,93, s nízkými hodnotami standardní chyby regrese SE a s dostatečně vysokými hodnotami F-testu, které významně překračují své kritické hodnoty. Regresním parametrům, které nejsou statisticky významné v mezích spolehlivosti 95%, byla přiřazena nulová hodnota. Hodnoty v závorkách pod jednotlivými parametry udávají jejich směrodatnou odchylku.

PDMS vlákno poskytuje všechny typy interakcí. Kromě koeficientu l jsou druhými největšími členy LSER rovnice parametr b a parametr a . Oba tyto parametry mají kladnou hodnotu, což naznačuje, že PDMS vlákno disponuje jak kyselými, tak bazickými vlastnostmi. Zcela odlišné vlastnosti má PA vlákno, u kterého je dominantní kladný parametr koeficient s

(dipolarita/polarizovatelnost) a koeficient a (bazicita stacionární fáze). Tyto vlastnosti logicky plynou ze struktury polyakrylátu, která je tvořena uhlíkovým řetězcem se zbytky karboxylových skupin. Carbowax/divinylbenzenové vlákno se chová podobně jako PA, ale protože se jedná o směsnou fázi, projevuje se zde vliv porézního DVB adsorbentu. PDMS/DVB vlákno interaguje s těkavými analyty především skrze jejich aciditu, disperzní/kavitační interakci a dipolaritu/polarizovatelnost. Jak již bylo zmíněno, je DVB charakteristický slabou repulzí volných elektronových párů (koeficient e je záporný). CAR/PDMS a DVB/CAR/PDMS vlákna jsou SPME vlákna adsorpčního typu, jejichž dominantní extrakci řídící složkou je uhlíkové molekulové síto Carboxen. Převládajícím typem interakce je u těchto SPME vláken disperzní/kavitační interakce a dále v menší míře dipolarita/polarizovatelnost. Vysoká kladná hodnota l ukazuje, že extrakce je řízena prakticky pouze velikostí molekuly solutu, který bude nespecificky interagovat na povrchu adsorbentu a bude se zde uplatňovat molekulárně-sítový efekt.

Na závěr byla pro snadné a přehledné porovnání vlastností všech studovaných SPME fází použita metoda analýzy hlavních komponent (PCA). Obrázek 1. ukazuje, jak blízké jsou si LSER koeficienty, pokud jde o interakce solut-solvent a jak podobné jsou si SPME fáze z hlediska jejich fyzikálně-chemických vlastností [44].

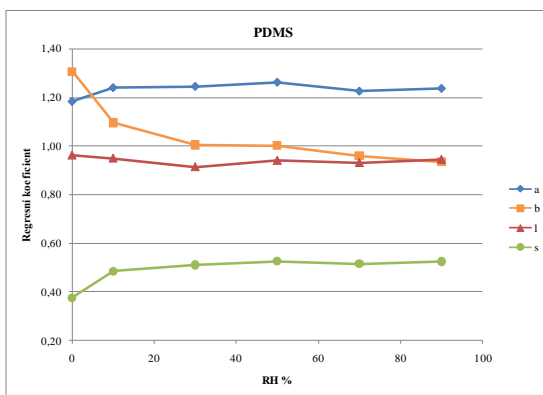


Obrázek 1 Graf hodnot PC2 proti hodnotám PC1 pro LSER modely.

7. Vliv vlhkosti na interakce při SPME vzorkování ovzduší

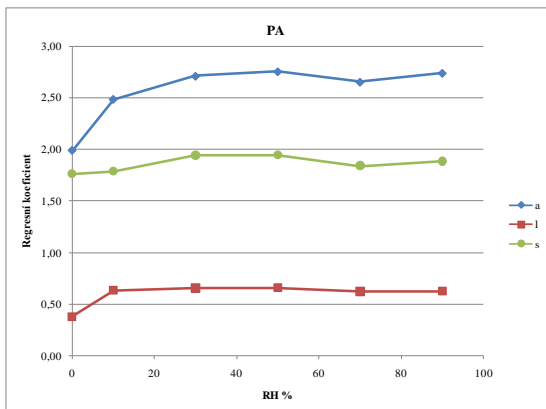
Vliv vodní páry na extrakci SPME vlákny byl studován pouze pro PDMS a PA vlákna. Vlhkost je velmi důležitým faktorem, který ovlivňuje SPME sorpční proces. Podíváme-li se na LSER deskriptory vody, kde $E=0$; $S=0,45$; $A=0,82$; $B=0,35$ a $L=0,260$, uplatňují se zde tři hlavní interakce, které řídí její sorpční proces, celková acidita > dipolarita/polarizovatelnost > celková bazicitá.

PDMS vlákno je mírně polární fáze, která převážně interaguje s extrahovanými analyty skrze disperzní interakce. Zvýšení relativní vlhkosti plynného vzorku resp. vlhkosti vzduchu vede ke zvýšení polarity polydimetylsiloxanové fáze, jak je vidět na obrázku 2., kdy dochází k nárůstu parametru bazicity a a dipolarity/polarizovatelnosti s a současně k poklesu disperzních/kavitačních interakcí l .



Obrázek 2 Závislost LSER regresních koeficientů na relativní vlhkosti vzorku pro PDMS vlákno při teplotě 23°C.

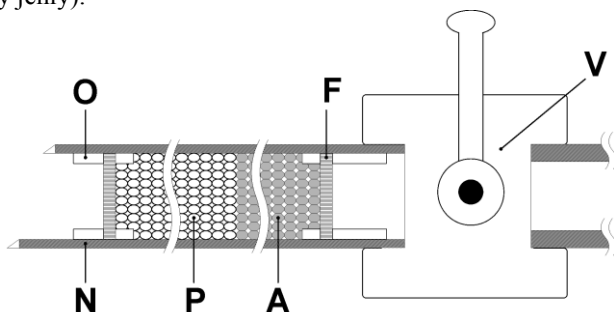
Vysoce polární PA vlákno ještě zvyšuje svoji polaritu v přítomnosti vodní páry; když koeficienty s a a rostou (viz obr. 3.). Zajímavé je, že disperzní/kavitační parametr l také mírně roste s rostoucí relativní vlhkostí. Toto je trochu překvapující chování, uvažíme-li polární vlastnosti PA a vody. Vysvětlením tohoto jevu může být to, že voda vytváří tenký film na povrchu polyakrylátové stacionární fáze a sorpční proces již není jen jednoduchý dvoufázový systém plyn-tuhá látka, ale může se zde uplatnit i adsorpce látek na povrchu vody na rozhraní plyn-voda [44].



Obrázek 3 Závislost LSER regresních koeficientů na relativní vlhkosti vzorku pro PA vlákno při teplotě 23°C.

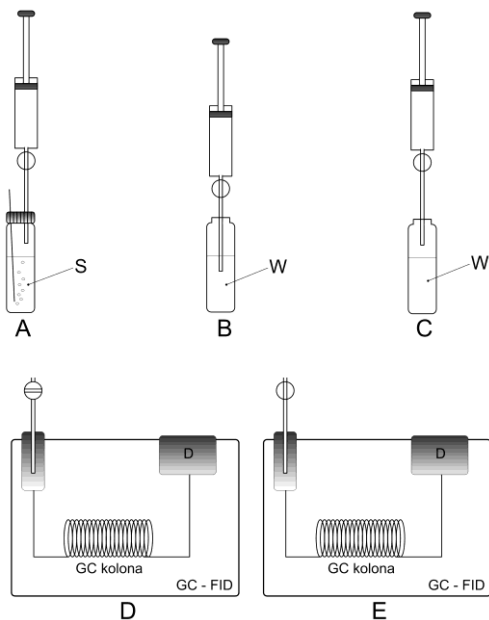
8. Vývoj jehlového extrakčního zařízení INCAT s Al_2O_3

Pro prekoncentraci stopových množství těkavých organických látek (BTEX) z parního prostoru vodních vzorků bylo vyvinuto nové INCAT zařízení s adsorbentem naplněným uvnitř jehly z nerezové oceli. Obrázek 4. ukazuje schéma tohoto zařízení, které se skládá z nerezové jehly *N*, o délce 90 mm, s vnějším průměrem 1,3 mm a vnitřním průměrem 1,1 mm, nerezových o-kroužků *O*, nerezových frit *F* a z uzavíracího teflonového ventilu *V*. Jako sorpční materiál byl použit adsorbent Porapak Q (15 mg, 50 mm délky jehly) a jako desorpční zdroj vodních par byl použit Al_2O_3 (7 mm délky jehly).



Obrázek 4 Schéma nového INCAT zařízení: *N* - jehla z nerezové oceli, *O* - nerezové o-kroužky, *F* - nerezové frity, *V* - teflonový uzavírací ventil, *P* - adsorbent Porapak Q (50 mm), *A* - adsorbent Al_2O_3 (7 mm).

Do parního prostoru vodného vzorku, s definovaným obsahem BTEX, je umístěna jehla INCAT zařízení a za použití připojené plynotěsné 100 ml stříkačky je vzorek probubláván 80 ml vzduchu (s přibližnou rychlostí $0,4 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) přes vnitřní prostor této nerez jehly a BTEX vytěsněné z vody jsou zachyceny adsorbentem uvnitř jehly (viz obr. 5A). Následně je INCAT zařízení propláchnuto 0,1 ml destilované vody, aby došlo ke smočení vrstvičky Al_2O_3 (viz obr. 5B). Poté je ještě propláchnuto asi 0,5 ml vzduchu, aby se odstranila zbytková voda (cca $30 \mu\text{l}$) (viz obr. 5C). Pak je teflonový ventil uzavřen a INCAT zařízení (již bez stříkačky) je umístěno do GC injektoru vyhřátého na 270°C s linerem o objemu 1 ml v splitless módu. Adsorbované analyty jsou tepelně desorbovány z hydrofobního Porapak Q a přeneseny do injektoru plynulým proudem páry, která se tvoří vypařením vody z hydrofilního Al_2O_3 adsorbentu (cca $9 \mu\text{l}$). Jako rezervoár vody bylo testováno několik materiálů, např. silikagel nebo molekulová síta, ale nejlepších výsledků bylo dosaženo s oxidem hlinitým. Desorbované analyty jsou separovány kapilární plynovou chromatografií a detekovány na FID (viz obr. 5D). Po proběhnutí analýzy je na dobu 2 minut otevřen teflonový ventil INCAT zařízení, ze kterého jsou proudem nosného plynu rychlostí $70 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ uvolněny případné zbytky organických látek. INCAT jehla je vyčištěna a připravena k dalšímu použití (viz obr. 5E) [45].



Obrázek 5

Schéma procesu adsorpce a desorpce analytů pomocí nového INCAT zařízení při vzorkování z parního prostoru. A: vytěšňování a odběr vzorku, B: propláchnutí jehly destilovanou vodou pro smočení Al_2O_3 , C: odstranění zbytkové vody, D: desorpce v GC injektoru, E - čištění zařízení, S - vodný vzorek, W - destilovaná voda, D - detektor.

9. Linearita, výtěžnost, opakovatelnost, meze detekce a stanovitelnosti pro INCAT zařízení v porovnání s SPME

Závislost ploch resp. extrahovaného množství všech studovaných analytů na jejich koncentraci ve vzorku je lineární v širokém koncentračním rozsahu přes čtyři řády. Pouze u benzenu se projevuje odchylka od linearity po překročení koncentrace přibližně 2500 $\mu\text{g.l}^{-1}$, což je způsobeno přesycením INCAT zařízení, kdy dochází k vytěšňování nejtěžkovějšího analytu. Tato linearita byla statisticky ověřena a potvrzena pomocí Mandelova testu, kdy vypočtené hodnoty F-testu byly vždy pro všechny látky nižší než jejich kritické hodnoty (viz tab. 1). Navíc se hodnoty regresních koeficientů R^2 pohybovaly v rozmezí 0,998-0,999 v koncentračním rozsahu 0,2-200 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Z výsledků získaných pomocí metody SPME za stejných experimentálních podmínek je zřejmé, že v tomto případě nemůžeme hovořit o lineární závislosti v širším koncentračním rozsahu.

Maximální výtěžnost při vzorkování INCAT zařízením se pohybovala v rozsahu 60-90%. Výtěžnost v případě použití SPME vlákna se pohybovala pouze v oblasti pod 45%.

Tabulka 1 Meze detekce (LOD) a stanovitelnosti (LOQ), šum pozadí, regresní koeficienty (R^2) a výsledky Mandelova testu pro metodu SPME a INCAT při vzorkování BTEX z parního prostoru vodných vzorků.

Analyt	SPME			INCAT			R^2	$F_{\text{krit.}}$	$F_{\text{vyp.}}$
	LOD [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	LOQ [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	Šum [mV]	LOD [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	LOQ [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	Šum [mV]			
Benzen	0,382	1,042	0,032	0,125	0,341	0,056	0,99846 ^a	13,75	3,63
Toluen	0,144	0,393	0,030	0,104	0,284	0,067	0,99990 ^b	12,25	6,84
Etylbenzen	0,075	0,207	0,031	0,073	0,199	0,074	0,99998 ^b	12,25	4,07
p-Xylen	0,027	0,074	0,031	0,019	0,052	0,050	0,99999 ^b	12,25	0,76
o-Xylen	0,068	0,185	0,048	0,059	0,161	0,053	0,99998 ^a	13,75	5,08

^a 9 bodů v grafu (0,2-100 $\mu\text{g.l}^{-1}$), ^b 10 bodů v grafu (0,2-200 $\mu\text{g.l}^{-1}$).

Opakovatelnost měření byla vyjádřena hodnotami relativní směrodatné odchylky (RSD). Střední hodnota RSD při použití INCAT zařízení se rovnala 4,4%. Střední hodnota RSD při odběru vzorku SPME technikou byla mírně vyšší a rovnala se 6,8%.

Stanovené meze detekce (LOD) BTEX látek se pro INCAT zařízení pohybovaly v rozmezí 0,019 až 0,125 $\mu\text{g.l}^{-1}$ a pro metodu SPME v rozmezí 0,027 až 0,382 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (viz tab. 4.2). Hodnoty meze stanovitelnosti (LOQ) byly pro obě metody 2,5 až 3-krát vyšší. Ačkoliv nové INCAT zařízení obsahuje větší množství sorbentu než SPME vlákno a poskytuje tak

mnohem větší chromatografické píky, jsou detekční limity obou metod v podstatě srovnatelné. LOD benzenu při stanovení INCAT zařízením je třikrát nižší než při použití SPME vlákna. Hodnoty LOD toluenu, etylbenzenu a xylenů jsou téměř stejné pro obě techniky [45].

10. Závěr

Abrahamův solvatační model byl úspěšně použit k charakterizaci sorpčních vlastností šesti SPME stacionárních fází z hlediska molekulárních interakcí. Na základě této charakterizace lze predikovat chování jednotlivých SPME vláken vůči dvojicím těkavých organických látek a porovnávat jejich selektivitu. Abrahamova LSER metoda umožňuje predikovat míru afinity jakékoliv těkavé organické látky k příslušné stacionární fázi SPME vlákna.

Tato práce ukázala, že přítomnost vodních par ve vzorku může dramaticky snížit extrahované množství analytu a změnit i celkové fyzikálně-chemické vlastnosti SPME fáze. Z toho důvodu je selektivita SPME vlákna a účinnost extrakce vůči dvojici analytů také ovlivněna okolní vlhkostí a může být zcela změněna. Proto by měla být relativní vlhkost vzorků pečlivě kontrolována během analýzy ovzduší a definovaná vlhkost by měla být součástí kalibračního postupu.

Na základě prezentovaných zjištění se zdá, že spojení SPME metody a LSER přístupu může být použito pro charakterizaci nově vyvinutých chromatografických stacionárních fází a také pro predikci jejich selektivitu vůči různým skupinám organických látek. Navíc, tyto testovací procedury mohou být prováděny při nízkých teplotách a vysokých relativních vlhkostech, které nejsou přímo proveditelné pomocí standardní plynové chromatografie [44].

V této práci byla vyvinuta nová, jednoduchá, environmentálně přijatelná a finančně nenáročná prekoncentrační technika pro stanovení těkavých organických látek BTEX z parního prostoru vodných vzorků kapilární plynovou chromatografií s plamenově-ionizační detekcí. Tato technika je bezrozpuštědlová, kde na extrakci a zakoncentrování analytů se využívá tuhá fáze a následně tepelná desorpce přímo v injektoru plynového chromatografu. Současně byla tato metoda porovnána se zavedenou moderní metodou pro odběr a prekoncentrací vzorků SPME.

Vzhledem k dosaženým detekčním limitům je INCAT zařízení vhodné na stanovení BTEX v pitné a odpadní vodě, jak na stopových, tak i na vyšších koncentračních úrovních. Hlavní výhoda INCAT systému spočívá v podstatně nižší ceně analýz (např. v porovnání s P&T), vyšší extrakční kapacitě a mechanické robustnosti v porovnání s SPME a v možnosti vzorkovat přímo v terénu [45].

11. Literatura

- [1] Manahan S. E.: Environmental Chemistry, Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.
- [2] Shojanian S., Oleschuk R. D., McComb M. E., Gesser H. D., Chow A.: Talanta, 50 (1999) 193-205.
- [3] Kuráň P., Soják L.: J. Chromatogr. A, 733 (1996) 119-141.
- [4] Goulinopoulos S. K., Lekkas T. D., Nikolaou A. D.: Chemosphere, 45 (2001) 275-284.
- [5] Dewulf J., Van Langenhove H.: Trends in Anal. Chem., 21 (2002) 637-645.
- [6] Demeestere K., Dewulf J., De Witte B., Van Langenhove H.: J. Chromatogr. A, 1153 (2007) 130-144.
- [7] Neilson A. H.: Organic chemicals: An Environmental Perspective, Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.
- [8] Zwank L., Schmidt T. C., Haderlein S. B., Berg M.: Environ. Sci. Technol., 36 (2002) 2054-2059.
- [9] Straková M., Matisová E.: Chem. Listy, 91 (1997) 330-341.
- [10] Santos F.J., Galceran M.T.: Trends in Anal. Chem., 21 (2002) 672-685.
- [11] Namieśnik J., Wardencki W.: J. High Resol. Chromatogr., 23 (2000) (4) 297-303.
- [12] Hoh E., Mastovska K.: J. Chromatogr. A (2007), doi:10.1016/j.chroma.2007.12.001
- [13] Wang A., Fang F., Pawliszyn J.: J. Chromatogr. A, 1072 (2005) 127-135.
- [14] Saito Y., Ueta I., Kotera K., Ogawa M.: J Chromatogr. A, 1106 (2006)190-195.
- [15] Baltussen E., Cramers C. A., Sandra P. J.: Anal. Bioanal. Chem., 373 (2002) 3-22.
- [16] Pyle S.M., Sovocool G.W., Riddick L.A.: Talanta 69 (2006) 494-499.
- [17] Aguilar C., Jaassen H.-G., Cramers C.A.: J. Chromatogr. A, 867 (2000)207-218.
- [18] Gordin A., Amirav A.: J. Chromatogr. A, 903 (2000)155-172.
- [19] Nardi L.: J. Chromatogr. A, 1017 (2003) 1-15.
- [20] Nardi L.: J. Chromatogr. A, 985 (2003) 85-91.
- [21] Tan B.Ch.D., Marriott P.J., Lee H.K., Morrison P.D.: Analyst, 124 (1999) 651-655.
- [22] Gou Y., Pawliszyn J.: Analytical Chemistry, 72 (2000) 2774-2779.
- [23] Kataoka H.: Anal. Bioanal. Chem., 373 (2002) 31-45.
- [24] Abraham, M.H., et al.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 291 (1990).
- [25] Kamlet, M.J., Taft, R.W.: J. Am. Chem. Soc. 98, 377 (1976).
- [26] Kamlet, M.J., Taft, R.W.: J. Am. Chem. Soc. 98, 2886 (1976).

- [27] Kamlet, M.J., Abboud, J.L.M., Taft, R.W.: J. Am. Chem. Soc. 99, 6027 (1977).
- [28] Kamlet, M.J., Abboud, J.L.M., Taft, R.W.: J. Am. Chem. Soc. 103, 1080 (1981).
- [29] Kamlet, M.J., Abboud, J.L.M., Abraham, M.H., Taft, R.W.: J. Org. Chem. 48, 2877 (1983).
- [30] Abraham, M.H.: Chem. Soc. Rev. 22, 73 (1993).
- [31] Abraham, M.H.: Pure Appl. Chem. 65, 2503 (1993).
- [32] Abraham, M.H.: J. Phys. Org. Chem. 6, 660 (1993).
- [33] Poole, C.F., Poole, S.K.: J. Chromatogr. A 965, 263 (2002).
- [34] Vitha, M., Carr, P.W.: J. Chromatogr. A 1126, 143 (2006).
- [35] Vreuls J. J., Louter A. J. H., Brinkman U. A. Th.: J. Chromatogr. A, 856 (1999) 279-314.
- [36] Bulletin 923, Solid Phase Microextraction: Theory and Optimization of conditions, Supelco, 1998.
- [37] Berezkin V. G., Makarov E. D., Stolyarov B. V.: J. Chromatogr. A, 985 (2003) 63-65.
- [38] Berezkin V. G., Makarov E. D., Stolyarov B. V.: Neftechim, 42 (2002) 242.
- [39] Koziel J. A., Odziemkowski M., Pawliszyn J.: Anal. Chem., 73 (2001) 47-54.
- [40] Qin T., Xu X., Polák T., Pacáková V., Štulík K., Jech L.: Talanta, 44 (1997) 1683-1690.
- [41] Musshoff F., Lachenmeier D.W., Kroener L., Madea B.: J. Chromatogr. A, 958 (2002) 231-238.
- [42] Lipinski J.: Anal. Bioanal. Chem.: 369 (2001) 57-62.
- [43] Shojania S., Oleschuk R. D., McComb R. D., Gesser H. D., Chow A.: Talanta, 50 (1999) 193-205.
- [44] Prikryl, P., Sevcik, J.G.K.: J. Chromatogr. A 1179 (2008) 24.
- [45] Prikryl, P., Kubinec, R., Jurdáková, H., Sevcík, J., Ostrovský, I., Soják, L., Berezkin, V.: Chromatographia 64 (2006) 65.

SUMMARY

1. Introduction

The preparation techniques for environmental samples which allow elimination of liquid solvents in the analytical procedures at low concentration levels as well as the reduction of the sample preparation time are permanently in development [1]. This work has been focused on two of them, Solid-Phase Microextraction (SPME) and the Inside Needle Capillary Adsorption Trap (INCAT).

Sampling of complex gaseous mixtures, including volatile organic compounds (VOCs) by SPME is nowadays one of the most widely used methods. SPME was introduced by Pawliszyn in the early 1990s as a simple, non-expensive and effective extraction technique which does not use any toxic organic solvents. SPME presents many advantages over traditional preconcentration analytical methods by combining sampling, preconcentration, and the transfer of the analytes into a standard gas chromatograph in one step [2,3]. To date, SPME has been successfully applied in numerous environmental, food, flavor, pharmaceutical, clinical, forensic and physicochemical applications [4-6]. Several coatings are commercially available for SPME analysis; fibers are available in different thicknesses with single coatings, mixtures, or co-polymers. These fibers are suitable, e. g., for application of SPME to the analysis of non-polar organic compounds, for example benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), pesticides, etc., and polar organic compounds such as phenols, alcohols, ketones, nitroaromatics, etc.

It is very important to use the appropriate coating for a given application. But how to choose the proper SPME fiber? Probably a routine practice is to explore the literature and/or follow manufacturer's recommendations. Also, it is possible to test all available SPME fibers on the market. Moreover, commercially available stationary phases for SPME fibers are limited and restrict the wide application of SPME. Therefore, new coatings are still being developed to extend the applications of SPME for environmental and other analyses. Selecting those that are suitable for specific groups of compounds or even for a particular analyte among the many possible polymers and adsorbents is not a trivial task. Combination of the SPME and the approach called linear solvation energy relationship (LSER) offers the promising way to characterize the properties of polymers or chromatographic materials used not only as coatings, but also as stationary phases in chromatography. The stationary phases of interest can

be coated on fibers made of suitable materials (fused silica, stainless steel, etc.). The process of making fibers is much easier than that of columns and requires very small amount of material. The SPME device with a selected fiber coating can be used to extract analytes, which are then separated on a standard commercially available column and quantified by gas chromatography (GC) [7]. The chromatographic data obtained are then used to generate solvation parameter model which can give the answer to what type of fiber is the best choice.

In case of INCAT device the sampling of a gaseous or aqueous analyzed mixture can be done by drawing a fixed volume of a sample through the sorbent placed as a layer on the inner surface or inside of a stainless steel needle. The volatile analytes sorbed onto the sorbent (either an adsorbent or a liquid coated onto a support), are thermally desorbed in the heated injection port of a gas chromatograph and then directly swept by the carrier gas into the capillary column for subsequent analysis. Procedure of the solid phase dynamic extraction of organics using a wall coated syringe needle was automated [8].

The main advantages of INCAT device are the simple methodology and easiness and rapidity of the analyses [9]. The drawbacks involve the fact that the samples collected can be not particularly large, the desorption temperature is limited by that of the gas chromatographic injection port, and the elution zones of analytes are slightly dispersed [9]. Other problems consist in competitive effects and variation in sampling efficiencies for the different analyzed compounds as the result of the low capacity of the sorbent [10]. These drawbacks are overcome by a new arrangement of the INCAT device developed in the present thesis.

2. Aims of the work

The aim of the first part of this thesis was to describe and compare interaction models of six studied SPME fibers based on Abraham's solvation parameter model and to demonstrate that the LSER model allows prediction of the selectivity of SPME fibers towards selected pairs of solutes in a satisfactory manner. The other aim was to study the effect of water vapor on selectivity of SPME fibres for polydimethylsiloxane (PDMS) and polyacrylate (PA) coatings in the wide range of relative humidity.

The aim of the second part of this thesis was to develop a cheaper device with adsorbent inside of the full volume of stainless steel needle suitable for the preconcentration of trace volatile organic compounds, i.e., benzene, toluene, ethylbenzene, para- and ortho-xylenes (BTEX) from aqueous samples, using Porapak Q as a sorbent material and wet alumina as

a source of desorptive water vapour flow in a closed analytical system. The other task was to investigate the effects of experimental parameters, as temperature of the sample, temperature of the GC injection port, the sample flow rate and volume as well as the concentration of analytes, on the analyte recoveries. The SPME fiber with 65 μ m PDMS/DVB coating was used as a comparative method for headspace sampling of volatiles from aqueous matrices.

3. LSER

In order to characterize and to predict the selectivity of studied commercially available SPME fibers towards VOCs of different polarity, gas-fiber distribution coefficients K_c of fourteen solutes have been obtained by GC using the solid-phase microextraction. These distribution coefficients have been used to construct LSER equation developed by Abraham et al. [11]. The LSER approach allows us to understand what types of molecular interactions are involved in the partition/adsorption process, to examine the selective behavior of the coating towards the studied VOCs, and to predict selectivity towards a very large number of possible pairs of VOCs. The LSER method of Abraham has previously been used to characterize various materials such as pure liquids [12], polymers [13,14], biological materials [15], crude oils [16-18], adsorbents [19-29] and column selectivity [30]. The main advantage of the LSER approach lies in its ability to describe independently the contribution of individual molecular interactions to the retention process [31].

The general LSER equation describing solute-solvent interactions can be expressed as follows

$$\text{Log } SP = c + eE + sS + aA + bB + lL \quad (1)$$

Each term in Eq. 1 represents a type of contribution among various intermolecular interactions to the transport-related processes. In Eq. 1, log SP is the dependent variable, where SP refers to some solute properties on a given sorbent. For the gas-fiber sorption process of VOCs with SPME fiber, SP can be the distribution coefficient, K_c , of the solute between the gas and fiber coating. The magnitude of K_c illustrates the sorption capacity of a given solute to SPME fiber. K_c is defined according to Eq. 2

$$K_c = (C_f/C_g) \quad \text{with} \quad C_g \rightarrow 0 \quad (2)$$

where C_f and C_g are the concentrations of solutes in the fiber phase and in the gas phase, respectively.

The independent variables are solute descriptors, which are defined as: E is a solute excess molar refraction [32] that reflects the ability of the solute to interact with a sorbent through π - and n -electron pairs, S is the solute dipolarity/polarizability parameter [33], A is a measure of the solute hydrogen-bond acidity [15], B is a measure of the solute hydrogen bond basicity [15] and L is the solute gas-liquid distribution coefficient on n-hexadecane at 298 K and represents dispersion/cavity interactions [34]. The above mentioned solute parameters are derived from physicochemical and thermodynamic measurements. Solute descriptors are nowadays available for more than 5000 compounds. The experimental distribution coefficients K_c are regressed against all descriptors for the selected probe solutes by the multiple linear regressions to generate LSER equation for appropriate SPME fiber analogous to Eq. 1. The regression method yields the following coefficients which characterize the capacity of the SPME fiber coating used as stationary phase to enter into interactions complementary to those of the solute solvation parameters. The c is an intercept of equation and represents the chromatographic system characteristics, the r constant is the tendency of the phase to interact with solute π - and n -electron pairs, the s constant is the ability of the phase to take part in dipole-dipole and dipole-induced interactions, the a constant is a measure of the sorbent hydrogen bond basicity, the b is a measure of the sorbent hydrogen bond acidity and the l constant represents a combination of the ability for phase cavity formation and dispersion interactions.

4. Results of multivariate statistical analysis for LSER equations

The observed distribution coefficients data of 22 probe solutes on six SPME fibers were regressed against solvation parameters by a multiple linear regression to generate a LSER of the form in Eq 1. The LSER results are given as the following equations:

- PDMS fiber:
 $\log K_{fg} = -0,78 + 0,69E + 0,39S + 1,38A + 1,61B + 0,91L$
- PA fiber:
 $\log K_{fg} = -0,17 + 1,90S + 2,22A + 0,53L$
- CW/DVB fiber:
 $\log K_{fg} = 0,12 - 0,50E + 1,35S + 2,15A - 0,52B + 0,98L$
- PDMS/DVB fiber:
 $\log K_{fg} = 1,25 - 0,50E + 0,68S + 1,24A + 0,92L$

- CAR/PDMS fiber:
 $\log K_{fg} = 3,95 + 0,31S - 0,36A + 0,43L$
- DVB/CAR/PDMS fiber:
 $\log K_{fg} = 2,76 + 0,65S + 0,54L$

The obtained results are statistically significant, with correlation coefficients above 0.93, low value of standard deviation and good F-statistic and they make chemical sense too.

PDMS fiber exhibits all types of interactions except interaction through π - and n -electron pairs. However, the dispersion/cavity interactions play the main role in sorption on PDMS coating. Polyacrylate coating has high a and s parameters as expected and it should retain acidic and polar compounds. CW/DVB fiber comprises similar properties as PA fiber but it has two times higher cavity/dispersion term, apparently due to the properties of divinylbenzene adsorbent. Fiber coated with PDMS/DVB polymers interacts with analytes mainly through solute acidity, cavity/dispersion and dipolarity/polarizability interactions. A characteristic of PDMS/DVB fiber is a weak electron lone pair repulsion (e -coefficient is negative), which is different to all other studied phases. CAR/PDMS fiber and DVB/CAR/PDMS fiber have adsorption coatings with similar behavior. Their major component Carboxen is a carbon molecular sieve with microporous structure and a very high capacity to retain volatiles. CAR/PDMS fiber has slightly acidic properties which indicates negative a value, probably due to residue acidic groups on the carbon surface [35].

5. Influence of water vapor on SPME interactions

Experiments and calculations were carried out in the same way as described above at relative humidities 10, 30, 50, 70 and 90% in the sample. Influence of water vapor was studied only for PDMS and PA fibers.

Humidity is a very important factor that influences the SPME sampling process. Three major interactions governing the water sorption are hydrogen-bond acidity > dipolarity/polarizability > hydrogen-bond basicity.

PDMS fiber has less polar character and interacts predominantly by dispersion interactions. Increasing relative humidity in the sample slightly enhance its polarity by increasing the hydrogen-bond basicity and dipolarity/polarizability and reducing dispersion/cavity. On the other hand hydrogen-bond acidity has decreasing tendency, presumably because PDMS can act as stronger base than the water sorbed on the surface (Figure 1). Nevertheless the dispersion/cavity interactions are still determinant.

Highly polar PA fiber intensifies its polarity in presence of water vapor; s and a coefficients increase (Figure 2). The dispersion/cavity coefficient l slightly increases too. This is a little bit surprising assuming the

properties of PA and water. One explanation could be that water creates thin film on surface of the polyacrylate coating and then the sorption process is not simply gas-solid partition but also gas-water surface adsorption may occur [35].

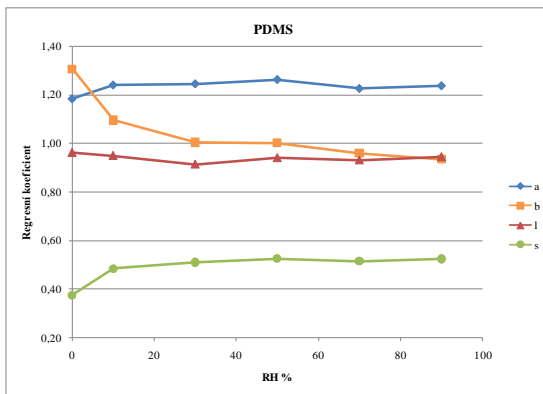


Fig. 1. System coefficients for the sorption of organic vapors on PDMS fiber at different relative humidities and 296 K.

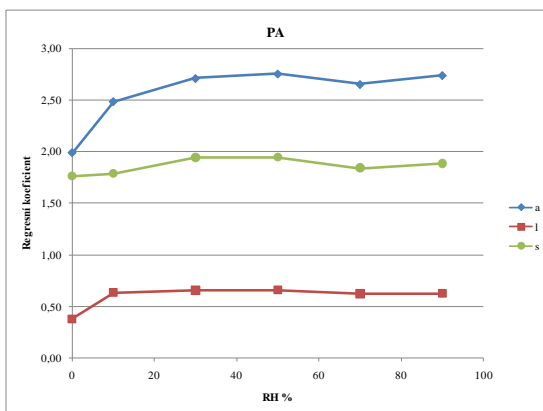


Fig. 2. System coefficients for the sorption of organic vapors on PA fiber at different relative humidities and 296 K.

5. Development of the new INCAT device with Al_2O_3

A new INCAT device with adsorbent inside of the whole volume of stainless steel needle was developed for the preconcentration of trace volatile organic compounds (BTEX) from headspace of aqueous samples. As can be seen from Fig. 3 it comprises a stainless steel needle N, stainless

steel O-ring O, stainless steel frits F, MTB sampling on/off valve V, adsorbent Porapak Q 0.15 – 0.18 mm (50 mm length of needle) P, and alumina 0.2 – 0.4 mm (7 mm length of needle) A.

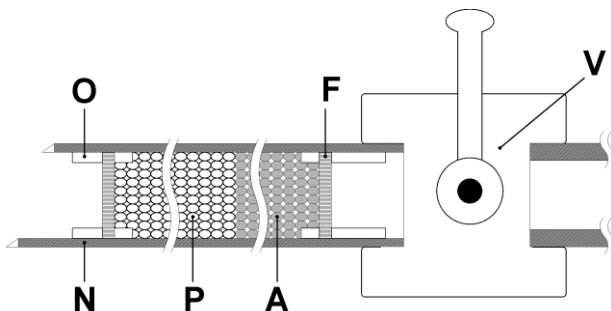


Fig. 3. Scheme of INCAT system. N – stainless steel needle, O – stainless steel O-ring, F – stainless steel frits, P – adsorbent Porapak Q, A – adsorbent alumina, V – MTB sampling on/off valve.

Fig. 4 represents single steps of adsorption and desorption of BTEX from INCAT device. Aqueous sample is purged by 80 mL of air through the stainless steel needle by means of a syringe with 100 ml volume at speed about 0.4 ml min^{-1} and stripped BTEX are retained in INCAT device (Fig. 4A).

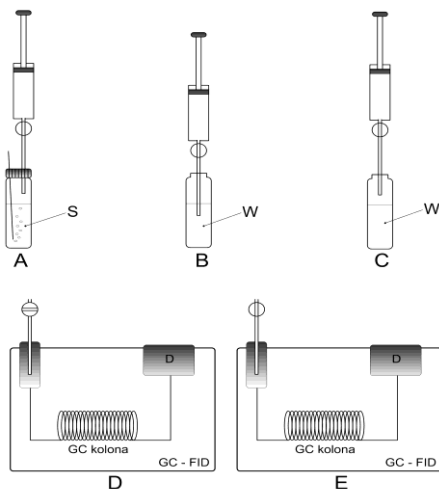


Fig. 4. Scheme of sorption and desorption process of INCAT device. A – purging and sampling of aqueous samples, B – flushing of INCAT device by water to wet alumina, C – removing of residual water, D – desorption, E – cleaning. S – sample; W – water; D – detector.

Subsequently the INCAT device is flushed by cca 0.1 ml of destilated water to wet alumina (Fig. 4B) and then by cca 0.5 ml of air to remove residual water (approx. of 30 μl) (Fig. 4C) at temperature 40°C. Then the valve is closed and the INCAT device is introduced to GC injection port with a 1 ml liner in the splitless mode at 270 °C. Adsorbed analytes are thermally desorbed from Porapak Q and displaced to the injection port with gradually purging water steam formed by evaporation of water (approx. of 9 μl as determined by weighing of alumina sorbent). Various materials were tested for the water reservoir in needle concentrator, e.g. silica and molecular sieve, but the alumina was found to be most suitable. Desorbed analytes are separated by capillary gas chromatography and detected by FID detector (Fig. 4D). Once the analyse is finished the valve on INCAT device is open and residual organic compounds are removed by stream of helium with flow of 70 ml min⁻¹ within 2 minutes (Fig. 4E) [36].

6. Linearity, recovery, repeatability, LOD and LOQ values of BTEX obtained by INCAT in comparison with SPME method

Dependences of BTEX peak areas on the concentration in water sample for INCAT device was linear over a wide concentration range over of four orders of magnitude. Only in case of benzene the peak area reaches a maximum at concentration of 2500 ppb and then decreases due to oversaturation of the INCAT device.

Linearity of INCAT device in this range was verified by Mandel's fitting test. Regression coefficients (R^2) for INCAT device are in range 0.998-0.999 in concentration range 0.2-100 ppb for benzene and o-xylene and 0.2-200 ppb for toluene, ethylbenzene and p-xylene (see Fig. 1). In the case of SPME sampling the dependences of BTEX peak areas do not follow linear trend and extracted amounts are much lower than for INCAT device.

There was an appreciable difference in recoveries too. INCAT recoveries of toluene, ethylbenzene and xylenes lie in range 65-90% and slightly increase with increasing concentration. BTEX recoveries for SPME are much lower (less than 45%) and strongly dependent on concentration, which results from low sorption capacity of the SPME fiber compared to new INCAT device.

Repeatability of measurement was expressed by relative standard deviations (RSD). Mean value of RSDs for INCAT device was 4.4%, for SPME sampling RSD was slightly higher, 6.8%.

Limits of detection (LOD) of BTEX for INCAT method are from 0.019 to 0.125 $\mu\text{g L}^{-1}$ and from 0.027 – 0.382 $\mu\text{g L}^{-1}$ for SPME method (Table 1). The LOD value is 3-times higher for benzene achieved by SPME

method in comparison with that achieved by INCAT method. The LOD values of toluene, ethylbenzene and xylenes are practically the same for both methods. The INCAT method provides higher noise in comparison with SPME, which is caused by decomposition products from INCAT device during thermal desorption [36].

Table 1. Limits of detection (LOQ) and quantification (LOD), noise, and results from Mandel's fitting test for SPME and the INCAT method.

Analyt	SPME			INCAT			R ²	F _{krit.}	F _{typ.}
	LOD	LOQ	Noise	LOD	LOQ	Noise			
	[$\mu\text{g.L}^{-1}$]	[$\mu\text{g.L}^{-1}$]	[mV]	[$\mu\text{g.L}^{-1}$]	[$\mu\text{g.L}^{-1}$]	[mV]			
Benzene	0,382	1,042	0,032	0,125	0,341	0,056	0,99846 ^a	13,75	3,63
Toluene	0,144	0,393	0,030	0,104	0,284	0,067	0,99990 ^b	12,25	6,84
Etylbenzene	0,075	0,207	0,031	0,073	0,199	0,074	0,99998 ^b	12,25	4,07
p-Xylene	0,027	0,074	0,031	0,019	0,052	0,050	0,99999 ^b	12,25	0,76
o-Xylene	0,068	0,185	0,048	0,059	0,161	0,053	0,99998 ^a	13,75	5,08

* Nine points on graph (0.2–100 $\mu\text{g.L}^{-1}$), ** Ten points on graph (0.2–200 $\mu\text{g.L}^{-1}$)

7. Conclusions

The linear solvation energy relationship approach provides sufficient characterization of the sorption properties of various SPME fibers in term of molecular interactions. This characterization allows to predict the behavior of SPME fiber coatings towards VOCs in term of selectivity and to compare them. In the present work, the LSER method allows to predict extent of the affinity of any volatile organic compound to particular stationary phase of SPME fiber.

This study shows that the presence of water vapor in the sample can dramatically reduce extracted amount and change physical-chemical properties of SPME coating. Hence, the selectivity of SPME fiber of volatiles is also affected by ambient humidity and can be completely changed. Relative humidity of air samples should be therefore carefully controlled.

Based on presented findings, it appears that combination of SPME and LSER approach could be used for characterization of newly developed chromatographic stationary phases and for prediction of their selectivity to various groups of organic compounds. In addition, these testing procedures can be carried out even at low temperatures and high relative humidity which are not directly feasible by standard GC [35].

A new arrangement of the full inside volume needle capillary adsorption trap device with Porapak Q as a sorbent material and wet alumina as a source of desorptive water vapour flow enable high efficiency and repeatability of adsorption and desorption of trace quantities of BTEX from headspace of water matrix. The developed INCAT device is suitable for the analysis of BTEX in drinking and waste water samples. The limit of detection as well as limit of quantification of BTEX compounds analyzed in INCAT device are comparable to those for SPME method. The main advantages of INCAT device in comparison to SPME device lie mainly in substantially higher extraction capacity, mechanical robustness and easiness of operation and optimization. Inconsiderable advantage is robustness to operating conditions changes during the sampling mode. The drawbacks involve the coelution of benzene and toluene with water as a solvent peak causing slightly worse detection and quantification limits in comparison with ethylbenzene and xylenes [36].

8. References

- [1] Namieśnik J., Wardencki W.: *J. High Resol. Chromatogr.*, 23 (2000) (4) 297-303.
- [2] J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction - Theory and Practice*, Wiley-VCH, New York, 1997.
- [3] S.A. Scheppers-Wiercinski (Editor), *Solid Phase Microextraction: A Practical Guide*, Marcel Dekke, New York, 1999.
- [4] J. Pawliszyn (Editor), *Applications of Solid Phase Microextraction*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.
- [5] <http://www.spme.uwaterloo.ca/SPMEdata/spmedata.html>
- [6] G. Ouyang, J. Pawliszyn, *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 1059.
- [7] T. Gorecki, J. Pawliszyn, *Can. J. Chem.* 74 (1996) 1297.
- [8] Lipinski J.: *Anal. Bioanal. Chem.*: 369 (2001) 57-62.
- [9] Qin T., Xu X., Polák T., Pacáková V., Štulík K., Jech L.: *Talanta*, 44 (1997) 1683-1690.
- [10] Shojania S., Oleschuk R. D., McComb R. D., Gesser H. D., Chow A.: *Talanta*, 50 (1999)193-205.
- [11] M.H. Abraham, R.M. Doherty, M.J. Kamlet, R.W. Taft. *Chem. Britain* (1986) 551.
- [12] J.L. Selves, M.H. Abraham, P. Burg, *Fluid Phase Equilib.* 148 (1998) 69.
- [13] R.A. McGill, M.H. Abraham, J.W. Grate, *Chem. Tech.* 29 (1994) 27.
- [14] J.W. Grate, S.J. Patrash, M.H. Abraham, C.M. Du, *Anal. Chem.* 68 (1996) 913.
- [15] M.H. Abraham, *Chem. Soc. Rev.* 22 (1993) 73.

- [16] P. Burg, J.L. Selves, J.P. Colin, *Anal. Chim. Acta* 317 (1995) 107.
- [17] P. Burg, J.L. Selves, J.P. Colin, *Fuel* 76 (1997) 85.
- [18] P. Burg, J.L. Selves, J.P. Colin, *Fuel* 76 (1997) 1005.
- [19] M.H. Abraham, C.M. Du, J.W. Grate, R.A. McGill, W.J. Shuely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 1863.
- [20] J.W. Grate, M.H. Abraham, C.M. Du, R.A. McGill, W.J. Shuely, *Langmuir* 11 (1995) 2125.
- [21] F. Mutelet, G. Ekulu, M. Rogalski, *J. Chromatogr. A* 969 (2002) 207.
- [22] S. Tian, L. Zhu, Y. Shi, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 489.
- [23] P. Burg, D. Cagniant, *Carbon* 41 (2003) 1031.
- [24] J.H. Park, Y.C. Weon, *Anal. Sci.* 12 (1996) 733.
- [25] C. Vagner, G. Finqueneisel, T. Zimny, P. Burg, B. Grzyb, J. Machnikowski, J.V. Weber, *Carbon* 41 (2003) 2847.
- [26] P. Burg, D. Cagniant, P. Fydrych, P. Magri, R. Gruber, J. Bimer, G. Nanse, A. Jankowska, *Fuel Process. Technol.* 79 (2002) 233.
- [27] P. Burg, P. Fydrych, D. Cagniant, G. Nanse, J. Bimer, A. Jankowska, *Carbon* 40 (2002) 1521.
- [28] P. Burg, P. Fydrych, M.H. Abraham, M. Matt, R. Gruber, *Fuel* 79 (2000) 1041.
- [29] P. Burg, M.H. Abraham, D. Cagniant, *Carbon* 41 (2003) 867.
- [30] C.F. Poole, S.K. Poole, *J. Chromatogr. A* 965 (2002) 263.
- [31] M. Vitha, P.W. Carr, *J. Chromatogr. A* 1126 (2006) 143.
- [32] M.H. Abraham, G.S. Whiting, R.M. Doherty, W.J. Shuely, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1990) 1451.
- [33] M.H. Abraham, G.S. Whiting, R.M. Doherty, W.J. Shuely, *J. Chromatogr.* 587 (1991) 213.
- [34] M.H. Abraham, P.L. Grellier, R.A. McGill, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1987) 797.
- [35] Prikryl, P., Sevcik, J.G.K.: *J. Chromatogr. A* 1179 (2008) 24.
- [36] Prikryl, P., Kubinec, R., Jurdáková, H., Ševčík, J., Ostrovský, I., Soják, L., Berezkin, V.: *Chromatographia* 64 (2006) 65.

Seznam publikací/List of publications

1. Prikryl, P., Kubinec, R., Jurdakova, H., Sevcik, J., Ostrovsky, I., Sojak, L., Berezkin, V.: Comparison of needle concentrator with SPME for GC determination of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in aqueous samples, *Chromatographia* **64**, 65-70 (2006).
2. Prikryl, P., Horak, D., Ticha, M., Kucerova, Z.: Magnetic IDA-modified hydrophilic methacrylate-based polymer microspheres for IMAC protein separation, *J. Sep. Sci.* **29**, 2541-2549 (2006).
3. Prikryl, P., Havlickova, L., Pacakova, V., Hradilova, J., Stulik, K., Hofta, P.: An evaluation of GC-MS and HPLC-FD methods for analysis of protein binders in paintings, *J. Sep. Sci.* **29**, 2653-2663 (2006).
4. Tvrdek, D., Dunder, P., Povysil, C., Prikryl, P., Melcakova, S., Plankova, M.: Downregulation of myc promoter-binding protein 1 (MBP-1) in growth-arrested malignant B cells, *Folia Biol.* **53**, 207-215 (2007).
5. Prikryl, P., Sevcik, J.G.K.: Characterization of sorption mechanisms of solid-phase microextraction with volatile organic compounds in air samples using a linear solvation energy relationship approach, *J. Chromatogr. A* **1179**, 24-32 (2008).
6. Blasko, J., Kubinec, R., Husova, B., Prikryl, P., Pacakova, V., Stulik, K., Hradilova, J.: Gas chromatography/mass spectrometry of oils and oil binders in paintings, *J. Sep. Sci.* **31**, 1067-1073 (2008).