

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Edita Pusvaškienė

**NAUJŲ MIKROEKSTRAKCIJOS SISTEMŲ KŪRIMAS, TYRIMAS IR
TAIKYMAS LAKIŲ AROMATINIŲ ANGLIAVANDENILIŲ
NUSTATYMOI**

Daktaro disertacija

Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2010

Disertacija rengta 2006-2010 metais Vilniaus Universitete.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Vida Vičkačkaitė (Vilniaus Universitetas, fiziniai mokslai,
chemija – 03 P).

TURINYS

SANTRUMPOS.....	6
ĮVADAS.....	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	11
1.1. Mikroekstrakcijos metodų apžvalga.....	11
1.1.1. Kietafazė mikroekstrakcija.....	11
1.1.1.1. Kietafazės mikroekstrakcijos teoriniai pagrindai ir atlikimo technika.....	11
1.1.1.2. Veiksniai, įtakojantys kietafazės mikroekstrakcijos efektyvumą.....	14
1.1.1.3. Kietafazėje mikroekstrakcijoje naudojami strypeliai ir dangos.....	18
1.1.2. Mikroekstrakcija tirpikliais.....	21
1.1.2.1. Mikroekstrakcija tirpiklio lašu.....	21
1.1.2.2. Mikroekstrakcija naudojant nesimaišančias skystas plėveles.....	30
1.1.2.3. Dispersinė skysčių-skysčių mikroekstrakcija.....	34
1.2.1. Lakių aromatinių angliavandenilių savybės ir taikymas.....	37
1.2.2. Lakių aromatinių angliavandenilių nustatymo metodų apžvalga.....	39
2. EKSPERIMENTO METODIKA.....	46
2.1. Reagentai ir tirpalai.....	46
2.1.1. Reagentai.....	46
2.1.2. Tirpalai.....	47
2.2. Aparatūra.....	47
2.3. Dujų chromatografinės sąlygos.....	49
2.4. Anglies nanovamzdelių sintezė.....	50
2.5. Kietafazės mikroekstrakcijos sistemos gaminimas.....	50
2.6. Analizės rezultatų įvertinimas.....	51
2.7. Rezultatų apskaičiavimas priedų metodu.....	52

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	53
3.1. Lakių aromatinių angliavandenilių kietafazė mikroekstrakcija panaudojant anglies nanovamzdelių dangą.....	53
3.1.1. Dangos gaminimas ir savybių tyrimas.....	54
3.1.2. Lakių aromatinių angliavandenilių ekstrakcijos sąlygų optimizavimas.....	57
3.1.3. Metodo analizinės charakteristikos.....	60
3.1.4. Metodo praktinis pritaikymas.....	61
3.2. Lakių aromatinių angliavandenilių skysčių-skysčių mikroekstrakcija kapiliare.....	62
3.2.1. Ekstrakcijos sąlygų optimizavimas.....	63
3.2.2. Metodo analizinės charakteristikos.....	68
3.2.3. Metodo praktinis pritaikymas.....	69
3.3. Lakių aromatinių angliavandenilių mikroekstrakcija užšaldomu tirpiklio lašu.....	70
3.3.1. Ekstrakcijos sąlygų optimizavimas.....	70
3.3.2. Metodo analizinės charakteristikos.....	75
3.3.3. Metodo praktinis pritaikymas.....	76
3.4. Lakių aromatinių angliavandenilių dispersinė skysčių-skysčių mikroekstrakcija.....	78
3.4.1. Ekstrakcijos sąlygų optimizavimas.....	78
3.4.2. Metodo analizinės charakteristikos.....	83
3.4.3. Metodo praktinis pritaikymas.....	85
3.5. Lakių aromatinių angliavandenilių dispersinė skysčių-skysčių mikroekstrakcija užšaldant ekstraktą.....	86
3.5.1. Ekstrakcijos sąlygų optimizavimas.....	87
3.5.2. Metodo analizinės charakteristikos.....	89
3.5.3. Metodo praktinis pritaikymas.....	91
3.6. Lakių aromatinių angliavandenilių mikroekstrakcijos metodų palyginimas.....	92

IŠVADOS.....	97
AUTORIAUS MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS.....	99
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	100

SANTRUMPOS

BTEX – benzenas, toluenas, etilbenzenas, ksilenas;

CAR / PDMS – karboksenas / polidimetilsiloksanas;

CW / DVB – karbovaksas / divinilbenzenas;

CW / TPR 100 – karbovaksas / sintetinė derva 100;

DBF – dibutilftalatas;

DSSME – dispersinė skysčių – skysčių mikroekstrakcija;

KFME – kietafazė mikroekstrakcija;

PA – poliakrilatas;

PDMS – polidimetilsiloksanas;

PDMS / DVB – polidimetilsiloksanas / divinilbenzenas;

[poli(VHMI)-tauratas] - poli(1-vinil-3-heksilimidazolio)tauratas;

[poli(VHMI-NTf2)] – poli(1 – vinilo- 3 – heksilimidazolio) bis
(trifluorometil)sulfonilimidas.

ĮVADAS

Organiniai junginiai, susidarę natūraliai arba antropogeninės veiklos metu, gali stipriai įtakoti ir pakeisti gamtinę aplinką. Lakūs aromatiniai angliavandeniliai, t.y. benzenas, toluenas, etilbenzenas ir ksilenas (BTEX), laikomi pavojinga gamtinių ir antropogeninių organinių junginių grupe [1, 2]. BTEX gamtoje randami naftoje, bituminiuose mineraluose. Antropogeninės veiklos metu šios medžiagos atsiranda ir išsisklaido aplinkoje, deginant mazutą arba kitą kurą gamyklose, netinkamai kurą transportuojant ir saugant rezervuaruose [1, 3]. Šių medžiagų šaltinis taip pat yra transporto išmetamos dujos, užkastos pavojingos gamyklinės atliekos, tirpikliai [1, 3]. Patekę į troposferą, lakūs aromatiniai angliavandeniliai dalyvauja fotocheminėse reakcijose, kurių metu susidaro priežemio ozonas, darantis neigiamą įtaką žmogui, gyvenamajai aplinkai ir gamtai. Priežemio ozonas dalyvauja oksidacijos reakcijose, įtakoja aerozolių bei smogo susidarymą, yra fotocheminio smogo dalis, pasižymi suminiu veikimu su kitais fotooksidantais [4].

Lakiais aromatiniais angliavandeniliais užteršiamas ne tik oras, bet ir dirvožemis, vanduo [5]. Žmonėms šių medžiagų trumpalaikis poveikis sukelia galvos skausmą, nuovargį, nervinės sistemos sutrikimus, imuninės sistemos slopinimą ir mažakraujystę. Ilgiau veikiant BTEX sukelia genetinius pakitimus, vėžį, traukulius, kepenų, inkstų, akių ir centrinės nervų sistemos pažeidimus [6]. Kadangi BTEX toksiški ir kancerogeniški, būtini analizės metodai, leidžiantys nustatyti mažas jų koncentracijas [7]. Nors pastaruoju metu analizinės aparatūros techninės galimybės didžiulės, vis dėlto daugeliu atvejų prieš instrumentinę analizę mėginius būtina išvalyti, sukonzentruoti [8]. Aplinkos mėginių paruošimui naudojami įvairūs ekstrakcijos metodai, kuriais analizės sukonzentruojamos bei atskiriamos nuo matricos [7]. Šie mėginių paruošimo metodai sudaro 60 – 80 % analizės laiko bei darbo sąnaudų. Vieni iš populiariausių mėginių paruošimo būdų yra skysčių-skysčių ekstrakcija bei

kietafazė ekstrakcija. Tačiau šie ekstrakcijos būdai ilgi, imlūs darbui, jiems sunaudojami dideli kiekiai brangių organinių tirpiklių [8, 9].

Pastaruuju metu sukurta keletas naujų, labai perspektyvių ekstrakcijos metodų – pagreitinta ekstrakcija tirpikliais, ekstrakcija superkritiniais skysčiais, ekstrakcija naudojant mikrobangas. Jie žymiai greitesni už klasikinius metodus (trunka tik keletą – keliolika minučių), naudoja daug mažesnius tirpiklių kiekius (paprastai keliolika mililitrų), tačiau jiems reikalinga sudėtinga ir brangi aparatūra. Be to, jais galima ekstrahuoti dažniausiai tik iš kietų mėginių.

Todėl viena iš pagrindinių pastarųjų metų analizinės chemijos vystymosi krypčių – naujų, efektyvių mėginio paruošimo analizei metodų paieška, tyrimas ir taikymas. Vienas iš naujausių ir perspektyvių ekstrakcijos metodų yra kietafazė mikroekstrakcija (KFME), pasiūlyta 1989 metais [10], o 1995 jau komercializuota. Tai miniatiūrizuotas kietafazės ekstrakcijos variantas. Šis mikroekstrakcijos metodas greitas, paprastas, lengvai automatizuojamas. Ekstrakcijai visiškai nenaudojami tirpikliai, todėl analizuojant ekstraktą dujų chromatografijos metodu, chromatogramoje nėra perskyrimą apsunkinančios tirpiklio smailės, nekyla pavojus perkrauti chromatografinę kolonėlę. Tačiau pramoniniu būdu gaminami kvarciniai KFME strypeliai yra brangūs, trapūs, todėl dirbti su jais reikia atsargiai. Net ir tinkamai naudojami strypeliai gali būti panaudoti tik apie šimtą kartų, po to jie nusidėvi. Todėl aktualu kurti naujas, patvaresnes, pigesnes, efektyvesnes KFME sistemas.

1996 m., pasirodė pirmieji bandymai miniatiūrizuoti skysčių-skysčių ekstrakcija. Iki šiol jau pasiūlyti keli skysčių-skysčių mikroekstrakcijos variantai: mikroekstrakcija tirpiklio lašu, skysčių-skysčių mikroekstrakcija kapiliare, dispersinė skysčių-skysčių mikroekstrakcija (DSSME) ir daugybė šių variantų atmainų. Ekstrahuojant visais šiais metodais, ekstrakcijai pakanka kelių mikrolitrų tirpiklio. Teisingai parinkus ekstrahentą, analitės smarkiai sukonzentruojamos. Šie mikroekstrakcijos metodai yra pakankamai nauji, todėl kol kas pritaikyti tik nedaugelio analičių ekstrakcijai.

Šioje daktaro disertacijoje apibendrintų mokslinių tyrimų tikslas – ištirti kietafazės mikroekstrakcijos metodo ir įvairių skysčių-skysčių mikroekstrakcijos metodų galimybes greitai ir efektyviai lakių aromatinių angliavandenilių ekstrakcijai, paruošti ir pritaikyti mikroekstrakcijos metodikas vandeninių mėginių analizei.

Disertacinio darbo uždaviniai:

1. Sukurti naują KFME sistemą dengiant anglies nanovamzdelius ant nerūdijančio plieno strypelio. Ištirti šios KFME sistemos galimybes ekstrahuoti lakius aromatinius angliavandenilius. Paruošti lakių aromatinių angliavandenilių KFME metodiką ir pritaikyti ją vandens mėginių analizei.
2. Ištirti skysčių-skysčių mikroekstrakcijos kapiliare metodo galimybes ekstrahuoti lakius aromatinius angliavandenilius, paruošti lakių aromatinių angliavandenilių skysčių-skysčių mikroekstrakcijos kapiliare metodiką ir pritaikyti ją vandens mėginių analizei.
3. Ištirti mikroekstrakcijos užšaldomu tirpiklio lašu metodo galimybes ekstrahuoti lakius aromatinius angliavandenilius, paruošti lakių aromatinių angliavandenilių mikroekstrakcijos užšaldomu tirpiklio lašu metodiką ir pritaikyti ją vandens mėginių analizei.
4. Ištirti dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos metodo galimybes ekstrahuoti lakius aromatinius angliavandenilius, paruošti lakių aromatinių angliavandenilių dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos metodiką ir pritaikyti ją vandens mėginių analizei.
5. Ištirti dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos užšaldant ekstraktą metodo galimybes ekstrahuoti lakius aromatinius angliavandenilius, paruošti lakių aromatinių angliavandenilių dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos užšaldant ekstraktą metodiką ir pritaikyti ją vandens mėginių analizei.
6. Palyginti ir įvertinti paruoštas lakių aromatinių angliavandenilių mikroekstrakcijos metodikas.

Ginamieji disertācijas teigieni:

1. Anglies nanovamzdeliai gali būti naudojami sorbentu lakių aromatinių angliavandenilių ekstrakcijai.
2. Lakių aromatinių angliavandenilių mikroekstrakcijos metodai yra greiti, pigūs, paprasti bei efektyvūs.
3. Mikroekstrakcijos metodo pasirinkimą iņtakoja mėginio matrica.
4. Lakių aromatinių angliavandenilių mikroekstrakcijos metodai tinkami realių objektų analizei.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Mikroekstrakcijos metodų apžvalga

1.1.1. Kietafazė mikroekstrakcija

Kietafazė mikroekstrakcija – tai miniatiūrizuotas klasikinio ekstrakcijos metodo, kietafazės ekstrakcijos, variantas. KFME – tai naujas, efektyvus ir greitas mėginio paruošimo būdas, kuris remiasi analičių sorbcija ant plono sorbento sluoksnio, padengto ant kvarco strypelio, patalpinto tuščiavidurėje adatoje. Šį metodą 1989 metais pasiūlė J. Pawliszynas [10]. Kietafazė mikroekstrakciją ypač efektyvu derinti su dujų chromatografinė analize, nes, naudojant dujų chromatografinės analizės metodą, analitės termiškai desorbuojamos chromatografo garintuve, todėl desorbcijai nenaudojami dujų chromatografinę kolonėlę galintys perkrauti tirpikliai. Be to, chromatogramoje nėra tirpiklio smailės ir todėl palengvėja analičių smailių chromatografinis perskyrimas. Šis ekstrakcijos metodas gali būti lengvai automatizuojamas, o tai žymiai palengvina ekstrakcijos atlikimą.

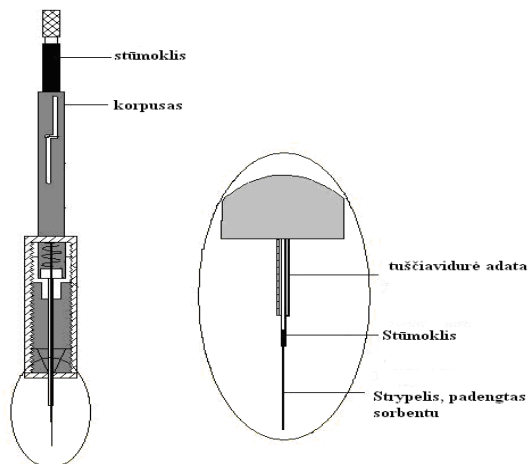
1.1.1.1. Kietafazės mikroekstrakcijos teoriniai pagrindai ir atlikimo technika

KFME sistemą (1.1 pav.) sudaro 1 cm ilgio kvarcinis strypelis, padengtas sorbento sluoksnio. Kvarcinis strypelis pritvirtintas prie stūmoklio, įtaisyto nerūdijančio plieno adatoje, kuri tvirtinama prie prietaiso korpuso [11, 12].

Medžiagos sukoncentravimas vyksta tokiu būdu: adatai pradūrus indo su mėginiu kamštelį, strypelis su sorbentu išstumiamas iš adatos ir panardinamas į mėginį arba paliekamas viršerdvėje virš jo [13]. Po ekstrakcijos strypelis įtraukiamas atgal į adatą. Adata įvedama į dujų chromatografo garintuvą, strypelis vėl išstumiamas iš adatos, vyksta analičių terminė desorbcija [14].

Galima išskirti tris KFME atlikimo būdus: tiesioginę KFME, KFME iš viršerdvės ir KFME su membranine apsauga. Tiesioginės KFME metu

stypelis panardinamas į analizuojamąjį tirpalą. Analitės pasiskirsto tarp vandeninio tirpalo ir stypelio dangos.



1.1 pav. KFME schema.

Sorbuotas analitės kiekis kvarcinio stypelio dangoje, esant pusiausvyrai, yra proporcingas analitės koncentracijai tirpale:

$$n = \frac{c_o V_f V_s K}{KV_f + V_s} \quad (1)$$

kur

n - sorbuotas analitės molekulių skaičius;

c_o - pradinė analitės koncentracija vandeniniame tirpale;

V_f ir V_s - stypelio dangos ir vandeninio tirpalo tūriai;

K - analitės pasiskirstymo koeficientas danga / vandeninis tirpalas.

KV_f aprašo analitės kiekį, kurį sorbuoja stypelio danga, šio dydžio įtaka didesnio tūrio mėginiams yra nežymi, tačiau mažinant mėginio kiekį, jo įtaka didėja. Vidutiniškai lakių nepolinių junginių atveju pasiskirstymo koeficientas K dažniausiai būna didelis, todėl, pasiekus pusiausvyrą, didesnė mėginio dalis gali būti išekstrahuojama [14]. Jeigu analitės pasiskirstymo koeficientas K yra nedidelis, o mėginio tūris žymiai didesnis už dangos tūrį ($KV_f \ll V_s$), tai ekstrahuojamos analitės kiekis apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$n = c_o V_f K \quad (2)$$

Iš (2) lygties matyti, kad tarp analitės kiekio strypelio dangoje ir jos koncentracijos vandeniniame tirpale egzistuoja tiesinė priklausomybė, kai adsorbcijos sąlygos analizuojamame mėginyje bei desorbcijos sąlygos dujų chromatografo garintuve yra pastovios [15, 16].

Šis mikroekstrakcijos būdas taikomas skystų mėginių analizei vidutinio lakumo analitėms nustatyti.

Kitas kietafazės mikroekstrakcijos būdas yra KFME iš viršerdvės, kuri atliekama strypelį laikant dujinėje fazėje virš mėginio [17]. Analitės pusiausvyra tarp viršerdvės ir strypelio dangos nusistovi žymiai greičiau dėl spartesnės difuzijos, vykstančios dujinėje fazėje. Greita pusiausvyra tarp vandeninės ir dujinės fazių gali būti pasiekta, pastoviai maišant vandeninį tirpalą. Šiuo atveju, pusiausvyrinė sistema tampa žymiai sudėtingesnė, nes analizė pasiskirsto tarp trijų fazių: vandeninio tirpalo, viršerdvės ir strypelio dangos. Sorbuotos analitės kiekis viršerdvėje apskaičiuojamas pagal tokią lygtį:

$$n = \frac{c_o V_f V_s V_h K}{K V_f + K_{hs} V_h + V_s} \quad (3)$$

kur:

n - sorbuotos analitės molekulių skaičius;

c_o - pradinė analitės koncentracija tirpale;

V_f, V_s, V_h - strypelio dangos, tirpalo ir viršerdvės tūriai;

K - analitės pasiskirstymo koeficientas danga / tirpalas;

K_{hs} - analitės pasiskirstymo koeficientas viršerdvė / tirpalas.

kur K yra:

$$K = \frac{K_H}{K_F} = K_{fh} K_{hs} \quad (4)$$

K_{fh} yra analitės pasiskirstymo koeficientas danga / viršerdvė, o K_H, K_F - analitės Henrio konstantos tirpale ir strypelio dangoje.

Atliekant vandeninių mėginių ekstrakciją iš viršerdvės, pusiausvyros trukmei turi įtakos K_{fh} , ir K_{hs} . Lakių analičių atveju pusiausvyros nusistovėjimo trukmė trumpa, nes K_{fh} yra santykinai mažas, o K_{hs} yra didelis,

todėl išekstrahuotas analitės kiekis yra nežymus, palyginus su analitės kiekiu viršerdvėje. Mažai lakių analičių atveju pasiskirstymo koeficientas K_{hs} yra mažas, kas nulemia ilgą ekstrakcijos trukmę dėl ilgai trunkančio pusiausvyros nusistovėjimo tarp tirpalo ir viršerdvės. Pusiausvyros nusistovėjimo trukmę galima sutrumpinti, padidinus konvekciją viršerdvėje ir tirpale [18]. Šis būdas tinkamas didesnio lakumo ir hidrofobiškumo analitėms ekstrahuoti iš skystų ir kietų mėginių, nes šių analičių pusiausvyros nusistovėjimo trukmė yra žymiai mažesnė, nei naudojant tiesioginės KFME variantą [19].

KFME su membranine apsauga variante KFME strypelis atskiriamas nuo mėginio matricos analitėms atrankia polimerine, pav., polipropileno membrana, kuri apsaugo strypelį nuo didelės molekulinės masės junginių bei kietų dalelių [20, 21]. Šis mikroekstrakcijos būdas dažniausiai taikomas mažai lakioms analitėms tirti sudėtinguose ir užterštuose skystuose mėginiuose. Analčių nustatymo atrankumą galima padidinti, tinkamai parinkus apsauginę membraną. Kvarcinius strypelius su membranine apsauga siūloma taikyti tik labai užterštiems mėginiams, nes ekstrakcijos procesas yra ilgas dėl analčių difuzijos per membraną [11, 22]. Ekstrakcijos trukmę galima šiek tiek sumažinti, ploninant membraną bei didinant ekstrakcijos temperatūrą [20].

1.1.1.2. Veiksniai, įtakoiantys kietafazės mikroekstrakcijos efektyvumą

Mėginio tūris

Ekstrakcijai reikalingas mėginio tūris priklauso nuo danga / mėginys pasiskirstymo koeficiento K , dangos tūrio bei matavimo paklaidos, t.y. matuojamo dydžio reikšmės nukrypimo nuo tikrosios reikšmės. Limituojantis mėginio tūris išreiškiamas tokia lygtimi [11]:

$$V_s = \frac{100 K V_f}{E} \quad (5)$$

Kur V_s , V_f yra mėginio ir strypelio dangos tūriai;

E – matavimo paklaida, %;

K - analitės pasiskirstymo koeficientas strypelio danga / mėginys.

Esant didesniam mėginio tūriui, gaunami tikslesni rezultatai bei didesnis nustatymo jautris. Atliekant heterogeninių matricų (dirva, dumblas) ekstrakciją, mėginio tūris turi būti pakankamai didelis tam, kad pilnai atspindėtų visą tiriamą sistemą.

Kai atliekama KFME iš viršerdvės, dujinės fazės tūris turėtų būti nedidelis, nes antraip esant mažai analitės koncentracijai, sistemos nustatymo jautris sumažėtų [23].

Dangos sluoksnio storis

Kvarcinio strypelio dangos sluoksnio storis turi įtakos ekstrakcijos trukmei ir metodo jautriui [24, 25]. Komercinių strypelių dangos būna įvairių dydžių: PDMS (dangos storis 100 μm , 30 μm ir 7 μm), PDMS / DVB (dangos storis 65 μm), CW / TPR 100 (dangos storis 50 μm), PA (dangos storis 85 μm) ir CW / DVB (dangos storis 55 μm) [11]. Didesnis strypelio dangos sluoksnio storis didina metodo jautrį, tačiau pailgėja pusiausvyros nusistovėjimo trukmė. Todėl ekstrahuojant mažiau lakias analites, kurių pasiskirstymo koeficientai danga / tirpalas dideli, rekomenduojama naudoti plonesnes dangas.–Lakių junginių atveju geresni rezultatai gaunami naudojant storas dangas [24, 25].

Desorbcijos sąlygos

Analičių terminei desorbcijai iš strypelio dangos įtakos turi desorbcijos temperatūra, trukmė ir strypelio padėtis dujų chromatografo garintuve [19].

Desorbcijos trukmė priklauso nuo desorbcijos temperatūros. Didėjant dujų chromatografo garintuvo temperatūrai, didžioji analičių dalis desorbuojasi iš strypelio greičiau nei per 1 s, nes staigiai mažėja analičių danga / dujos pasiskirstymo koeficientai. Tačiau kartais pilnai analičių desorbcijai prireikia net 10 ir daugiau minučių [26, 27].

Desorbcijos temperatūra dažniausiai svyruoja nuo 150 $^{\circ}\text{C}$ iki 250 $^{\circ}\text{C}$. Optimali desorbcijos temperatūra yra apytiksliai lygi mažiausiai lakios analitės virimo temperatūrai. Norint išvengti chromatografinių smailių išplitimo, pradinė dujų chromatografinės kolonėlės temperatūra turėtų būti 80-100 $^{\circ}\text{C}$ mažesnė už lakiausios analitės virimo temperatūrą [25, 28]. Be to, analičių

desorbicijai pagreitinti, dujų chromatografo garintuve rekomenduojami didesni dujų srauto greičiai [11, 29].

Ekstrakcijos trukmė

Ekstrakcijos trukmė – tai laiko tarpas, po kurio išekstrahuojamas analitės kiekis tampa pastovus, t.y. nusistovi analitės pusiausvyra tarp mėginio ir strypelio dangos. Ekstrakcijos trukmė priklauso nuo analičių pasiskirstymo koeficientų ir maišymo. Kuo didesni analičių pasiskirstymo koeficientai, tuo lėčiau nusistovi pusiausvyra, todėl norint pagreitinti pusiausvyros nusistovėjimą, mėginiai yra maišomi. Tačiau net ir maišant mėginius, ne visada pusiausvyra nusistovi per priimtina trumpą laiką, kartais tam prireikia net kelių valandų. Antra vertus, buvo nustatyta, kad per pirmus 20 % viso pusiausvyrai nusistovėti reikalingo laiko yra išekstrahuojama 70-80 % bendro analitės kiekio [15]. Siekiant sutrumpinti ekstrakciją, dažnai nelaukiama pilno pusiausvyros nusistovėjimo, bet tada būtina ekstrahuoti tiksliai nustatytą laiką. Todėl ekstrakcijai parenkama optimali ekstrakcijos trukmė.

Ekstrakcijos temperatūra

Didėjant ekstrakcijos temperatūrai, difuzijos koeficientai vandenyje didėja ir ekstrakcijos trukmė mažėja, bet pasiskirstymo koeficientai tampa mažesni, t.y., mažėja nustatymo jautris. Tiesioginės KFME atveju mėginiai nekaitinami.

Ekstrakcijos temperatūra yra aktuali atliekant KFME iš viršerdvės, nes kaitinant mėginį pagreitėja analičių perėjimas į dujinę fazę ir padidėja analičių koncentracija viršerdvėje [25]. Antra vertus, didinant ekstrakcijos temperatūrą, analičių pasiskirstymo koeficientai tarp dangos ir viršerdvės sumažėja. Vadinas, siekiant gauti didžiausią ekstrakcijos išgavą, būtina eksperimentiškai parinkti optimaliausią ekstrakcijos iš viršerdvės temperatūrą.

Maišymas

Maišymo efektyvumas lemia analičių pusiausvyros nusistovėjimo trukmę. Panardinus KFME strypelį į vandeninį tirpalą, aplink jį susidaro plonas statinis vandens sluoksnis, per kurį vyksta analičių difuzija. Esant didesniai analitės pasiskirstymo koeficientui, jos difuzija per šį sluoksnį smarkiai

padidėja, tuo pačiu prailgindama pusiausvyros nusistovėjimo trukmę. Tirpalo maišymas padeda sutrumpinti pusiausvyros nusistovėjimo trukmę. Nors prie strypelio maišymo metu išlieka statinis vandens sluoksnis, tačiau jis yra plonas ir didesnės molekulinės masės junginiai gali lengvai pereiti per jį [30, 31].

Dažniausiai naudojami maišymo būdai yra magnetinė maišyklė ir ultragarso vonelė. Tačiau pastaroji yra triukšminga, maišymo metu mėginys kaista, o tai gali sukelti analičių skilimą.

Mėginio pH

Mėginio pH vertė yra svarbi rūgštinėmis ar bazinėmis savybėmis pasižyminčioms analitėms. Kaip taisyklė, ekstrakcijos procesas žymiai efektyvesnis, jei analitės yra nedisocijuotoje formoje.

Rūgštinės savybes turinti analitė pereina į neutralią formą, kai vandeninio tirpalo pH bent dviem vienetais mažesnis už analitės pK. Bazinėms analitėms pH vertė turėtų būti didesnė už $pK+2$. Tačiau būtina atkreipti dėmesį į strypelio dangos stabilumą. Pavyzdžiui, polidimetilsiloksano danga išlieka stabili, kai pH 4-10 [28].

Siekiant palaikyti pastovų vandeninio tirpalo pH, naudojami nedideli buferinių tirpalų kiekiai.

Joninė jėga

Į vandeninį tirpalą pridamos druskos, aplink disocijavusius druskos jonus susidaro hidratinė sfera, hidratinę sferą sudarančios vandens molekulės nėra laisvos, taigi vandens kiekis, kuriame gali tirpti analitės, sumažėja. Dėl to neutralių junginių pasiskirstymo koeficientai gali padidėti keletą kartų, tuo pačiu padidėja ekstrahuojamų analičių kiekis ekstrahente. Kai analitės yra disocijuotoje formoje, didėjant vandeninio tirpalo joninei jėgai, analičių pasiskirstymo koeficientai danga / vanduo mažėja, analitės geriau tirpsta vandenyje, analičių kiekis ekstrahente sumažėja [11].

Vis dėlto, pridėjus druskos į vandeninį tirpalą, ekstrakcijos efektyvumas gali sumažėti net kai kurioms neutralios formos analitėms, nes druskos jonai gali pakeisti analitės Nernsto difuzinio sluoksnio fizikines savybes ir sumažinti analitės difuzijos greitį iš vandeninės fazės į ekstrahentą [32].

Dažniausiai joninei jėgai padidinti naudojamos tokios druskos: Na_2SO_4 , MgSO_4 ir NaCl .

Organiniai tirpikliai

Mėginyje esantys organiniai tirpikliai konkuruoja su analitėmis dėl sorbcinių vietų strypelio dangoje. Pavyzdžiui, eksperimento metu buvo nustatyta, kad esant didesnei nei 3% metanolio koncentracijai tirpale, ekstrahuojamų lakių aromatinių angliavandenilių koncentracija dangoje sumažėja 15-20 % [28].

1.1.1.3. Kietafazėje mikroekstrakcijoje naudojami strypeliai ir dangos

Komercinės KFME sistemos gaminamos, dengiant kvarcinius strypelius homogenine (PDMS, PA) ar heterogenine danga (PDMS / DVB, CAR / PDMS, CW / TPR100). Šių sistemų gamyba abiem atvejais skiriasi. Pirmu atveju išlydytas kvarcas ištempiamas į $110 \pm 5 \mu\text{m}$ skersmens strypelį, kuris yra dengiamas polimerine PDMS ar PA danga naudojant reikiamo skersmens aplikatorių. Vėliau strypelis su danga veikiamas UV spinduliuote arba apdorojamas termiškai ir galiausiai susukamas į ritę. Gamybos procesas kontroliuojamas kompiuteriu, todėl danga yra vienodo storio. Kvarcinio strypelio dengimas heterogenine faze yra sudėtingesnis procesas, nes strypeliai dengiami keliomis stadijomis rankiniu būdu [11]. Siekiant užtikrinti rezultatų pasikartojamumą, strypeliai kondicionuojami aukštoje temperatūroje inertinėje atmosferoje. Padengti kvarciniai strypeliai supjaustomi 2 cm ilgio dalimis, tuomet nuo vieno strypelio galo nurėžiamas 1 cm dangos ir šiuo paruoštu galu strypelis klijuojamas prie KFME stūmoklio [11].

Komercinių strypelių dangų tipai

Pramoninių strypelių dangos skirstomos į homogenines grynų polimerų dangas ir dangas, sudarytas iš poringų dalelių, įterptų į polimerinę fazę [11].

Homogeninės polimerinės dangos

Šiuo metu gaminamos dvi polimerinės dangos – PDMS ir PA. Šios homogeninės dangos gali būti susiūtos ir nesusiūtos. Susiūtose dangose polimerų grandinės vinilo grupių pagalba yra surištos skersiniais ryšiais tiek

tarpusavyje, tiek su kvarciniu strypeliu. Susiūtos dangos pasižymi terminiu stabilumu (iki 320 °C), o nesusiūtų ribinė temperatūra siekia tik 270 °C [11].

PA polimerinė danga dalinai susiūta. Ji žymiai poliškesnė, todėl taikoma polinių analičių ekstrakcijai iš vandeninių tirpalų [11].

Dangos, sudarytos iš poringų dalelių, įterptų į polimerinę fazę

Šios dangos sudarytos iš poringų dalelių, įterptų į skersiniais ryšiais susiūtą polimerinę fazę, pvz., PDMS / CAR, PDMS / DVB ar CAR / DVB. Šio tipo dangos yra atrankesnės negu homogeninės, tačiau pasižymi mažesniu mechaniniu patvarumu. DVB polimero dalelės paprastai yra makroporinės (100 Å), sintetinė anglis - mikroporinė ir mezoporinė (5 – 50 Å) [11].

Palyginus po vieną – homogeninę ir heterogeninę dangą (100 µm PDMS 80 µm ir CAR / PDMS) aromatinių angliavandenilių ekstrakcijai iš vandens ir oro, nustatyta, kad tiesioginė analičių ekstrakcija iš tirpalo PDMS padengtu strypeliu buvo 5-15 kartų didesnė negu CAR / PDMS padengtu strypeliu [33].

Komercinių strypelių dangas taip pat galima suskirstyti į nepolines (PDMS), vidutiniškai polines (PDMS / DVB) ir polines dangas (PA, CW / DVB). Polinių analičių ekstrakcijai geriau tinka polinės dangos, o nepolinių analičių ekstrakcijai naudojami strypeliai su nepoline danga [11].

Metaliniai kietafazės mikroekstrakcijos strypeliai

Komercinių KFME sistemų populiarumas vis didėja. Nepaisant to, šios kietafazės mikroekstrakcijos sistemos yra brangios, nes kvarciniai strypeliai ant kurių dengiamas sorbentas yra labai trapūs ir neilgaamžiai, be to komercinių dangų rūšių yra nedaug, taigi ne visada pavyksta parinkti tokią dangą, kad analizė būtų efektyviai išekstrahuota [34, 35]

Lee su bendraautoriais [36, 37] pasiūlė ant nerūdijančio plieno vielos aukštatemperatūrine epoksidine derva priklijuoti 5 µm skersmens poringas silikagelio daleles. Tokiu būdu pagaminta KFME sistema pasižymėjo gera dangos talpa, o tai padidino metodo jautrumą. Silikagelio dalelės buvo dengiamos labai plonu (apie 30 µm) sluoksniu, todėl analičių ekstrakcija vyko labai greitai.

Faraizadehas [38, 39, 40] pabandė pagaminti KFME sistemą, priklijuojant aliuminio miltelius arba aktyvuotą anglį ant sidabro vielos polivinilo chloridu. Pastebėta, kad aliuminio milteliais padengtas strypelis tinka polinių junginių, pvz., alkoholių ekstrakcijai [38], o nepoline aktyvuota anglimi padengta strypelį autoriai pritaikė alifatinių angliavandenilių nustatymui vandenyje ir dirvoje [39, 40]. Elektrochemiškai poringu aliuminio sluoksniu padengta anodizuota aliuminio viela puikiai tinka tiek polinių, tiek nepolinių organinių junginių ekstrakcijai [41].

Darbe [42], siekiant išvengti likučio efekto, prieš kiekvieną ekstrakciją nerūdijančio plieno viela buvo dengiama joniniu skysčiu 1- oktil-3- metilimidazolo heksafluorofosfatu. Atlikus analičių ekstrakciją ir desorbiciją, KFME strypelio danga buvo plaunama tirpikliu.

Q. Zhao su bendraautoriais KFME dangai pagaminti panaudojo du polimerinius skysčius: poli(1 – vinilo- 3 – heksilimidazolio) bis [(trifluorometil)sulfonylimidą [poli(VHMI-NTf₂)] ir poli(1-vinil-3- heksilimidazolio)taurata [poli(VHMI)-tauratas] [43]. Autoriai palygino šias pagamintas dangas su komercinėmis dangomis (PDMS ir CAR / PDMS) ir nustatė, kad [poli(VHMI)-tauratas] pasižymi geru ekstrakcijos efektyvumu, rezultatų atsikartojamumu bei atrankumu, ekstrahuojant CO₂ iš aplinkos oro, o KFME strypelis padengtas [poli(VHMI)-tauratas] danga pasižymi geru patvarumu, esant įvairioms laikymo sąlygoms [43].

Polinių organinių ir joninių junginių ekstrakcijai naudojami KFME strypeliai, padengti laidžiais polimerais, pvz., polipirolu. Metalinė viela polipirolu gali būti dengiama dviem būdais: chemiškai arba elektrochemiškai [44]. Dažniausiai dengiama elektropolimerizaciniu būdu [45]. Gaunama mechaniškai ir chemiškai stabili danga [45]. Dengiama oksiduotos formos, turinčiu teigiamą krūvį polipirolu. Į dangą įsiterpia priešjonai iš elektrolito. Nuo priešjonių labai priklauso dangos ekstrakcinės savybės [44, 46]. Tokiu būdu pagamintos KFME dangos buvo taikomos alkoholių [44], aromatinių angliavandenilių [46], policiklinių aromatinių angliavandenilių [47], antibiotikų [45] ekstrakcijai.

Neseniai pasirodė tyrimai KFME strypelius dengti magnetito, Fe_3O_4 , Au, TiO_2 ar anglies nanodalelių sluoksniais. Dangos iš anglies nanodalelių pasižymi dideliu paviršiaus ploto ir tūrio santykiu, dėl to ekstrakcijos talpa ir efektyvumas labai dideli [48]. Anglies nanovamzdelių (vienasluoksnių ar daugiasluoksnių) paviršiuje anglies atomų išsidėstymas yra heksagonalinis, todėl anglies nanovamzdeliai pasižymi stipria benzeno žiedą turinčių junginių (polibrominti difenilo eteriai, bisfenolis A, alkilfenoliai) adsorbcija [48].

KFME strypeliai taip pat gali būti elektrochemiškai dengiami polimeriniu lateksiniu nanodalelių dydžio sluoksniu, turinčiu funkcines amonio jono grupes [49]. Ši polimerinė lateksinė danga pasižymi geru rezultatų paikartojamumu, žema analičių aptikimo riba ($<3,7 \mu\text{gL}^{-1}$). Ji buvo pritaikyta anijonų nustatymui aplinkos vandenyje [49].

1.1.2. Mikroekstrakcija tirpikliais

Atliekant mėginių paruošimą, plačiai paplitęs skysčių-skysčių ekstrakcijos metodas, kai analitės iš vandeninės fazės pereina į nesimaišantį su vandeniu organinį tirpiklį [50]. Tačiau šis metodas reikalauja didelių mėginio ir organinių tirpiklių tūrių. Todėl skysčių-skysčių ekstrakcijos būdas laikomas brangiu, daug laiko reikalaujančiu bei aplinkai žalingu metodu. Dėl to skysčių-skysčių ekstrakciją stengiamasi miniatiūrizuoti labai sumažinant tiek mėginio, tiek organinio ekstrahento kiekį. Galima išskirti tris skysčių-skysčių mikroekstrakcijos metodus: mikroekstrakciją tirpiklio lašu, mikroekstrakciją, naudojant nesimaišančias skystas plėveles ir dispersinę skysčių-skysčių mikroekstrakciją [50]. Juos toliau ir aptarsime.

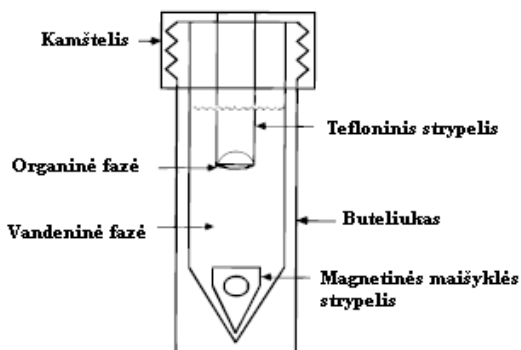
1.1.2.1. Mikroekstrakcija tirpiklio lašu

Mikroekstrakcijos tirpiklio lašu metodas yra pigus, greitas, labai mažai tirpiklių reikalaujantis mėginio paruošimo būdas. Tiek ekstrahento, tiek mėginio tūriai yra žymiai mažesni, nei naudojami klasikinėje skysčių-skysčių ekstrakcijoje. Mikroekstrakcijos tirpiklio lašu proceso metu vyksta analičių ekstrakcija iš vandeninės fazės į nesimaišantį su vandeniu organinio tirpiklio

lašą. Šis lašas (akceptorinė fazė) gali būti laikomas viršerdvėje virš mėginio (mikroekstrakcija tirpiklio lašu iš viršerdvės) arba tiesiogiai panardintas į mėginį (tiesioginė mikroekstrakcija tirpiklio lašu) [51].

Tiesioginė mikroekstrakcija tirpiklio lašu

Mikroekstrakcijos tirpiklio lašu pradininkai buvo Jeannotas ir Cantwellas. Jie 1996 metais pasiūlė mikroekstrakcijos tirpiklio lašu sistemą, kurioje ekstrahentu buvo tefloninio strypelio gale esančiame įdubime patalpintas organinio tirpiklio lašas. Strypelis su lašu panardintas į maišomą vandens mėginį (1.2 pav.) [51]. Praėjus nustatytam ekstrakcijos laikui, tefloninis strypelis buvo ištraukiamas iš vandeninės terpės ir organinė fazė analizuojama dujų chromatografijos būdu.



1.2 pav. Mikroekstrakcijos tirpiklio lašu sistema [52].

Autoriai teoriškai aprašė šio metodo kinetiką ir analičių pusiausvyrą tarp vandeninės ir organinės fazių [30].

Pusiausvyrinė koncentracija organinėje fazėje apskaičiuojama tokiu būdu [52]:

$$C_{o,eq} = \kappa C_{aq,eq} = \frac{\kappa C_{aq,pradinė}}{1 + \kappa V_o / V_{aq}} \quad (6)$$

Kur $C_{aq,pradinė}$ ir $C_{aq,eq}$ yra analitės pradinė ir pusiausvyrinė koncentracijos vandeninėje fazėje. V_o ir V_{aq} yra organinės ir vandeninės fazės tūris, o κ - pasiskirstymo koeficientas.

$$\kappa = C_{o,eq} / C_{aq,eq} \quad (7)$$

Taigi, analitės tuo daugiau sukoncentruojamos, kuo κ vertės didesnė, o fazių santykis V_o/V_{aq} mažesnis [52].

Bendra skysčių-skysčių ekstrakcijos greičio lygtis yra [52]:

$$\frac{dc_o}{dt} = \frac{A_i}{V_o} \bar{\beta}_o (\kappa c_{aq} - c_o) \quad (8)$$

kur:

c_o yra analitės koncentracija ograndinėje fazėje laiku t ;

A_i - fazių sąlyčio paviršiaus plotas;

$\bar{\beta}_o$ - bendras masių pernašos iš vandeninės į organinę fazę koeficientas (cm/s);

c_{aq} - analitės koncentracija vandeninėje fazėje laiku t .

Vykstant greitiems masių mainams skysčių-skysčių paviršiuje, bendras masių pernašos koeficientas gali būti išreikštas tokia lygtimi [52]:

$$\frac{1}{\bar{\beta}_o} = \frac{1}{\beta_o} + \frac{\kappa}{\beta_{aq}} \quad (9)$$

kur:

β_o ir β_{aq} - masių pernašos koeficientai organinėje ir vandeninėje fazėje,

nustatyti iš:

$$\frac{1}{A_i} \frac{dn}{dt} = \beta_{aq} (c_{aq} - c_{aq,i}) = \beta_o (c_{o,i} - c_o) \quad (10)$$

kur $\frac{1}{A_i} \frac{dn}{dt}$ nusako paviršiaus kitimą.

Indeksas i žymi koncentraciją prie pat fazių sąlyčio paviršiaus, o c_{aq} ir c_o yra koncentracijos tirpalo gilumoje.

Daroma prielaida, kad sąlyčio paviršiuje iš karto nusistovi pusiausvyra. Todėl:

$$\kappa = c_{o,i} / c_{aq,i} \quad (11)$$

c_{aq} pagal masių balanso dėsnį gali būti išreikšta tokiu būdu:

$$c_{aq} = \frac{c_{aq, pradine} V_{aq} - c_o V_o}{V_{aq}} \quad (12)$$

Atlikus (8) ir (12) lygčių pakeitimus, gauta koncentracijos priklausomybė nuo laiko:

$$c_o = c_{o, eq} (1 - e^{-kt}) \quad (13)$$

kur:

k – greičio konstanta (s^{-1}),

$$k = \frac{A_i}{V_o} \bar{\beta}_o \left(\kappa \frac{V_o}{V_{aq}} + 1 \right) \quad (14)$$

(9) ir (14) lygtys parodo eksperimentinių sąlygų įtaką analizės trukmei. Greitesnei analizei reikia didinti A_i , β_o ir β_{aq} dydžius ir mažinti V_{aq} .

k ir $\bar{\beta}_o$ bus pastovūs dydžiai, esant pastoviam maišymo greičiui, tačiau didinant maišymo greitį šie dydžiai irgi didės.

Remiantis (6) ir (12) lygtimis, esant pusiausvyros sąlygoms, pasiskirstymo koeficientas κ gali būti apskaičiuotas [52]:

$$\kappa = \frac{C_{o,eq} V_{aq}}{C_{aq,pradinė} V_{aq} - C_{o,eq} V_o} \quad (15)$$

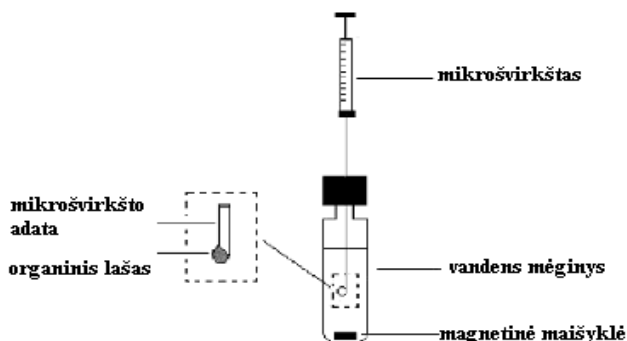
Autoriai [52] nustatė, kad $C_{o,eq}$ nepriklauso nuo maišymo greičio, todėl galima teigti, kad pasiskirstymo koeficientas κ (15) lygtyje yra pastovus dydis, kuris irgi nepriklauso nuo maišymo greičio.

Tobulindami mikroekstrakcijos tirpiklio lašu metoda, Jeannotas ir Cantwellas pasiūlė vietoj tefloninio strypelio panaudoti mikrošvirkštą. Šiuo atveju mikrošvirkštas atlieka dvi funkcijas: laiko ekstrahentą ekstrakcijos metu ir iššvirkščia ekstraktą į dujų chromatografą [51].

Mikroekstrakcijos tirpiklio lašu metodas naudojant mikrošvirkštą atliekamas taip: keli mikrolitrai organinio tirpiklio įtraukiami į mikrošvirkštą, tada mėginio buteliuko kamštelio tarpinė praduriama mikrošvirkšto adata, adatos galas įmerkiamas į vandeninį mėginį. [51]. Iš mikrošvirkšto išstumiamas organinio tirpiklio lašas ir laikomas tam tikrą laiką maišomame mėginyje (1.3 pav.). Po ekstrakcijos organinio tirpiklio lašas įtraukiamas atgal į mikrošvirkštą, adata ištraukiama iš indo su mėginiu, ekstraktas iššvirkščiamas į dujų chromatografinę sistemą [51].

Kadangi dvi skystos fazės tiesiogiai susiliečia, tai, kai viena iš fazių mechaniškai maišoma, lygiagrečiai vyksta ir antros fazės konvekcija [50]. Analičių perėjimas iš vandens fazės į mikrolašą vyksta tol, kol nusistovi

termodinaminė pusiausvyra. Jeannotas ir Cantwellas sukūrė teorinį modelį, kuris remiasi konvekcinės-difuzinės masių pernašos per ploną sluoksnį teorija.



1.3 pav. Tiesioginės mikroekstrakcijos tirpiklio lašu metodu schema [51].

Pagal šią teoriją tirpalo sluoksnis fazių sąlyčio paviršiuje nejuda, o kuo toliau nuo fazių sąlyčio paviršiaus yra tirpalas, tuo jo konvekcija didesnė. Nejudantis tirpalo sluoksnis, kurio storis δ , vadinamas Nernsto difuziniu sluoksniu. Kadangi jis nemišomas, per jį analitės pereina tik difuzijos pagalba. Esant didesniai maišymo greičiui, δ mažėja, dėl to didėja ekstrakcijos greitis [50].

Masių pernašos koeficientas vandeninės fazėje išreiškiamas tokia lygtimi [53]:

$$\beta_{aq} = D_{aq} / \delta_{aq} \quad (16)$$

Kur D_{aq} yra difuzijos koeficientas vandeninėje fazėje [53].

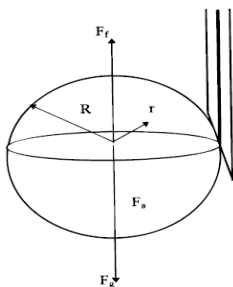
Y. He ir H. K. Lee išskyrė du tiesioginės mikroekstrakcijos tirpiklio lašu būdus: statinį ir dinaminį [54].

Statinis mikroekstrakcijos tirpiklio lašu būdas

Analitės iš vandeninės fazės dėl difuzijos pereina į organinę fazę. Buvo tirta eilės parametrų įtaka šio mikroekstrakcijos būdo efektyvumui. Vienas iš tų parametrų - organinio tirpiklio lašo tūris. Pastebėta, kad analizinio signalo tiesinė priklausomybė nuo organinio tirpiklio lašo tūrio egzistuoja, kai lašo

tūris 0,5 – 3,0 μL . Didinant organinio tirpiklio lašo tūrį ($>3,0 \mu\text{L}$), analizinis signalas nukrypdamo nuo tiesinės priklausomybės, nes pasikeitus lašo formai, jį sunku būdavo įtraukti atgal į mikrošvirkštą [54].

Statinio mikroekstrakcijos tirpiklio lašu atveju kabantį organinio tirpiklio lašą veikia trys jėgos (1.4 pav.): Archimedo jėga, veikianti panardintus kūnus ($F_f = V_{\text{tirpiklis}}\gamma_{\text{vanduo}}$, kur γ yra tankis), gravitacinė jėga ($F_g = V_{\text{tirpiklis}}\gamma_{\text{tirpiklis}}$) ir sukibimo jėga (F_a) priklausanti nuo paviršiaus įtempimo (σ). Kai skirtumas $F_f - F_g$ yra didesnis už F_a ($\gamma_{\text{vanduo}} > \gamma_{\text{tirpiklis}}$), tirpiklio lašas pradeda lėtai judėti adata aukštyn ir trauktis nuo adatos galiuko. Taigi, nors didesnis organinis lašas duoda geresnį analizinį signalą, tačiau dirbti su tokiu lašu yra sudėtingiau [54].



1.4 pav. Padidintas organinio tirpiklio lašo vaizdas ant mikrošvirkšto adatos galo [54].

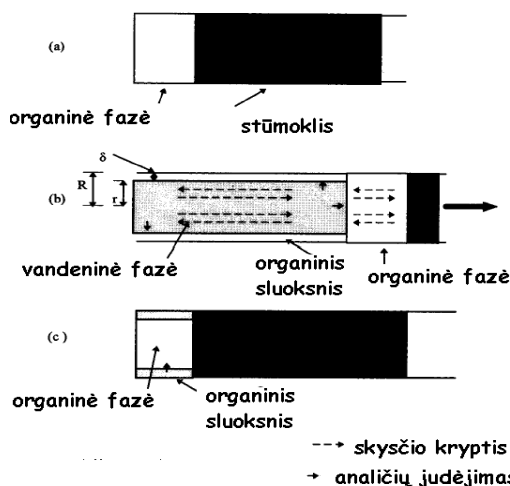
Dinaminis mikroekstrakcijos tirpiklio lašu būdas

Dinaminis mikroekstrakcijos tirpiklio lašu būdas remiasi atsinaujinančio mikrosluoksnio susidarymu mikrošvirkšto viduje mikrošvirkšto stūmoklį daug kartų stumdant pirmyn ir atgal [54]. 1.5 pav. parodytas padidintas ekstrakcijos proceso, vykstančio mikrošvirkšto viduje, vaizdas.

Kai į mikrošvirkštą įtraukiamas organinis tirpiklis ir vandeninis mėginys, adatos vidiniame paviršiuje susiformuoja labai plonas organinio tirpiklio sluoksnis. Judant stūmokliui, vyksta skysčio konvekcija, kurios kryptis yra priešinga organinio tirpiklio ir vandens mėginio judėjimo kryptims. Analitės greitai pereina iš vandeninio mėginio į organinį sluoksnį (1.5 (b) pav.). Po kelių sekundžių nusistovėjus pusiausvyrai, vandeninis tirpalas

išstumiamas iš mikrošvirkšto adatos. Tuomet analizės greitai pereina iš organinio sluoksnio į organinę fazę (1.5 (c) pav.). Kadangi sąlyčio paviršius tarp organinio sluoksnio ir vandeninės fazės yra labai didelis, organinis sluoksnis atlieka “transporterio”, pernešančio analitės iš vandeninės fazės į organinę fazę, funkciją [54].

Pakartotinai įtraukiant mėginį į mikrošvirkštą, tiek organinis sluoksnis, tiek vandens mėginys mikrošvirkšte atsinaujina, todėl organinis sluoksnis liečiasi su mėginiu, turinčiu pradinę analičių koncentraciją [54].



1.5 pav. Padidintas dinaminės skysčių mikroekstrakcinės sistemos vaizdas mikrošvirkšto viduje [54].

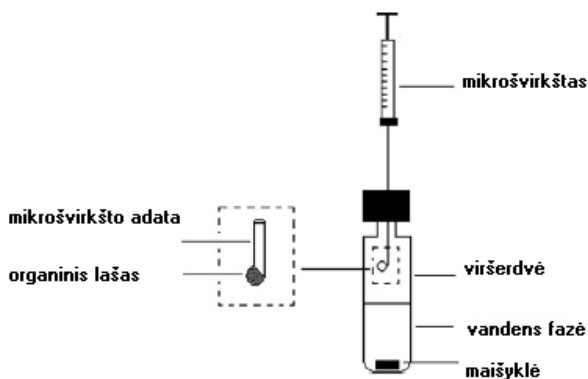
Dinaminis būdas puikiai tinka greitam analičių mažų koncentracijų nustatymui. Dinaminis mikroekstrakcijos tirpiklio lašu metodas pasižymi geru rezultatų pasikartojamumu, analizės jautrumu [55].

Tiesioginė mikroekstrakcija tirpiklio lašu reikalauja nesimaišančio su vandeniu ekstrahuojančio tirpiklio ir tinka tik labiau tirpioms organiniame tirpiklyje, nei vandenyje analitėms [50]. Tiesioginės mikroekstrakcijos tirpiklio lašu trūkumas yra lašo nestabilumas esant didesniai maišymo greičiui ar aukštesnei temperatūrai, ypač kai mėginiai yra nešvarūs, turi kietų dalelių. Šis metodas netinkamas, kai mėginyje yra didelis nepolinių organinių junginių kiekis, nes organiniai junginiai gali prisotinti ekstrahentą [50]. Taikomas narkotinių medžiagų (amfetaminų, fenciklidino) šlapime nustatyti [56], taip pat

šis metodas plačiai taikomas organinių junginių (chlororganinių pesticidų, ftalatų) [57 - 60] analizei.

Mikroekstrakcija tirpiklio lašu iš viršerdvės

Ekstrahuojant tirpiklio lašu iš viršerdvės, tirpiklio lašas laikomas virš mėginio (1.6 pav.). Šis mikroekstrakcijos variantas taikomas lakioms ir vidutiniškai lakioms analitėms nustatyti [51]. Ekstrahento lašas išlieka stabilus ir neatsikabina nuo adatos galiuko net naudojant didelius mėginio maišymo greičius. Be to, puikiai pašalinama įvairių nelakių medžiagų įtaka [51].



1.6 pav. Mikroekstrakcijos tirpiklio lašu iš viršerdvės schema [51].

Mikroekstrakcijos proceso metu analitės pasiskirsto tarp trijų fazių, t.y. mėginio, viršerdvės ir ekstrahento lašo [51]. Masių pernaša viršerdvėje yra greitas procesas dėl didelių difuzijos koeficientų dujinėje fazėje (dujinėje fazėje analičių difuzijos koeficientai yra $\sim 10^4$ didesnis, nei difuzijos koeficientai skystoje fazėje) [50]. Mėginio maišymas pagerina masių pernašą mėginyje ir sukelia konvekciją viršerdvėje. Todėl termodinaminė pusiausvyra tarp vandens ir dujinės fazės pasiekama greitai. Bendras masių pernašos greitis priklauso nuo vandeninės fazės maišymo greičio ir analičių difuzijos koeficientų ekstrahuojančiame tirpiklyje [50].

Mikroekstrakcijos tirpiklio lašu iš viršerdvės ekstrakcijos greitis bei rezultatų pasikartojamumas panašūs kaip ir kietafazėje mikroekstrakcijoje iš viršerdvės [51]. Tačiau mikroekstrakcija tirpiklio lašu iš viršerdvės turi eilę privalumų. Tai platus tirpiklių parinkimas, nedidelė kaina, nes ekstrakcijai

reikia vos kelių mikrolitrų tirpiklio. Tuo tarpu kietafazės mikroekstrakcijos komerciniai strypeliai yra gana brangūs. Mikroekstrakcijos tirpiklio lašu iš viršerdvės metode pageidautina naudoti tirpiklius, turinčius santykinai mažus garų slėgius. Antra vertus, dujų chromatografijoje dažniausiai naudojami tirpikliai, turintys santykinai didelius garų slėgius. Tai šiek tiek apriboja ekstrakcijai naudojamų tirpiklių parinkimą [51].

Sheni ir Lee pasiūlė dinaminį mikroekstrakcijos tirpiklio lašu iš viršerdvės būdą [51]. Ekstrakcija atliekama panašiai, kaip ir anksčiau aprašytame dinaminiame tiesioginės mikroekstrakcijos tirpiklio lašu metode. Ekstrakcija atliekama taip: keli mikrolitrai organinio tirpiklio įtraukiami į mikrošvirkštą, tada buteliuko su mėginiu tarpinė praduriama mikrošvirkšto adata ir adatos galiukas laikomas virš mėginio; dujinis mėginys greitai įtraukiamas į mikrošvirkštą. Praėjus kelioms sekundėms, mėginys išstumiamas iš mikrošvirkšto. Ciklas pakartojamas kelis kartus. Kai mikrošvirkšto stūmoklis įtraukiamas, susidaro plonas tirpiklio sluoksnis ant mikrošvirkšto vidinių sienelių. Analitės pasiskirsto tarp plono tirpiklio sluoksnio ir dujinės fazės. Ekstrakcija efektyvi, nes didelis mėginio ir organinio tirpiklio sąlyčio paviršiaus plotas [51]. Šis būdas buvo pritaikytas acetoniui nustatyti žmogaus kraujyje, ištirti aliejų tradicinėje kinų medicinoje [51].

Šis mikroekstrakcijos būdas dažniausiai taikomas nemetalams, organometalams ir metaloidams [50, 61 - 63] bei lakiems organiniams junginiams [64 - 66] nustatyti. Norint šiuo metodu ekstrahuoti mažai lakius junginius, prieš ekstrakciją juos reikia derivatizuoti paverčiant lakiais junginiais [50]. Neužterštoms matricoms gali būti taikoma tiek tiesioginė, tiek mikroekstrakcija tirpiklio lašu iš viršerdvės.

Prieš keletą metų pasiūlytas dar vienas mikroekstrakcijos tirpiklio lašu variantas – mikroekstrakcija užšaldomu tirpiklio lašu [67]. Šiuo atveju tirpiklio lydymosi temperatūra artima kambario temperatūrai (10 – 30 °C). Tokio tirpiklio lašas dedamas ant vandeninio mėginio paviršiaus ir maišant ekstrahuojama. Ekstrakcijos trukmė artima tiesioginės mikroekstrakcijos tirpiklio lašu trukmei ir yra 25 – 60 min [67 - 69]. Po ekstrakcijos indas su

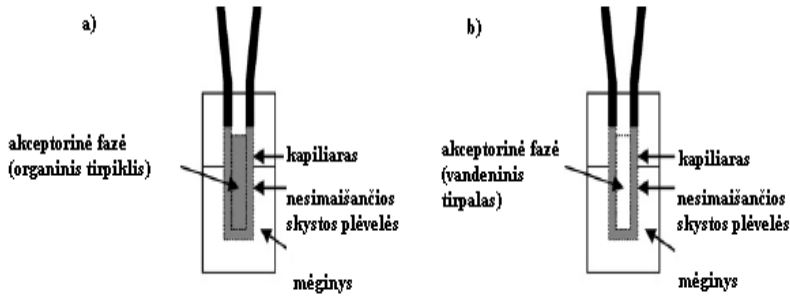
mėginiu dedamas į ledo vonelę kur ekstrakto lašas užšąla. Kietas ekstrakto lašas išimamas į mažą kūginį indelį. Palaikius keletą minučių kambario temperatūroje lašas išsilydo ir skystas ekstraktas analizuojamas.

Šis metodas patogus tuo, kad ekstraktą lengva atskirti nuo mėginio. Mikroekstrakcijos užšaldomu tirpiklio lašu metodu buvo ekstrahuojami policikliniai aromatiniai angliavandeniliai [67], chlororganiniai [70] ir fosfororganiniai [71] pesticidai, ftalatai [68], vitaminai [69] ir švinas [72].

1.1.2.2. Mikroekstrakcija naudojant nesimaišančias skystas plėveles

1999 metais [73] Pedersen-Bjergaardas ir Rasmussenas pasiūlė naują skysčių-skysčių mikroekstrakcijos variantą skystafazę mikroekstrakciją, naudojant nesimaišančias skystas plėveles. Šiame metode su vandeniu nesimaišantis organinis tirpiklis patalpinamas porėto kapiliaro porose. Tai nesudėtinga atlikti kelioms sekundėms kapiliarą įmerkus į organinį tirpiklį, kuris, veikiant kapiliarinėms jėgoms, greitai užpildo poras [73]. Kapiliaro vidus pripildomas keliais mikrolitrais akceptorinio tirpalo ir kapiliaras dedamas į mėginį. Analitės ekstrahuojamos iš vandeninio mėginio per esančią porose skystą organinio tirpiklio plėvelę ir sukoncentruojamos akceptoriniame tirpale (vandeniniame arba organiniame). Atlikus ekstrakciją, akceptorinis tirpalas analizuojamas, taikant skysčių chromatografiją, dujų chromatografiją, masių spektrometriją, kapiliarinę elektroforezę ar kokį kitą analizės metodą [73]. Mikroekstrakcijos naudojant nesimaišančias skystas plėveles metode mėginio tūris gali kisti nuo 50 μ L iki 1 L, akceptorinės fazės tūris dažniausiai būna nuo 2-30 μ L. Dėl didelio mėginio ir akceptorinės fazės tūrių santykio galima pasiekti gerą analičių sukoncentravimo laipsnį. Šis metodas puikiai atlieka mėginių valymo procedūrą, analites galima ekstrahuoti iš sudėtingų bei užterštų biologinių ir aplinkos mėginių [73, 74 - 75].

Mikroekstrakcijos naudojant nesimaišančias skystas plėveles metodas iliustruojamas 1.7 pav. [73].



1.7 pav. Dviejų fazių mikroekstrakcijos metodo (a) ir trijų fazių mikroekstrakcijos metodo (b) principinė schema [73].

Mikroekstrakciją naudojant nesimaišančias skystas plėveles galima atlikti, naudojant dviejų ar trijų fazių ekstrakcijos sistemas [73]. Dviejų fazių sistemoje analitės ekstrahuojamos iš vandens mėginio į organinį tirpiklį (akceptorinis tirpalas), esantį kapiliaro viduje bei porų sienelėse. Šis procesas gali būti pavaizduotas tokia lygtimi [73]:

$$A_{(mėginio)} \leftrightarrow A_{(akceptorinė\ fazė)} \quad (17)$$

Kur A yra nustatoma analitė. Analitės A pasiskirstymo koeficientas išreiškiamas:

$$K_{akceptorius / mėginys} = \frac{C_{eq, akceptorius}}{C_{eq, mėginys}} \quad (18)$$

Kur $C_{eq, akceptorius}$ analitės A koncentracija akceptoriniame tirpale esant pusiausvyrai (organinė fazė) ir $C_{eq, mėginys}$ analitės A koncentracija mėginyje esant pusiausvyrai (vandeninė fazė).

Remiantis (18) lygtimi ir dviejų fazių ekstrakcijos sistemos masių balansu, analitės A išgava pusiausvyros sąlygomis apskaičiuojama taip:

$$R = \frac{K_{akceptorius / mėginys} V_{org}}{K_{akceptorius / mėginys} V_{org} + V_{mėginys}} \times 100\% \quad (19)$$

Kur V_{org} yra bendras organinės fazės tūris sistemoje (organinio tirpiklio, esančio porų sienelėse ir kapiliaro viduje, tūrių suma) ir $V_{mėginys}$ yra mėginio tūris. Iš (19) lygties matyti, kad išgava priklauso nuo pasiskirstymo koeficiento, organinio tirpiklio bei mėginio tūrių. Didelė išgava gaunama, kai

analizių pasiskirstymo koeficientai dideli. Tai galima pasiekti tinkamai parinkus organinį tirpiklį, mėginio pH ir kai kuriais atvejais esant didelei natrio chlorido koncentracijai [73].

Dviejų fazių ekstrakcijos sistemos kinetika gali būti aprašyta tokia lygtimi:

$$C_{akceptorius} = C_{eq, akceptorius} (1 - e^{-kt}) \quad (20)$$

kur k yra greičio konstanta (s^{-1}), lygi:

$$k = \frac{A_i}{V_{org}} \beta_o \left(K_{akceptorius / mėginys} \frac{V_{org}}{V_{mėginys}} - 1 \right) \quad (21)$$

kur:

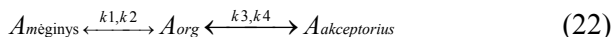
$C_{akceptorius}$ yra analitės A koncentracija akceptorinėje fazėje (organinis tirpiklis) laiku t ;

A_i – fazių sąlyčio paviršiaus plotas;

β_o yra bendras masių pernašos koeficientas.

Iš (21) lygties matyti, kad ekstrakcija tuo greitesnė, kuo didesni A_i ir β_o ir kuo mažesnis $V_{mėginys}$. Be to, bendras masių pernašos koeficientas didėja stipriai maišant mėginį [73].

Trijų fazių mikroekstrakcijos metodo atveju analitės ekstrahuojamos iš vandeninio mėginio per organinę nesimaišančią su vandeniu skystą plėvelę į vandeninį akceptorinį tirpalą, esantį kapiliaro viduje. Šis procesas gali būti pavaizduotas taip [73]:



Kur k_1 , k_2 , k_3 ir k_4 pirmo laipsnio ekstrakcijos greičio konstantos.

Pasiskirstymo koeficientai tarp organinės fazės ir mėginio ir tarp akceptorinės fazės ir organinės fazės išreiškiami tokiomis lygtimis:

$$K_{org / mėginys} = \frac{C_{eq, org}}{C_{eq, mėginys}} \quad (23)$$

$$K_{akceptorius / org} = \frac{C_{eq, akceptorius}}{C_{eq, org}} \quad (24)$$

Remiantis (23) ir (24) lygtimis ir masių pasiskirstymu tarp 3 fazių, išgava aprašoma lygtimi:

$$R = \frac{K_{org / mėginys} K_{akceptorius / org} V_{akceptorius}}{K_{org / mėginys} K_{akceptorius / org} V_{akceptorius} + K_{org / mėginys} V_{org} + V_{mėginys}} \times 100\% \quad (25)$$

kur:

$V_{akceptorius}$ - vandeninio akceptorinio tirpalo tūris;

V_{org} – organinio tirpiklio, esančio kapiliaro porose, tūris.

Iš (25) lygties matyti, kad trijų fazių sistemos išgava priklauso nuo dviejų nepriklausomų pasiskirstymo koeficientų, mėginio tūrio bei akceptorinės ir organinės fazės tūrių. Didesnės pasiskirstymo koeficientų vertės gaunamos tinkamai parinkus organinį tirpiklį ir vandeninės fazės pH. Baziniams junginiams mėginio pH turi būti bent 3 vertėm didesnis už analičių pK_a , tuo tarpu akceptorinė fazė turi būti rūgšti, t.y. 3 vertėm mažesnė už analitės pK_a . Rūgštiniams junginiams atvirkščiai, mėginio pH turi būti bent 3 vertėm mažesnis už analičių pK_a , o akceptorinės fazės pH turi būti bent 3 vertėm didesnis už analitės pK_a . Be to, norint užtikrinti geresnę išgavą, organinės fazės tūris turi būti kuo mažesnis [73].

Ekstrakcijos procesas įvertinamas dviem parametrais, t.y., ekstrakcijos efektyvumu (E) ir sukonzentravimo laipsniu (E_e) [76].

$$E = \frac{c_A \times V_A}{c_D \times V_D} \quad (26)$$

$$E_e = \frac{c_A}{c_D} = \frac{E \times V_D}{V_A} \quad (27)$$

kur :

c_A - bendra analičių koncentracija akceptorinėje fazėje;

V_A – akceptorinės fazės tūris;

c_D - bendra analičių koncentracija donorinėje fazėje;

V_D – donorinės fazės tūris.

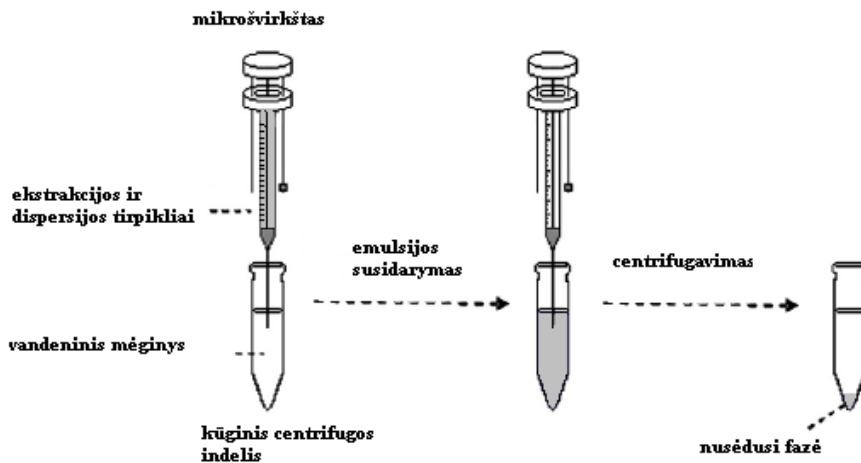
Ekstrakcijos efektyvumas ir sukonzentravimo laipsnis priklauso ne tik nuo pasiskirstymo koeficiento, kaip yra skysčių-skysčių ekstrakcijos metode, bet ir nuo difuzijos mėginyje bei prisiskverbimo per plėvelę, analičių sulaukymo efektyvumo akceptorinėje fazėje, donorinės ir akceptorinės fazių tūrių santykio, pH, kai kurių ligandų buvimo [76].

Pastebėta, kad taikant šį mikroekstrakcijos būdą, ekstrakcijos efektyvumas yra didesnis nei tiesioginės mikroekstrakcijos tirpiklio lašu atveju, nes imobilizuotos plėvelės leidžia naudoti didelius maišymo greičius, dėl to ekstrakcija pagreiteja [50]. Be to, sąlyčio paviršius tarp vandens mėginio ir ekstrahento fazės yra didesnis, nei mikroekstrakcijos tirpiklio lašu metode. Kapiliaro sienelių porų dydis yra ganėtinai mažas, tas sąlygoja papildomą mėginio mikrofiltraciją, kurios dėka gaunamas švarus ekstraktas. Todėl šiuo ekstrakcijos metodu galima ekstrahuoti užterštus mėginius [50].

Mikroekstrakcijos metodas, taikant nesimaišančias skystas plėveles yra jautrus, užtikrina geras išgavas [73]. Juo galima ekstrahuoti mažiau polines analites puikiai atskiriant jas nuo polinių junginių [73], nustatyti organinius junginius, medžiagų pėdsakus maisto produktuose [77, 78], taip pat aplinkos [79 - 81] ir biologiniuose objektuose [82 - 83].

1.1.2.3. Dispersinė skysčių-skysčių mikroekstrakcija

2006 m. Rezaee, Assadis, ir Milanis Hosseinis pasiūlė dispersinę skysčių-skysčių mikroekstrakciją (DSSME) (1.8 pav.) [50]. Tai paprastas ir ypatingai greitas mikroekstrakcijos metodas. Metode naudojamas didesno už vandenį tankio ekstrahentas, (pvz., tetrachlormetanas, chloroformas, anglies disulfidas, nitrobenzenas, brombenzenas, chlorbenzenas, 1,2-dichlorbenzenas) ir tiek su vandeniu, tiek su ekstrahentu besimaišantis disperguojantis tirpiklis (pvz., metanolis, acetonitrilas, acetonas) [50]. Kai ekstrahuojančio ir disperguojančio tirpiklių mišinys greitai išvirkščiamas į mėginį, mėginys susidrumsčia, susidaro emulsija iš mažų ekstrahento lašelių, disperguotų vandens mėginyje [50]. Šie smulkūs lašeliai turi didelį paviršiaus plotą. Dėl susidariusio didelio sąlyčio paviršiaus ploto tarp ekstrahuojančio tirpiklio ir vandens mėginio, ekstrakcija įvyksta greitai, galima sakyti akimirksniu. Tai pagrindinis dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos metodo privalumas. Nucentrifugavus drumstą mėginį, centrifuginio mėgintuvėlio dugne nusėda organinė fazė, kuri gali būti analizuojama pasirinktu analiziniu metodu [50]. Disperguojančio tirpiklio prigimtis gali įtakoti lašelių dydį, emulsijos klampą.



1.8 pav. Dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos metodo atlikimo schema .

Ekstrakcijos efektyvumas apibūdinamas išgava bei sukonzentravimo laipsniu. Sukonzentravimo laipsnis E_e aprašomas tokia lygtimi [84]:

$$E_e = \frac{C_{sed}}{C_o} \quad (28)$$

C_{sed} – analitės koncentracija nusėdusioje fazėje;

C_o – pradinė analitės koncentracija.

Išgava (%) aprašoma taip:

$$ER = \frac{n_{sed}}{n_o} \times 100 = \frac{C_{sed} \times V_{sed}}{C_o \times V_{aq}} \times 100 = \frac{V_{sed}}{V_{aq}} EF \times 100 \quad (29)$$

kur,

n_o - visas analitės kiekis;

n_{sed} – išekstrahuotas analitės kiekis;

V_{sed} ir V_{aq} yra atitinkamai nusėdusios fazės ir mėginio tūriai.

Tinkamo ekstrakcijos tirpiklio parinkimas dispersinėje skysčių-skysčių mikroekstrakcijos metode yra labai svarbus žingsnis. Ekstrahuojantis tirpiklis turi tenkinti šiuos reikalavimus [84]:

- turi tikti pasirinktam analizės metodui;
- tirpiklio tankis turi būti didesnis už vandens tankį;

- turi gerai ekstrahuoti analites;
- turi mažai tirpti vandenyje;
- turi gerai tirpti disperguojančiame tirpiklyje ir su juo suformuoti stabilią dviejų fazių sistemą, kai mišinys išvirkščiamas į vandeninį tirpalą.

Ekstrahuojančiais tirpikliais gali būti naudojami chlorinti organiniai junginiai, kurių tankis yra didesnis už vandens ir kurie sugeba sudaryti su disperguojančiu tirpikliu stabilią dviejų fazių sistemą, pvz., $C_2H_2Cl_4$ ($\rho=1,54 \text{ g mL}^{-1}$), CCl_4 ($\rho=1,59 \text{ g mL}^{-1}$), C_2Cl_4 ($\rho=1,62 \text{ g mL}^{-1}$).

Autoriai [84] nustatė, kad ne visi chlorinti tirpikliai, kurių tankis yra didesnis už vandens gali būti naudojami ekstrahuojančiais tirpikliais. Pvz., CH_2Cl_2 ($\rho = 1,32 \text{ g mL}^{-1}$) ir $CHCl_3$ ($\rho=1,47 \text{ g mL}^{-1}$) su disperguojančiais tirpikliais (metanolis, acetonas ar acetonitrilas) nesudaro emulsijos arba emulsija yra nestabili. Kitame darbe [85] buvo tirta kitų organinių tirpiklių (CCl_4 , C_2Cl_4 , CS_2 ($\rho=1,26 \text{ g mL}^{-1}$)) įtaka ekstrakcijos efektyvumui. Tyrimai parodė, kad geriausiomis ekstrahavimais savybėmis pasižymėjo C_2Cl_4 (išgava įvairioms analitėms svyravo nuo 60,3 iki 111,3 %). Melwankis ir Fuhas [86] irgi pasirinko C_2Cl_4 ekstrakcijos tirpikliu polinių organinių junginių, tokių kaip *o* – chlorfenoksiacto rūgšties, *p* – chlorfenoksiacto rūgšties, 2,4,5 – trichlorfenoksiacto rūgšties ir 2,4 – dichlorfenoksiacto rūgšties ekstrakcijai iš vandens mėginių.

Dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos efektyvumas priklauso nuo ekstrahuojančio tirpiklio prigimties ir tūrio, nuo disperguojančio tirpiklio tūrio bei prigimties [86]. Nuo ekstrahuojančio ir disperguojančio tirpiklių tūrių priklauso susidariusios emulsijos stabilumas ir lašelių dydis. Disperguojančiais tirpikliais gali būti metanolis, acetonitrilas, acetonas ir kiti tiek vandenyje, tiek organiniame ekstrahente tirpūs tirpikliai [86]. Pagrindiniai šio metodo privalumai yra didelė ekstrakcijos išgava, ekstrakcijos atlikimo paprastumas ir nedidelė savikaina [87, 88]. Šiuo metodu pasiekiamas sukonzentravimo laipsnis yra 50 – 1000. Jei jo nepakanka analizių pėdsakams nustatyti, kartu su DSSME galima taikyti kietafazę ekstrakciją. Autoriai [89] pritaikė šią dviejų

metodų kombinaciją tiriant polibromintus difenilo eterius aplinkos vandenyje. Iš pradžių, buvo atliekama mėginio kietafazė ekstrakcija, naudojant LC – C18 kolonėles. Tuomet, analitės iš kolonėlių eliuojamos 2 ml heksano, heksanas azoto srove nugarinamas. Sausa liekana ištirpinama 1 mL acetonitrilo. Šis tirpalas toliau naudotas kaip disperguojantis tirpiklis, atliekant papildomą mėginio ekstrakciją DSSME metodu [89].

Dispersinė skysčių skysčių mikroekstrakcija taikoma organiniams teršalams nustatyti aplinkos mėginiuose, vaistams, biologiniuose mėginiuose [85-93]. Tačiau čia aprašytas DSSME variantas turi ir vieną esminį apribojimą – norint nusodinti ekstraktą centrifuginio mėgintuvėlio dugne, ekstrahentas turi būti didesnio tankio nei vanduo. Šį reikalavimą tenkina tik nedaugelis organinių tirpiklių. Paprastai tai toksiški halogeninti organiniai junginiai. Visai neseniai buvo pasiūlyta keletas būdų, leidžiančių dispersinėje skysčių-skysčių mikroekstrakcijoje panaudoti lengvesnius už vandenį tirpiklius. Vienas iš būdų yra ekstrakciją atlikti ne centrifuginiame mėgintuvėlyje, bet siaurakaklėje matavimo kolboje [94]. Šiuo atveju susidariusi emulsija suardoma ne centrifuguojant, bet po ekstrakcijos išvirkščiant porciją tirpiklio, suardančio emulsiją. Viršutinį sluoksnį sudarantis ekstraktas paimamas kapiliaru. Antrasis DSSME variantas naudojant lengvesnius už vandenį tirpiklius remiasi tirpiklių užšaldymu [95, 96]. Šiuo atveju naudojami tirpikliai, kurių lydymosi temperatūra 10 – 30 °C. Po ekstrakcijos tirpalas centrifuguojamas ir porai minučių dedamas į ledo vonelę. Viršutinį sluoksnį sudarantis ekstraktas užšąla. Išimtas iš ekstrakcinio indo užšalęs ekstraktas lašas kambario temperatūroje išsilydo ir yra analizuojamas.

1.2.1. Lakių aromatinių angliavandenilių savybės ir taikymas

Pagrindinis aromatinių junginių gavimo šaltinis yra akmens anglis ir nafta. Vien anglies koksavimo dujose yra apie 25-35 g/m³ aromatinių angliavandenilių. Labai svarbus aromatinės žaliavos šaltinis yra naftos perdirbimo pramonė. Gana daug aromatinių angliavandenilių yra kai kurių vietovių naftoje, bet daugiausia aromatinių junginių susidaro, vykdant

vadinamąją naftos aromatizaciją, t.y. kataliziškai dehidrociklinant alkanus ir kataliziškai dehidrinant cikloalkanus [97]. Vieni iš susidariusių produktų yra benzenas ir jo homologai. Aromatiniai angliavandeniliai į aplinką patenka, gaminant plastmases ir sintetinį kaučiuką [98], deginant mazutą ar kitą kurą, netinkamai kurą transportuojant arba saugant rezervuaruose [99]. Šios medžiagos yra vieni iš svarbiausių oro, vandens bei dirvožemio teršalų [5]. Siekiant gauti išsamią informaciją apie aromatinių angliavandenilių paplitimą aplinkoje, įvertinti jų cheminį poveikį ir įtaką gamtinei aplinkai bei užtikrinti gamtinės aplinkos kokybę, Aplinkos ministerija ir jai pavaldžios institucijos vykdo šių medžiagų valstybinį aplinkos monitoringą [100]. Vienkartinė didžiausia leistina benzeno koncentracija ore yra $1,5 \text{ mg/m}^3$, tolueno - $0,6 \text{ mg/m}^3$, ksileno - $0,2 \text{ mg/m}^3$, etilbenzeno - $0,02 \text{ mg/m}^3$ [101]. Tuo tarpu žmogaus vartojamame geriamajame vandenyje benzeno kiekis neturi viršyti $0,001 \text{ mg/l}$, ksileno - $0,05 \text{ mg/l}$ [102].

Benzenas (C_6H_6) – paprasčiausias aromatinis angliavandenilis, kuris buvo atrastas M. Faradėjaus 1825 metais šviečiančiosiose dujose. A. Hofmanas 1845 metais išskyrė benzeną iš akmens anglies deguto [103]. Tai bespalvis, lakus ir degus skystis, turintis aitrų, saldoką savitą kvapą [103,104]. Tai svarbus tirpiklis, naudojamas pramonėje, gaminant vaistus, plastmasę, benzina, sintetinę gumą, dažus. Normaliomis sąlygomis – tai labai greitai garuojantis skystis, todėl benzeną galima aptikti atmosferoje. Į atmosferą benzeno patenka deginant ir eksploatuojant benzina, kadangi jo yra benzino sudėtyje. Automobilių išmetamos dujos yra pagrindinis lakių organinių junginių emisijų šaltinis, todėl didžiausios šių teršalų koncentracijos ore yra aptinkamos šalia intensyvaus eismo gatvių ar kelių. Benzenas priskiriamas kancerogeninėms medžiagoms [103-105].

Toluenas ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$) (metilbenzenas) – tai aromatinis angliavandenilis; bespalvis degus benzino kvapo skystis, naudojamas pramonėje kaip cheminė žaliava, tirpiklis, priedas degalams [106].

Etilbenzenas ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ arba $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5$) - organinis junginys, bespalvis lakus skystis.

Ksilenas ($C_6H_4(-CH_3)_2$) - aromatinis angliavandenilis, turi tris izomerines atmainas: *m*-ksilenas (1,3-dimetilbenzenas); *o*-ksilenas (1,2-dimetilbenzenas); *p*-ksilenas (1,4-dimetilbenzenas). Tai bespalvis, saldaus kvapo labai degus skystis. Į aplinkos orą gali patekti deginant benzina, deguta; taip pat jis susidaro miškų gaisrų metu. Ksilenas kaip tirpiklis naudojamas spaustuose, odos bei gumos perdirbimo įmonėse. Dauguma aromatinių angliavandenilių yra vertinga žaliava pramonei lakų, dažų, vaistų sintezei [104, 106].

Benzenas, toluenas, etilbenzenas, ksileno izomerai (BTEX) ir kiti alkilbenzenai gana gerai tirpsta vandenyje [107], o jų garai turi narkotinį poveikį, kuris pasireiškia stipriais viso kūno traukuliais. Narkotinio poveikio trukmė priklauso nuo junginio šakotumo ir šoninės grandinės ilgio [108].

Aromatiniai angliavandeniliai veikia žmogaus nervų ir kraujo sistemas, kepenis ir kitus organus. Pvz., benzenas sukelia sunkų chronišką apsinuodijimą, kaulų smegenų pažeidimus. Lakūs aromatiniai angliavandeniliai patenka į organizmą per kvėpavimo takus ir odą. Žmogaus organizme vyksta aromatinių angliavandenilių oksidacija, kurios metu susidaro fenoliai ir polifenoliai. Pastarieji junginiai kenkia organizmo kraujodaros sistemai. Buvo nustatyta, kad lakūs aromatiniai angliavandeniliai linkę kauptis kaulų smegenyse ir riebaliniame audinyje, o didžiausia jų koncentracija stebima kepenyse, inkstuose ir vidaus sekrecijos liaukose [108]. Ilgalaikis šių medžiagų poveikis sukelia organizme genetinius pakitimus, vėžį, akių ligas [109].

1.2.2. Lakių aromatinių angliavandenilių nustatymo metodų apžvalga

Medžiagos cheminę analizę sudaro šios svarbiausios stadijos: ėminio atrinkimas, mėginio iš ėminio paėmimas, mėginio paruošimas analizei, analizės metodo ar analizės schemos parinkimas, mėginio ardymas, tirpinimas, nustatomos medžiagos ar priemaišų atskyrimas, išskyrimas ir koncentravimas, mėginio, cheminio reagento ar jų reakcijos produkto kokio nors fizikinio dydžio matavimas, analizės rezultatų apskaičiavimas ir jų patikimumo

įvertinimas. Kiekviena šių stadijų yra svarbi, metodo pasirinkimas priklauso nuo to, kokią analizinę informaciją norima gauti [110]. Daugiausia analizės laiko sunaudojama mėginių paruošimui analizei. Lakių aromatinių angliavandenilių koncentracijos aplinkoje dažniausiai būna labai mažos, todėl aplinkos objektų analizėje svarbus etapas yra mėginių ekstrakcija ir koncentravimas.

Skysčių – skysčių ekstrakcija

Atliekant aromatinių angliavandenilių skysčių – skysčių ekstrakciją, organiniais tirpikliais naudojami heksanas [111, 112], nitrobenzenas [113, 114], anglies tetrachloridas, dichloretano ir heksano mišinys [115]. Siekiant sumažinti ekstrahuojančio tirpiklio ir tiriamų medžiagų tirpumą vandenyje, prieš ekstrakciją vandens mėginys parūgštinamas iki pH 5 arba į vandens mėginį pridedama NaCl [112, 114]. Kadangi organiniai tirpikliai toksiški ir brangūs, ekstrakcijai stengiamasi naudoti kuo mažesnę tirpiklio tūrį. Desideris su bendraautoriais nustatė, kad aromatinių angliavandenilių ekstrakcijai iš 1 L analizuojamojo vandens pakanka 2 mL heksano arba 5 ml anglies tetrachlorido [111], tuo tarpu Jeltės įrodė, kad iš 25-100 mL tiriamojo vandens aromatinių angliavandenilių ekstrakcijai pakaktų 0,5 – 1 mL nitrobenzeno [114].

Priklausomai nuo vandens užterštumo, mėginio ir organinio tirpiklio tūriai gali kisti.

Skysčių – skysčių ekstrakcijos būdas yra paprastas, taikomas skystų mėginių analizei. Tačiau ilgai trunka, sunaudoja, palyginti su kitais metodais didelius organinių tirpiklių kiekius, ekstrakcijos metu susiformuoja emulsija, kuri trukdo organinės fazės atskyrimui. Dirbant šiuo metodu, nevisada gaunamos geros analičių išgavos, be to šis ekstrakcijos būdas nėra pakankamai jautrus lakesnėms analitėms, jį sunku automatizuoti.

Kietafazė ekstrakcija

Kietafazė ekstrakcija remiasi analičių pasiskirstymu tarp skystos ir kietos fazių. Sorbcijos atveju analičių koncentravimui tinkamiausi poringi sintetiniai sorbentai, pvz., silikagelis, aliuminio oksidas [116]. Jie pasižymi

mechaniniu patvarumu ir cheminiu stabilumu, galima keisti jų poliškumą [117, 118]. Naudojant kietafazę ekstrakciją junginiai sukonzentruojami ir perskiriami [119]. Eliuoti analites galima vienu tirpikliu arba tirpiklių mišiniu [112]. Pvz., silikagelio kolonėlę plaunant heksanu, pirmiausiai išeliuojami lakūs aromatiniai angliavandeniliai, pakeitus tirpiklį heksano ir etilacetato mišiniu - karboniliniai junginiai, ftalatai, alkilfenoliai [112].

Darbe [111] lakių aromatinių angliavandenilių atskyrimui naudotos dvi kolonėlės - užpildyta silikageliu ir aliuminio oksidu. Lakūs aromatiniai angliavandeniliai buvo eliuoti n – pentinu, monoaromatiniai – pentino ir dichloretano (8:2) mišiniu.

M. A. Mottalebas ir bendraautorai sukonzentravo BTEX, praleidžiant per C18 kietafazės kolonėlę 200 mL nufiltruoto vandens mėginio ir analites ekstrahuojant dichlormetanu. Analizių išgava siekė 90 %, parodytas geras rezultatų pasikartojamumas ($s_R = 6,2\%$) [120].

Ekstrakcijai galima naudoti ir atvirkščių fazių kolonėlę. Šiuo atveju sorbento paviršius chemiškai modifikuojamas funkcinėmis grupėmis, dažniausiai oktadecilo arba oktilo grupėmis [121].

Kietafazės mikroekstrakcijos metodas

Kaip buvo minėta anksčiau, KFME yra patogus, paprastas, nereikalaujantis tirpiklių mikroekstrakcijos metodas [13, 116, 122]. Jis plačiai naudojamas ir BTEX ekstrakcijai iš vandens ir oro mėginių., P. Poppas ir A. Paschke [123] panaudojo BTEX nustatymui aplinkos ore ir vandenyje klasikines 100 μm PDMS ir 80 μm CAR / PDMS dangas. Įvertinus gautus rezultatus, nustatyta, kad, ekstrahuojant PDMS danga iš tirpalo, analizių nustatymo ribos buvo 3-9 kartus didesnės, o ekstrahuojant iš viršerdvės - net 5-15 kartų didesnės negu naudojant CAR / PDMS dangą. Be to, naudojant CAR / PDMS dangą rezultatų pasikartojamumas buvo prastesnis [123]. Nustatant BTEX vandenyje taip pat buvo naudojamos 100 μm [124] ir 55 μm [125] storio PDMS dangos.

W. Shutao ir bendraautorai sukūrė aktyvuotos anglies pagrindu padengtą KFME strypelį (11 μm dangos storio), kuri pritaikė BTEX

nustatymui vandenyje. Šiuo paruoštu KFME strypeliu pasiektos trumpos ekstrakcijos ir desorbcijos trukmės, šio strypelio maksimali darbinė temperatūra siekia 300 °C, gyvavimo trukmė buvo virš 140 desorbcijos operacijų esant 260 °C temperatūrai [126].

Ekstrakcija iš dirvožemio ar dumblo yra varginanti dėl matricos sudėtingumo. Šioms matricoms ekstrahuoti sėkmingai pritaikyta KFME iš viršerdvės [127]. Zygmuntas ir Namiesnikas sukūrė mikroekstrakcijos metodą lakių aromatinių angliavandenilių pėdsakams dirvožemyje nustatyti. Šis koncentravimo metodas remiasi dviejų ekstrakcijos būdų kombinacija, iš pradžių atliekama dirvos ar dumblo mėgino ekstrakcija vandeniu naudojant ultragarsą. Ekstrahuojama 10 min keliant mėginio temperatūrą iki 110 – 120 °C. Po to mėginys atšaldomas ir atliekama KFME. Ekstrakcijai naudojama 100 μm storio PDMS danga. Analitės iš PDMS dangos termiškai desorbuojamos ir analizuojamos dujų chromatografijos-masių spektrometrijos būdu. Pastebėta, kad analičių santykinė-išgava priklauso nuo dirvožemio matricos ir analičių savybių. Kai mėginys yra durpės, tai santykinė išgava svyruoja nuo 27 % iki 55 %, kai smėlis – nuo 92 % iki 96 %. Siekiant pagerinti analičių išgavą, mėginio ir vandens mišinys papildomai kaitinamas ir vėliau atšaldomas [127].

Farajzadehas ir Matinas [109] sukūrė KFME sistemą, sudaryta iš varinės vielos patalpintos polipropileno kapiliare. BTEX buvo nustatinėjamos vandenyje KFME iš viršerdvės būdu. Nustatyta, kad ši KFME sistema pasižymi gera ekstrakcine talpa, yra mechaniškai patvari. Šios savybės įtakojo žemas analičių nustatymo ribas, platų tiesinį intervalą bei gerą rezultatų pasikartojamumą. Mehdinia ir–bendraautorai pasiūlė KFME sistemą švino dioksido pagrindu. Švino dioksido dalelių dydis svyravo 34 - 136 nm intervale [128]. Ši sistema buvo pritaikyta BTEX gamtiniame vandenyje nustatyti. Metodo išgava siekia 81 - 108 %, analičių nustatymo ribos 0,012 μgL⁻¹. Ši KFME sistema yra pigi,–chemiškai stabili 300 °C temperatūroje, pasižymi didele ekstrakcijos talpa, yra mechaniškai patvari [128].

Mikroekstrakcijos tirpiklio lašu metodas

Lakius aromatinius angliavandenilius iš vandeninių mėginių galima sukoncentruoti, taikant mikroekstrakcijos tirpiklio lašu metodą. Dažniausiai šis mikroekstrakcijos metodas taikomas, nustatant BTEX vandenyje [129] ir kituose aplinkos objektuose (dirva, aplinkos oras), tačiau jis gali būti naudojamas BTEX nustatymui mašininėje alyvoje, benzine [130]. Tirpikliais BTEX analičių ekstrakcijai naudojami 1-oktanolis ($t(\text{virimo})=196^{\circ}\text{C}$) arba *n*-heksadekanas ($t(\text{virimo})=287^{\circ}\text{C}$) [129]. 1-oktanolis turi žemą garų slėgį, gerai tirpsta vandenyje, tačiau jame dažnai aptinkama įvairių priemaišų, trukdančių nustatyti mažus BTEX kiekius (<100 ppb). *n*-Heksadekano ekstrakcinės savybės panašios į 1-oktanolio, virimo temperatūra aukšta, garų slėgis žemas (0,00143 mmHg esant 25 °C temperatūrai). Dėl to tirpiklio lašas ekstrakcijos metu neišgaruoja [129]. *n*-Heksadekanas yra grynesnis ir mažiau toksiškas negu 1-oktanolis [130]. Vis dėlto, norint sumažinti trukdančių priemaišų kiekius, prieš atliekant mikroekstrakciją, patartina atlikti tirpiklių vakuuminį distiliavimą. Išvalytus tirpiklius rekomenduojama laikyti šaltai, maždaug 4 °C temperatūroje [129].

J. M. Kokosa ir bendraautoriai pastebėjo, kad, nustatant BTEX mašininėje alyvoje, lašo dydis ir mikrošvirkšto tipas irgi yra svarbūs parametrai, darantys įtaką ekstrakcijos efektyvumui. Didinant mikrolašo tūrį, didėja išekstrahuotas analitės kiekis. Tačiau, BTEX koncentracija mašininėje alyvoje yra gana didelė (0,2 - 5 %), todėl analičių ekstrakcijai buvo panaudotas nedidelis 1 μL tūrio mikrolašas. Nuo mikrošvirkšto tipo priklauso rezultatų pasikartojamumas atliekant analičių ekstrakciją rankiniu būdu [130].

Naudojant šį metodą BTEX ekstrakcijai iš vandens mėginio pakanka 6 minučių, metodas pigus bei nereikalaujantis sudėtingos įrangos [129, 130].

Mikroekstrakcijos metodas, naudojant nesimaišančias skystas plėveles

Kol kas publikuotas tik vienas straipsnis apie lakius aromatinių angliavandenilių mikroekstrakciją naudojant nesimaišančias skystas plėveles. A. Sarafraz-Yazdi ir bendraautoriai pabandė šiuo metodu ekstrahuoti BTEX iš

vandens [131]. Ekstrakcijai buvo naudojami 0,2 μm porų dydžio polipropileno kapiliarai, ekstrahentu - *n*-oktanolis, kuris mažai nugaruodavo ekstrakcijos metu ir pakankamai greitai įsiskverbavo į polipropileno kapiliaro poras. Ekstrahuojant šiuo metodu gautas geras rezultatų pasikartojamumas (2,02 - 4,61 %), analičių išgava buvo 89 - 92 %, aptikimo ribos 0,005 - 0,3 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Chromatografinis BTEX nustatymas

Kuriuo nors iš aukščiau aprašytų būdų išekstrahuoti BTEX analizuojami pasirinktu metodu. Tinkamiausi metodai aromatiniais angliavandeniliams nustatyti yra dujų chromatografija ir dujų chromatografija-masių spektrometrija. Lakių aromatinių angliavandenilių perskyrimui naudojamos skirtingo ilgio (dažniausiai 25 - 30 m) ir vidinio skersmens (0,25 - 0,32 mm) polinės kapiliarinės kolonėlės, kurių sienelės padengtos 0,25 - 3,0 μm skystos fazės plėvele, pavyzdžiui 95 % dimetilsiloksano ir 5 % difenilsiloksano skysta faze [109, 123, 128 - 131]. Siekiant apsaugoti kapiliarines kolonėles nuo galimo užteršimo ir taip prailginti jų tarnavimo laiką, naudojamos dezaktyvuotos, tuščios prieškolonėlės, pvz., 1 m ilgio ir 0,32 mm vidinio skersmens [124].

BTEX nustatymui dažnai naudojamas jautrus, patikimas ir turintis platų tiesinį dinaminį intervalą liepsnos jonizacinis detektorius. Detektoriaus darbinė temperatūra, BTEX dažniausiai siekdavo 300 °C [109, 123, 128 - 131]. Lakių aromatinių angliavandenilių nustatymui gali būti naudojami ir kiti detektoriai, pvz., fotojonizacinis, elektronų gaudymo-[132 - 133]. Dujų chromatografijos-masių spektrometrijos atveju naudojamas masių-detektorius, kuriuo galima atlikti kokybinę (masių skanavimas) ir kiekybinę (pasirinkus vieno jono matavimo režimą) analizę [134]. Ksileno m- ir p-izomerai chromatografiškai sunkiai atsiskiria, todėl dažnai nustatoma šių izomerų suminė koncentracija [135].

Lakūs aromatiniai angliavandeniliai vandenyje gali būti nustatyti be išankstinio mėginio paruošimo, taikant atskyrimą-sugaudymą ir terminę desorbciją. Šios procedūros principas būtų toks: vandens mėginys uždarame

inde yra kaitinamas inertinių dujų sraute, lakūs junginiai išstumiami iš vandens į viršerdvę ir nunešami į gaudyklę, iš kur jie patenka į chromatografinę kolonėlę ir analizuojami dujų chromatografijos-masių spektrometrijos būdu [135]. Šis BTEX nustatymo metodas yra patogus, paprastas, tačiau brangus, nes reikalauja specialios paėmimo iš viršerdvės sistemos-[136].

2. EKSPERIMENTO METODIKA

2.1. Reagentai ir tirpalai

2.1.1. Reagentai

Pradiniams standartiniams tirpalams paruošti naudoti reagentai: benzenas ($\geq 99,8$ %), toluenas (≥ 99 %), etilbenzenas (≥ 99 %), *o*-ksilenas (≥ 98 %), kurie buvo pirkti iš Sigma – Aldrich (St. Louis, MO, JAV) ir Merck (Hochenbrunas, Vokietija).

Kietafazės mikroekstrakcijos sistemos dangos atrankumui įvertinti, naudoti reagentai: 2-butanonas (99,5 %), acto rūgšties butilo esteris (99 %), fenolis (99,5 %), benzoinės rūgšties metilo esteris (99 %) ir *n*-butanolis (98 %). Šie reagentai ir grafitinė juoda anglis pirkti iš Sigma – Aldrich (St. Louis, MO, JAV).

Tirpalų ir mėginių joninei jėgai padidinti buvo pridedamas reikiamas natrio chlorido NaCl (grynas analizei, Reachim (Ukraina)) kiekis.

Reagentų skiedimams naudoti etanolis (grynas dujų chromatografinėi analizei, Reachim (Ukraina)) ir acetonas ($\geq 99,9$ %, Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, JAV)).

KFME dangai priklijuoti buvo naudojami epoksidiniai klėjai EPO-2 (Jarvekula, Estija).

Vidiniais standartais naudoti *n*-oktanas (C_8H_{18}) (≥ 98 %), *n*-heptanas (C_7H_{16}) (98 %) ir *n*-nonanas (C_9H_{20}) (98 %), kurie buvo įgyti iš Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, JAV).

Ekstrakcijai naudoti reagentai: *n*-oktanolis ($\geq 98,0$ %) ir anglies tetrachloridas ($\geq 99,5$ %), *n* - heksadekanas (≥ 99 %), *n*-heptadekanas (≥ 99 %), 1-chloroktadekanas (≥ 98 %), 1 – undekanolis (≥ 98 %), 1 – dodekanolis (≥ 98 %), 2 – dodekanolis (≥ 98 %) ir cikloheksanolis (≥ 99 %), kurie buvo pirkti iš Merck (Hochenbrunas, Vokietija). Dibutilftalatas (DBF) (99,0 %) pirktas iš Alfa Aesar. *n*- Dichlormetanas (CH_2Cl_2) ($\geq 99,5$ %), chloroformas ($CHCl_3$) (≥ 99 %), chlorbenzenas (C_6H_5Cl) (≥ 99 %), brombenzenas (C_6H_5Br) (≥ 99 %) ir 1,2-dichlorbenzenas ($C_6H_4Cl_2$) (≥ 99 %) įgyti iš Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, JAV). Visi reagentai panaudoti be papildomo gryninimo.

2.1.2. Tirpalai

KFME metode pradinis standartinis BTEX tirpalas buvo gaminamas etanolyje. Aromatinių angliavandenilių koncentracijos pradiniam standartiniame tirpale buvo 10 g L^{-1} .

Kietafazės mikroekstrakcijos sistemos dangos atrankumui įvertinti buvo ruošiamas vandeninis 2-butanono, *n*-butanolio, acto rūgšties butilo esterio, *o*-ksileno, fenolio ir benzoinės rūgšties metilo esterio tirpalas, kuriame analičių koncentracijos buvo 10 mg L^{-1} .

Skysčių-skysčių mikroekstrakcijos kapiliare, dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos, dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos užšaldant ekstraktą ir mikroekstrakcijos užšaldomu tirpiklio lašu metoduose pradiniai BTEX tirpalai (kiekvieno junginio po 1 mg mL^{-1}) buvo gamini acetone. Skysčių-skysčių mikroekstrakcijos kapiliare ir dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos metoduose vidiniu standartu buvo naudojamas *n*-oktanas, kurio koncentracijos ekstrahentuose buvo atitinkamai $100 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ ir $1 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$. Dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos užšaldant ekstraktą ir mikroekstrakcijos užšaldomu tirpiklio lašu metoduose vidiniu standartu naudotas *n*-heptanas ($1 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$). DBF : *n*-oktanolio (1:1) tūris skysčių-skysčių mikroekstrakcijos kapiliare buvo apie $5 \text{ } \mu\text{L}$.

Paruošti pradiniai standartiniai tirpalai laikyti $+4 \text{ } ^\circ\text{C}$ temperatūroje šaldytuve. Darbiniai standartiniai aromatinių angliavandenilių tirpalai buvo gaminami kiekvieną dieną, skiedžiant pradinį standartinį tirpalą distiliuotu vandeniu iki reikiamos koncentracijos.

2.2. Aparatūra

Dujų chromatografinė analizė buvo atliekama dujų chromatografu Varian 3400 (Palo Alto, CA, JAV) su liepsnos jonizaciniu detektoriumi. Chromatografas sujungtas su integratoriumi SP4290 (Spectra-Physics San Jose, CA, JAV).

Tiriant KFME metodą, chromatografiniam medžiagų perskyrimui naudotos dvi sujungtos chromatografinės kolonėlės: HP-5 (10 m ilgio, 0,53

mm vidinio skersmens, nejudri fazė silikonas, turintis 5 % fenilo ir metilo grupių, nejudrios fazės sluoksnio storis 2,65 μm) ir HP-17 (10 m ilgio, 0,53 mm vidinio skersmens, nejudri fazė silikonas, turintis 50 % fenilo ir metilo grupių, nejudrios fazės sluoksnio storis 2,0 μm) įgytos iš Agilent Technologies.

Tiriant skysčių-skysčių mikroekstrakcijos kapiliare, dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos, dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos užšaldant ekstraktą ir mikroekstrakcijos užšaldomu tirpiklio lašu metodus, chromatografiniam medžiagų perskyrimui panaudota EquityTM-5 kvarcinė kapiliarinė kolonėlė (30 m ilgio, 0,53 mm vidinio skersmens, nejudri fazė fenilmetilsilikonas, turintis 5 % fenilo grupių, nejudrios fazės sluoksnio storis 1,5 μm) pirka iš Supelco (Bellefonte, PA, JAV).

Medžiagų svėrimui buvo naudojamos analizinės svarstyklės Scaltec SAS 51. Tirpalai buvo maišomi magnetine maišykle MLW RH3 (Vokietija). KFME strypelio paruošimui naudota ultragarsinė vonelė Bandelin Sonorex (Vokietija).

Tirpalai buvo termostatuojami termostatu UH, MLW (Vokietija). Tirpalai centrifuguojami centrifuga Boeco S-8 (Vokietija).

Mėginiams įvesti į dujų chromatografo garintuvą naudoti: 10 μL mikrošvirkštas Hamilton (Reno, NV, JAV) ir komercinis kietafazės mikroekstrakcijos prietaisas (Supelco, St. Louis, MO, JAV), kuriame komercinis kvarcinis strypelis su ekstrahuojančia danga buvo pakeistas nerūdijančio plieno strypeliu su anglies nanodalelių danga.

BTEX skysčių-skysčių mikroekstrakciją kapiliare, dispersinė skysčių-skysčių mikroekstrakcija, dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakciją užšaldant ekstraktą ir mikroekstrakciją užšaldomu tirpiklio lašu buvo atliekama 12 mL tūrio stikliniuose indeliuose, užsandarintuose teflonine tarpine, KFME iš viršerdvės buvo atliekama 11 mL tūrio, tiesioginė KFME – 13 mL tūrio stikliniuose indeliuose, užsandarintuose teflonine tarpine.

KFME sistemos dangos tyrimas atliktas multiskenuojančiu elektroniniu mikroskopu (Digital Instruments, JAV).

2.3. Dujų chromatografinės sąlygos

Atliekant dujų chromatografinę analizę buvo naudojami tokie dujų tūriniai greičiai: nešančių dujų (azoto) greitis 10 mL min^{-1} , oro greitis 300 mL min^{-1} , vandenilio greitis 30 mL min^{-1} , pagalbinių dujų (azoto) greitis 20 mL min^{-1} .

Temperatūriniai režimai:

Tiriant KFME metoda:

- Analizuojant 2-butanono, *n*-butanolio, acto rūgšties butilo esterio, *o*-ksileno, fenolio ir benzoinės rūgšties metilo esterio tirpalą: garintuvo temperatūra $280 \text{ }^\circ\text{C}$, detektoriaus temperatūra $200 \text{ }^\circ\text{C}$, kolonėlių temperatūra programuojama: $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 min), keliama iki $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (5°C min^{-1}), iki $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (2°C min^{-1}) ir laikoma 5 min.

- Analizuojant aromatinių angliavandenilių tirpalą: garintuvo temperatūra 280°C , detektoriaus temperatūra $200 \text{ }^\circ\text{C}$, kolonėlių temperatūra programuojama: $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 min), keliama iki $65 \text{ }^\circ\text{C}$ (2°C min^{-1}), iki $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ($50^\circ\text{C min}^{-1}$) ir laikoma 5 min.

Tiriant skysčių-skysčių mikroekstrakcijos kapiliare metoda:

- Garintuvo temperatūra – $280 \text{ }^\circ\text{C}$, detektoriaus temperatūra – $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Kolonėlės temperatūra buvo programuojama taip: iš pradžių buvo nustatyta $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 min), toliau palaipsniui keliama iki $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (3°C/min), keliama iki $290 \text{ }^\circ\text{C}$ ($50^\circ\text{C min}^{-1}$) ir laikoma 12 min.

Tiriant DSSME metoda:

- Garintuvo ir detektoriaus temperatūra $280 \text{ }^\circ\text{C}$, kolonėlės temperatūra buvo programuojama: $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (5 min), keliama iki $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (6°C min^{-1}), keliama iki $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ($50^\circ\text{C min}^{-1}$) ir laikoma 3 min.

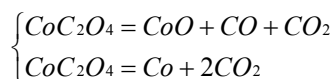
Tiriant dispersinę skysčių-skysčių mikroekstrakcijos užšaldant ekstraktą ir mikroekstrakcijos užšaldomu tirpiklio lašu metodus:

- Garintuvo temperatūra - $280 \text{ }^\circ\text{C}$, detektoriaus temperatūra – $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Kvarcinės kapiliarinės kolonėlės temperatūra buvo programuojama: laikoma

35 °C (5 min), keliama iki 100 °C (6°C min⁻¹), keliama iki 300°C (50 °C min⁻¹) ir laikoma 10 min.

2.4. Anglies nanovamzdelių sintezė

Anglies nanovamzdeliai buvo susintetinti VU Chemijos fakulteto Bendrosios ir neorganinės chemijos katedroje, sintezė buvo atlikta taikant cheminį garų nusodinimo metodą, esant kobalto oksalato (CoC₂O₄) katalizatoriui. CoC₂O₄ gaminamas laboratorijoje iš 5 % vandeninių H₂C₂O₄ ir CoCl₂ tirpalų. Nanovamzdelių sintezė buvo atliekama kvarciniame vamzdelyje, naudojamas metano katalizatorius. Kaitinimo procedūra vyko tokiu būdu: 1000 °C temperatūra buvo pasiekama per valandą ir laikoma 4 val, esant pastoviam metano srautui (30 ml min⁻¹). Didėjant temperatūrai, vyksta CoC₂O₄ katalizatoriaus skilimas:



Po sintezės kobalto katalizatorius pašalinamas iš anglies fazės, plaunant ją karšta druskos rūgštimi (1:1).

2.5. Kietafazės mikroekstrakcijos sistemos gaminimas

KFME sistemą gaminome modifikuodami komercinę KFME sistemą. Išorinę tuščiavidurę tarpinę praduriančią adatą pakeitėme kita, didesnio skersmens (vidinis skersmuo 600 μm) tuščiavidure adata. Kaip pagrindą dangai dengti naudojome 6 cm ilgio 600 μm skersmens nerūdijančio plieno vamzdelį. Vienas vamzdelio galas buvo priklijuojamas prie pramoninio KFME laikiklio stūmoklio taip, kad galėtų slankioti didesnio skersmens tuščiavidurėje adatoje. Kitas nerūdijančio plieno vamzdelio 2 cm ilgio galas buvo nušlifuojamas taip, kad susidarytų griovelis. Vamzdelis su grioveliu buvo pamerkiamas į acetoną ir laikomas ultragarso vonelėje 10 min. Po to strypelis buvo išdžiovinamas kambario temperatūroje. Strypelio griovelis buvo patepamas plonu epoksidinių klijų sluoksniu, prie klijų buvo švelniai

prispaudžiamos sorbento dalelės. Taip padengtas KFME strypelis buvo džiovinamas 2 val kambario temperatūroje laikant jį vertikaliai, o po to 1 val kondicionuojamas azoto atmosferoje 300 °C temperatūroje.

2.6. Analizės rezultatų įvertinimas.

Analizės rezultatų įvertinimui panaudota matematinė statistika [137].

Aritmetinis vidurkis \bar{x} yra n matavimų rezultatų vidutinė vertė. Jis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.1)$$

kur:

\bar{x} - matavimų rezultatų vidutinė vertė;

n - matavimų skaičius;

x_i - i -ojo matavimo vertė.

Matavimų serijos standartinis nuokrypis s charakterizuoja atskirų matavimo verčių išsibarstymą nuo jų aritmetinio vidurkio ir išreiškiamas lygtimi:

$$s = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

kur:

\bar{x} - matavimų rezultatų vidutinė vertė;

s – standartinis nuokrypis;

n - matavimų skaičius;

x_i - i -ojo matavimo vertė.

Santykinis standartinis nuokrypis s_r išreiškiamas lygtimi:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (2.3)$$

kur:

\bar{x} - matavimų rezultatų vidutinė vertė;

s_r - santykinis standartinis nuokrypis;

s – standartinis nuokrypis.

2.7. Rezultatų apskaičiavimas priedų metodu

Atliekant dujų chromatografinę analizę priedų metodu, pirmiausiai gaunama mėginio be priedo chromatograma, po to į mėginį įdedamas žinomas analitės priedo kiekis ir vėl gaunama chromatograma. Analitės kiekis mėginyje apskaičiuojamas pagal lygtį [138]:

$$Q_x = Q_{st} \frac{A_x}{A_{x+st} - A_x} \quad (2.4)$$

kur:

Q_x - nežinomas analitės kiekis mėginyje;

Q_{st} – į mėginį įvestas analitės priedas;

A_x - analitės be priedo smailės plotas;

A_{x+st} - analitės su priedu smailės plotas.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Lakių aromatinių angliavandenilių kietafazė mikroekstrakcija panaudojant anglies nanovamzdelių dangą

Pastarąjį dešimtmetį išpopuliarėjęs kietafazė smikroekstrakcijos metodas ypač patrauklus, nes greitas paprastas, neimlus darbu. Vis dėlto, pramoniniu būdu gaminamos KFME sistemos turi keletą trūkumų. Kaip taisyklė, dangos dengiamos ant kvarcinių strypelių, kurie yra trapūs gali lengvai nulūžti. Be to, dangos padengimui ant strypelio reikalinga sudėtinga aparatūra, todėl pramoninės KFME sistemos kol kas gana brangios.

Kaip jau buvo minėta literatūros apžvalgoje, pastaruoju metu kuriamos naujos KFME, kuriose danga dengiama ant tvirto metalinio pagrindo. Mes pasiūlėme naują KFME sistemą - ant nerūdijančio plieno strypelio dengėme anglies nanovamzdelių dangą.

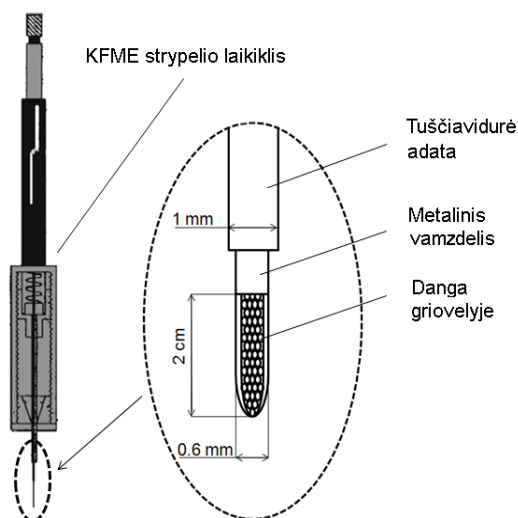
Anglies nanovamzdelius pirmąkart aprašė Iijima 1991 metais [139]. Dėl savo įdomių mechaninių, elektrinių, cheminių savybių jie rado platų pritaikymą įvairiose srityse įskaitant ir analizinę chemiją. Anglies nanovamzdeliai naudojami kaip elektrodai, tarnauja nejudriomis fazėmis dujų chromatografijoje, gali būti sorbentai mėginių valymui ir sukonzentravimui [140, 141]. Anglies nanovamzdeliai gerai adsorbuoja dioksinus [142], lakius organinius junginius [143]. Tačiau iki pasirodant spaudoje mūsų straipsniui apie nanovamzdelių panaudojimą KFME sistemose, buvo vos keletas publikacijų apie anglies nanovamzdelių panaudojimą KFME sistemose. Darbe [144] aprašoma KFME sistema polibromintiems difenilams, o darbe [145] - fenoliams ekstrahuoti. Abiejuose šiuose darbuose anglies nanovamzdeliai tvirtinami ant įprastinio kvarcinio strypelio. Darbe [146] ant nerūdijančio plieno vielos padengta nanovamzdelių danga ekstrahuojami organiniai chloro pesticidai. Visose iki šiol žinomose KFME sistemose adsorbuojanti danga tvirtinama ant cilindro formos strypelio paviršiaus. Stumdant strypelį plieninėje adatoje, danga gali liestis su vidiniu adatos paviršiumi. Laikui bėgant, danga po truputį nusitrina, jos adsorbacinės savybės prastėja, dėl to mažėja nustatymo jautris ir blogėja rezultatų pasikartojamumas.

Mūsų darbo tikslas buvo sukurti gerai aromatinius angliavandenilius ekstrahuojančią ir puikiomis mechaninėmis savybėmis pasižyminčią KFME sistemą.

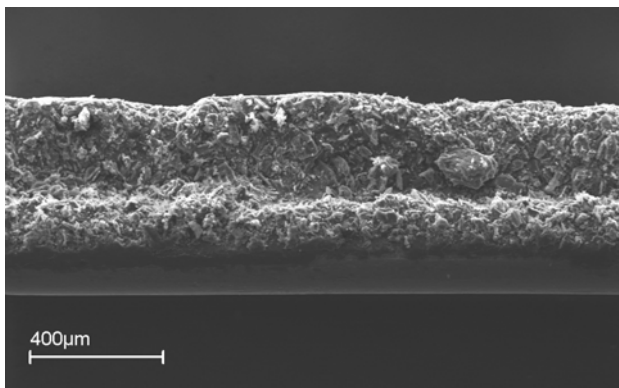
3.1.1. Dangos gaminimas ir savybių tyrimas

Pasiūlėme naują strypelio su grioveliu konstrukciją. Strypeliu naudojome nerūdijančio plieno vamzdelį, kurio 2 cm ilgio galas buvo nušlifluotas taip, kad susidarytų griovelis. Šiame griovelyje priklijavome sorbento daleles. KFME sistemos schema pateikta 3.1 pav., strypelio su anglies nanovamzdelių danga nuotrauka pateikta 3.2 pav. Taip pritvirtintas sorbentas nesiliečia su išorinės adatos bei garintuvo sienelėmis ir nepažeidžiamas.

Sorbentu naudoti anglies nanovamzdeliai buvo susintetinti Vilniaus universiteto Bendrosios ir neorganinės chemijos katedroje pagal skyriuje “Eksperimento metodika” aprašytą metodiką. Anglies nanovamzdeliai prie strypelio priklijuoti epoksidiniais klijais. Padengtas strypelis buvo 2 val džiovinamas kambario temperatūroje, po to kondicionuojamas dujų chromatografo garintuve 300 °C temperatūroje azoto atmosferoje 1 val.

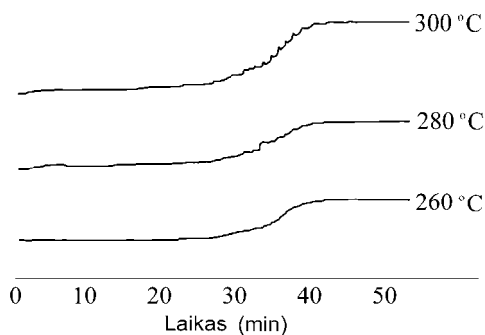


3.1 pav. KFME sistemos schema.



3.2 pav. KFME strypelio, padengto anglies nanovamzdeliais, priklijuotais epoksidiniais kljais, nuotrauka, padaryta multiskenuojančiu elektroniniu mikroskopu.

Ištyrėme, kokioje aukščiausioje temperatūroje galima dirbti su pasiūlyta KFME sistema. Tirtas temperatūrų intervalas buvo 260 – 300 °C. Iš 3.3 pav. pateiktų chromatogramų matyti, kad, esant 300 °C temperatūrai, chromatogramoje atsiranda smailių greičiausiai dėl epoksidinių kljų skilimo ar juose esančių priemaišų. Taigi 280 °C temperatūra yra aukščiausia siūlomos KFME sistemos darbinė temperatūra.



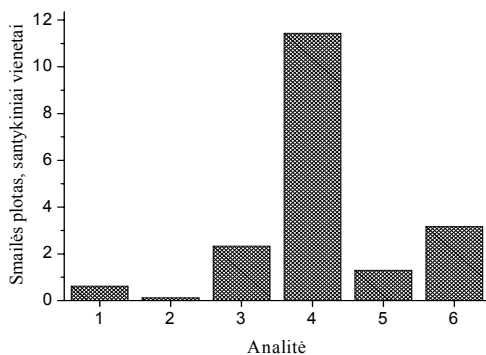
3.3 pav. Tuščios chromatogramos, gautos KFME sistemą laikant 260 °C, 280 °C ir 300 °C temperatūrose.

Ištyrėme pasiūlytos KFME sistemos atrankumą įvairių klasių junginių ekstrakcijai. Tyrimams naudojome vandeninį 2-butanono, *n*-butanolio, acto rūgšties butilo esterio, *o*-ksileno, fenolio ir benzoinės rūgšties metilo esterio tirpalą, kuriame analičių koncentracijos buvo 10 mg L⁻¹. Į dujų chromatografą

tiesiogiai švirkštu leidome 1 μL šio tirpalo bei atlikome tiesioginę kietafazę mikroekstrakciją mūsų pasiūlyta sistema iš 10 mL šio tirpalo. Iš 3.4 pav. matyti, kad KFME danga atrankiausia *o*-ksileniui, mažesnis atrankumas benzoinės rūgšties metilo esteriu, acto rūgšties butilo esteriu, dar mažesnis – fenoliui ir butanonui. Danga beveik visai neadsorbavo butanolio.

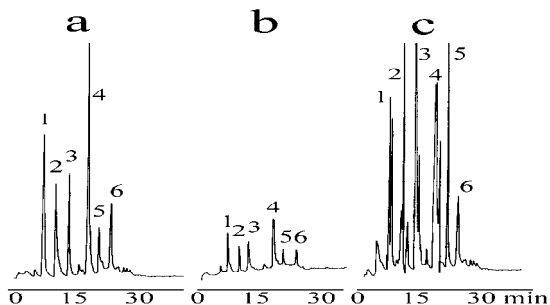
Buvo įdomu palyginti anglies nanovamzdelių ir kitų anglies sorbentų sorbcines savybes. Tam pagaminome dar dvi KFME sistemas. Vienoje iš jų danga naudojome grafitą, kitoje – aktyvintą anglį.

Ištyrėme šių sistemų atrankumą įvairių klasių junginiams. Kaip matyti iš 3.5 pav. pateiktų chromatogramų, visų dangų atrankumo seka išlieka ta pati (t.y. visos dangos atrankiausios *o*-ksileniui, o blogiausiai ekstrahuoja butanolį).



3.4 pav. KFME sistemos atrankumas įvairių klasių junginiams. 1 – 2-butanonas, 2 – *n*-butanolis, 3 – acto rūgšties butilo esteris, 4 - *o*-ksilenas, 5 – fenolis, 6 – benzoinės rūgšties metilo esteris. Analičių koncentracijos 10 mg L⁻¹. Santykinis smailės plotas yra santykis smailės ploto, gauto po KFME iš 10 mL tirpalo, ir smailės ploto, gauto tiesiogiai įleidus 1 μL tirpalo švirkštu.

Tačiau grafitinė danga sorbuoja silpniau, nei anglies nanovamzdelių danga. Taip, greičiausiai, yra todėl, kad grafito sorbcinis paviršius žymiai mažesnis. Aktyvintos anglies danga išekstrahuoja daug analičių, tačiau chromatogramoje matyti ir daugybė pašalinių smailių nežiūrint to, kad strypelis su danga, kaip ir anglies nanovamzdelių atveju, po pagaminimo buvo kondicionuojamas azoto atmosferoje 300 °C temperatūroje.



3.5 pav. Chromatogramos, gautos po ekstrakcijos KFME sistemomis su a – anglies nanovamzdeliais, b – grafitu, c – aktyvinta anglimi. 1 – 2-butanonas, 2 – *n*-butanolis, 3 – acto rūgšties butilo esteris, 4 - *o*-ksilenas, 5 – fenolis, 6 – benzoinės rūgšties metilo esteris. Analizių koncentracijos 10 mg L⁻¹. Chromatografinės sąlygos žiūrėti Eksperimento metodikoje.

Kadangi anglies nanovamzdelių danga geriausiai sorbuoja *o*-ksileną, tikėtina, kad ji tiks ir kitų mus dominančių lakių aromatinių angliavandenilių – benzeno, tolueno ir etilbenzeno – ekstrakcijai.

3.1.2. Lakių aromatinių angliavandenilių ekstrakcijos sąlygų optimizavimas

Atliekant kietafazę mikroekstrakciją, analitės dujų chromatografo garintuve termiškai desorbuojamos iš dangos. Metodo jautris ir išgava labai priklauso nuo desorbcijos sąlygų. Nepilnai desorbavus, dėl dangoje likusių analizių pasireiškia likučio efektas.

Kaip buvo aukščiau parodyta, didžiausia galima mūsų KFME sistemos eksploatavimo temperatūra yra 280 °C. Nors mus dominančios analitės yra lakios ir pakankamai greitai desorbuotųsi iš dangos net esant daug žemesnei temperatūrai, bet norėdami, kad desorbcija būtų kuo greitesnė, pasirinkome aukščiausią leistiną 280 °C temperatūrą ir šioje temperatūroje tyrėme desorbcijos trukmę.

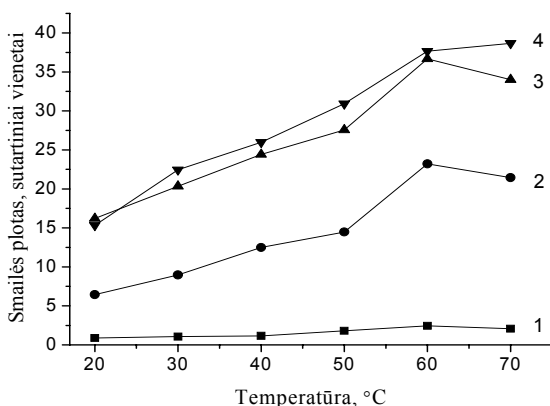
Ekstrakciją atlikome tirpalo, kuriame kiekvienos analitės koncentracija buvo 10 mg L⁻¹, ekstrahavome 15 min, po to desorbavome 10 - 180 s. Po kiekvienos desorbcijos atlikome pakartotinę 10 min desorbciją tam, kad iš dangos būtų pilnai pašalintos galimai ten likusios analitės. Pasirodė, kad kai

pirmosios desorbcijos trukmė buvo 60 s, po antrosios desorbcijos gautoje chromatogramoje likusių analičių smailių plotai sudarė mažiau nei 1 % pirmojoje chromatogramoje gautų analičių smailių plotų. Po 120 s pirmosios desorbcijos pakartotinėje chromatogramoje analičių smailių iš viso nebebuvo. Taigi tolimesniam darbui pasirinkome 2 min desorbciją 280 °C temperatūroje.

Kadangi mūsų tirti BTEX yra lakūs junginiai, juos galima ekstrahuoti tiek tiesiogiai iš tirpalo, tiek iš viršerdvės.

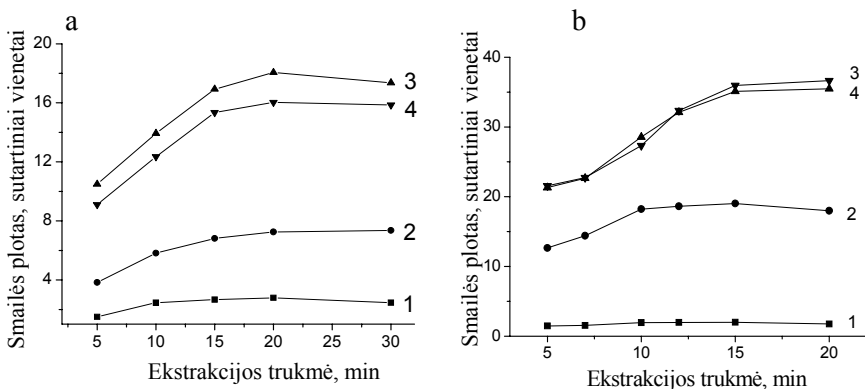
Tiesioginė KFME buvo atliekama kambario temperatūroje (20 – 25 °C), nes, kaip taisyklė, kylant temperatūrai, analičių pasiskirstymo koeficientas danga/tirpalas mažėja, todėl mažėja ir išekstrahuotas analičių kiekis. Ekstrakcijai iš viršerdvės temperatūros įtaka dvejopa. Viena vertus, mažėja analičių pasiskirstymo koeficientai danga / viršerdvė, taigi ekstrakcijos išgava mažėja. Kita vertus, aukštesnėje temperatūroje analitės lengviau pereina iš tirpalo į viršerdvę, todėl ekstrakcijos išgava didėja. Eksperimentiškai nustatėme temperatūrą, kuriai esant ekstrakcijos efektyvumas didžiausias. Tyrėme 20 – 70°C temperatūrų intervalą. Tirpalą maišėme 600 aps min⁻¹ greičiu. Greičiau maišant tirpalą jis taškosi, ir ant dangos patekę tirpalo lašai gali keisti dangos sorbcines savybes, o dėl to blogėja rezultatų pasikartojamumas. Iš 3.6 pav. matyti, kad optimali ekstrakcijos iš viršerdvės temperatūra yra 60 °C. Esant aukštesnei temperatūrai, smailių plotai sumažėja, nes analičių pasiskirstymo koeficientai danga/viršerdvė sumažėja daugiau, nei padidėja analičių koncentracijos viršerdvėje.

Dar vienas svarbus KFME efektyvumą įtakojantis parametras yra ekstrahuojamojo tirpalo joninė jėga. Dažnai pridėjus į tirpalą druskos, ekstrakcijos efektyvumas padidėja. Tai galima paaiškinti hidratinės sferos susidarymu apie disocijavusius druskos jonus. Taigi hidratinę sferą sudarančios vandens molekulės nėra laisvos, laisvų vandens molekulių sumažėja, o dėl to savo ruožtu sumažėja ir ištirpusių vandenyje analičių kiekis, analitės lengviau pereina į ekstrahentą. Joninei jėgai padidinti dažniausiai naudojamos druskos yra NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄.

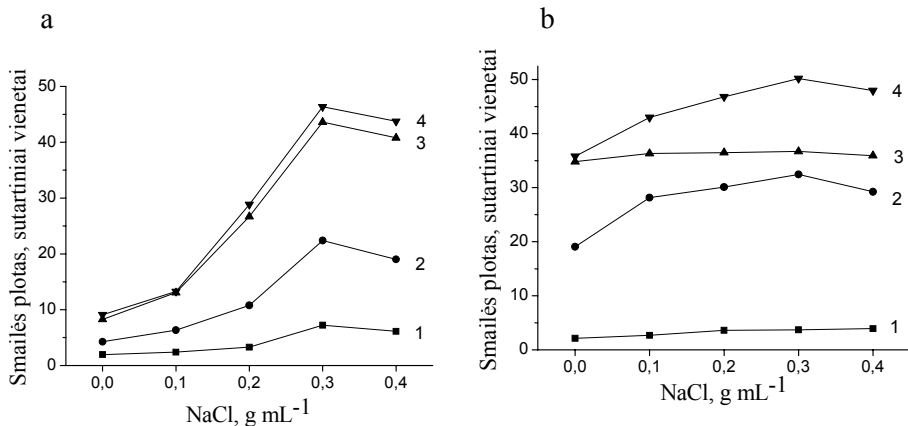


3.6 pav. Ekstrakcijos temperatūros įtaka analičių smailių plotams. 1 – benzenas, 2 – toluenas, 3 – etilbenzenas, 4 - *o*-ksilenas. Analinių koncentracijos 10 mg L^{-1} . Desorbcijos trukmė 2 min.

Mes naudojome NaCl. Į tirpalą dėjome $0,1 - 0,4 \text{ g mL}^{-1}$ druskos. Pridėjus $0,4 \text{ g mL}^{-1}$ NaCl gaunamas sotus tirpalas. Kaip matyti iš 3.8 pav. pateiktų rezultatų, tiek tiesioginės KFME, tiek KFME iš viršerdvės atveju smailių plotai didžiausi, kai NaCl koncentracija $0,3 - 0,4 \text{ g mL}^{-1}$. Tolimesniame darbe patogumo dėlei naudojome sotų NaCl tirpalą, taigi į tirpalą dėjome $0,4 \text{ g mL}^{-1}$ NaCl.



3.7 pav. Ekstrakcijos trukmės įtaka analičių smailių plotams. a – tiesioginė KFME (ekstrakcijos temperatūra $20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$), b – KFME iš viršerdvės (ekstrakcijos temperatūra $60 \text{ }^\circ\text{C}$). 1 – benzenas, 2 – toluenas, 3 – etilbenzenas, 4 - *o*-ksilenas. Analinių koncentracijos 10 mg L^{-1} . Desorbcijos trukmė 2 min.



3.8 pav. NaCl kiekio įtaka analičių smalių plotams. a – tiesioginė KFME (ekstrakcijos temperatūra 20 – 25 °C), b – KFME iš viršerdvės (ekstrakcijos temperatūra 60 °C). 1 – benzenas, 2 – toluenas, 3 – etilbenzenas, 4 - *o*-ksilenas. Analčių koncentracijos 10 mg L⁻¹. Desorbcijos trukmė 2 min. Ekstrakcijos trukmė 20 min.

3.1.3. Metodo analizinės charakteristikos

Buvo nustatytos optimaliomis sąlygomis (3.1 lentelė) išekstrahuotų lakių aromatinių angliavandenilių analizinės charakteristikos: aptikimo ribos, tiesiniai koncentracijų intervalai, rezultatų pasikartojamumas.

3.1 lentelė. Optimalios BTEX kietafazės mikroekstrakcijos sąlygos

Parametras	Vertė	
	Tiesioginė KFME	KFME iš viršerdvės
Tirpalo maišymo greitis, aps min ⁻¹	600	600
Ekstrakcijos temperatūra, °C	20 - 25	60
Ekstrakcijos trukmė, min	20	20
Desorbcijos temperatūra, °C	280	280
Desorbcijos trukmė, min	2	2
NaCl, g mL ⁻¹	0,4	0,4

Tiesiniam koncentracijų intervalui nustatyti buvo ruošama serija skirtingų koncentracijų standartinių BTEX tirpalų. Tiek ekstrahuojant tiesioginiu KFME metodu, tiek atliekant KFME iš viršerdvės signalo priklausomybė nuo koncentracijos išliko tiesinė iki 100 mg L⁻¹ analčių

koncentracijos. Kalibracinių kreivių koreliacijos koeficientai buvo 0,996 – 0,998 (n=9).

Aptikimo riba laikyta tokia analitės koncentracija, kuriai esant analitės smailės aukštis chromatogramoje yra tris kartus didesnis už nulinės linijos triukšmus. Aptikimo ribos pateiktos 3.2 lentelėje. Abiem ekstrakcijos metodais gautos aptikimo ribos artimos.

3.2 lentelė. BTEX aptikimo ribos ir rezultatų pasikartojamumas

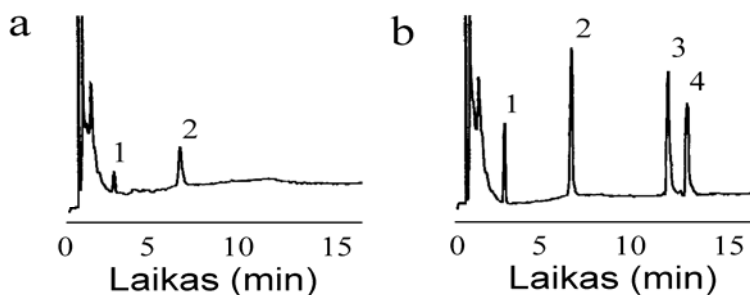
Analitė	Aptikimo riba, $\mu\text{g L}^{-1}$		s_r , % (n=5)			
	Tiesioginė KFME	KFME iš viršerdvės	Tiesioginė KFME		KFME iš viršerdvės	
			$10 \mu\text{g L}^{-1}$	1mg L^{-1}	$10 \mu\text{g L}^{-1}$	1mg L^{-1}
Benzenas	0,39	0,38	11,0	7,7	11,4	6,8
Toluenas	0,14	0,10	12,4	7,1	12,0	8,2
Etilbenzenas	0,11	0,16	11,6	6,1	12,9	5,9
<i>o</i> -Ksilenas	0,09	0,27	12,5	9,9	13,3	9,1

Rezultatų pasikartojamumui nustatyti ekstrakcija buvo atliekama iš dviejų skirtingų koncentracijų tirpalų po penkis kartus. Kaip matyti iš 3.2 lentelėje pateiktų duomenų, geresnis rezultatų pasikartojamumas gaunamas ekstrahuojant iš didesnės koncentracijos tirpalų.

3.1.4. Metodo praktinis pritaikymas

Pasiūlyta KFME sistema buvo pritaikyta degalinės (Lukoil Baltija, Vilnius) nutekamųjų vandenių analizei. Nutekamasis vanduo buvo analizuojamas prieš ir po valymo. Siekiant sumažinti kitų mažiau lakių komponentų ekstrakciją, buvo pasirinktas KFME iš viršerdvės metodas. Analizių koncentracijos buvo nustatomos standartinių priedų metodu. Į 7 mL mėginio buvo pridedama $10 \mu\text{L}$ 1mg L^{-1} standartinio analizių tirpalo. Nutekamojo vandens po valymo be priedo ir su priedu chromatogramos pateiktos 3.9 pav.

Nevalytame nutekamajame vandenyje buvo rastos visos analitės (3.3 lentelė). Po valymo aromatinių angliavandenilių koncentracijos vandenyje smarkiai sumažėjo ir buvo aptikta tik benzeno bei tolueno.



3.9 pav. Lukoil Baltija degalinės išvalyto nutekamojo vandens (a) ir išvalyto nutekamojo vandens su priedu (b) chromatogramos. KFME iš viršerdvės. 1 – benzenas, 2 – toluenas, 3 – etilbenzenas, 4 - *o*-ksilenas. KFME iš viršerdvės. Desorbcijos trukmė 2 min. Ekstrakcijos trukmė 20 min. NaCl koncentracija 0,4 g mL⁻¹. Ekstrakcijos temperatūra 60 °C, tirpalo maišymo greitis 600 aps min⁻¹. Chromatografinės sąlygos pateiktos “Eksperimento metodikoje”.

3.3 lentelė. BTEX nustatymo degalinės nutekamuosiuose vandenyse rezultatai (n=5)

Analitė	Prieš valymą (µg L ⁻¹)	Po valymo (µg L ⁻¹)
Benzenas	4,80 (11,8) ^a	0,86 (12,2)
Toluenas	4,64 (12,6)	0,67 (13,9)
Etilbenzenas	1,39 (12,1)	-
<i>o</i> -Ksilenas	1,92 (14,0)	-

^a skliausteliuose pareiktos s_r (%) vertės

3.2. Lakių aromatinių angliavandenilių skysčių-skysčių mikroekstrakcija kapiliare

Mikroekstrakcija kapiliare – paprastas ir pigus ekstrakcijos būdas. Kapiliarai naudojami tik vieną kartą, todėl nereikia jų regeneruoti. Šiuo metodu galima atrankiai ekstrahuoti analites iš sudėtingų matricų, kadangi, tinkamai parinkus kapiliaro sienelės impregnuojantį tirpiklį, matricos komponentai nepatenka į kapiliaro vidų. Šios mikroekstrakcijos kapiliare savybės leido tikėtis, kad metodas bus tinkamas lakių aromatinių angliavandenilių ekstrakcijai.

3.2.1. Ekstrakcijos sąlygų optimizavimas

Ekstrahuojantis tirpiklis

Norint užtikrinti gerą ekstrakcijos efektyvumą, vienas iš svarbiausių etapų yra parinkti tinkamą ekstrahuojantį tirpiklį. Tinkamai pasirinktas ekstrahuojantis tirpiklis turi atitikti šiuos reikalavimus: turi pilnai užpildyti kapiliaro poras ir kapiliaro vidų; gerai ekstrahuoti analites; turi netirpti vandenyje; tirpiklio smailė chromatogramoje turi gerai atsiskirti nuo analičių smailių; tirpiklis turi būti suderinamas su dujų chromatografijos kolonėle.

Iki šiol publikuotas tik vienas straipsnis apie BTEX skysčių-skysčių mikroekstrakciją kapiliare. 2008 m. irano mokslininkai pasiūlė BTEX nustatymui ekstrahuojančiu tirpikliu naudoti *n*-oktanolį [147]. Tačiau *n*-oktanolio lūžio rodiklis (1,43) pakankamai skiriasi nuo polipropileno (1,49), todėl į *n*-oktanolį įmerktas kapiliaras nepermatomas ir nematyti, ar kapiliaras gerai užpildytas tirpikliu. Tai gana didelis trūkumas, ribojantis *n*-oktanolio panaudojimą ekstrahuojančiu tirpikliu. Mūsų tikslas buvo atrasti kitą tirpiklį, ne tik pasižymintį geromis BTEX ekstrakcinėmis savybėmis, bet ir gerai matomą kapiliare.

BTEX junginių ekstrakcijai buvo išbandyti tirpikliai: *n*-oktanolis, tetrachlormetanas (CCl₄), DBF ir keli *n*-oktanolio-DBF mišiniai. Fizinės pasirinktų organinių tirpiklių savybės pateiktos 3.4 lentelėje.

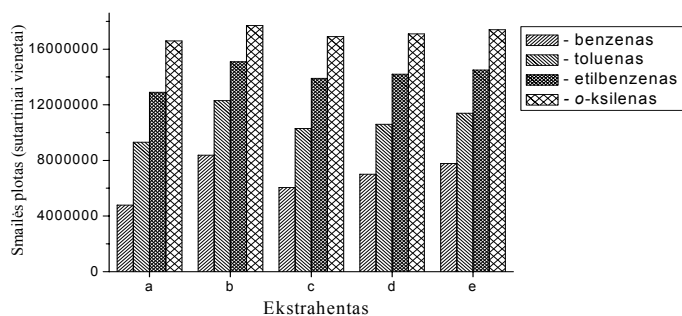
3.4 lentelė. Ekstrahuojančių tirpiklių fizinės savybės

Tirpiklis	Virimo temperatūra, °C	Tankis, g mL ⁻¹	Tirpumas vandenyje, g/100g H ₂ O
<i>n</i> -oktanolis	195,3	0,82	0,054
Tetrachlormetanas	76,75	1,58	0,077
DBF	340	1,04	0,040

Skysčių-skysčių mikroekstrakcija kapiliare buvo atliekama iš 10 mL vandeninio mėginio, turinčio 10 µg mL⁻¹ BTEX. Ekstrakcijos trukmė buvo 30 min. Ekstrahuojančio tirpiklio tūris buvo apie 5 µL.

Tetrachlormetano atveju po 30 min ekstrakcijos paaiškėjo, kad kapiliare neliko tirpiklio. CCl_4 yra gana tirpus vandenyje (800 mg L^{-1}) ir lakus (virimo temperatūra $76,2 \text{ }^\circ\text{C}$), turbūt todėl jis ištirpo vandeniniame tirpale ir išgaravo per atidarytą švirkšto adatos galą. *n*-Oktanolis ir DBF mažiau tirpūs ir lakūs, tokiu būdu po 30 min ekstrakcijos jų buvo kapiliare, todėl buvo galima atlikti jų tolimesnę dujų chromatografinę analizę. 3.10 pav. pateikti rezultatai parodo tirpiklių prigimties įtaką ekstrakcijos efektyvumui.

Naudojant *n*-oktanolį ir DBF, ekstrakcijos efektyvumai yra panašūs. Be to, skirtingai nuo *n*-oktanolio, DBF lūžio rodiklis (1,51) artimas polipropileno lūžio rodikliui (1,49). Tokiu būdu, įmerkus kapiliarą į DBF, tirpiklio lygis kapiliare gana aiškiai matosi. Antra vertus, DBF klampa yra gana didelė ($1,33 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}$), todėl tam, kad DBF prasiskverbtų per polipropileno poras ir pilnai užsipildytų kapiliarą, reikia 30-35 min.



3.10 pav. Ekstrahento prigimties įtaka analičių smailių plotams. Analičių koncentracijos 10 mg L^{-1} . Ekstrahentai: (a) *n*-oktanolis, (b) DBF, (c) DBF : *n*-oktanolis (1:2), (d) DBF : *n*-oktanolis (1:1), (e) DBF : *n*-oktanolis (2:1). Ekstrakcijos trukmė 30 min. Tirpalo maišymo greitis 800 ap min^{-1} .

Siekiant paspartinti kapiliaro užsipildymo procesą, *n*-oktanolis buvo sumaišytas su DBF santykiu 1:1, 1:2 ir 2:1. Visų mišinių ekstrakcijos efektyvumas buvo panašus (3.10 pav.), tačiau mišinys DBF:*n*-oktanolis (1:2) buvo prastai matomas kapiliare. Likusių mišinių optinės savybės skiriasi nežymiai. Be to, dėl mažesnės klampos mišinys DBF : *n*-oktanolis (1:1) užpildo kapiliarą per 2-3 min, o DBF:*n*-oktanolis (2:1) per 10 min. Dėl šios

priežasties tolimesniam darbui buvo pasirinktas mišinys DBF : *n*-oktanolis (1:1).

Siekiant įvertinti ekstrakto tūrio paklaidą imant ekstraktą mikrošvirkštu, naudojome vidinį standartą. Jį parinkome eksperimentiškai. Vidiniu standartu buvo išmėginti *n*-heptanas, *n*-oktanas ir *n*-nonanas. Pasirodė, kad *n*-oktano smailė išeina apie chromatogramos vidurį tarp analičių smailių ir nepersikloja su gretimomis analičių smailėmis. *n*-Oktanas gerai tirpsta ekstrahuojančiame tirpiklyje, netirpus vandenyje, todėl buvo pasirinktas vidiniu standartu.

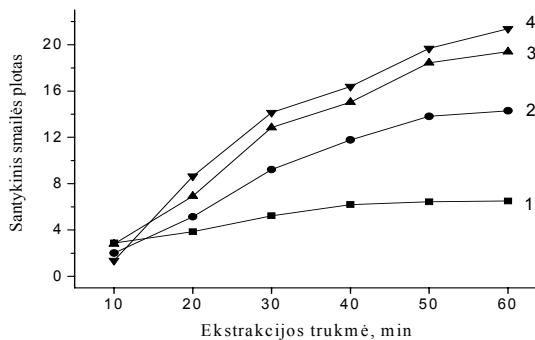
Tirpalo maišymo greitis

Maišant tirpalą pagreitėja masių mainai ir sumažėja laikas, reikalingas pasiekti analičių pusiausvyrą tarp tiriamo vandeninio tirpalo ir kapiliare esančio tirpiklio. Vienas iš skysčių-skysčių mikroekstrakcijos kapiliare privalumų – galimi dideli maišymo greičiai, kadangi tirpiklis yra apsaugotas kapiliaro sienelių. Šiame darbe buvo pasirinktas 800 aps min⁻¹ maišymo greitis, kuriam esant tirpalas efektyviai maišomas, bet dar nesusidaro verpetas, dėl kurio kapiliaras blogai kontaktuotų su kapiliaru.

Ekstrakcijos trukmė

Siekiant optimizuoti ekstrakcijos trukmę, buvo atlikta serija matavimų ekstrakcijos trukmę keičiant nuo 10 iki 60 min.

Maksimalus ekstrakcijos efektyvumas pasiekiamas, kai nusistovi pusiausvyra tarp dviejų nesimaišančių fazių (ekstrahuojančio tirpiklio ir mėginio). Kuo didesni analičių pasiskirstymo koeficientai (organinė fazė/vanduo), tuo lėčiau nusistovi pusiausvyra. Kaip matyti iš 3.11 pav., visų analičių, išskyrus benzeną pusiausvyra, nenusistovi net po 60 min ekstrakcijos. Tačiau galima ekstrakciją baigti anksčiau, t.y. dirbti nepusiausvyrinėmis sąlygomis, tik tuo atveju būtina išlaikyti pastovią ir tikslią ekstrakcijos trukmę. Darbu buvo pasirinkta 40 min ekstrakcijos trukmė, kurios pakako dideliame efektyvumui pasiekti ir kuri artimesnė trukmei, reikalingai chromatografinėi analizei atlikti (29,4 min).

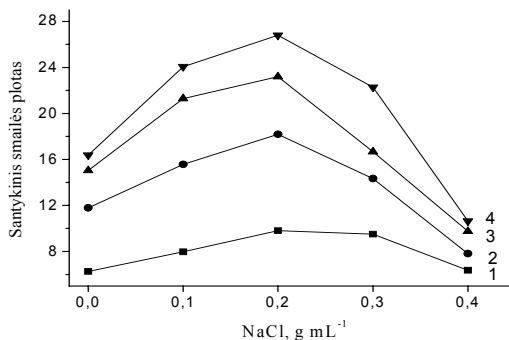


3.11 pav Ekstrakcijos trukmės įtaka analičių smalių plotams: (1) benzenas, (2) toluenas, (3) etilbenzenas ir (4) *o*-ksilenas. Analinių koncentracijos 10 mg L^{-1} . Ekstrahuojantis tirpiklis DBF : *n*-oktanolis (1:1). Tirpalo maišymo greitis 800 aps min^{-1} . Santykiniai smalių plotai skaičiuoti vidinio standarto *n*-oktano atžvilgiu.

Druskų įtaka

Priklausomai nuo tiriamų analičių prigimties druskų pridėjimas į vandeninį tirpalą gali įvairiai įtakoti ekstrakciją: gali padidinti ar sumažinti ekstrakcijos išgavą arba jos neįtakoti [148 - 152]. Siekiant iširti joninės jėgos įtaką BTEX ekstrakcijos efektyvumui, tyrimas buvo atliktas su skirtingomis natrio chlorido koncentracijomis (nuo 0 g mL^{-1} iki sotaus tirpalo).

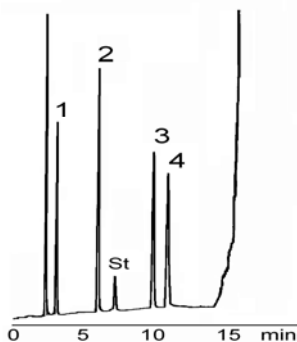
Iš gautų rezultatų, pateiktų 3.12 pav., matyti, kad, didinant NaCl koncentraciją, ekstrakcijos efektyvumas iš pradžių didėja, ir didžiausias signalas pasiekiamas, kai NaCl koncentracija buvo $0,2 \text{ g mL}^{-1}$. Tai galima paaiškinti hidratinės sferos susidarymu aplink disocijavusios druskos jonus. Ši susidariusi sfera sumažina vandeninės fazės koncentraciją, kurioje tirpsta analitės, dėl to analitės lengviau pereina į organinę fazę. Toliau didinant NaCl kiekį, ekstrakcijos efektyvumas mažėja tikriausiai dėl to, kad ištirpusi druska pakeičia kapiliaro savybes dviejų tirpalų fazių sąlyčio paviršiuje (vanduo/organinis tirpalas) ir dėl to sulėtėja analičių difuzija į akceptorius fazę. Remiantis gautais duomenimis, toliau į tirpalą buvo dedama $0,2 \text{ g mL}^{-1}$ NaCl. 3.5 lentelėje pateiktos tirtų aromatinių angliavandenilių optimalios skysčių-skysčių mikroekstrakcijos kapiliare sąlygos. Tomis sąlygomis gauta chromatograma pavaizduota 3.13 pav.



3.12 pav. NaCl įtaka analičių smailių plotams: (1) benzenas, (2) toluenas, (3) etilbenzenas ir (4) *o*-ksilenas. Analinių koncentracijos 10 mg L⁻¹. Ekstrahuojantis tirpiklis DBF : *n*-oktanolis (1:1). Ekstrakcijos trukmė 40 min. Tirpalo maišymo greitis 800 aps min⁻¹. Santykiniai smailių plotai skaičiuoti vidinio standarto *n*-oktano atžvilgiu.

3.5 lentelė. Optimalios BTEX skysčių-skysčių mikroekstrakcijos kapiliare optimalios sąlygos

Parametras	Vertė
Ekstrahuojantis tirpiklis	DBF : <i>n</i> -oktanolio mišinys (1:1)
Tirpalo maišymo greitis, aps min ⁻¹	800
Ekstrakcijos temperatūra, °C	20-25
Ekstrakcijos trukmė, min	40
NaCl koncentracija, g mL ⁻¹	0,2



3.13 pav. BTEX standartinio tirpalo chromatograma, atlikus skysčių-skysčių mikroekstrakciją kapiliare optimaliomis sąlygomis: benzenas (1), toluenas (2), etilbenzenas (3), *o*-ksilenas (4), St – vidinis standartas *n*-oktanas (100 mg L⁻¹). Analinių koncentracijos 10 mg L⁻¹. Ekstrakcijos trukmė 40 min. Tirpalo maišymo greitis 800 aps min⁻¹. NaCl koncentracija 0,2 g mL⁻¹. Chromatografinės sąlygas žiūrėti “Eksperimento metodikoje”.

3.2.2. Metodo analizinės charakteristikos

Optimizavus lakių aromatinių angliavandenilių skysčių-skysčių mikroekstrakcijos kapiliare sąlygas, buvo nustatytos paruoštos metodikos pagrindinės analizinės charakteristikos: sukoncentravimo laipsniai, tiesiniai koncentracijų intervalai, aptikimo ribos ir rezultatų pasikartojamumas.

Sukoncentravimo laipsniui nustatyti tris kartus buvo atlikta skysčių-skysčių mikroekstrakcija kapiliare optimaliomis sąlygomis iš vandeninio tirpalo, kur kiekvienos analizės koncentracija 10 mg L^{-1} . Sukoncentravimo laipsnis buvo apskaičiuotas kaip santykis tarp analizių smailių plotų, gautų įleidus šį ekstraktą, su smailių plotais, gautais įleidus tokios pat koncentracijos standartinį neekstrahuotą tirpalą. Sukoncentravimo laipsniai pateikti 3.6 lentelėje. Kaip matyti, labiausiai sukoncentruojamas *o*-ksilenas (260 kartų), o mažiausiai, vos 112 kartų – labiausiai vandenyje tirpus benzenas.

3.6 lentelė. BTEX sukoncentravimo laipsnis, aptikimo ribos ir analizės rezultatų pasikartojamumas

Analitė	Sukoncentravimo laipsnis	Aptikimo riba, $\mu\text{g/L}$	$s_r, \% (n = 5)$	
			1 mg L^{-1}	10 mg L^{-1}
Benzenas	112	0,22	11,4	6,6
Toluenas	208	0,06	9,9	6,5
Etilbenzenas	252	0,14	8,8	8,8
<i>o</i> -Ksilenas	260	0,16	9,4	7,4

Kalibracinės kreivės buvo gaunamos įleidus 12 skirtingų koncentracijų standartinių BTEX tirpalų ekstraktų. Kalibracinės kreivės buvo tiesinės nuo $0,36 \text{ mg L}^{-1}$ (benzenui), $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ (toluenui), $0,23 \text{ mg L}^{-1}$ (etilbenzenui) ir $0,27 \text{ mg L}^{-1}$ (*o*-ksilenui) iki 50 mg L^{-1} (visoms analitėms). Kalibracinių kreivių koreliacijos koeficientų vertės buvo 0,997 – 0,998.

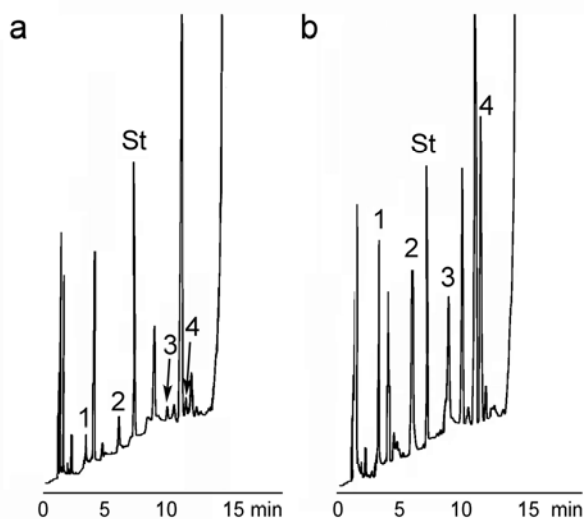
Aptikimo ribos pateiktos 3.6 lentelėje. Mažiausia aptikimo riba tolueno ($0,06 \mu\text{g L}^{-1}$), didžiausia – benzeno ($0,22 \mu\text{g L}^{-1}$).

Rezultatų pasikartojamumui nustatyti buvo imti dviejų koncentracijų (1 ir 10 mg L^{-1}) standartiniai BTEX tirpalai ir analizė atlikta penkis kartus. Santykinio standartinio nuokrypio vertės pateiktos 3.6 lentelėje. Kaip matyti iš

lentelėje pateiktų duomenų, rezultatai geriau pasikartoja ir neviršija 8,8 %, kai analičių koncentracijos didesnės. Kai analičių koncentracijos 1 mg L^{-1} , santykinis standartinis nuokrypis benzenui siekia net 11,4 %.

3.2.3. Metodo praktinis pritaikymas

Paruošta skysčių-skysčių mikroekstrakcijos kapiliare metodika buvo pritaikyta BTEX nustatymui geriamo vandens ir sniego mėginiuose. Vandentiekio vanduo iš laboratorijos ir sniegas, surinktas iš automobilių stovėjimo aikštelės, buvo analizuojami iš karto paėmus mėginius be jokio papildomo paruošimo. Rezultatai parodė, kad geriamajame vandenyje nebuvo rasta tirtų aromatinių angliavandenilių. Sniego mėginyje aptikome nedidelį kiekį ieškomų BTEX (3.14 pav.). BTEX koncentraciją nustatėme priedų metodu. Nustatymo rezultatai pateikti 3.7 lentelėje.



3.14 pav. a – sniego chromatograma, b – sniego chromatograma su $5 \mu\text{g L}^{-1}$ BTEX priedu. (1) benzenas, (2) toluenas, St – vidinis standartas *n*-oktanas, (3) etilbenzenas ir (4) *o*-ksilenas. Ekstrahuojantis tirpiklis DBF:*n*-oktanolis (1:1). Ekstrakcijos trukmė 40 min. Tirpalo maišymo greitis 800 aps min^{-1} . NaCl koncentracija $0,2 \text{ g mL}^{-1}$. Chromatografinės sąlygas žiūrėti “Eksperimento metodikoje”.

3.7 lentelė. BTEX nustatymo sniege rezultatai

Analitė	Rasta, $\mu\text{g L}^{-1}$	s_r , % (n = 3)
Benzenas	0,44	12,2
Toluenas	0,21	10,7
Etilbenzenas	0,28	8,1
<i>o</i> -Ksilenas	0,35	9,8

Analizuojant sniego mėginius, ypač akivaizdžiai atsiskleidė, kad skysčių-skysčių mikroekstrakcija kapiliare tinka ne tik sukoncentruoti analites, bet ir išvalyti mėginį. Iš automobilių stovėjimo aikštelės paimtas sniegas buvo purvinas. Ištirpinus sniegą, vanduo buvo pilkas ir drumstas. Tačiau, nežiūrint to, mėginio nereikėjo papildomai filtruoti prieš ekstrakciją, nes kapiliaro dėka drumzlės į ekstraktą nepateko.

3.3. Lakių aromatinių angliavandenilių mikroekstrakcija užšaldomu tirpiklio lašu

Kaip jau buvo minėta literatūros apžvalgoje, prieš keletą metų buvo pasiūlytas mikroekstrakcijos užšaldomu tirpiklio lašu būdas, kai naudojami ekstrahentai, kurių lydymosi temperatūra artima kambario temperatūrai. Metodas patogus tuo, kad užšaldytą ekstraktą lengva atskirti nuo mėginio. Mikroekstrakcija užšaldomu tirpiklio lašu turėtų būti ypač tinkama lakiems junginiams ekstrahuoti, kai po ekstrakcijos šie junginiai nustatinėjami dujų chromatografijos būdu, kadangi aukštos virimo temperatūros ekstrahentai lengvai chromatografiškai atskiriami nuo lakių analičių.

3.3.1. Ekstrakcijos sąlygų optimizavimas

Pagrindiniai parametrai, turintys įtakos mikroekstrakcijai užšaldomu tirpiklio lašu, yra ekstrahuojančio tirpiklio rūšis ir kiekis, ekstrakcijos trukmė bei tirpalo joninė jėga.

Ekstrahuojantis tirpiklis

Ekstrahentas turi tenkinti keletą reikalavimų: gerai ekstrahuoti analites, būti lengvesnis už vandenį, netirpus vandenyje, jo lydymosi temperatūra turi

būti artima kambario temperatūrai. Be to, jei ekstraktas analizuojamas dujų chromatografijos metodu, ekstrahuojantis tirpiklis turi būti tinkamas leisti į dujų chromatografą. Išbandėme keletą tokiomis savybėmis pasižyminčių medžiagų: *n*-heksadekaną, *n*-heptadekaną, 1-chloroktadekaną, 1-undekanolį, 1-dodekanolį, 2-dodekanolį ir cikloheksanolį. Fizinės šių tirpiklių savybės pateiktos 3.8 lentelėje.

Ekstrakcijai buvo imama 40 µL ekstrahento, ekstrahentas pilamas į 8 mL vandeninio BTEX tirpalo (analičių koncentracija 10 µg mL⁻¹), ekstrahuojama 30 min maišant 400 aps min⁻¹ greičiu. Jau po pirmų bandymų atsisakėme cikloheksanolio, nes jis gerai tirpus vandenyje (36 g L⁻¹) ir nesudarė atskiros organinės fazės. Kiti šeši tirpikliai buvo arba mažai tirpūs (1-chloroktadekanas, 30 mg L⁻¹), arba beveik netirpūs (*n*-heksadekanas, *n*-heptadekanas, 1-undekanolis, 1-dodekanolis, 2-dodekanolis) vandenyje. Blogiausiai analites ekstrahavo nepoliniai tirpikliai *n*-heksadekanas ir *n*-heptadekanas (3.15 pav.).

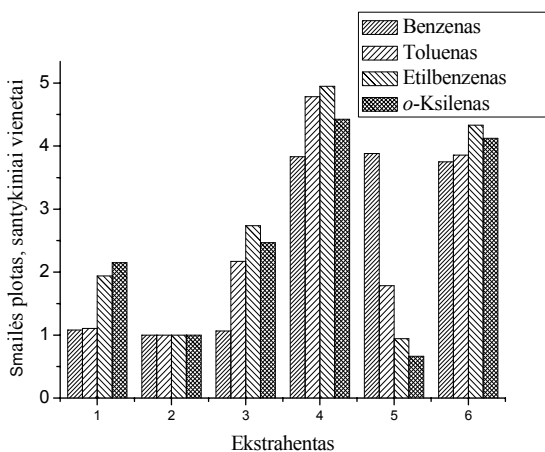
3.8 lentelė. Ekstrahuojančių tirpiklių fizinės savybės

Tirpiklis	Lydimosi temperatūra, °C	Virimo temperatūra, °C	Tankis, g mL ⁻¹
<i>n</i> -Heksadekanas	18	287	0,77
<i>n</i> -Heptadekanas	22	303	0,78
1-Chloroktadekanas	20-23	356	0,86
1-Undekanolis	13-15	243	0,83
1-Dodekanolis	21-24	259	0,83
2-Dodekanolis	17-18	249	0,83
Cikloheksanolis	25	161	0,96

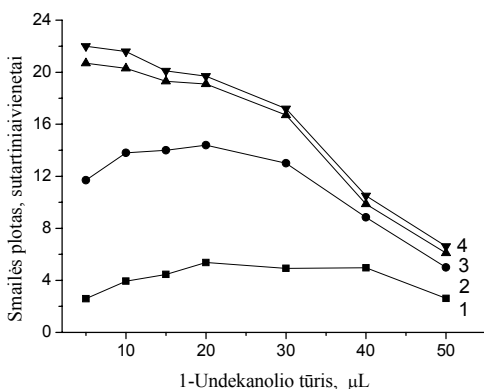
n-Heptadekanas ekstrahavo blogiau, negu *n*-heksadekanas greičiausiai todėl, kad ekstrakcijos temperatūra (19 °C) buvo žemesnė, negu *n*-heptadekano lydymosi temperatūra, ir ekstrakcijos metu *n*-heptadekanas buvo kietame būvyje. Taip pat galima paaiškinti ir skirtingą 1-dodekanolio ir 2-dodekanolio ekstrakcijos efektyvumą. Ekstrakcijos metu 2-dodekanolis buvo skystas, todėl ekstrahavo lakius aromatinis angliavandenilius geriau negu jo kietas izomeras 1-dodekanolis. Geriausiu ekstrakcijos efektyvumu pasižymėjo 1-undekanolis. Be to, 1-undekanolis geriausiai tiko chromatografinėi analizei, nes jo virimo

temperatūra buvo mažesnė, nei kitų ekstrahentų (3.8 lentelė), o jo smailė chromatogramoje buvo gerai atskiriama nuo analičių smailių. Dėl šių priežasčių ekstrahentu buvo pasirinktas 1-undekanolis.

Toliau optimizavome ekstrahento kiekį. Tam į tirpalą, turintį po 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ analičių buvo pilama 5 – 50 μL 1-undekanolio ir ekstrahuojama 30 min. Didėjant ekstrahento tūriui, etilbenzeno ir *o*-ksileno smailių plotai mažėjo (3.16 pav.). Lakesnių analičių (benzeno ir tolueno) smailių plotai didinant ekstrahento tūrį iš pradžių didėjo ir pasiekė maksimumą pridėjus 20 μL 1-undekanolio. Taip, greičiausiai, yra todėl, kad dalis lakių analičių išgaruoja, kai ekstraktas paliekamas išsilydyti. Kai ekstrakto tūris didesnis, analitėms reikia daugiau laiko, kad jos iš lašo gilumos migruotų į jo paviršių, todėl mažiau analičių išgaruoja.



3.15 pav. Ekstrahento prigimties įtaka analičių smailių plotams. Analčių koncentracijos 10 mg L^{-1} . Ekstrahentai: (1) *n*-heksadekanas, (2) *n*-heptadekanas, (3) chloroktadekanas, (4) 1-undekanolis, (5) 1-dodekanolis, (6) 2-dodekanolis. Ekstrakcijos trukmė 30 min. Tirpalo maišymo greitis 400 aps min^{-1} . Smailių plotai normalizuoti pagal atitinkamų smailių plotus ekstrahentu naudojant *n*-heptadekaną.



3.16 pav. Ekstrahento tūrio įtaka analičių smailių plotams: (1) benzenas, (2) toluenas, (3) etilbenzenas ir (4) *o*-ksilenas. Analinių koncentracijos 10 mg L^{-1} . Ekstrahuojantis tirpiklis 1-undekanolis. Ekstrakcijos trukmė 30 min. Tirpalo maišymo greitis 400 aps min^{-1} .

Etilbenzeno ir *o*-ksileno atveju smailių plotai esant mažiems ekstrahento tūriams nesumažėjo greičiausiai todėl, kad šios analitės mažiau lakios ir lėčiau garuoja iš lašo.

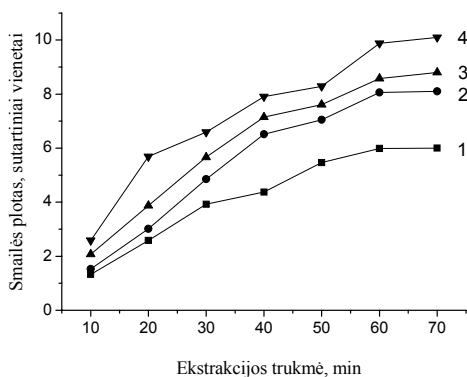
Taigi optimalus ekstrahento tūris benzenui ir toluenui ekstrahuoti buvo $20 \mu\text{L}$, o etilbenzenui ir *o*-ksilenui ekstrahuoti – $5 \mu\text{L}$. Benzenas yra kenksmingiausias iš visų BTEX, priskiriamas kancerogenams. JAV Aplinkos apsaugos agentūros nustatyta didžiausia leistina benzeno koncentracija geriamajame vandenyje yra $5 \mu\text{g L}^{-1}$, o toluenui, etilbenzenui ir ksilenams daug didesnė, atitinkamai 1000 , 700 ir $10000 \mu\text{g L}^{-1}$ [147]. Europos Sąjungos benzenui nustatyta didžiausia leistina koncentracija dar mažesnė, vos $1 \mu\text{g L}^{-1}$ [153]. Taigi mums buvo svarbu paruošti metodiką, leidžiančią nustatyti kuo mažesnes benzeno koncentracijas. Dėl to tolimesniam darbui pasirinkome $20 \mu\text{L}$ ekstrahento tūrį, kurį naudojant buvo išekstrahuojama daugiausiai benzeno.

Ekstrakcijos trukmė

Siekiant nustatyti optimalią ekstrakcijos trukmę, buvo atlikta serija matavimų ekstrakcijos trukmę keičiant nuo 10 iki 70 min. Maksimalus ekstrakcijos efektyvumas pasiekiamas, kai nusistovi pusiausvyra tarp

ekstrahuojančio tirpiklio ir mėginio. Iš 3.17 pav. matyti, kad po 60 min ekstrakcijos išgava nebekito. Taigi tolimesniam darbui buvo pasirinkta 60 min ekstrakcijos trukmė.

Jei bendra ekstrakcijos metodo trukmė laikysime laiką, reikalingą ne tik išekstrahuoti analites, bet ir nucentrifuguoti (2 min), užšaldyti (5 min), o po to išlydyti ekstraktą (2 min), tai ekstrakcijos trukmė bus 69 min.

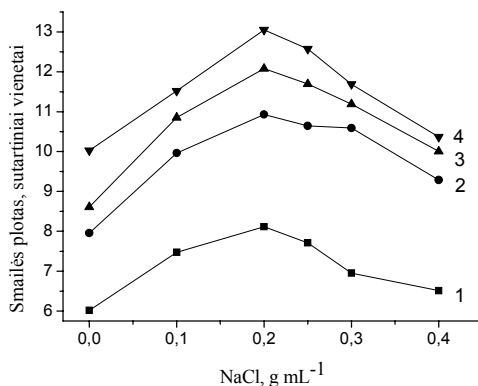


3.17 pav. Ekstrakcijos trukmės įtaka analičių smalių plotams: (1) benzenas, (2) toluenas, (3) etilbenzenas ir (4) *o*-ksilenas. Analिčių koncentracijos 10 mg L^{-1} . Ekstrahuojantis tirpiklis 1-undekanolis ($20 \text{ }\mu\text{L}$). Tirpalo maišymo greitis 400 aps min^{-1} .

Druskų įtaka

Ekstrakcijos efektyvumas dažnai pagerėja padidinant mėginio joninę jėgą į mėginį pridedant druską. Joninei jėgai padidinti naudojome NaCl. Į tirpalą dėjome $0,1 - 0,4 \text{ g mL}^{-1}$ druskos. Pridėjus $0,4 \text{ g mL}^{-1}$ NaCl gaunamas sotus tirpalas. Kaip matyti iš 3.18 pav. pateiktų rezultatų, iš pradžių didinant NaCl koncentraciją analičių smalių plotai didėjo ir pasiekė maksimumą pridėjus $0,2 \text{ g mL}^{-1}$ NaCl. Tai, kaip ir KFME bei skysčių-skysčių mikroekstrakcijos kapiliare atvejais, galima paaiškinti hidratinės sferos susidarymu aplink disocijavusios druskos jonus. Dėl to sumažėja laisvo vandens, kuriame tirpsta analitės, kiekis ir analitės lengviau pereina į organinę fazę. Toliau didinant NaCl kiekį, ekstrakcijos efektyvumas mažėja tikriausiai dėl to, kad ištirpusi druska pakeičia ekstrahento lašo paviršiaus savybes ir dėl to sulėtėja analičių

difuzija į ekstrahentą. Remiantis gautais duomenimis, toliau į tirpalą buvo dedama $0,2 \text{ g mL}^{-1}$ NaCl.



3.18 pav. NaCl įtaka analičių smailių plotams: (1) benzenas, (2) toluenas, (3) etilbenzenas ir (4) *o*-ksilenas. Analitinių koncentracijos 10 mg L^{-1} . Ekstrahuojantis tirpiklis 1-undekanolis ($20 \mu\text{L}$). Ekstrakcijos trukmė 60 min. Tirpalo maišymo greitis 400 aps min^{-1} .

3.3.2. Metodo analizinės charakteristikos

Optimizavus lakių aromatinių angliavandenilių mikroekstrakcijos užšaldomu tirpiklio lašu sąlygas, buvo nustatytos paruoštos metodikos pagrindinės analizinės charakteristikos: sukonzentravimo laipsniai, tiesiniai koncentracijų intervalai, aptikimo ribos ir rezultatų pasikartojamumas. Siekiant, kad rezultatų pasikartojamumas būtų geresnis, į ekstrahentą prieš ekstrakciją buvo dedama vidinio standarto *n*-heptano ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$).

Aptikimo ribos pateiktos 3.9 lentelėje.

3.9 lentelė. Lakių aromatinių angliavandenilių aptikimo ribos

Analitė	Aptikimo riba, $\mu\text{g L}^{-1}$
Benzenas	0,31
Toluenas	0,20
Etilbenzenas	0,15
<i>o</i> -Ksilenas	0,15

Sukonzentravimo laipsniui nustatyti tris kartus buvo atlikta mikroekstrakcija užšaldomu tirpiklio lašu optimaliomis sąlygomis iš vandeninio tirpalo, kur kiekvienos analitės koncentracija 10 mg L^{-1} .

Sukoncentravimo laipsnis buvo apskaičiuotas kaip santykis tarp analičių smailių plotų, gautų įleidus šį ekstraktą, su smailių plotais, gautais įleidus tokios pat koncentracijos standartinį neekstrahuotą tirpalą. Sukoncentravimo laipsniai pateikti 3.10 lentelėje. Kaip matyti, labiausiai sukoncentruojamas *o*-ksilenas (264 kartus), o mažiausiai, vos 90 kartų, benzenas.

3.10 lentelė. BTEX sukoncentravimo laipsnis, aptikimo ribos ir analizės rezultatų pasikartojamumas

Analitė	Sukoncentravimo laipsnis	s_r , % (n = 5)	
		1 mg L ⁻¹	0,01 mg L ⁻¹
Benzenas	90	5,6	11,2
Toluenas	125	4,6	10,6
Etilbenzenas	198	6,1	9,5
<i>o</i> -Ksilenas	264	7,3	9,9

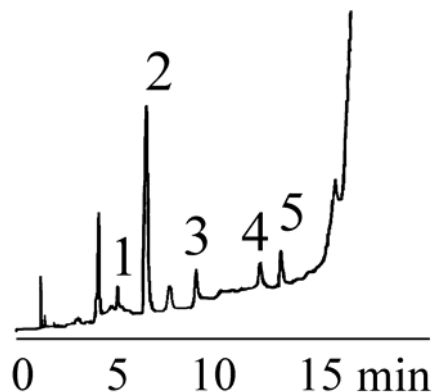
Kalibracinės kreivės buvo gaunamos įleidus 7 skirtingų koncentracijų standartinių BTEX tirpalų ekstraktus. Kalibracinės kreivės buvo tiesinės nuo 0,52 mg L⁻¹ (benzenui), 0,33 mg L⁻¹ (toluenui), 0,25 mg L⁻¹ (etilbenzenui) ir 0,25 mg L⁻¹ (*o*-ksilenui) iki 10 mg L⁻¹ (visoms analitėms). Kalibracinių kreivių koreliacijos koeficientų vertės buvo 0,997 – 0,998.

Rezultatų pasikartojamumui nustatyti buvo imti dviejų koncentracijų (1 ir 0,01 mg L⁻¹) standartiniai BTEX tirpalai ir analizė atlikta penkis kartus. Santykinio standartinio nuokrypio vertės pateiktos 3.10 lentelėje. Kaip matyti iš lentelėje pateiktų duomenų, rezultatai geriau pasikartoja ir neviršija 7,3 %, kai analičių koncentracijos didesnės.

3.3.3. Metodo praktinis pritaikymas

Paruoštą lakių aromatinių angliavandenilių mikroekstrakcijos užšaldomu tirpiklio lašu metodą pritaikėme realių mėginių analizei. Buvo analizuojamas laboratorijos vandentiekio vanduo bei sniego mėginiai iš VU Chemijos fakulteto automobilių stovėjimo aikštelės ir iš Vingio parko. Visi mėginiai buvo analizuojami be papildomo mėginių paruošimo.

Laboratorijos vandentiekio vandenyje bei sniege iš parko tirtų aromatinių angliavandenilių nebuvo aptikta. Sniege iš automobilių stovėjimo aikštelės buvo rasti nedideli kiekiai tirtų BTEX (3.19 pav.).



3.19 pav. Sniego iš automobilių stovėjimo aikštelės chromatograma. (1) benzenas, (2) vidinis standartas *n*-heptanas, (3) toluenas, (4) etilbenzenas ir (5) *o*-ksilenas. Ekstrahuojantis tirpiklis 1 – undekanolis (20 μL). Ekstrakcijos trukmė 60 min. Tirpalo maišymo greitis 400 aps min^{-1} . NaCl koncentracija 0,2 g mL^{-1} . Chromatografinės sąlygas žiūrėti “Eksperimento metodikoje”.

Nustatymo rezultatai pateikti 3.11 lentelėje.

3.11 lentelė. BTEX nustatymo sniege rezultatai

Analitė	Rasta, $\mu\text{g L}^{-1}$	s_r , % ($n = 5$)
Benzenas	1,66	9,3
Toluenas	0,90	7,8
Etilbenzenas	0,49	8,8
<i>o</i> -Ksilenas	0,46	9,5

Norint įsitikinti, kad šiose chromatogramose pavaizduotos smailės tikrai atitinka benzeno, tolueno, etilbenzeno ir *o*-ksileno smailes, į mėginį buvo pridėtas aromatinių angliavandenilių standartinio tirpalo priedas, kuris patvirtino benzeno, tolueno, etilbenzeno ir *o*-ksileno buvimą analizuojamame mėginyje.

3.4. Lakių aromatinių angliavandenilių dispersinė skysčių-skysčių mikroekstrakcija

Pagrindinis dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos privalumas yra jos greitis. Literatūros apžvalga parodė, kad visos eilės tirtų medžiagų ekstrakcija įvyksta akimirksniu. Tolimesnių mūsų tyrimų tikslas buvo išsiaiškinti, ar dispersinė skysčių skysčių mikroekstrakcija gali būti pritaikyta ekstrahuoti lakius aromatinis angliavandenilius.

3.4.1. Ekstrakcijos sąlygų optimizavimas

Pagrindiniai parametrai, turintys įtakos dispersinei skysčių-skysčių mikroekstrakcijai, yra ekstrahuojančio tirpiklio rūšis ir kiekis, disperguojančio tirpiklio rūšis ir kiekis, ekstrakcijos trukmė bei tirpalo joninė jėga.

Ekstrahuojantis tirpiklis

Ekstrahuojančiam tirpikliui yra keliami tam tikri reikalavimai: jis turi būti didesnio tankio negu vanduo, turi gerai ekstrahuoti analites ir blogai tirpti vandenyje. Be to, norint vėliau ekstraktą analizuoti dujų chromatografijos pagalba, tirpiklis turi nekenkti chromatografinėi kolonėlei. Dauguma halogenintų tirpiklių atitinka tokius reikalavimus, todėl BTEX ekstrakcijai buvo išbandyti dichlormetanas, chloroformas, anglies tetrachloridas, chlorbenzenas, brombenzenas ir 1,2-dichlobenzenas. Fizinės pasirinktų organinių tirpiklių savybės pateiktos 3.12 lentelėje.

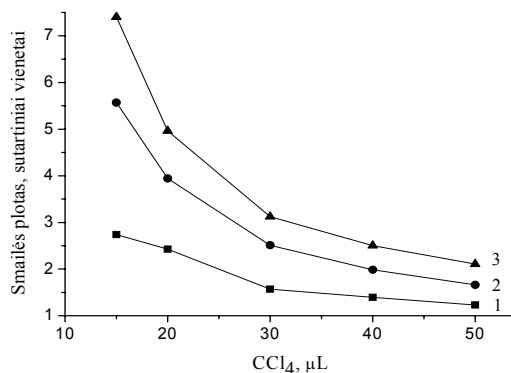
Prenkant tirpiklį į 8 mL vandeninio mėginio, turinčio po $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ BTEX, buvo greitai suleistas mišinys, susidedantis iš 500 μL acetono (disperguojantis tirpiklis) ir 40 μL ekstrahuojančio tirpiklio. Susidariusi emulsija centrifuguojama 2 min $5000 \text{ aps min}^{-1}$ greičiu. Vienas mikrolitras kūginio mėgintuvėlio dugne nusėdusios organinės fazės buvo paimama mikrošvirškštu ir suleidžiama į dujų chromatografą. Po centrifugavimo paaiškėjo, kad dichlormetanas ir chloroformas yra netinkami BTEX ekstrakcijai, organinė fazė paprasčiausiai neatsiskyrė, kadangi CH_2Cl_2 ir CHCl_3 yra gana tirpūs vandenyje (tirpumai atitinkamai 13 ir 8 g L^{-1}).

3.12 lentelė. Ekstrahuojančiųjų tirpiklių fizinės savybės

Tirpiklis	Virimo temperatūra, °C	Tankis, g mL ⁻¹	Tirpumas vandenyje, g L ⁻¹
CH ₂ Cl ₂	40	1,33	13
CHCl ₃	62	1,48	8
CCl ₄	76,5	1,59	0,8
C ₆ H ₅ Cl	132	1,11	0,5
C ₆ H ₅ Br	153	1,50	0,4
C ₆ H ₄ Cl ₂	180	1,30	0,15

Chlorbenzeno sulaikymo trukmė yra labai artima benzeno ir tolueno sulaikymo trukmėms, dėl to ekstrahento smailė chromatogramoje uždengia benzeno ir tolueno smailes. Brombenzenas, chlorbenzenas ir dichlorbenzenas irgi netinka BTEX ekstrakcijai, nes šie tirpikliai, nors ir būdami gana grynai, vis dėlto turi nemažai benzeno priemaišų. Dėl paminėtų priežasčių tolimesniam darbui ekstrahuojančiu tirpikliu buvo pasirinktas anglies tetrachloridas. Tačiau ir šio tirpiklio nepavyko pilnai chromatografiškai atskirti nuo benzeno, jo sulaikymo trukmė artima benzeno sulaikymo trukmei. Dėl šios priežasties tolimesniam darbui pasirinkome tris analites - tolueną, etilbenzeną ir *o*-ksileną.

Pasirinkę tinkamiausią ekstrahuojantį tirpiklį, optimizavome jo kiekį. Tam į tirpalą, turintį po 1 µg mL⁻¹ analičių buvo greitai suleistas fiksuoto tūrio disperguojančio tirpiklio (0,5 mL acetono) ir įvairių CCl₄ tūrių (10 – 50 µL) mišinys. Didėjant ekstrahento tūriui, organinės fazės tūris taip pat didėjo, todėl mažėjo analičių koncentracija organinėje fazėje ir mažėjo analičių smailių plotai (3.20 pav.). Kai ekstrakcijai buvo imama 10 µL CCl₄, po centrifugavimo ekstrakcinės fazės tūris buvo toks mažas, kad ekstrakcinę fazę buvo sunku paimti mikrošvirkštu. Todėl, norint nustatyti kuo mažesnes analičių koncentracijas, buvo pasirinktas 15 µL CCl₄ tūris.



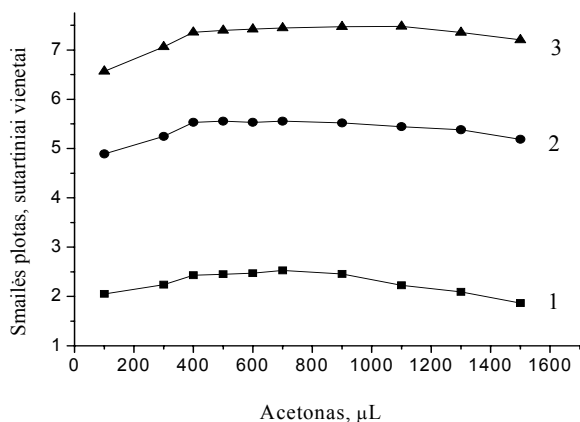
3.20 pav. Tolueno (1), etilbenzeno (2), *o*-ksileno (3) analičių smailių plotų priklausomybė nuo ekstrahuojančio tirpiklio (CCl₄) tūrio. Ekstrakcijos sąlygos: mėginio tūris 8 mL, analičių koncentracija 1 µg mL⁻¹, acetono tūris 500 µL. Centrifuguota 2 min 5000 aps min⁻¹ greičiu.

Disperguojantis tirpiklis

Svarbiausias kriterijus pasirenkant disperguojantį tirpiklį – jis turi gerai susimaišyti su ekstrahuojančiu tirpikliu ir vandenine faze [154]. Kadangi tik nedaugelis medžiagų maišosi tiek su organiniais tirpikliais, tiek su vandeniu, disperguojančio tirpiklio pasirinkimas nėra platus. Daugumoje publikacijų DSSME tema disperguojančiais tirpikliais siūlomi acetonas, acetonitrilas ir metanolis [154 - 161]. Pagal publikacijose pateiktus rezultatus, naudojant šiuos disperguojančius tirpiklius ekstrakcijos išgavos ir rezultatų pasikartojamumai mažai skiriasi. Remiantis šiais duomenimis ir atsižvelgiant į mažą tirpiklio kainą bei toksiškumą, disperguojančiu tirpikliu buvo pasirinktas acetonas.

Siekiant nustatyti optimalų disperguojančio tirpiklio tūrį, ekstrahuojančio tirpiklio CCl₄ tūris buvo išlaikomas vienodas (15 µL), o disperguojančio tirpiklio tūris buvo keičiamas nuo 0,1 iki 1,5 mL. Kaip matyti iš 3.21 pav., iš pradžių didėjant acetono tūriui, smailių plotai didėjo. Tai, greičiausiai, galima paaiškinti tuo, kad esant mažam acetono kiekiui emulsija nestabili, tikriausiai dėl to ekstrakcija vyko nepilnai. Antra vertus, padidinus acetono kiekį iki 1 – 1,5 mL, analičių smailių plotai sumažėjo. Tai būtų galima paaiškinti tuo, kad dėl vandeninėje fazėje ištirpusio didelio acetono kiekio

sumažėjo analičių pasiskirstymo tarp organinės ir vandeninės fazių koeficientai. Todėl optimalus acetono tūris yra 0,4 – 0,9 mL acetono. Norint, kad darbas būtų patogesnis (patogiau išvirkšti 0,5 mL acetono-CCl₄ mišinio, kuriame CCl₄ tūris yra 15 μL, o ne 0,515 mL acetono-CCl₄ mišinio, kuriame CCl₄ tūris yra 15 μL), buvo pasirinktas 0,485 mL acetono tūris.



3.21 pav. Tolueno (1), etilbenzeno (2), *o*-ksileno (3) analičių smailių plotų priklausomybė nuo disperguojančio tirpiklio (acetonas) tūrio. Ekstrakcijos sąlygos: ekstrahentas CCl₄ (15 μL), mėginio tūris 8 mL, analičių koncentracija 1 μg mL⁻¹. Centrifuguota 2 min 5000 aps min⁻¹ greičiu.

Ekstrakcijos trukmė

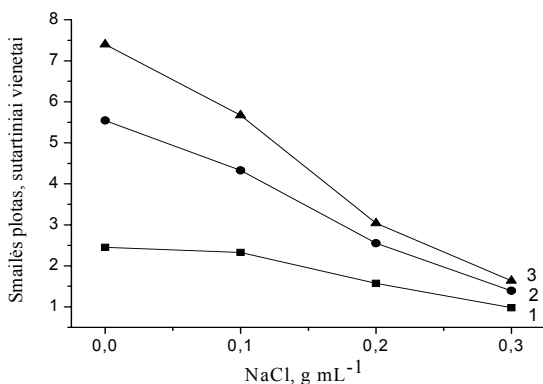
Ekstrakcijos trukmė - tai trukmė nuo disperguojančio ir ekstrahuojančio tirpiklių mišinio įleidimo į analizuojamąjį tirpalą iki centrifugavimo. Buvo ištirta DSSME ekstrakcijos trukmė iki 30 min. Nebuvo pastebėta smailių plotų pakitimų esant skirtingoms ekstrakcijos trukmėms. Todėl galima teigti, kad smailių plotai nuo ekstrakcijos trukmės nepriklauso. Taip, greičiausiai, yra todėl, kad organinės ir vandeninės fazių sąlyčio paviršiaus plotas yra didelis, todėl 20 – 30 sekundžių (tiek užtrunkama nuo mišinio įleidimo iki centrifugavimo pradžios) pakanka ekstrakcijos procesui įvykti.

Antra vertus, bendra ekstrakcijos trukmė įskaičiuojant centrifugavimą šiek tiek didesnė – apie 3 min.

Druskų įtaka

Dar vienas svarbus DSSME efektyvumą įtakojantis parametras yra ekstrahuojamojo tirpalo joninė jėga. Kaip taisyklė, pridėjus į tirpalą druskos, DSSME efektyvumas padidėja. Tai galima paaiškinti hidratinės sferos susidarymu aplink disocijavusios druskos jonus. Ši susidariusi sfera sumažina laisvo vandens, galinčio tirpinti analites, kiekį dėl to analitės lengviau pereina į ekstrahentą. Joninei jėgai padidinti mes pasirinkome dažniausiai mikroekstrakcijos metuose naudojamą NaCl.

Druskos įtaka ekstrakcijos efektyvumui buvo tiriama pridedant 0,1-0,3 g mL⁻¹ NaCl. Iš 3.22 pav. matyti, kad padidinus druskos kiekį tirpale, analičių smailių plotai sumažėjo. Tai, greičiausiai, galima paaiškinti tuo, kad disocijavusi NaCl druska pakeičia Nernsto difuzinio slauksnio, supančio tirpiklio lašą, fizikines savybes ir dėl to apsunkinama analičių difuzija į tirpiklį. Dedant daugiau nei 0,3 g mL⁻¹ druskos, išvirkštus ekstrahento ir disperguojančio tirpiklio mišinį, druska iškrenta į nuosėdas. Po centrifugavimo ekstrakcijos fazė yra susimaišiusi su druska, todėl ekstrakto neįmanoma paimti mikrošvirkštu. Dėl paminėtų priežasčių NaCl į tiriamus tirpalus nedėjome.

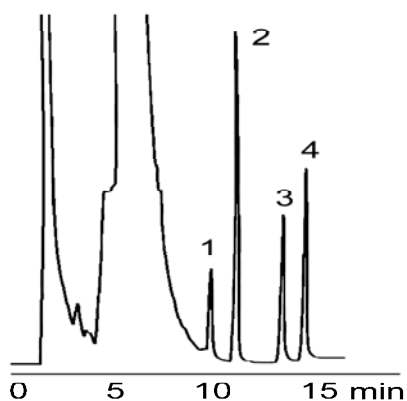


3.22 pav. Tolueno (1), etilbenzeno (2), *o*-ksileno (3) analičių smailių plotų priklausomybė nuo pridėto į tirpalą NaCl kiekio. Ekstrakcijos sąlygos: analičių koncentracija 1 μg mL⁻¹, CCl₄ tūris 15 μL, acetono tūris 485 μL. Centrifuguota 2 min 5000 aps min⁻¹ greičiu.

Optimalios tirtų analičių DSSME sąlygos pateiktos 3.13 lentelėje. Optimaliomis sąlygomis gauta chromatograma pateikta 3.23 pav.

3.13 lentelė. Optimalios lakių aromatinių angliavandenilių DSSME sąlygos

Parametras	Vertė
Ekstrahuojantis tirpiklis	CCl ₄
Ekstrahuojančio tirpiklio tūris, μL	15
Disperguojančio tirpiklio tūris, μL	485
Ekstrakcijos trukmė, s	20 - 30



3.23. Standartinio BTEX tirpalo chromatograma, atlikus DSSME optimaliomis sąlygomis. Toluenas (1), vidinis standartas *n*-oktanas (2), etilbenzenas (3), *o*-ksilenas (4). Ekstrakcijos sąlygos: analičių koncentracija 1 μg mL⁻¹, CCl₄ tūris 15 μL. Acetono tūris 485 μL. Centrifuguota 2 min 5000 aps min⁻¹ greičiu. Chromatografinės sąlygas žiūrėti “Eksperimento metodikoje”.

3.4.2. Metodo analizinės charakteristikos

Optimizavus lakių aromatinių angliavandenilių DSSME sąlygas (3.13 lentelė), nustatėme paruošto metodo pagrindines analizines charakteristikas: aptikimo ribas, tiesinius koncentracijų intervalus, sukonzentravimo laipsnį, rezultatų pasikartojamumą.

Tiesiniam koncentracijų intervalui nustatyti buvo ruošiama serija 10 skirtingų koncentracijų standartinių BTEX tirpalų, praskiedžiant vandeniu pradinį standartinį tirpalą. Smalių plotų priklausomybė nuo BTEX

koncentracijos buvo tiesinė iki $2 \mu\text{g mL}^{-1}$. Kalibracinių kreivių koreliacijos koeficientų vertės buvo 0,998 – 0,999 ($n=10$).

Aptikimo ribos pateiktos 3.14 lentelėje.

3.14 lentelė. Lakių aromatinių angliavandenilių aptikimo ribos

Analitė	Aptikimo riba, $\mu\text{g L}^{-1}$
Toluenas	0,4
Etilbenzenas	0,35
<i>o</i> -Ksilenas	0,33

Sukoncentravimo laipsnis buvo apskaičiuotas palyginus analičių smailių plotus, gautus įleidus neekstrahuotą $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ standartinį tirpalą, su smailių plotais, gautais įleidus tokios pat koncentracijos analičių standartinį tirpalą po DSSME. Kaip matyti iš 3.15 lentelėje pateiktų rezultatų, etilbenzeno ir *o*-ksileno sukoncentravimo laipsnis labai panašus, tolueno - šiek tiek mažesnis. Tai galima paaiškinti didesniu tolueno tirpumu vandenyje.

3.15 lentelė. Lakių aromatinių angliavandenilių sukoncentravimo laipsnis ir nustatymo rezultatų pasikartojamumas

Analitė	Sukoncentravimo laipsnis	$s_r, \% (n = 5)$	
		$1 \mu\text{g mL}^{-1}$	$0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$
Toluenas	144	5,0	8,5
Etilbenzenas	224	9,6	9,6
<i>o</i> -ksilenas	239	7,5	11,7

Norėdami gauti kuo geriau pasikartojančius rezultatus, naudojome vidinį standartą. Medžiaga, naudojama vidiniu standartu turi būti inertiška analizuojamiesiems komponentams bei nejudriai fazei, jos sulaikymo trukmė turi būti artima nustatomų komponentų sulaikymo trukmėms, jos smailė chromatogramoje turi pilnai atsiskirti nuo kitų analizuojamų mėginio komponentų smailių. Be to pageidautina, kad vidinis standartas iš chromatografinės kolonėlės išeitų tarpe tarp nustatomų junginių. Remiantis šiais reikalavimais, vidiniu standartu pasirinkome *n*-oktaną ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$). Rezultatų pasikartojamumas buvo įvertintas dviem analičių koncentracijoms (1 ir $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$). DSSME buvo atliekama 5 kartus. Analičių nustatymo rezultatų

santykinių standartinių nuokrypių s_r vertės artimos ir neviršijo 11,7 % (3.15 lentelė).

3.4.3. Metodo praktinis pritaikymas

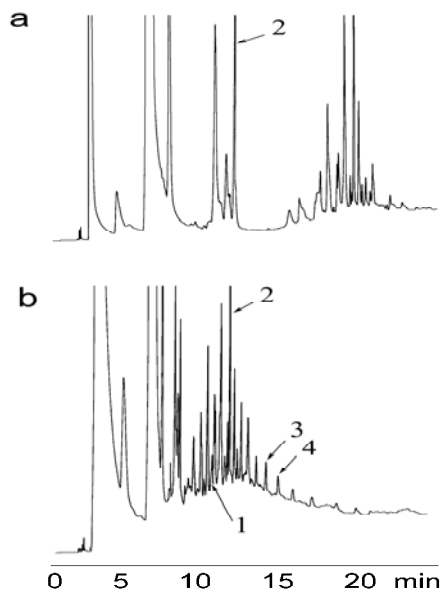
Paruoštą lakių aromatinių angliavandenilių mikroekstrakcijos metoda pritaikėme vandens mėginių analizei. Buvo analizuojami osmoso būdu išvalytas vandentiekio vanduo (AB "Vilniaus degtinė"), degalinės nuotekų vanduo ir išvalytas dažų atliekomis užterštas vanduo (UAB "Baltic vairs"). Visi mėginiai buvo analizuojami be papildomo mėginių paruošimo.

Osmoso būdu išvalytame vandenyje tirtų aromatinių angliavandenilių nebuvo aptikta, nors iš 3.24 a pav. pateiktos chromatogramos akivaizdu, kad mėginyje yra daug kitų neidentifikuotų medžiagų.

Degalinės nuotekų vanduo buvo labiau užterštas (3.24 b pav.) ir jame buvo rastos ieškomos analitės.

Norint įsitikinti, kad šiose chromatogramose pavaizduotos smailės tikrai atitinka tolueno, etilbenzeno ir *o*-ksileno smailes, į mėginį buvo pridėtas aromatinių angliavandenilių standartinio tirpalo priedas, kuris patvirtino tolueno, etilbenzeno ir *o*-ksileno buvimą analizuojamame mėginyje. Buvo nustatyta, kad tolueno, etilbenzeno ir *o*-ksileno koncentracijos degalinės nuotekų vandenyje yra atitinkamai $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$ ir $0,16 \mu\text{g L}^{-1}$.

Deja, mūsų metodas pasirodė netinkamas UAB "Baltic vairs" išvalyto dažų atliekomis užteršto vandens ekstrakcijai ir tolimesniam tolueno, etilbenzeno ir *o*-ksileno nustatymui. Išvirkštus į tokį mėginį ekstrahuojančio-disperguojančio tirpiklių mišinio, susidarė kietos dalelės, kurios po centrifugavimo nusėdo mėgintuvėlio dugne ir užteršė ekstraktą. Tokio ekstrakto negalėjome leisti į dujų chromatografą, o ekstrakto tūris buvo per mažas, kad jį būtų galima nufiltruoti.



3.24 pav. a - Osmoso būdu išvalyto vandentiekio vandens chromatograma, b – degalinės nuotekų vandens chromatograma. Toluenas (1), vidinis standartas *n*-oktanas (2), etilbenzenas (3), *o*-ksilenas (4). Ekstrakcijos sąlygos: analičių koncentracija $1 \mu\text{g mL}^{-1}$, CCl_4 tūris $15 \mu\text{L}$, acetono tūris $485 \mu\text{L}$. Centrifuguota 2 min $5000 \text{ aps min}^{-1}$ greičiu. Chromatografinės sąlygas žiūrėti “Eksperimento metodikoje”.

3.5. Lakių aromatinių angliavandenilių dispersinė skysčių-skysčių mikroekstrakcija užšaldant ekstraktą

Skyriuje 3.4 aprašytas lakių aromatinių angliavandenilių dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos metodas patrauklus savo paprastumu ir greičiu. Vis dėlto, BTEX atveju jis turėjo vieną esminį trūkumą – nepavyko parinkti ekstrahuojančio tirpiklio, tinkamo visoms keturioms mus dominančioms analitėms nustatyti. Visi DSSME iki šiol naudoti ekstrahentai (anglias tetrachloridas [155, 160, 162 – 163], tetrachloretilenas [154], tetrachloretanas [164], chlorbenzenas [156 – 157, 159, 165 - 167] gana lakūs, jų virimo temperatūros yra $76 - 146 \text{ }^\circ\text{C}$, todėl analizuojant ekstraktą dujų chromatografijos metodu, ekstrahento smailę labai sunku pilnai atskirti nuo lakių analičių smailių. Greičiausiai dėl šios priežasties literatūroje aprašyti tik DSSME metodai gana nelakioms medžiagoms ekstrahuoti. Mažas ekstrahentų pasirinkimas yra vienas iš pagrindinių dispersinę skysčių-skysčių

mikroekstrakciją ribojantčių faktorių. Be to beveik visi DSSME ekstrahentai yra halogeninti, kaip taisyklė toksiški junginiai.

Siekiant nustatyti visas mus dominančias analites, ekstrakciją atlikti kiek galima greičiau ir išvengti kenksmingų halogenintų tirpiklių naudojimo, pabandėme apjungti du mikroekstrakcijos metodus – mikroekstrakciją užšaldomu tirpiklio lašu ir dispersinę skysčių-skysčių mikroekstrakciją.

3.5.1. Ekstrakcijos sąlygų optimizavimas

Kaip jau buvo minėta 3.4 skyriuje, pagrindiniai parametrai, turintys įtakos dispersinei skysčių-skysčių mikroekstrakcijai, yra ekstrahuojančio tirpiklio rūšis ir kiekis, disperguojančio tirpiklio rūšis ir kiekis, ekstrakcijos trukmė bei tirpalo joninė jėga. Šiuos parametrus ir optimizavome.

Ekstrahuojantis tirpiklis

Kaip aprašyta 3.3 skyriuje, BTEX mikroekstrakcijai užšaldomu tirpiklio lašu tinkamiausias ekstrahentas buvo 1-undekanolis. Šį tirpiklį ir naudojome, bandydami apjungti DSSME ir mikroekstrakciją užšaldomu tirpiklio lašu.

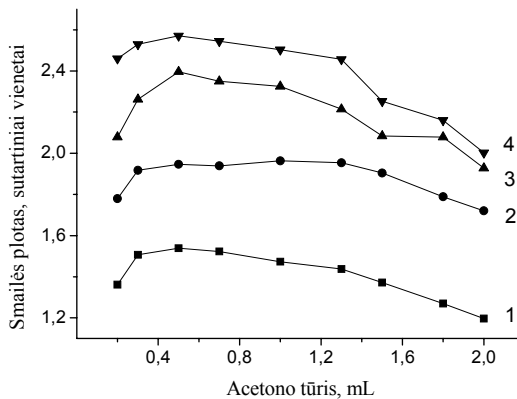
Pasirinkome optimalų 1-undekanolio tūrį. Tam į 8 mL vandeninio mėginio, turinčio po 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ BTEX, buvo greitai suleistas mišinys, susidedantis iš 500 μL disperguojančio tirpiklio acetono ir įvairių tūrių ekstrahuojančio tirpiklio 1-undekanolio. Susidariusi emulsija centrifuguojama 2 min 5000 aps min^{-1} greičiu. 1-Undekanolio tankis mažesnis, negu vandens, todėl po ekstrakcijos ir centrifugavimo ekstraktas nenusėdo centrifuginio mėgintuvėlio dugne (kaip tradicinės DSSME atveju), bet iškilo į mėginio paviršių. Mėginį su ekstraktu 2 – 3 minutėms dėjome į ledo vonelę. Ekstraktui sukietėjus, jis buvo atskiriamas nuo tirpalo ir perkeliamas į mažą kūginį indelį. Palaikius keletą minučių kambario temperatūroje ekstrakto lašas išsilydo. Vienas mikrolitras ekstrakto buvo paimama mikrošvirštu ir suleidžiama į dujų chromatografą.

Pasirodė, kad kaip ir mikroekstrakcijos užšaldant tirpiklio lašą atveju, optimalus ekstrahento tūris yra 20 μL .

Disperguojantis tirpiklis

Kaip jau buvo minėta 3.4 skyriuje, disperguojančio tirpiklio pasirinkimas nėra platus. Juo naudojamas acetonas, acetonitrilas arba metanolis. Mes pasirinkome pigiausią iš šių tirpiklių acetoną.

Siekiant nustatyti optimalų disperguojančio tirpiklio tūrį, ekstrahuojančio tirpiklio 1-undekanolio tūris buvo išlaikomas vienodas (20 μL), o disperguojančio tirpiklio tūris buvo keičiamas nuo 0,2 iki 2 mL. Kaip matyti iš 3.25 pav., iš pradžių didėjant acetono tūriui, smailių plotai didėjo. Tai, greičiausiai, galima paaiškinti tuo, kad esant mažam acetono kiekiui emulsija nestabili, ir todėl ekstrakcija vyko nepilnai. Padidinus acetono kiekį iki 1,2 – 1,5 mL, analičių smailių plotai sumažėjo. Taigi optimalus acetono tūris yra 0,1 – 1 mL. Tolimesniam darbui buvo pasirinktas 0,48 mL acetono tūris.



3.25 pav. Benzeno (1), tolueno (2), etilbenzeno (3), *o*-ksileno (4) smailių plotų priklausomybė nuo disperguojančio tirpiklio (acetonas) tūrio. Ekstrakcijos sąlygos: mėginio tūris 8 mL, analičių koncentracija $1 \mu\text{g mL}^{-1}$, 1-undekanolio tūris 20 μL . Centrifuguota 2 min $5000 \text{ aps min}^{-1}$ greičiu.

Ekstrakcijos trukmė

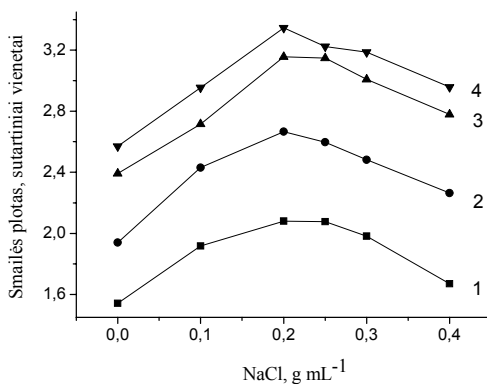
Kaip ir tradicinės DSSME atveju buvo ištirta DSSME ekstrakcijos trukmė iki 30 min. Nebuvo pastebėta smailių plotų pakitimų esant skirtingoms ekstrakcijos trukmėms. Todėl galima teigti, kad 20 – 30 sekundžių (tiek

užtrunkama nuo mišinio įleidimo iki centrifugavimo pradžios) pakanka ekstrakcijos procesui įvykti.

Jei bendra ekstrakcijos metodo trukmė laikysime laiką, reikalingą ne tik išekstrahuoti analites, bet ir nucentrifuguoti (2 min), užšaldyti (apie 5 min), o po to išlydyti ekstraktą (apie 2 min), tai ekstrakcijos trukmė bus apie 9 min.

Druskų įtaka

Druskos įtaka ekstrakcijos efektyvumui buvo tiriama pridedant 0,1-0,4 g mL⁻¹ NaCl. Iš 3.26 pav. pateiktų rezultatų matyti, kad, kaip ir mikroekstrakcijos užšaldomu tirpiklio lašu atveju, iš pradžių didinant NaCl koncentraciją analičių smailių plotai didėjo ir pasiekė maksimumą pridėjus 0,2 g mL⁻¹ NaCl, o toliau didinant NaCl kiekį, ekstrakcijos efektyvumas mažėjo. Remiantis gautais duomenimis, tolimesniame darbe į tirpalą buvo dedama 0,2 g mL⁻¹ NaCl.



3.26 pav. Benzeno (1), tolueno (2), etilbenzeno (3), *o*-ksileno (4) smailių plotų priklausomybė nuo pridėto į tirpalą NaCl kiekio. Ekstrakcijos sąlygos: analičių koncentracija 1 μg mL⁻¹, 1-undekanolio tūris 20 μL, acetono tūris 480 μL, centrifuguota 2 min 5000 aps min⁻¹ greičiu.

3.5.2. Metodo analizinės charakteristikos

Optimizavus lakių aromatinių angliavandenilių dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos užšaldant ekstraktą sąlygas, buvo nustatytos paruoštos metodikos pagrindinės analizinės charakteristikos: sukonzentravimo laipsniai, tiesiniai koncentracijų intervalai, aptikimo ribos ir rezultatų pasikartojamumas.

Siekiant, kad rezultatų pasikartojamumas būtų geresnis, į ekstrahentą, t.y. 1-undekanolį prieš ekstrakciją buvo dedama vidinio standarto *n*-heptano (1 µg mL⁻¹).

Aptikimo ribos pateiktos 3.16 lentelėje.

3.16 lentelė. Lakių aromatinių angliavandenilių aptikimo ribos

Analitė	Aptikimo riba, µg L ⁻¹
Benzenas	0,35
Toluenas	0,16
Etilbenzenas	0,11
<i>o</i> -Ksilenas	0,10

Sukoncentravimo laipsniui nustatyti tris kartus buvo atlikta mikroekstrakcija užšaldomu tirpiklio lašu optimaliomis sąlygomis iš vandeninio tirpalo, kur kiekvienos analizės koncentracija 10 mg L⁻¹. Sukoncentravimo laipsnis buvo apskaičiuotas kaip santykis tarp analizių smailių plotų, gautų įleidus šį ekstraktą, su smailių plotais, gautais įleidus tokios pat koncentracijos standartinį neekstrahuotą tirpalą. Sukoncentravimo laipsniai pateikti 3.17 lentelėje.

3.17 lentelė. BTEX sukoncentravimo laipsnis, aptikimo ribos ir analizės rezultatų pasikartojamumas

Analitė	Sukoncentravimo laipsnis	s _r , % (n = 5)	
		1 mg L ⁻¹	0,01 mg L ⁻¹
Benzenas	87	7,0	12,0
Toluenas	142	7,8	9,9
Etilbenzenas	212	8,3	117,
<i>o</i> -Ksilenas	290	8,0	11,5

Kalibracinės kreivės buvo gaunamos įleidus 7 skirtingų koncentracijų standartinių BTEX tirpalų ekstraktus. Kalibracinės kreivės buvo tiesinės nuo 0,58 mg L⁻¹ (benzenui), 0,27 mg L⁻¹ (toluenui), 0,18 mg L⁻¹ (etilbenzenui) ir 0,17 mg L⁻¹ (*o*-ksilenui) iki 10 mg L⁻¹ (visoms analizėms). Kalibracinių kreivių koreliacijos koeficientų vertės buvo 0,997 – 0,998.

Rezultatų pasikartojamumui nustatyti buvo imti dviejų koncentracijų (1 ir 0,01 mg L⁻¹) standartiniai BTEX tirpalai ir analizė atlikta penkis kartus. Santykinio standartinio nuokrypio vertės pateiktos 3.17 lentelėje.

3.5.3. Metodo praktinis pritaikymas

Paruoštą lakių aromatinių angliavandenilių dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos užšaldant ekstraktą metodą pritaikėme realių mėginių analizei. Kaip ir mikroekstrakcijos užšaldomu tirpiklio lašu atveju buvo analizuojamas laboratorijos vandentiekio vanduo bei sniego mėginiai iš VU Chemijos fakulteto automobilių stovėjimo aikštelės ir iš Vingio parko. Visi mėginiai buvo analizuojami be papildomo mėginių paruošimo.

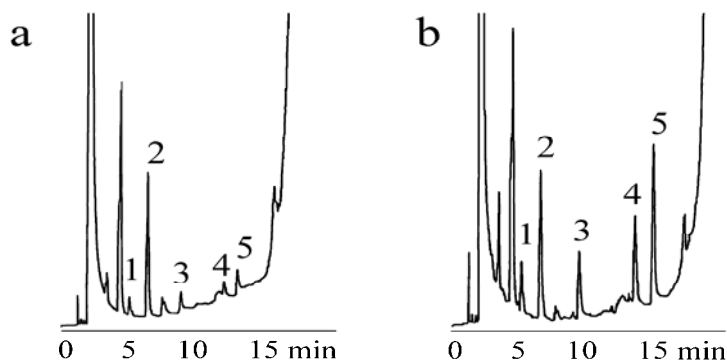
Gauti rezultatai labai artimi rezultatams, gautiems taikant mikroekstrakcijos užšaldomu tirpiklio lašu metodą. Laboratorijos vandentiekio vandenyje bei sniege iš parko tirtų aromatinių angliavandenilių neaptikome. Sniege iš automobilių stovėjimo aikštelės buvo rasti nedideli kiekiai tirtų BTEX (3.27 a pav.).

Nustatymo rezultatai pateikti 3.18 lentelėje.

3.18 lentelė. BTEX nustatymo sniege rezultatai

Analitė	Rasta, $\mu\text{g L}^{-1}$	$s_r, \%$ (n = 5)
Benzenas	1,76	11,1
Toluenas	0,81	9,5
Etilbenzenas	0,54	8,6
<i>o</i> -Ksilenas	0,53	9,1

Norint įsitikinti, kad šiose chromatogramose pavaizduotos smailės tikrai atitinka benzeno, tolueno, etilbenzeno ir *o*-ksileno smailes, į mėginį buvo pridėtas aromatinių angliavandenilių standartinio tirpalo priedas, kuris patvirtino benzeno, tolueno, etilbenzeno ir *o*-ksileno buvimą analizuojamame mėginyje (3.27 b pav.).



3.27 pav. Sniego iš automobilių stovėjimo aikštelės (a) ir sniego iš automobilių stovėjimo aikštelės su BTEX priedu ($3 \mu\text{g L}^{-1}$) (b) chromatogramos. (1) benzenas, (2) vidinis standartas *n*-heptanas, (3) toluenas, (4) etilbenzenas ir (5) *o*-ksilenas. Ekstrakcijos sąlygos: 1-undekanolio tūris $20 \mu\text{L}$, acetono tūris $480 \mu\text{L}$, centrifuguota 2 min $5000 \text{ aps min}^{-1}$ greičiu. Chromatografinės sąlygas žiūrėti “Eksperimento metodikoje”.

3.6. Lakių aromatinių angliavandenilių mikroekstrakcijos metodų palyginimas

Ankstesniuose skyriuose optimizavome ir įvertinome šešis naujus lakių aromatinių angliavandenilių mikroekstrakcijos metodus. Šiame skyriuje juos palyginsime, aptardami kiekvieno iš metodų privalumus ir trūkumus.

Čia ir toliau naudosime tokią mikroekstrakcijos metodų numeraciją:

- 1 – tiesioginė kietafazė mikroekstrakcija;
- 2 – kietafazė mikroekstrakcija iš viršerdvės;
- 3 – skysčių-skysčių mikroekstrakcija kapiliare;
- 4 – mikroekstrakcija užšaldomu tirpiklio lašu;
- 5 – dispersinė skysčių-skysčių mikroekstrakcija;
- 6 – dispersinė skysčių-skysčių mikroekstrakcija užšaldant ekstraktą.

Aptikimo ribos

Viena iš pagrindinių charakteristikų, apsprendžiančių metodo tinkamumą, yra tuo metodu gaunamos analičių aptikimo ribos. 3.19 lentelėje pateiktos visais tirtais ekstrakcijos metodais gautos analičių aptikimo ribos.

3.19 lentelė. BTEX aptikimo ribos, $\mu\text{g L}^{-1}$

Analitė	Ekstrakcijos metodas					
	1	2	3	4	5	6
Benzenas	0,39	0,38	0,22	0,31	-	0,35
Toluenas	0,14	0,10	0,06	0,20	0,40	0,16
Etilbenzenas	0,11	0,16	0,14	0,15	0,35	0,11
<i>o</i> -Ksilenas	0,09	0,27	0,16	0,15	0,33	0,10

Daugeliu atvejų jos esmingai nesiskiria. Išimtis tik DSSME naudojant tradicinį halogenintą ekstrahentą (5 metodas). Aptikimo ribos ekstrahuojant šiuo metodu 2 – 4 kartus didesnės, nei ekstrahuojant kitais metodais. Greičiausiai ekstrahentu naudoto anglies tetrachlorido ekstrakcinis efektyvumas prastesnis, negu kitur naudotų ekstrahentų. Deja, tradiciniame DSSME metode ekstrahentų pasirinkimas labai siauras ir šiam metodui geresnio ekstrahento parinkti nepavyko. Dar daugiau, net ir optimaliomis ekstrakcijos sąlygomis vienos iš analičių (benzeno) smailė chromatogramoje persiklodavo su tirpiklio smaile, todėl 5 metodas leido nustatyti tik 3 iš 4 analičių.

Didesnė *o*-ksileno aptikimo riba gauta, atliekant ekstrakcija kietafazės mikroekstrakcijos metodu iš viršerdvės (2 metodas). Tai galima paaiškinti tuo, kad *o*-ksilenas mažiausiai lakus iš visų tirtų analičių ir į viršerdvę pereina sunkiausiai.

Rezultatų pasikartojamumas

Skirtingais mikroekstrakcijos metodais gautų rezultatų santykiniai standartiniai nuokrypiai reziumuoti 3.20 lentelėje. Palyginimui pasirinkome santykinius standartinius nuokrypius esant vienodoms analičių koncentracijoms (1 mg L^{-1}).

Kaip matyti iš 3.20 lentelėje pateiktų rezultatų, visais ekstrakcijos metodais gautų rezultatų pasikartojamumas panašus. Šiek tiek prastesnį skysčių-skysčių mikroekstrakcijos kapiliare (3 metodas) rezultatų pasikartojamumą greičiausiai galima paaiškinti tuo, kad ekstrakcijos metu greitai maišant mėginį, ant išorinių kapiliaro sienelių gali atsirasti oro

burbuliukų. Oro burbuliukų buvimo vietoje ekstrahuojamas tirpalas nekontaktuoja su kapiliaru ir jo porose esančiu ekstrahentu. Kiekvienos ekstrakcijos metu burbuliukų padengtas kapiliaro paviršiaus plotas skiriasi, tai sąlygoja prastesnį rezultatų pasikartojamumą.

3.20 lentelė. BTEX rezultatų pasikartojamumas ($c = 1 \text{ mg L}^{-1}$), s_r , %

Analitė	Ekstrakcijos metodas					
	1	2	3	4	5	6
Benzenas	7,7	6,8	11,4	5,6	-	7,0
Toluenas	7,1	8,2	9,9	4,6	5,0	7,8
Etilbenzenas	6,1	5,9	8,8	6,1	9,6	8,3
<i>o</i> -Ksilenas	9,9	9,1	9,4	7,3	7,5	8,0

Norint gauti geriau pasikartojančius rezultatus, reikėtų lėčiau maišyti mėginį. To nedarėme, nes ir greitai maišant rezultatų pasikartojamumas buvo priimtinas, o lėčiau maišant pailgėtų ekstrakcijos trukmė.

Ekstrakcijos trukmė

Akivaizdu, kad ekstrakciją norima atlikti kiek galima greičiau. Mikroekstrakcijos metodų bendros ekstrakcijos trukmės reziumuotos 3.21 lentelėje.

Greičiausiai atliekama tradicinė DSSME, nes pats ekstrakcijos procesas įvyksta per keliolika sekundžių, dar 2 min trunka ekstrakto centrifugavimas. Kiek ilgesnė DSSME užšaldant ekstraktą, nes šiuo atveju ekstraktą dar reikia papildomai užšaldyti (5 min) ir po to išlydyti (2 min).

3.21 lentelė. BTEX bendra ekstrakcijos trukmė, min

	Ekstrakcijos metodas					
	1	2	3	4	5	6
Ekstrakcijos trukmė, min	20	20	40	69	3	9

Ekstrakcija abiem KFME variantais trunka 20 min. Tai taip pat priimtina, turint omenyje, kad analizuojant BTEX dujų chromatografijos metodu, tiek arba dar ilgiau trunka chromatografinė analizė. Ilgiausia ekstrakcija užšaldomu tirpiklio lašu. Greičiausiai taip yra todėl, kad šiuo atveju ekstrahentu

naudojamas gana klampus 1-undekanolis ir analitės iš vandeninio tirpalo į jo lašą migruoja lėtai.

Ekstrahentas

Vienas iš mikroekstrakcijos metodų privalumų yra tas, kad juose arba visai nenaudojami brangūs, kenksmingi sveikatai ir aplinkai tirpikliai, arba jų naudojama labai mažai. Šiuo atžvilgiu geriausi kietafazės mikroekstrakcijos metodai, kuriuose tirpiklių iš viso nenaudojama (3.22 lentelė). Be to, nenaudojant ekstrakcijai tirpiklių, labai palengvėja dujų chromatografinė analizė, nes nebereikia analičių smailių chromatogramoje atskirti nuo tirpiklio smailės.

3.22 lentelė. BTEX ekstrakcijai naudojami tirpikliai

	Ekstrakcijos metodas					
	1	2	3	4	5	6
Tirpiklis	-	-	<i>n</i> -oktanolis - DBF (1:1)	1-undekanolis	CCl ₄	1-undekanolis
Tirpiklio tūris, μL	-	-	5	20	15	20

Skystafazės mikroekstrakcijos metuose (3 – 6 metodai) tirpiklių sunaudojama tiek mažai, kad ekonominiu ir aplinkosauginiu požiūriu jų kiekiai nereikšmingi. Svarbesnis ekstrahentų chromatografinis elgesys. Lakias analites sunku chromatografiškai atskirti nuo lakių tirpiklių. Ši problema iškilo DSSME atveju naudojant anglies tetrachloridą. Jo smailė trukdė nustatyti benzeną. Kiti du ekstrahentai - *n*-oktanolio - DBF mišinys, naudotas 3 metode ir 1-undekanolis, naudotas 4 ir 6 metuose – chromatografiškai stipriau sulaikomi negu analitės, jų smailės chromatogramoje išeidavo už analičių smailių. Viena vertus, tai palengvindavo chromatografinį perskyrimą, antra vertus, dėl mažiau lakaus junginio įvedimo chromatografinės analizės trukmė padidėdavo. Naudojant lakų CCl₄ (5 metodas) chromatografinės analizės trukmė buvo 19,8 min, naudojant *n*-oktanolio-DBF mišinį (3 metodas) – 28,4 min, naudojant 1-undekanolį (4 ir 6 metodai) – 29,8 min.

Ekstrakcijos metodo pasirinkimą smarkiai įtakoja mėginio matrica. Ekstrahuojant švairius mėginius, tiks visi ekstrakcijos metodai (5 metodas tiks tik tuo atveju, jei nereikia nustatyti benzeno, tik tolueną, etilbenzeną ir *o*-ksilena). Tačiau kai mėginai smarkiai užteršti, geriau rinktis KFME iš viršerdvės arba skysčių-skysčių mikroekstrakcijos kapiliare metodus. KFME iš viršerdvės atveju išekstrahuojamos tik lakios medžiagos, mažiau lakios lieka tirpale. Naudojant skysčių-skysčių mikroekstrakciją kapiliare, pro kapiliaro sieneles į kapiliaro vidų nepatenka stambios molekulės.

IŠVADOS

1. Sukurta nauja KFME sistema, kurioje nerūdijančio plieno strypelis dengtas anglies nanovamzdeliais. Ištirtas šios KFME sistemos terminis stabilumas ir atrankumas, nustatyta, kad sistema tinka lakių aromatinių angliavandenilių ekstrakcijai. Optimizuotos lakių aromatinių angliavandenilių KFME iš tirpalo ir iš viršerdvės sąlygos, nustatytos pagrindinės analizinės charakteristikos: BTEX aptikimo ribos 0,09 – 0,39 $\mu\text{g L}^{-1}$, rezultatų pasikartojamumas (s_r) 5,9 – 13,3 %.

2. Ištirtos skysčių-skysčių mikroekstrakcijos kapiliare metodo galimybės ekstrahuoti lakius aromatinius angliavandenilius. Ekstrahuojančiu tirpikliu pasirinktas dibutilftalato ir *n*-oktanolio (1:1) mišinys. Optimizuotos lakių aromatinių angliavandenilių sąlygos, nustatytos pagrindinės analizinės charakteristikos: BTEX sukoncentravimo laipsnis 112 – 260, aptikimo ribos 0,06 – 0,22 $\mu\text{g L}^{-1}$, rezultatų pasikartojamumas (s_r) 6,5– 11,4 %.

3. Ištirtos mikroekstrakcijos užšaldomu tirpiklio lašu metodo galimybės ekstrahuoti lakius aromatinius angliavandenilius. Ekstrahuojančiu tirpikliu pasirinktas 1-undekanolis. Optimizuotos lakių aromatinių angliavandenilių sąlygos, nustatytos pagrindinės analizinės charakteristikos: BTEX sukoncentravimo laipsnis 90 - 264, aptikimo ribos 0,15 – 0,31 $\mu\text{g L}^{-1}$, rezultatų pasikartojamumas (s_r) 5,6 – 11,2 %.

4. Ištirtos dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos metodo galimybės ekstrahuoti lakius aromatinius angliavandenilius. Ekstrahuojančiu tirpikliu pasirinktas anglies tetrachloridas, disperguojančiu tirpikliu – acetonas. Optimizuotos lakių aromatinių angliavandenilių sąlygos. Optimaliomis sąlygomis nepavyko nustatyti benzeno. Nustatytos pagrindinės analizinės charakteristikos: lakių aromatinių angliavandenilių sukoncentravimo laipsnis 144 - 239, aptikimo ribos 0,33 – 0,40 $\mu\text{g L}^{-1}$, rezultatų pasikartojamumas (s_r) 5,0 – 11,7 %.

5. Ištirtos dispersinės skysčių-skysčių mikroekstrakcijos užšaldant ekstraktą metodo galimybės ekstrahuoti lakius aromatinius angliavandenilius.

Ekstrahentu pasirinktas 1 - undekanolis, disperguojančiu tirpikliu buvo pasirinktas acetonas. Optimizuotos lakių aromatinių angliavandenilių sąlygos. Optimaliomis sąlygomis nepavyko nustatyti benzeno. Nustatytos pagrindinės analizinės charakteristikos: lakių aromatinių angliavandenilių sukonzentravimo laipsnis 87 - 290, aptikimo ribos 0,10 – 0,35 $\mu\text{g L}^{-1}$, rezultatų pasikartojamumas (s_r) 7,0 – 12,0 %.

7. Palyginus paruoštas lakių aromatinių angliavandenilių mikroekstrakcijos metodikas (KFME anglies nanovamzdeliais iš tirpalo ir viršerdvės, skysčių-skysčių mikroekstrakcija kapiliare, mikroekstrakcija užšaldomu tirpiklio lašu, dispersinė skysčių-skysčių mikroekstrakcija, dispersinė skysčių-skysčių mikroekstrakcija užšaldant ekstraktą) nustatyta, kad visais metodais gauti rezultatų pasikartojamumas ir aptikimo ribos artimi. Išimtis - DSSME metodas, kuriuo gautos kiek didesnės aptikimo ribos. Greičiausiai atliekama DSSME ir DSSME užšaldant ekstraktą, ilgiausiai trunka mikroekstrakcija užšaldomu tirpiklio lašu. Tirtuose metoduose arba visai nenaudojamas (KFME), arba naudojami vos keli mikrolitrai ekstrahuojančio tirpiklio. Švarių mėginių ekstrakcijai tinka visi tirti metodai, užterštiems mėginiams geriau tinka KFME iš viršerdvės arba skysčių-skysčių mikroekstrakcijos kapiliare metodai.

8. Paruoštos lakių aromatinių angliavandenilių mikroekstrakcijos metodikos pritaikytos realių vandens ir sniego mėginių analizei.

**AUTORIAUS MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ, APIBENDRINTŲ
DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS**

Moksliniai straipsniai

1. **E. Adomavičiūtė**, K. Jonusaite, J. Barkauskas, V. Vickackaitė. In-groove carbon nanotubes device for SPME of aromatic hydrocarbons. *Chromatographia* **67** (2008) 599-605.
2. **E. Pusvaškienė**, A. Jurkina, V. Vičkačkaitė. Dispersive liquid-liquid microextraction for determination of volatile aromatic hydrocarbons in water. *Chemija* **20** (3) (2009) 175-179.
3. V. Vickackaitė, **E. Pusvaskiene**. Dispersion-solidification liquid-liquid microextraction for volatile aromatic hydrocarbons determination: Comparison with liquid phase microextraction based on the solidification of a floating drop. *J. Sep. Sci.* **32** (2009) 3512-3520.
4. **E. Pusvaškienė**, N. Spirova, A. Prichodko, V. Vičkačkaitė. Hollow fibre liquid phase microextraction of volatile aromatic hydrocarbons. *Chemija*, **21**, 1 (2010) 48-53.

Mokslinių konferencijų tezės

1. **E. Adomavičiūtė**, A. Padaruskas, V. Vičkačkaitė. In-groove carbon nanotubes device for solid phase microextraction of BTEX. Thesis of Ninth International Symposium on Advances in Extraction technologies, Alesund, Norway, (2007) 146.
2. **E. Adomavičiūtė**, R. Zalieckaitė, J. Barkauskas, V. Vičkačkaitė. Solid phase microextraction using carbon nanotube coating. Thesis of 4th Nordic Separation Science Society (NoSSS) International Conference, Kaunas, (2007) 73.
3. **E. Pusvaškienė**. V. Vičkačkaitė. Dispersive liquid-liquid microextraction of aromatic hydrocarbons using solvents solidification. Thesis of Chemistry and Technology of Inorganic Compounds Conference, Kaunas, (2009) 57.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] E. Starokozhev, E. Fries, A. Cycura, W. Püttmann, *Atmos. Chem. Phys.* **9** (2009) 3197.
- [2] Prieiga prie interneto: <http://info.ngwa.org/gwol/pdf/971262571.PDF>
- [3] M. Llompарт, K. Li, M. Fingas, *Talanta* **48**, 451 (1999).
- [4] R. Girgždienė, J. Andriejauskienė, S. Byčenkienė, A. Andriejauskas, Pažemio ozono tyrimai pagal EMEP programą, Vilnius, Fizikos Institutas, (2007) 24.
- [5] Prieiga prie interneto:
<http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/gwprimer/btex/btex.html>
- [6] M. A. Farajzadeh, A. A. Matin, *Chromatographia* **68** (2008) 443-446.
- [7] B. Zygmunt, J. Namiesnik, *Fresenius J. Anal. Chem.* **370** (2001) 1096-1099.
- [8] L. Xu, C. Basheer, H. K. Lee, *J. Chromatogr. A* **1152** (2007) 184-192.
- [9] M. A. Jeannot, F. F. Cantwell, *Anal. Chem.* **68** (1996) 2236-2240.
- [10] R. Belardi, J. Pawliszyn, *Water Pollut. Res. J. Canada* **24** (11) (1989) 179-185.
- [11] J. Pawliszyn, *Solid phase microextraction. Theory and practice*, Wiley-VCH, New York (1997) 268.
- [12] H. Lord, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A* **902** (2000) 17.
- [13] C.L. Arthur, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* **62** (1990) 2145.
- [14] T. Gorecki, X. Yu, J. Pawliszyn, *Analyst* **124** (1999) 643-649.
- [15] R. Eisert, K. Levsen, *J. Chromatogr. A* **733** (1996) 143-157.
- [16] H. Lord, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A* **885** (2000) 153.
- [17] G. A. Mills, V. Walker, *J. Chromatogr. A* **902** (2000) 267-287.
- [18] Gorecki, J. Pawliszyn, *J. Anal. Chem.* **67** (1995) 3265-3274.
- [19] C.L. Arthur, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* **62** (1990) 2145-2148.
- [20] Prieiga prie interneto:
<http://www.rsc.org/ebooks/archive/free/BK9780854045259/BK9780854045259-00001.pdf>

- [21] H. Bagheri, F. Khalilian, M. Naderi, E. Babanezhad, *Journal of Separation Science* **33** (8) (2010) 1132.
- [22] J. Pawliszyn, *Applications of Solid Phase Microextraction*, University of Technology, Loughborough (1999) 662.
- [23] L. Arthur, L. M. Killam, K. D. Buchholz, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* **64** (1992) 1960-1966.
- [24] R. Eisert, K. Levsen, *J. Chromatogr. A* **733** (1996) 143-157.
- [25] H. Prosen, L. Zupančič-Kralj, *Trends Anal. Chem.* **18** (4) (1999) 272-282.
- [26] Z. Mester, R. Sturgeon, J. Pawliszyn, *Spectrochim. Acta Part B* **56** (2001) 233–260.
- [27] Z. Mester, R. Sturgeon, *Spectrochim. Acta Part B* **60** (2005) 1243–1269.
- [28] D. Paschke, P. Popp, G. Schürmann, *J. Anal. Chem.* **363** (1999) 426-428.
- [29] M.S. Fragueiro, F. Alava-Moreno, I. Lavilla, C. Bendicho, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 705–709.
- [30] T. Gorecki, A. Khaled, J. Pawliszyn, *Analyst* **123** (1998) 2819-2824.
- [31] D. Louch, S. Motlagh, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* **64** (1992) 1187-1199.
- [32] J. M. Kokosa, A. Przyjazny, M. A. Jeannot, *John Wiley and Sons*, (2009) 146.
- [33] L. Nondek, M. Kužilek, Š. Krupička, *Chromatographia* **37** (7/8) (1993) 381.
- [34] C. Haberhauer-Troyer, M. Crnoja, E. Rosenberg, M. Grasserbauer, *J. Anal. Chem.* **366** (2000) 329–331.
- [35] C. Dietz, J. Sanz, C. Camara, *J. Chromatogr. A* **1103** (2) (2006) 183-192.
- [36] Y. Liu, Y. Shen, M. L. Lee, *Anal. Chem.* **69** (1997) 190.
- [37] H. Minjia, T. Chao, Z. Qunfang, J. Guibin, *J. of Chromatogr. A* **1048** (2004) 257-253.
- [38] M. Farajzadeh, N. A. Rahmani, *Analytical Science* **20** (2004) 1359.
- [39] M. Farajzadeh, A. A. Matin, *Analytical Science* **18** (2002) 77, 81.
- [40] M. Farajzadeh, M. Hatami, *Analytical Science* **18** (2002) 1221-1222;
- [41] D. Djozan, Y. Assadi, S. H. Haddadi, *Anal. Chem.* **73** (2001) 4054;

- [42] J. Liu, N. Li, G. Jiang, J. Liu, J. A. Jonsson, M. Wen, *J. of Chromatogr. A* **1066** (2005) 27-29;
- [43] Q. Zhao, J. C. Wajert, J. L. Anderson, *Anal. Chem.* **82** (2010) 707.
- [44] J. Wu, J. Pawliszyn, *Anal. Chim. Acta* **520** (2004) 257-258, 260-262.
- [45] M. Szultka, R. Kegler, *Analytica Chimica Acta* **667** (2010) 77-78.
- [46] D. Djozan, M. H. Pournaghi-Azar, S. Bahar, *Chromatographia* **59** (2004) 595.
- [47] A. Mohammadi, Y. Yamini, N. Alizadeh, *J. of Chromatogr. A* **1063** (2005) 1-2.
- [48] W. Chen, J. Zeng, *Journal of Chromatography A* **1216** (2009)9143-9144.
- [49] M. Kaykhaii, G. W. Dicoski, *Journal of Chromatography A* **1217** (2010) 3452-3455.
- [50] F. Pena-Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho, *Spektrochim. Acta B* **64** (2009) 1-15.
- [51] L. Xu, C. Basheer, H. K. Lee, *J. Chromatogr. A* **1152** (2007) 184-192.
- [52] M. A. Jeannot, F. F. Cantwell, *Anal. Chem.* **68** (1996) 2236-2240.
- [53] M. A. Jeannot, F. F. Cantwell, *Anal. Chem.* **69** (1997) 235-239.
- [54] Y. He, H. K. Lee, *Anal. Chem.* **69** (1997) 4634-4640.
- [55] S. H. Sun, J. P. Xie, F. W. Xie, Y. L. Zong, *J. Chromatogr. A* **1179** (2008) 89.
- [56] M. Ma, S. Kang, Q. Zhao, B. Chen, S. Yao, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **40** (2006) 128.
- [57] L. de Jager, A. R. J. Andrews, *Analyst* **125** (2000) 1943.
- [58] R. Battle, C. Nerin, *J. Chromatogr. A* **1045** (2004) 29.
- [59] L. Zhao, H. K. Lee, *J. Chromatogr. A* **919** (2001) 381.
- [60] R. Zaleckaitė, E. Adomavičiūtė, V. Vičkačkaitė, *Chemija* **18** (2007) 25.
- [61] J. F. Liu, Y. G. Chi, G. B. Jiang, *J. Sep. Sci.* **28** (2005) 87.
- [62] F. Pena-Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho, *Anal. Chim. Acta* **631** (2009) 223.
- [63] S. Figueiro, I. Lavilla, C. Bendicho, *Spektrochim. Acta B* **60** (2005) 1556.
- [64] S. H. Sun, J. P. Xie, F. W. Xie, Y. L. Zong, *J. Chromatogr. A* **1179** (2008) 89.

- [65] J. Zhang, X. Chen, Y. Li, P. Liang, *Chromatographia* **63** (2006) 633.
- [66] C. Deng, Y. Mao, F. Hu, X. Zhang, *J. Chromatogr. A* **1152** (2007) 193.
- [67] M. R. K. Zanjani, Y. Yamini, S. Shariati, J. A. Jonsson, *Anal. Chim. Acta* **585** (2007) 286-293.
- [68] H. Farahani, M. R. Ganjali, R. Dinarvand, P. Norouzi, *Talanta* **76** (2008) 718-723.
- [69] H. R. Sobhi, Y. Yamini, A. Esrafil, R. H. H. B. Abadi, *J. of Chromatogr. A* **1196-1197** (2008) 28-32.
- [70] H. Farahani, Y. Yamini, S. Shariati, M. R. K. Zanjani, S. M. Baghahi, *Anal. Chim. Acta* **626** (2008) 166-173.
- [71] M. R. K. Zanjani, Y. Yamini, N. Yazdanfar, S. Shariati, *Anal. Chim. Acta* **606** (2008) 202-208.
- [72] S. Dadfarnia, A. M. Salmanzadeh, A. M. H. Shabani, *Anal. Chim. Acta* **623** (2008) 163-167.
- [73] S. Pedersen-Bjergaard, K. E. Rasmussen, *J. Chromatogr. A* **1184** (2008) 132-142.
- [74] S. Pedersen-Bjergaard, K.E. Rasmussen, *Anal. Bioanal. Chem.* **388** (2007) 521.
- [75] G. Ouyang, W. Zhao, J. Pawliszyn,, *J. Chromatogr. A* **1138** (2007) 49.
- [76] J. Lezamiz, J. A. Jonsson, *J. Chromatogr. A* **1152** (2007) 226-233.
- [77] R. Carabias Martinez, E. Rodriguez Gonzalo, P.H. Paniagua Marcos, *J. Chromatogr. A* **869** (2000) 427.
- [78] M. Luque, E. Luque-Perez, A. Rios, *Anal. Chim. Acta* **410** (2000) 127.
- [79] K. Ndung'u, L. Mathiasson, *Anal. Chim. Acta* **404** (2000) 319.
- [80] L. Xia, Y. Wu, B. Hu, *J. Mass Spectrom.* **42** (2007) 803–810.
- [81] K. E. Rasmussen, S. Pedersen-Bjergaard, M. Krogh, *J. Chromatogr. A* **873** (2000) 3.
- [82] J. A. Jonsson, M. Andersson, C. Melander, J. Norberg, *J. Chromatogr. A* **870** (2000) 15.
- [83] A. L. Dawidowicz, R. Kalitynski, J. Trocewicz, A. Nestorowicz, *Biomedical Chromatography* **16** (7) (2002) 455.

- [84] H. Chen, J. Ying, H. Chen, J. Huang, L. Liao, *Chromatographia* **68** (7/8) (2008).
- [85] M. Rezaee, Y. Assadi, M. R. Milani Hosseini, *J. Chromatogr. A* **1116** (2006) 1–9.
- [86] M. B. Melwanki, M. – R. Fuh, *J. Chromatogr. A* **1207** (2008) 24–28.
- [87] E.Z. Jahromi, A. Bidari, Y. Assadi, M.R. Milani Hosseini, M.R. Jamali, *Anal. Chim. Acta* **585** (2007) 305–311.
- [88] H. Farahani, *J. Chromatogr. A* **1172** (2007) 105–112.
- [89] X. Liu, J. Li, Z. Zhao, W. Zhang, *J. Chromatogr. A* **1216** (2009) 2220–2226.
- [90] M. B. Melwanki, M. – R. Fuh, *J. Chromatogr. A* **1207** (2008) 24–28.
- [91] J. Cheng, Y. Zhou, M. Zuo, L. Dai, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **90** (11) (2010) 845.
- [92] H. Jiang, Y. Qin, B. Hu, *Talanta* **74** (2008) 1160–1165.
- [93] L. Fu, X. Liu, J. Hu, X. Zhao *Chromatographia* **70** (2009) 1697.
- [94] Chen H., Chen R., Li S., *J. Chromatogr. A*, **1217** (2010) 1244–1248.
- [95] Leong M., Huang S., *J. Chromatogr. A* **1211** (2008) 8–12.
- [96] Farahani H., Yamini Y., Shariati S., Khalili- Zanjani M. R., Mansour-Baghahi S., *Anal. Chim. Acta* **626** (2008) 166–173.
- [97] M. Ichikawa, N. Nanaka, M. Nomura, I. Takada, S. Ishimori, *J. Anal. Appl.* **32** (1995) 233–234.
- [98] J. J. Lurje, *Analitičeskaja chimija promišlenich stočnich vod*, M.: Chimija, (1984) 448.
- [99] M. Llompарт, K. Li, M. Fingas, *Talanta*, **48** (1999) 451.
- [100] Lietuvos Respublikos aplinkos monitoringo įstatymas, Vilnius, Nr. VIII-529 (1997).
- [101] Lietuvos higienos norma HN 35:2002, *Gyvenamosios aplinkos oro teršiančių medžiagų koncentracijų ribinės vertės*, Lietuvos respublikos sveikatos apsaugos ministerija, Vilnius, **512** (2002).

- [102] Lietuvos higienos norma HN 48-2001, *Žmogaus vartojamo žalio vandens kokybės higieniniai reikalavimai*, Lietuvos respublikos sveikatos apsaugos ministerija, Vilnius, **621** (2001).
- [103] V. Potapovas, S. Tatarinčik, "Organinė chemija", *Mokslas* (1977) 103-122.
- [104] H. Zang, A.R.J. Andrews, *J. Environ. Monit.* **2** (2000) 656-657.
- [105] A. Tankeviciute, R. Kazlauskas, V. Vickackaite, *Analyst* **126** (2001) 1674.
- [106] Prieiga prie interneto:
http://gamta.lt/files/Aplinkos_oro_kokybes_tyrimu_Pasyviais_sorbentais_programos_Kedainiu_mieste.pdf
- [107] Z. Wang, M. Fingas, *J.Chromatog.* **712** (1995) 312.
- [108] *Vrednije veščestva v promišlenosti*, T. 1, pod. red. N. V. Lazareva, L.: Chimija, (1976) 590.
- [109] M. A. Farajzadeh, A. A. Matin, *Chromatographia*, **68** (2008) 443-446.
- [110] Prieiga prie interneto:
ututi.lt/subject/VGTU/FMF/analizine_chemija/file/2796/get
- [111] P. Desideri, L. Lepri, D. Heimler, S. Giannessi, L. Checchini, *J. Chromatog.* **284** (1984) 167.
- [112] L. Lepri, P. Desideri, M. del Bubbo, *Annali di Chimica* **87** (1997) 317.
- [113] R. Jelts, R. Veldink, *J. Chromatog.* **27** (1967) 242.
- [114] R. Jelts, *Water research* **3** (1969) 931.
- [115] M. I. Badawy, I. S. Al - Mujainy, M. D. Hernandez, *Marine Pollution Bulletin* **26** (1993) 457.
- [116] Ph .Garrigues, J. Bellocq, *J. of Res. Chromatogr.* **12** (1989) 400.
- [117] J. J. Lurje, *Analitičeskaja chimija promišlenich stočnich vod*, M.: Chimija, (1984) 448.
- [118] Supelco, *Chromatography products* (1995) 960.
- [119] L. Nondek, M. Kužílek, Š. Krupička, *Chromatographia* **37** (7/8) (1993) 381.

- [120] M. A. Mottaleb, M. Z. Abadin, M. S. Islam, *Journal of Environmental Sciences* **16** (3) (2004) 497.
- [121] Supelco, *Chromatography Products for Analysis and Purification* (1998) 744.
- [122] V. Camel, A. Tambute, M. Caude, *J. Chromatogr.* **642** (1993) 263.
- [123] P. Popp, A. Paschke, *Chromatographia* **46** (7/8) (1997) 419.
- [124] E. Matisova, J. Sedlakova, P. Šimon, T. Welsch, *Chromatographia* **49** (9/10) (1999) 513-519.
- [125] B. L. Wittkamp, D. C. Tilotta, *Anal. Chem.* **67** (3) (1995) 600.
- [126] W. Shutao, W. Yan, Y. Hong, Y. Jie, *Chromatographia* **63** (7/8) (2006) 365 - 370.
- [127] B. Zygmunt, J. Namiesnik, *Fresenius J. Anal. Chem.* **370** (2001) 1096-1099.
- [128] A. Mehdinia, M. F. Mousavi, M. Shamsipur, *J. Chromatogr. A* **1134** (2006) 24-31.
- [129] A. Przyjazny, J. M. Kokosa, *J. Chromatogr. A* **977** (2002) 143-153.
- [130] J. M. Kokosa, A. Przyjazny, *J. Chromatogr. A* **983** (2003) 205-214.
- [131] A. Sarafraz-Yazdi, A. H. Amirii, Z. Es'haghi, *Chemosphere* **71** (2008) 671-673.
- [132] E. P. Grimsrud, D. A. Miller, R. G. Stebbins, S. H. Kim, *J. Chromatogr.* **197** (1980) 51.
- [133] C. D. Simpson, W. R. Cullen, K. B. Quinlan, K. J. Reimer, *Chemosphere* **31** (9) (1995) 4143.
- [134] B. Tang, U. Isacson, *J. Chromatogr. A* **1069** (2005) 237.
- [135] Standartas LST EN ISO 15680:2004.
- [136] Dujų chromatografijos vadovas, *Turbomatrix Headspace Sampler and HS 40/110 Trap*, PerkinElmer, (2005) 13-14.
- [137] *Математический энциклопедический словарь*, Москва, Советская энциклопедия, (1988) 262;
- [138] D. Skug, D. Uest, *Osnovy analitičeskoj chimii*, 1 tomas, Maskva, Mir, (1979) 438.

- [139] Iijima S (1991) *Nature* 354: 56-58.
- [140] M. Valcarcel, B. M. Simonet, S. Cardenas, B. Suarez, *Anal Bioanal Chem* **382** (2005) 1783-1790.
- [141] A. Merkoci, *Microchim Acta* **152** (2006) 157-174.
- [142] R. Q. Long, R. T. Yang, *J Am Chem Soc* **123** (2001) 2058-2059.
- [143] C. Saridara, R. Brukh, Z. Iqbal, S. Mitra, *Anal Chem* **77** (2005) 1183-1187.
- [144] J. X. Wang, D. Q. Jiang, Z. Y. Gu, X. P. Yan, *J Chromatogr A* **1173** (2006) 8-14.
- [145] L. Xiaoyan, J. Yongsheng, Z. Yonghui, Z. Haixia, L. Mancang, *J. Chromatogr. A* **1165** (2007) 10-17.
- [146] J. Lu, J. Liu, Y. Wei, K. Jiang, S. Fan, J. Liu, G. Jiang *J Sep Sci* **30** (2007) 2138-2143.
- [147] A. Sarafraz-Yazdi, A. H. Amiri, Z. Eshaghi, *Chemosphere* **71** (2008) 671-676.
- [148] K. E. Kramer., A. R. J. Andrews, *J. Chromatogr. B* **760** (2001) 27-36.
- [149] G. Shen, H. K. Lee, *Anal. Chem.* **74** (2002) 648–654.
- [150] H. G. Uglund, M. Krogh, K. E. Rasmussen, *J. Chromatogr. B* **749** (2000) 85–92.
- [151] L. Zhu, H. K. Lee, *J. Chromatogr. A* **924** (2001) 407–414.
- [152] E. Psillakis, N. Kalogerakis, *J. Chromatogr. A* **999** (2003) 145–153.
- [153] Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on quality of water intended for human consumption, Official Journal L 300, (1998) 0032-0054.
- [154] M. Rezaee, Y. Assadi, M.R. Milani Hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi, S. Berijani, *J. Chromatogr. A* **1116** (2006) 1 – 9.
- [155] L. Farina, E. Boido, F. Carrau, E. Dellacassa, *J. Chromatogr. A* **1157** (2007) 46 – 50.
- [156] H. Farahani, P. Norouzi, R. Dinarvand, M. R. Ganjali, *J. Chromatogr. A* **1172** (2007) 105 – 112.
- [157] D. Nagaraju, S. D. Huang, *J. Chromatogr. A* **1161** (2007) 89 – 97.

- [158] N. Fattahi, Y. Assadi, M. R. Milani Hosseini, E. Zeini Jahromi, *J. Chromatogr. A* **1157** (2007) 25.
- [159] J. S. Chiang, S. D. Huang, *Talanta* **75** (2008) 70 – 75.
- [160] M.T. Naseri, M.R.M. Hosseini, Y. Assadi, A. Kiani, *Talanta* **75** (2008) 56-62.
- [161] M. L. Leong, S.D. Huang, *J. Chromatogr. A* **1211** (2008) 8.
- [162] P. Liang, J. Xu, Q. Li, *Anal. Chim. Acta* **609** (2008) 53 – 58.
- [163] E. Pusvaskiene, B. Januskevici, A. Prichodko, V. Vickackaite, *Chromatographia* **69** (2009) 271 – 276.
- [164] H. Chen, J. Ying, H. Chen, J. Huang, L. Liao, *Chromatographia* **68** (2008) 629 – 634.
- [165] E. Zhao, W. Zhao, L. Han, S. Jian, Z. Zhou, *J. Chromatogr. A* **1175** (2007) 137 – 140.
- [166] N. Fattahi, Y. Assadi, M. R. Milani Hosseini, E. Zeini Jahromi, *J. Chromatogr. A* **1157** (2007) 25 – 29.
- [167] F. Rezaei, A. Bidari, A. P. Birjandi, M. R. M. Hosseini, Y. Assadi, *J. Hazard. Mater* **158** (2008) 621 – 627.