

SÚČASNÉ TRENDY V ANALÝZE ZMESÍ ORGANICKÝCH LÁTOK RÝCHLOU PLYNOVOU CHROMATOGRAFIOU

SVETLANA HROUZKOVÁ, MÁRIA ŠIMEKOVÁ,
EVA MATISOVÁ a PETER KORYTÁR

*Katedra analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: matisova@ chf.stuba.sk*

Došlo dňa 7.V.2001

Kľúčové slová: rýchla plynová chromatografia, prchavé organické látky, semiprchavé organické látky

Obsah

1. Úvod
2. Využitie rýchlej plynovej chromatografie v analýze zmesí organických látok
 - 2.1. Analýza prchavých organických látok
 - 2.2. Analýza semiprchavých organických látok
 - 2.2.1. Liečivá a steroidy
 - 2.2.2. Pesticídy
 - 2.2.3. Vyššie vrúce uhľovodíky, polychlórované bifenyly a iné semiprchavé látky
3. Záver

1. Úvod

Rýchla plynová chromatografia je v súčasnosti dôležitým trendom kapilárnej plynovej chromatografie. V konvenčnej kapilárnej plynovej chromatografii sa čas analýzy bežne pohybuje medzi 10–60 minútami a závisí od typu a počtu zložiek vzorky, experimentálnych podmienok, pričom sa uvažujú kolóny s vnútorným priemerom medzi 0,20 a 0,32 mm. Skrátenie času analýzy je predmetom záujmu analytických chemikov – chromatografistov už od roku 1958, kedy Golay prvýkrát prezentoval použitie kapilárnych kolón v plynovej chromatografii¹. Odvtedy boli popísané rôzne spôsoby zrýchľovania analýz v kapilárnej GC, ako napríklad použitie „narrow-bore“ kolón², rýchle programovanie teploty^{2,3}, použitie krátkych kolón⁴, pripojenie vaku na koniec kolóny⁵, použitie vodíka ako nosného plynu⁶, použitie vyššieho prietoku nosného plynu, ako je optimum⁷, použitie viac selektívnej stacionárnej fázy a redukcia jej hrúbky⁸. Kombináciou uvedených spôsobov je možné dosiahnuť rôzne zrýchlenie analýz, a preto sa zaviedlo delenie na rýchlu GC, veľmi rýchlu GC a ultrarýchlu GC. Ako kritérium delenia bolo zvolené zvýšenie rýchlosti nosného plynu (zrýchľovací faktor)⁹ alebo šírka píku¹⁰. Teória rýchlej GC je zhrnutá v prehľadovom článku¹¹.

Najefektívnejším spôsobom, ktorý umožňuje skrátiť čas analýzy a súčasne zachovať separačnú účinnosť, je použitie „narrow-bore“ kolón s tenkým filmom stacionárnej fázy

v kombinácii s vodíkom ako nosným plynom. Skôr ako bolo možné úspešne použiť „narrow-bore“ kolóny, bolo potrebné vyvinúť inštrumentáciu, ktorá vyhovuje nasledujúcim požiadavkám: vysoké vstupné tlaky nosného plynu, úzka vstupná zóna vzorky a vysoká vzorkovacia frekvencia detektora. Zhodnotenie inštrumentácie pre rýchlu GC je rozpracované v prehľadovom článku¹². Typický vstupný tlak v rýchlej GC je 400–2000 kPa. Dnešné plynové chromatografy sú už dodávané s elektronickou kontrolou tlaku až do 900 kPa s možnosťou použiť externý regulátor tlaku s väčším rozsahom. Chromatografické rozširovanie zóny je úmerné času analýzy, a preto so skracovaním analýzy sa šírka píkov znižuje. Typická šírka píkov v polovičnej výške je 0,2 s (v rýchlej GC) – 0,01 s (v ultrarýchlej GC)¹⁰. Aby dávkovacie zariadenie neovplyvňovalo výslednú šírku píku (a tým separačnú účinnosť kolóny), musí poskytovať dostatočne úzku vstupnú zónu. Na dávkovanie v rýchlej GC boli preto vyvinuté špeciálne dávkovacie zariadenia (dávkovacie ventily¹³, kryofokusačné dávkovače¹⁴), ale dobré výsledky veľmi často poskytuje aj štandardný „split“ dávkovač s vyšším „split“ prietokom¹⁵. Pri práci s programovanou teplotou je možné za určitých podmienok použiť aj „splitless“ dávkovač, dávkovač s programovanou teplotou odparovania PTV (programmed temperature vaporization) a „on-column“ dávkovač^{16,17}, lebo úzka vstupná zóna je zabezpečená tepelnou fokusáciou pri nízkej počiatkovej teplote termostatu. Špeciálne požiadavky vyplývajúce z malej šírky píkov musia spĺňať aj detektory. Na dostatočné popísanie píku je potrebných aspoň 15–20 bodov, preto detektory musia poskytovať dostatočnú vzorkovaciu frekvenciu. Zo známych chromatografických detektorov sú pre rýchlu GC vhodné nasledujúce detektory: FID (max. 200 Hz), μ -ECD (cit.¹⁸) (max. 50 Hz), TCD a z hmotnostných detektorov TOF-MS (cit.¹⁰) (max. 500 Hz).

Okrem toho si veľmi rýchla plynová chromatografia našla unikátne využitie v úplnej dvojrozmernej plynovej chromatografii (GCxGC) (cit.¹⁹). Obrovskou výhodou GCxGC techniky je, že poskytuje oveľa väčšiu píkovú kapacitu, identifikácia zložiek je presnejšia, pretože každá zložka je určená dvoma retenčnými časmi. Modulátor fokusuje chromatografickú zónu pred vstupom do detektora, čo priaznivo vplyva na medzu detekcie (cca 10× nižšia v porovnaní s jednorozmernou GC).

V tomto prehľadovom článku nadvižeme na vývoj rýchlej plynovej chromatografie^{11,12} a poskytneme prehľad o najnovších trendoch v aplikáciách rýchlej plynovej chromatografie na analýzu zmesí organických látok.

2. Využitie rýchlej plynovej chromatografie v analýze zmesí organických látok

Použitie rýchlej GC je výhodné všade tam, kde sa GC používa na rutinné analýzy, pretože má rovnakú, a niekedy dokonca vyššiu separačnú účinnosť ako konvenčná kapilárna GC a každé skrátenie času analýzy umožňuje zvýšiť počet analyzovaných vzoriek, a tým výrazne znížiť prevádzkové náklady. Konvenčné zariadenia novej generácie, používané

pre rýchlu GC (vnútorný priemer kolóny $\leq 0,1$ mm), umožňujú dosiahnuť faktor zrýchlenia 10–30. Špeciálne vyvinuté zariadenia pre rýchlu GC, používané hlavne pre veľmi rýchlu a ultrarýchlu GC, umožňujú skrátenie doby analýzy v porovnaní s konvenčnou kapilárnou GC 100–1000 \times . Ultrarýchla GC však poskytuje veľmi nízku účinnosť (cca 7000 teoretických priehradiek), a preto jej praktické uplatnenie je takmer zanedbateľné. Veľmi rýchla GC (cca 25 000 teoretických priehradiek) sa používa pri rutinných separáciách jednoduchých zmesí a hlavne pri monitorovacích analýzach, kde je potrebné poznať výsledok čo najskôr po odbere vzorky.

Látky analyzované rýchlou GC sme rozdelili do skupiny prchavých a semiprchavých organických zlúčenín a v nasledujúcich kapitolách podľa uvedeného rozdelenia poskytneme prehľad najčastejšie analyzovaných vzoriek, spôsobov dávkovania, experimentálnych podmienok a použitej inštrumentácie. Uvedieme takisto prehľad dosiahnutých časov GC analýz a medzi detekcie podľa použitého detekčného systému.

2.1. Analýza prchavých organických látok

Vzorky – typy, úprava a dávkovanie

Najčastejšie analyzovanými prchavými organickými látkami sú prchavé organické kontaminanty, ktoré sú považované za dôležitú skupinu prioritných polutantov a sú zaujímavé z hľadiska ochrany životného prostredia a zdravia človeka. Vzhľadom na to, že u týchto látok nie je problém s ich prevedením do plynného stavu, najpoužívanejšou technikou na ich analýzu je kapilárna GC. Je vyhľadávanou technikou nielen v analýze vzoriek životného prostredia, ale aj ropy, ropných produktov, biologických vzoriek, chemikálií a pod. Medzi najčastejšie analyzované látky patria: BTEX (benzén, toluén, etylbenzén, xylény), *n*-alkány a rozvetvené alkány, niektoré halogénderiváty uhľovodíkov, étery, acetáty a cykloalkány.

Najväčšia pozornosť v literatúre je venovaná environmentálnym vzorkám, ako je voda alebo vzduch^{20–23}, zriedkavejšie sa vyskytli aplikácie na analýzu látok v zložitých tuhých matriciach, ako napríklad pôda²⁶, liečivá^{27,28}, a kvapalných, ako sú napríklad tryskové palivá²⁹. V niektorých prípadoch boli analyzované len zmesi skúmaných látok v modelových zmesiach, napríklad modelová zmes BTEX (cit.²⁶).

Koncentrácie dávkovaných analytov sa pohybovali väčšinou v oblasti pod 1 ppm, teda v ultrastopovej oblasti^{21,24,25}. Niektoré látky boli analyzované v stopovej oblasti, teda od 1 ppm do 100 ppm^{10,22}. Vyskytli sa aj koncentrácie nad 100 ppm (cit.²⁶) a v jednom prípade bolo treba na analýzu použiť veľmi malý objem vzorky s vysokou koncentráciou analytov, pretože citlivosť metódy bola nízka³⁰. Dávkované objemy boli rôzne v závislosti od použitého dávkovacieho systému.

V prípade, že analyzované zložky sú prítomné v matriciach nekompatibilných s GC alebo ich koncentrácie sú pod detekčným limitom, je potrebné robiť predkoncentráciu analytov, ich izoláciu z nežiaducej matrice, prípadne odstránenie interferujúcich zložiek. Na izoláciu prchavých látok z vody a pôdy sa používala najmä „headspace“ technika^{10,22,26,27,31} alebo mikroextrakcia tuhým fázou (SPME) (cit.²¹).

Pri vzorkovaní vzduchu za atmosférického tlaku sa používa Tedlarovo plastické vrecko, spojené restriktorom cez septum so systémom GC. Nevyhnutnou súčasťou takéhoto dáv-

kovacieho systému je kryofokusačné zachytávacie zariadenie na zakoncentrovanie vzorky a jej následné nadávkovanie do chromatografickej kolóny v úzkej zóne^{23,25,26,32}. Zaujímavým spôsobom dávkovania je použitie termického desorpčného modulátora, použitého na vyhrievanie kolóny priamo spojenej so vzorkovacou vialkou³³. Takouto technikou je možné získať chromatogramy s frekvenciou $1.s^{-1}$ pre analýzu *n*-alkánov C5–C8. Popri použití dávkovania pomocou dávkovacích ventilov dávkovania „split“, Magni a kol.³⁴ popísali nový kryogénny systém, ktorý dovoľuje dávkovanie „splitless“ do „narrow-bore“ kolóny.

V tabuľke I je uvedený detailný prehľad vzoriek, použitých spôsobov vzorkovania, predkoncentrácie, dávkovania a dávkovaných objemov pri analýzach prchavých organických zlúčenín.

Inštrumentácia a chromatografické podmienky

Na separáciu prchavých organických látok rýchlou GC sa preferujú kremenné kapilárne kolóny s malým vnútorným priemerom (tzv. „narrow bore capillary columns“). Z porovnania kapilárnych náplňových a „open tubular“ kolón pre analýzu širokej škály uhľovodíkov metódou rýchlej GC vyplýva, že pre jednoduché zmesi obsahujúce málo zbrzdované látky je výhodnejšie použiť náplňovú kolónu, nakoľko najdôležitejšiu úlohu zohrávajú retenčné faktory a selektivita. Pre zložité zmesi obsahujúce vysokozbrzdované látky, pre separáciu ktorých je významná účinnosť kolóny, je vhodnejšie použiť „open tubular“ kolóny³⁵. V súčasnosti sa používajú aj nerezové kapilárne kolóny, alebo sa kapilárna kolóna vkladá do kovovej rúrky s možnosťou odporového vyhrievania³⁶.

Ako nosný plyn pri analýzach sa používa hélium^{10,21,22,30,32} a vodík^{20,25,31}. Najkratší čas analýzy bol dosiahnutý pri ultrarýchlej separácii zmesi 11 prchavých organických látok, 500 ms (cit.¹⁰), kde sa vyžadoval veľmi vysoký vstupný tlak hélia 450 kPa (konštantný prietok 400 ml.min⁻¹). Ostatné časy analýz sa pohybovali v rozmedzí od niekoľko sekúnd po niekoľko minút (do 4 min).

Najčastejšie sa používal plameňovo-ionizačný detektor (FID) (cit.^{20,21,24–26,31}) a hmotnostný spektrometer (MS) (cit.^{10,22,23}), zriedkavejšie tepelno-vodivostný detektor (TCD) (cit.³²) a „pulse discharge helium ionisation detector“ (PD HID) (cit.³⁰).

Prehľad použitej chromatografickej inštrumentácie, teplotných režimov, časov analýz a medzi detekcie pre jednotlivé aplikácie rýchlej GC na analýzu zmesí prchavých organických látok je zhrnutý v tabuľke II.

2.2. Analýza semiprchavých organických látok

Podľa výskytu publikovaných prác v literatúre sa v nasledujúcich podkapitolách sústreďme na nasledovné skupiny semiprchavých látok: liečivá a steroidy, pesticídy, vyššie vrúce uhľovodíky, polychlóvané bifenylly a iné semiprchavé látky.

2.2.1. Analýza liečiv, drog a steroidov

Vzorky – typy, úprava a dávkovanie

Rýchlou plynovou chromatografiou boli analyzované viaceré druhy liečiv, drog a steroidov. V literatúre boli opísané aplikácie na analýzu látok detailne sumarizovaných v tabuľ-

Tabuľka I
Dávkovanie vzoriek pri analýze prchavých organických zlúčenín

Analyt	Vzorka	Dávkovaný objem; koncentrácia	Spôsob dávkovania ^a	Lit.
Benzén, toluén, xylény	mestský vzduch	100 ml	6-cestný dávkovací ventil s kryofokusáciou	23
BTEX	–	0,06 µl	4-cestný dávkovací ventil, „split“ 1:150	30
<i>n</i> -Pentán, <i>n</i> -hexán, benzén, <i>n</i> -heptán, toluén, <i>n</i> -oktán, izoméry 2-hexénu, 1-heptén, izoméry 2-hepténu, 1-oktén, izoméry 2-okténu	modelová; vzduch	prietok 0,0083 ml.s ⁻¹ , zachytávanie 20 s, konc. 150–500 ppb	priame dávkovanie za atmosferického tlaku, kryofokusácia, tepl. zachytávania –80 °C, tepl. desorpcie 210 °C	24
BTEX, <i>n</i> -oktán, <i>n</i> -nonán	modelová	1 ml; 160 ppm	priame dávkovanie za atmosferického tlaku, kryofokusácia, tepl. zachytávania –100 °C, tepl. desorpcie 100–200 °C	26
Benzén, toluén	póda	1 ml; „headspace“	dávkovanie za atmosferického tlaku, kryofokusácia	26
Pentán, 2,2-dimetylbután, 2-metylpenitán, hexán, etylacetát, benzén, 2-brómbután, heptán, 1-brómbután, toluén, oktán, chlórbenzén, etylbenzén	modelová	kontinuálny prúd vzorky	kolóna spojená s vialkou obsahujúcou vzorku cez septum, vyparovanie vzorky pri lab. teplote	32
Metyl- <i>tert</i> .butyléter, BTEX	voda kontaminovaná benzénom	25 µl „headspace“	6-cestný dávkovací ventil, kryofokusácia N ₂ , teplota desorpcie –100 °C	20
<i>n</i> -Oktán, etylbenzén, <i>n</i> -nonán, 4-chlórtoluén, 1,2-dichlórbenzén	modelová	3 µl „headspace“	split od 10:1 do 100:1, kryofokusácia CO ₂ , teplota desorpcie 450 °C	31
Toluén, <i>n</i> -oktán, <i>p</i> -xylén, <i>n</i> -nonán, 2-chlórtoluén, 1,3-dichlórbenzén	modelová	3 µl „headspace“	split od 10:1 do 100:1, kryofokusácia CO ₂ , teplota desorpcie 450 °C	31
BTEX	modelová; voda	1 ml; 0,1 ppm z každej látky	splitless, SPME	21
<i>n</i> -Pentán, <i>n</i> -hexán, benzén, <i>n</i> -heptán, toluén, <i>n</i> -oktán	modelová; vzduch	1 µl; 50–105 ppb	split, kryofokusácia –90 °C	25
28 zlúčenín (metóda EPA 624)	modelová; voda	„headspace“; 1 ppm a 2,5 ppm	upravovaný na objednávkú	22
Pentán, 2,3-dimetylbután, hexán, benzén, heptán, metylcyklohexán, toluén, <i>trans</i> -1,4-dimetylcyklohexán, oktán, <i>cis</i> -1,4-dimetylcyklohexán	modelová	1 µl „headspace“; á cca 1 ng	PTV injektor v „hot split“ móde pri 250 °C, 1:100	10
Uhlíkovodíky C1–C4, <i>n</i> -alkány C8–C12	modelová	–	split	35
40 organických rozpúšťadiel	modelové zmesi: liečivá	0,2 µl; „headspace“, 0,25–350 µg.ml ⁻¹	split 1:120, 1:60	27

^a SPME – mikroextrakcia na tuhej fáze, PTV – injektor s programovateľnou teplotou odparovania, „split“ – spôsob dávkovania s delením vzorky, „splitless“ – spôsob dávkovania bez delenia vzorky, „headspace“ – dávkovanie pár vzorky nachádzajúcich sa nad jej povrchom

Tabuľka II

Prehľad použitých kolón, nosných plynov, teplotných programov, časov analýz, detektorov, GC prístrojov a jednotlivých medzí detekcie pri analýzach prchavých organických zlúčenín

Analyt	Kolóna ^a	Nosný plyn	Čas analýzy	Teplotný režim	Detektor	Medza detekcie	GC prístroj	Lit.
Benzén, toluén	10 m×0,15 mm× 2 µm CP Sil 5 CB	neuveďený	3,87 min	120 °C	MS	benzén: 0,1 µg.m ⁻³	DANI 86.10	23

Tabuľka II – pokračovanie

Analyt	Kolóna ^a	Nosný plyn	Čas analýzy	Teplotný režim	Detektor	Medza detekcie	GC prístroj	Lit.
BTEX	10 m×0,05 mm× 0,05 µm DB-1701	He; 0,1 ml.min ⁻¹	2,5 min	–	PD HID	–	Varian 1400	30
<i>n</i> -Pentán, <i>n</i> -hexán, benzén, <i>n</i> -heptán, toluén, <i>n</i> -oktán	1) 4 m×0,25 mm DB-5, 2) 4 m× 0,25 mm DB-WAX	neuveđený, 120 cm.s ⁻¹	30 s	50 °C	FID	benzén: 20 ppb, <i>n</i> -hep- tán: 37 ppb, toluén: 25 ppb, oktán: 47 ppb	Varian 3700	24
Benzén, toluén, <i>n</i> -oktán, etyl- benzén, xylén, <i>n</i> -nonán	8 m×0,25 mm, DB-1	neuveđený	20 s	–	FID	–	–	26
Benzén, toluén	8 m×0,25 mm, DB-1	neuveđený	18 s	–	FID	–	–	26
Pentán, 2,2-dimetylbután, 2- -methylpentán, hexán, etylace- tát, benzén, 2-brómbután, hep- tán, 1-brómbután, toluén, oktán, chlórbenzén, etylbenzén	0,84 m×0,1 mm× 0,25 µm SE 30	He; 250– 400 cm.s ⁻¹	3,5 s	tepl. gradient v čase aj pozdlž kolóny	TCD	–	–	32
Metyl- <i>tert</i> .butyléter (MTBE), BTEX	5 m×0,25 mm× 0,1 µm PDMS	H ₂ ; 3–5 ml.min ⁻¹ (100–170 cm.s ⁻¹)	15 s	izotermicky 40–60 °C	FID	MTBE: 44 µg.l ⁻¹ , B: 8,1 µg.l ⁻¹ , T: 7,7 µg.l ⁻¹ , E: 23 µg.l ⁻¹ , <i>m</i> -, <i>p</i> -Xy: 6,7 µg.l ⁻¹ , <i>o</i> -Xy: 14 µg.l ⁻¹	–	20
<i>n</i> -Oktán, etylbenzén, <i>n</i> -nonán, 4-chlórtoleén, 1,2-dichlórbenzén	4 m×0,25 mm× 0,25 µm DB-1	H ₂ , He; 140 cm.s ⁻¹	0,7 min	70 °C	FID	–	–	31
Toluén, <i>n</i> -oktán, <i>p</i> -xylén, <i>n</i> -nonán, 2-chlórtoleén, 1,3-dichlórbenzén	4 m×0,25 mm× 0,25 µm DB-1	H ₂ , He; 140 cm.s ⁻¹	0,68 min	70 °C	FID	–	HP 6890	31
BTEX	4 m×0,25 mm× 0,25 µm SPB-5	He; 110 cm.s ⁻¹ (priame dávk.), 220 cm.s ⁻¹ („headspace“)	18 s (prie- me dávk.), 12 s („headspace“)	45 °C	FID	–	Varian 6500 Vista GC	21
<i>n</i> -Pentán, <i>n</i> -hexán, benzén, <i>n</i> -heptán, toluén, <i>n</i> -oktán	8 m×0,25 mm× 0,25 µm PDMS	H ₂ ; 3,5–4,4 ml.min ⁻¹ (120– 150 cm.s ⁻¹)	20 s	40 °C	FID	–	modifikovaný Varian 3700 GC	25
28 zlučenin (EPA 624)	2,5 m×0,1 mm× 0,6 µm SPB-1 alebo Vocol	He; 2,1 atm.	2,5 min	0 °C, 30 °C.min ⁻¹ , 70 °C	IT MS	–	Varian Star 3400 GC	22
Pentán, 2,3-dimetylbután, hexán, benzén, heptán, metyl- cyklohexán, toluén, <i>trans</i> -1,4- dimetylcyklohexán, oktán, <i>cis</i> -1,4-dimetylcyklohexán	0,3 m×0,05 mm× 0,17 µm OV-1	He; 400 ml.min ⁻¹ (450 kPa vstup. tlak)	500 ms	75 °C	EI-TOF -MS	–	HP 6890	10
<i>n</i> -Alkány C8–C12	1 m×0,05 mm× 0,2 µm DB-5	H ₂	20 s	120 °C	FID	–	HP 5890 Series II	35

Tabuľka II – pokračovanie

Analyt	Kolóna ^a	Nosný plyn	Čas analýzy	Teplotný režim	Detektor	Medza detekcie	GC prístroj	Lit.		
40 organických rozpúšťadiel	10 mx0,1 mmx 0,4 µm, DB 624	He; 38,1 psi	4,9 min/ 1,5 min	35 °C (0,69 min), 20 °C.min ⁻¹ 90 °C, 50 °C.min ⁻¹ , 180 °C (1 min)	FID	250 ng.ml ⁻¹	HP 6890	27		
^a CP Sil 5 CB, DB-1, SE 30, OV-1, PDMS – 100 % polydimetylsiloxán, DB-5, SPB-5 – 5 % difenyl 95 % dimetylpolyxiloxán, DB 624 – 6 % kyanopropylfenyl 94 % dimetylpolyxiloxán, DB-1701 – 14 % kyanopropylfenyl 86 % dimetylpolyxiloxán, DB-WAX – polyetylénglykol, MS – hmotnostný spektrometer, PD HID – „pulsed discharge“ heliový ionizačný detektor, FID – plameňovoionizačný detektor, TCD – tepelnovodivnostný detektor, EI-TOF-MS – hmotnostný spektrometer s elektrónovou ionizáciou založený na meraní času preletu častíc, IT MS – hmotnostný spektrometer s iónovou pascou										
Tabuľka III										
Prehľad použitých spôsobov dávkovania vzoriek, kolón, nosných plynov, teplotných programov, časov analýz a spôsobov detekcie pri analýze liečiv										
Analyt	Vzorka	Dávkovaný objem, koncentr.	Injektor ^a	Kolóna	Nosný plyn	Čas analýz	Teplotný režim	Detektor	GC prístroj	Lit.
Metakvalón, fenyľbutazón, heroín	modelová	neuvedené	„home-made“ splitless	0,5 mx0,53 mm	He; 300 cm.min ⁻¹	<2 s	neuvedené	HSl-SMB- -MS	Varian 3400	37
Nortestosterón, β-estra- diol, dehydrotestosterón, oximetolón, stanozolol, cholesterol, kortikosterón	modelová	à 40 ng	split/splitless	4 mx0,25 mm	He; 2 ml.min ⁻¹	90 s	neuvedené	EI-SMB- -MS	Varian 3400	37
β-Estradiol, oximetolón, stanozolol, kortikosterón	modelová	à 40 ng	„on-column“ SPI	3 mx0,53 mm	He; 60 ml.min ⁻¹	60 s	max. 50 °C.min ⁻¹	EI-SMB- -MS	Varian 3400	37
β-Estradiol, kortizón	modelová	neuvedené	„home-made“	0,5 mx0,53 mm	He; 80 ml.min ⁻¹ ; progr. prietok	8 s	rýchly tepl. program	EI-SMB- -MS	Varian 3400	37
Lidokaín	extrakt ľud- skej plazmy	0,1 µl; 1–10 ppb	splitless	0,5 mx0,53 mm	He; progr. prietok	<5 s	rýchly tepl. program	HSl-SMB- -MS	Varian 3400	37
Kaféin, lidokaín, amitri- pylín, imipramín, fenyľ- butazón, chlórpromazín	moč	0,3 µl; à 1 ppm	neuvedené	4 m, „narrowbore“	He; 6 ml.min ⁻¹	<3 min	neuvedený	EI-SMB- -MS	Varian 3400	37
Retinol, retinal, chlorpro- mazín, chinín	neuvedené	neuvedené	split/splitless	4 mx0,25 mm	program. prietoku	1 min	150 °C, 50 °C.min ⁻¹ , 300 °C	EI-SMB- -MS	Varian 3400	9
Spektinomycín	neuvedené	neuvedené	„home-made“ splitless	0,5 m „megabore“ kap. kolóna (1)	neuvedený	<4 s	260 °C	EI-SMB- -MS	Varian 3400	9
17β-estradiol	extrakt z mo- ču a plazmy	0,2 µl; 100 ppb	„home-made“ splitless	0,5 m „megabore“ kap. kolóna (1)	neuvedený	<6 s	190 °C	EI-SMB- -MS	Varian 3400	9

Tabuľka III – pokračovanie

Analyt	Vzorka	Dávkovaný objem, koncentr.	Injektor ^a	Kolóna	Nosný plyn	Čas analýz	Teplotný režim	Detektor	GC prístroj	Lit.
Paracetamol, kodeín	tabletky	neuvadené	s laserovou desorpciou	0,5 m×0,53 mm	He; 240 ml.min ⁻¹	<8 s	neuvadený	SMB-MS	neuvadený	38
Kafeín	moč	5 µl; 1 ppm	s laserovou desorpciou	0,5 m×0,53 mm	He; 240 ml.min ⁻¹	<3 s	neuvadený	HSL-SMB- -MS	neuvadený	38
Lidokaín	krv myši	1 ppm	s laserovou desorpciou	0,5 m×0,53 mm	He; 240 ml.min ⁻¹	<7 s	izotermicky, 120 °C	HSL-SMB- -MS	neuvadený	38
Tetrahydrokanabiol (THC), THCA amfetamíny, <i>d,l</i> -metamfetamín, benzoylgekónín, opiáty		0,1–0,2 µl; 15–200 ppb	splitless split (50:1)	5 m×0,1 mm	neuvadený	<1,5 min 1,4 min	neuvadený	MS	6890 GC/ 5973 MSD	39

^a SPI – septom vybavený programovateľným injektor, (1) – použitý jeden z troch typov nepolárnych stacionárnych fáz: DB-1 (0,15 µm) s polydimetylsiloxánovou stacionárnou fázou, BPX5 (0,25 µm), HT5 (0,15 µm), obe s metylfenylsiloxánovou fázou; „narrow bore“ kolóna – kolóna s vnútorným priemerom ≤ 0,32 µm, „megabore“ kolóna – kolóna s vnútorným priemerom ≥ 0,53 µm, EI-SMB-MS – hmotnostný spektrometer so supersonickým molekulovým lúčom a elektrónovou ionizáciou, HSI – „hyperthermal surface“ ionizácia

Tabuľka IV

Prehľad použitých spôsobov dávkovania, kolón, nosných plynov, teplotných režimov, detektorov a GC prístrojov pri analýze pesticídov

Analyt	Vzorka	Dávkovaný objem, koncentr.	Spôsob dávkovania	Kolóna	Nosný plyn	Čas analýz	Teplotný režim	Detektor	GC prístroj	Lit.
Aldikarb, propoxur, karbofurán, aldikarb- sulfón, karbaryl, linurón	neuvadené	à 40 ng	splitless	3 m×0,53 mm	He; 40 ml.min ⁻¹	<90 s	90 °C, 50 °C.min ⁻¹ , 170 °C	EI-SMB-MS	Varian 3400	9
Aldikarb, aldikarbsulfón	neuvadené	à 200 ng	„home-made“	0,5 m×0,53 mm	neuvadený	<5 s	160 °C	EI-SMB-MS	Varian 3400	9
10 organofosforečných pesticídov	modelová, v octane metylhatom	1 µl	splitless	5 m×0,25 mm× 0,2 µm RTX 5	He	2 min	50 °C (15 s), 557 °C.min ⁻¹ , 140 °C, 100 °C.min ⁻¹ , 310 °C (60 s)	FID	HP 5890	40
15 organofosforečných insekticídov	modelová, extrakt z pšenice	1 µl, 2–4,87.10 ³ ng.ml ⁻¹	splitless	5 m×0,25 mm× 0,2 µm RTX 5	He; 1 ml.min ⁻¹	3,7 min	60 °C (30 s), 120 °C.min ⁻¹ , 90 °C, 63,5 °C.min ⁻¹ , 180 °C, 82,9 °C.min ⁻¹ , 325 °C (85 s)	FPD ^a , NPD	HP 5890, HP 6890	41
17 triazínových herbicídov	modelová	1 µl	splitless	5 m×0,25 mm× 0,25 µm RTX 5	He	2,2 min	50 °C (15 s), 100 °C.min ⁻¹ , 300 °C	FID	HP 5890	40
8 organochlórovaných pesticídov	modelová, v hexáne	0,3 µl	splitless	5 m×0,05 mm× 0,2 µm CP-Sil 5 CB	He; 12 atm.	<8 min	50 °C (3 min), balli- sticky do 280 °C	ECD	Carlo Erba 4160 Fractovap	42

Tabuľka IV – pokračovanie

Analyt	Vzorka	Dávkovaný objem, koncentr.	Spôsob dávkovania	Kolóna	Nosný plyn	Čas analýzy	Teplotný režim	Detektor	GC prístroj	Lit.
Aldikarb, metylparatión	listy pomarančovníka	–	s laserovou desorpciou	0,5 m×0,53 mm	He; 240 ml.min ⁻¹	<4 s	neuvadený	SMB-MS ^b	–	38
Metylparatión	vo vode	–	s laserovou desorpciou	0,5 m×0,53 mm	He; 240 ml.min ⁻¹	<5 s	125 °C	SMB-MS-SIM	–	38
12 organochlórovaných pesticídov	vo vode	1 µl, 100 ng.ml ⁻¹	SFME-GC split 1:10	5 m×0,1 mm× 1 µm metyl-fernyl (5%) silikón	He; 1,8 ml.min ⁻¹	<2,5 min	220 °C (0,2 min), 20 °C.min ⁻¹ , 266 °C	„pulsed discharge“ ECD	Varian 3400	43
Lindán (L), forát(F), ronel(R)	v pôde	L: 8,4 ppm, F: 8,5 ppm, R: 24,5 ppm	on line SFE-GC ^c	1,5 m×0,05 mm× 0,25 µm DB-5	CO ₂ ; 0,86 ml.min ⁻¹	<22 s ^d	210 °C	RPD	–	23

^a V prípade použitia odporového vyhrievania (EZ Flash), ^b aldikarb: „full scan mode“, metylparatión: SIM, ^c SFE – superkritická kvapalná extrakcia, RTX5 – 5 % fenyl 95 % polydimetylsiloxán, RPD – prvko selektívny rádiový detektor, ^d kompletná kvantitatívna analýza 10 min

Tabuľka V

Prehľad použitých spôsobov dávkovania, kolón, nosných plynov, teplotných programov, detektorov a GC prístrojov pri analýze vyššie vrúcich uhľovodíkov, polychlórovaných bifenylov a iných semiprachavých látok

Analyt ^a	Vzorka	Dávkovaný objem, koncentr.	Spôsob dávkovania	Kolóna	Nosný plyn	Čas analýzy	Teplotný program	Detektor	GC prístroj	Lit.
<i>n</i> -Alkány C7–C30	testovacia zmes	1 µl	split, 1:40	5 m×0,25 mm× 0,2 µm RTX 5	He; 50 kPa	31,5 s	50 °C, (6 s), 790 °C.min ⁻¹ , 300 °C	FID	HP 5890	40
<i>n</i> -Alkány do C23	dieselové palivo	0,06 µl	split	10 m×0,1 mm× 0,2 µm DB-5	H ₂	do 35 min	60 °C, 6 °C.min ⁻¹ , 260 °C	FID	HP 5890 Series II	35
<i>n</i> -Alkány C10–C42	testovacia zmes	–	split	5 m×0,32 mm× 0,25 µm RTX 5	neuvadený 300 kPa	1,5 min	80 °C, 30 °C.min ⁻¹ , 140 °C; EZ Flash: 80 °C, 4 °C.s ⁻¹ , 375 °C	FID	HP 6890	44
Alkány C10–C40	minerálne oleje	–	splitless	5 m×0,32 mm× 0,25 µm RTX 5	neuvadený 300 kPa	1,3 min	600 °C, 30 °C.min ⁻¹ , 140 °C; EZ Flash: 350 °C, 16 °C.s ⁻¹ , 550 °C	FID	HP 6890	44
Toxické látky (fenoly, krezoly)	dieselové palivo	–	split	5 m×0,32 mm× 0,25 µm RTX 5	neuvadený 55 kPa	8 min	80 °C, 30 °C.min ⁻¹ , 140 °C; EZ Flash: 80 °C, 4 °C.s ⁻¹ , 375 °C	FID	HP 6890	44
Alkány C6–C20	modelová, ropné frakcie	–	headspace, split 1:700	3 m×0,1 mm, fenyl (5%) metyl-silikón	He; 18 psi	3,6 min	50 °C, 0,5–5 °C.min ⁻¹ , 280 °C	FID	HP 5890	45
Alkány C6–C44	modelová, ropné frakcie	0,2 µl; 100x zried.	on-column	1 m×0,1 mm× 0,4 µm SE 54 + 15 cm×0,53 mm predkolóna	He	8 min	-20 °C, 40 °C.min ⁻¹ , 350 °C	FID	ThermoQuest TRACE GC	51

Tabuľka V – pokračovanie

Analyt ^a	Vzorka	Dávkovaný objem, koncentr.	Spôsob dávkovania	Kolóna	Nosný plyn	Čas analýzy	Teplotný program	Detektor	GC prístroj	Lit.
Alkány C10–C28	modelová	1–5 µl; 1,6–8 ng.ml ⁻¹	on-column	4,8 m×0,1 mm× 0,4 µm HP-1 MS	H ₂ ; 100 psi	30 min	80 °C, 65 °C.min ⁻¹ , 300 °C	FID	HP 6890	17
PAH	štandard EPA 610 PAH	0,3 µl	splitless	5 m×0,05 mm× 0,17 µm DB-1	neuveďený 11 atm	12 min	50 °C (2 min), balist. grad., 300 °C	MS	Fisons GC 8000	46
16 EPA PAH	modelová	1 µl	splitless	5 m×0,25 mm× 0,2 µm RTX 5	He; 50 kPa	3 min	50 °C, (30 s), 100 °C.min ⁻¹ , 320 °C	FID	HP 5890	40
PAH	modelová	1 µl; 20 pg.µl ⁻¹	PTV	5 m×0,1 mm× 0,10 µm DB-5 MS	neuveďený	6 min	40 °C (0,5 min), 100 °C.min ⁻¹ , 300 °C (2 min),	TOF MS	ThermoQuest TRACE GC	52
Uhľovodíky, prístane, phytane	dieselové palivo	1 µl; 10x zried.	split 1:100	10 m×0,1 mm× 0,4 µm HP-1	H ₂ ; 411 kPa	2,6 min	100 °C, 75 °C.min ⁻¹ , 325 °C (1 min)	FID, 100 Hz	HP 6890	48
PCB	Aroclor 1254	1 µl; 0,5 µl.ml ⁻¹	splitless	3 m×0,25 mm, DB-1, 3 m, 6 m, 10 m×0,25 mm SP-608	H ₂ ; 95–250 cm.s ⁻¹	<6 min	rôzne teplotné programy	ECD	Varian 3600	47
PCB	Arochlor 1242, 0,3 µl transform. olej, SFE extrakt sedimentu	0,3 µl	split, splitless	5 m×0,05 mm× 0,2 µm CP-Sil 5 CB	He; 12 atm	11–15 min	50 °C, 20 °C.min ⁻¹ , 280 °C, 50 °C (3 min), balist. po 280 °C, 40 °C, (4 min), 20 °C.min ⁻¹ , 275 °C	ECD	Carlo Erba 4160 Fractovap	42
PCB	odpadový olej	0,5 µl	split 1:1200	5 m×0,05 mm× 0,17 µm DB-1	neuveďený 11 atm		50 °C, balist. grad., 280 °C	MS	Fisons GC 8000	46
PCB	PCB v hexáne	1 µl	splitless	10 m×0,1 mm× 0,1 µm HP-5	H ₂ ; 177 kPa	13,01 min	50 °C, 40 °C.min ⁻¹ , 150 °C, 14,2 °C.min ⁻¹ , 270 °C (1,06 min)	µ-ECD	HP 6890	48
C9–C30, deriváty terpénov	štandardná zmes <i>n</i> -alká- nov, esen- ciálne citrus. oleje	1 µl; 70 ppm, 30x zried.	split 1:100	10 m×0,1 mm× 0,1 µm RTX 5 MS	He; 261,7 kPa	<16 min	50 °C, 12,3 °C.min ⁻¹ , 350 °C	MS	Shimadzu GC/MS QP505A	49
Esenciálne oleje	muškátový a citrónový olej	1 µl	split 1:500	20 m×0,1 mm× 0,4 µm HP-1	H ₂ ; 411 kPa	25,94 min	50 °C, 11,88 °C.min ⁻¹ , 275 °C (7 min)	FID	HP 6890	48
Bakteriálne masťné kyseliny	štandardná zmes	1 µl	split 1:50	10 m×0,1 mm× 0,1 µm HP-5	H ₂ ; 276 kPa	3,6 min	50 °C, 20 °C.min ⁻¹ , 250 °C	FID	HP 6890	48
Mono-, di-, tri-, tetra- etylén glykoly	priemyselná zmes oligomérov	1 µl	split 300 ml.min ⁻¹	5 m×0,32 mm× 0,25 µm RTX 5	neuveďený 45 kPa	0,55 min	40 °C, 120 °C.min ⁻¹ , 100 °C; EZ Flash: 40 °C, 15 °C.s ⁻¹ , 300 °C	FID	HP 6890	44

^a PAH – polyaromatické uhľovodíky, PCB – polychlorované bifenyly

ke III. Väčšina z uvedených zlúčenín boli tepelne nestále látky a pri ich analýze konvenčnou GC dochádzalo k tepelnému rozkladu^{9,37}. Heroín je jedna z najmenej prchavých drog, a aj napriek tomu sa ho podarilo úspešne analyzovať použitím rýchlej GC (cit.³⁷).

Vzorkami najčastejšie analyzovanými rýchlou GC sú vzorky so zložitými maticami, ako je moč, plazma, krv^{9,37,38}, ďalej tuhé vzorky ako tabletky lieku a list pomarančovníka³⁸ alebo jednoduché modelové vzorky^{9,37,39}.

Na dávkovanie vzorky do plynového chromatografu bolo použitých viacero dávkovacích systémov:

- ultrarýchla GC – „split/splitless“ injektor³⁹ a upravený „split/splitless“ injektor spojený s 50 cm „megabore“ kapilárnou kolónou^{9,37},
- veľmi rýchla GC – septom vybavený „splitless“ injektor s programovateľnou teplotou (SPI – septum equipped temperature programmable injector)³⁷,
- rýchla GC – „split/splitless“ injektor^{9,37}.

Shahar a kol.³⁸ vo svojej práci prezentovali metódu, ktorá je založená na dávkovaní vzorky desorpciou laserom. Výhodou tohto spôsobu dávkovania je, že sa snaží úplne vyhnúť predúprave vzorky alebo ju obmedziť, a umožnil tak pracovať so vzorkami, ako je napríklad list pomarančovníka alebo celá tabletky lieku.

Koncentrácie skúmaných analytov sa pohybovali v stopovej (1 ppm až 100 ppm) (cit.^{37,38}) a ultrastopovej oblasti (pod 1 ppm) (cit.^{9,37,39}), teda v oblasti nízkych koncentrácií. Dávkované objemy boli malé, v rozmedzí od 0,1 ml do 0,3 ml (cit.^{9,37,39}).

Detaily o jednotlivých vzorkách, dávkovaných objemoch, koncentráciách látok a spôsoboch dávkovania sme zhrnuli v tabuľke III.

Inštrumentácia a chromatografické podmienky

Na separácie jednotlivých zmesí boli použité kolóny rôznych rozmerov. Pri ultrarýchlej a veľmi rýchlej GC sa väčšinou pracovalo s 50 centimetrovou kolónou s vnútorným priemerom 0,53 mm (megabore capillary column) s nepolárnou stacionárnou fázou^{9,37,38}. Niektoré polárne látky spôsobovali chvostovanie chromatografických pík, ktoré mohlo byť potlačené použitím kolóny s vyššou polaritou. Použitie „megabore“ kolón s vnútorným priemerom 0,53 mm bolo veľmi výhodné, pretože umožňovalo „on-column“ dávkovanie, a tak minimalizovalo rozklad analytu v injektore⁹. Pre rýchlu GC sa použili kolóny s vnútorným priemerom 0,1 mm (cit.³⁹) a 0,25 mm (cit.^{9,37}).

Časy analýz sa pohybovali v rozmedzí od 3 s do 3 min. Nosným plynom bolo hélium^{37,38} a jeho prietoky boli oveľa väčšie pri kratších analýzach, napr. 80 ml.min⁻¹ pre analýzu trvajúcu okolo 8 s a 2 ml.min⁻¹ pre analýzu trvajúcu 90 s (cit.³⁷).

Vo všetkých prípadoch bol na detekciu použitý hmotnostný spektrometer. Vzorka bola pred samotnou detekciou ionizovaná v supersonickom molekulovom lúči^{9,37,38}. Pri použití SMB-MS (supersonic molecular beam) systému pre detekciu termicky nestálych zlúčenín nebol pozorovaný rozklad týchto látok, čo je veľkou výhodou tohto spôsobu detekcie. SMB-MS detektor je veľmi citlivý a selektívny a dovoľuje veľmi rýchlu analýzu⁹. Medza detekcie pre lidokaín v ľudskej plazme, ktorý bol analyzovaný ultrarýchlou GC, bola pod 100 ppt (1,6 fg lidokaínu) a pre zmes 6 liečiv (kaféin, lidokaín, amitriptylín,

imipramín, fenylbutazón, chlórpromazín) sa medza detekcie pohybovala v nízkych ppb oblastiach³⁷. V ostatných prípadoch medza detekcie nebola udaná.

V tabuľke III je uvedený prehľad inštrumentácie, použitých kolón, nosných plynov, časov analýz a teplotných režimov.

2.2.2. Analýza pesticídov

Vzorky – typy, úprava a dávkovanie

Metódou rýchlej plynovej chromatografie boli analyzované nasledovné skupiny pesticídov: karbamátové pesticídy^{9,38}, organofosforečné insekticídy^{40,41}, triazínové herbicídy⁴⁰, organochlórované pesticídy^{38,42,43}.

Vzorky boli do kolóny dávkované okrem najfrekventovanejšie používaného split/splitless“ dávkovača^{9,40,42,43} aj „home-made“ injektorom pri ultrarýchlej analýze⁹, použitím laserovej desorpcie³⁸, alebo použitím on line kombinácie superkritickej fluidnej extrakcie (SFE) a rýchlej GC, kde bol medzi analytickú kolónu a extrakčnú celu zaradený termický desorpčný modulátor na zavedenie vzorky do kolóny²³.

Dávkované objemy vzorky a množstvá analytov boli rôzne. Pri analýze kvapalných vzoriek sa najčastejšie dávkoval 1 µl vzorky s analytmi v nanogramových množstvách.

Na desorpciu laserom a následné nadávkovanie do kolóny³⁸ sa použilo 5 µl vodného roztoku aldikarbu a metylparatiónu obsahujúceho analyty v množstve 1 mg.ml⁻¹. Termálne modulovaný systém SFE/fast GC bol použitý na analýzu prchavých organických zlúčenín v pôdných maticiaciach. Vzorka pôdy bola vložená do extrakčnej cely a pred extrakciou vyhriata na teplotu 50 °C na 5 minút. Potom nasledovala dynamická extrakcia pri konštantnom tlaku a teplote. Prúd extrakčného plynu po vyextrahovaní analytov bol kontinuálne delený na dve časti, z ktorého jedna časť bola vedená do zariadenia TDM (termálny desorpčný modulátor) a odtiaľ odporovým vyhrievaním v pravidelných časových intervaloch boli skúmané analyty desorbované a vedené do kolóny²³.

Pred analýzou je potrebné urobiť úpravu vzorky, ktorá väčšinou zahŕňa rozpúšťanie alebo zakonzentrovanie vzorky. Zmes organofosforečných pesticídov a zmes triazínových herbicídoov boli rozriedené v etylacetáte⁴⁰. Organochlórované pesticídy boli izolované z vodnej matrice mikroextrakciou na tuhej fáze (SPME). Extrakcia trvala 2 minúty a potom nasledovala desorpcia tiež 2 minúty priamo do analytickej kolóny⁴³.

Vzorka s obsahom pesticídov²³ lindán, forát a ronel bola upravená superkritickou fluidnou extrakciou pri 50 °C a tlaku 350 atm. SFE jednotka bola v „on line“ zapojení s fast GC systémom. Do extrakčnej cely bolo umiestnených cca 0,2 g vzorky pôdy v prípade, keď sa analyzovali zlúčeniny obsahujúce chlór, respektíve síru. V prípade použitia laserového desorpčného injektora nebolo treba vzorky upravovať³⁸.

V tabuľke IV je uvedený prehľad jednotlivých analytov, použitých spôsobov dávkovania a koncentrácií pri analýze pesticídov.

Inštrumentácia a chromatografické podmienky

Na analýzu karbamátových pesticídov veľmi rýchlou a ultrarýchlou GC boli použité kolóny s veľkým vnútorným priemerom (0,53 mm) – megabore capillary columns s dĺžkou

3 m pre veľmi rýchlu analýzu, alebo 0,5 m pre ultrarýchlu analýzu^{9,38}. V ostatných prípadoch boli použité kolóny s menším vnútorným priemerom (narrow bore capillary columns)^{23,40,42,43}. Pri analýze modelovej zmesi 10 pesticídov a analýze vzorky pôdy obsahujúcej tri pesticídy sa pracovalo s kolónami s vnútorným priemerom len 0,05 mm.

Vo väčšine prípadov sa ako nosný plyn používa hélium. Časy analýz boli najnižšie pri krátkych kolónach a vysokých prietokoch nosného plynu, napríklad ultrarýchla analýza v 50-centimetrovej kolóne s vnútorným priemerom 0,53 mm pri prietoku hélia 240 ml.min⁻¹ trvala menej ako 5 sekúnd³⁸. Týmto spôsobom mohli byť však analyzované len jednoduché zmesi. Pre komplexnejšie zmesi bola použitá rýchla GC, a teda aj kolóny s menšími priermi.

Analyty boli detegované hmotnostným spektrometrom s ionizáciou v supersonickom molekulovom lúči (SMB-MS) (cit.^{9,38}), plameňovo-ionizačným detektorom (FID) (cit.⁴⁰), detektorom elektrónového záchytu (ECD), ECD s pulzným výbojom^{42,43} a prvkovo-selektívnym rádiofrekvenčným plazmovým detektorom (RPD) (cit.²³). Medza detekcie pri použití ECD pre hexachlórbenzén a dieldrín bola 0,1 pg (minimálna detegovateľná koncentrácia 0,2 ppb). Pre úspešné spojenie kapilárnej kolóny (vnútorný priemer 0,05 mm) s ECD boli potrebné vysoké prietoky prídavného plynu do detektora kvôli veľkému objemu detekčnej cely. Týmto veľkými prietokmi autori dokázali minimalizovať chvostovanie píkov a dosiahnuť dobrú citlivosť detekcie⁴². Medza detekcie pri použití ECD s pulzným výbojom pre organochlórované pesticídy vo vode bola 10 ng.l⁻¹. Tento detektor poskytoval citlivé a selektívne meranie⁴⁵. RPD je prvkovo-selektívny detektor, selektívny na síru a chlór. Jeho selektivita a citlivosť závisí od prietoku nosného plynu (CO₂) a plazma-reagenčného plynu (O₂). Vplyvy prietokov týchto plynov na selektivitu a citlivosť boli študované a z výsledkov skúmania sa zistili optimálne pracovné podmienky. Medza detekcie RPD detektora pre chlór bola 24,8 pg.s⁻¹ a pre síru 9,2 pg.s⁻¹ (cit.²³).

Detailné údaje o kolónach, nosnom plyne, čase analýzy, teplotných režimoch, detektoroch a inštrumentácii pri analýze pesticídov sú uvedené v tabuľke IV.

2.2.3. Vyššie vrúce uhľovodíky, polychlórované bifenyly a iné semiprchavé látky

Vzorky – typy, úprava a dávkovanie

V tejto kapitole sa sústreďme na analýzu vyššie vrúcich uhľovodíkov, predovšetkým alkánov s počtom uhlíkových atómov vyšším ako 10 (cit.^{17,35,40,44,45}), polyaromatických uhľovodíkov (PAH) (cit.^{40,46}) a polychlórovaných bifenylov (PCB) (cit.^{42,46–48}). Rýchla plynová chromatografia našla uplatnenie aj pri analýze esenciálnych olejov^{48,49}, oligomérov⁴⁴, mastných kyselín⁴⁴ a butylcínových zlúčenín⁵⁰.

Vzorky obsahujúce semiprchavé látky sú väčšinou upravované riedením do vhodného rozpúšťadla, ako je hexán a cyklohexán, alebo extrakciou, ak sa látky nachádzajú v zložitej matrici, ako sú sedimenty alebo oleje.

Najčastejšie používanými dávkovacími technikami sú „split“ a „splitless“. Výhodou „split“ dávkovania je, že dávkovaním malých množstiev 0,2–1 µl v kombinácii s veľkými „splitovacími“ pomermi (1:500 až 1:1200) možno dávkovať vzorku bez akejkoľvek úpravy, napríklad oleje^{46,48}.

Použitie „nesplitovacích“ techník dávkovania (horúci „splitless“, studený „splitless“ a „on-column“ dávkovanie) pri stopovej analýze v kombinácii s „narrow-bore“ kolónou boli detailne diskutované¹⁶ spolu s aplikáciami na analýzu vzoriek zmesi *n*-alkánov so širokým rozpätím teplôt varu *n*-C8–*n*-C36, citrusového oleja a dieselového oleja rozpusteného v hexáne. Spojenie kolóny pre rýchlu GC s „normal-bore“ (0,32 mm) predkolónou umožňuje dávkovať objemy 1–5 µl technikou „on-column“ (cit.¹⁷). Dávkovanie „on-column“ je vhodné aj pri analýze simulovanej destilácie, nakoľko výsledky nie sú zaťažené diskrimináciou a možno ich použiť na kvantitatívnu analýzu⁵¹. Výhodou dávkovania vzorky do studeného injektora PTV s následným splynením vzorky veľmi rýchlym ohrevom v porovnaní s klasickým „splitless“ dávkovaním je predovšetkým odstránenie diskriminácie látok a minimálne chvostovanie PAH (cit.⁵²).

Vývoj rýchlej plynovej chromatografie dáva možnosti urýchliť separačný proces, a tým aj výrazne znížiť čas a náklady aj pre metódy spájajúce GC s inými technikami, napríklad s pyrolýzou^{53,54}. Pri analýze styren-butylakrylátových kopolymérov, vinylchlorid-vinylidénchloridových kopolymérov a akrylonitril-butadién-styrénových terpolymérov metódou pyrolýza – rýchla GC sa experimenty zredukovali na čas kratší ako 5 min, čo predstavuje viac ako 10-násobné zníženie času analýzy v porovnaní s konvenčnou GC.

Inštrumentácia a chromatografické podmienky

Jedna z možných ciest, ako urýchliť chromatografickú analýzu, je použitie vysokého teplotného nárastu pri programovaní teploty za použitia odporových vyhrievacích techník^{44,45}. Pri tejto technike programovania teploty autori použili gradienty do 20 °C.s⁻¹, pričom relatívnu smerodajnú odchýlku retenčných časov dosiahli menšiu ako 0,2 % (cit.⁴⁴). V práci van Lieshout a kol.⁵⁵ boli hodnotené rôzne prístupy k zrýchleniu GC separácií, a to: 1. použitie „narrow-bore“ kolón za konvenčných GC podmienok, 2. použitie „narrow-bore“ kolón za podmienok typických pre rýchlu GC (najmä použitie vysokých teplotných gradientov pre vyhrievanie chromatografickej pece), 3. odporové vyhrievanie s možnosťou teplotného gradientu až do 100 °C.s⁻¹. Z porovnania vyplýva, že nahradením 320 alebo 250 µm kolóny kolónou s priemerom 50 µm sa zredukuje čas analýzy približne 3×; ak sa navyše zrýchli aj teplotný gradient vyhrievania pece, dosiahli v práci faktor zrýchlenia 10. Použitie odporového vyhrievania kolóny je vhodné najmä pre skríningové aplikácie a nie príliš zložité zmesi.

Meraním aktuálnej teploty v peci počas analýzy sa zistilo, že skutočná teplota sa pri teplote vyššej ako 250 °C odchyľuje od naprogramovanej. Po redukcii priestoru chromatografickej pece na 50 % vložení „vankúša“ do pece neboli pozorované odchýlky teploty³⁸.

Zaujímavým prístupom, ako zrýchliť analýzu a súčasne zachovať požadovanú medzu detekcie, je použitie multikapiláry⁵⁰ na analýzu butylcínových zlúčenín v referenčnom sedimente.

Najčastejšie používanými detektormi pri analýze semiprchavých látok v závislosti od typu stanovovanej látky sú FID a µ-ECD, zriedkavejšie je použitie MS. Pri použití FID sa testovali vzorkovacie frekvencie 5 a 50 Hz, z opakovateľnosti určenia retenčných časov a plôch vyplýva nevyhnutnosť po-

užitia rýchlej elektroniky pre rýchlu GC (cit. 48). Pri testovaní rýchlej GC v kombinácii s hmotnostným spektrometrom s rýchloscanujúcim „double focusing“ magnetickým sektorom⁴⁶ sa ukázalo, že vo „full scan“ móde je možné dosiahnuť až 20 scanov.s⁻¹ a medze detekcie pri analýze PCB sa pohybovali v nízkej pikogramovej oblasti a pri SIM móde sa vylepšili na 5–50 fg.

Aplikácie rýchlej GC na analýzu semiprchavých látok s prehľadom stanovovaných analytov, vzoriek, spôsobov dávkovania a použitej inštrumentácie sú zhrnuté v tabuľke V.

3. Záver

Článok poskytuje prehľad o najnovších trendoch v aplikáciách rýchlej plynovej chromatografie na analýzu prchavých a semiprchavých organických látok. V jednotlivých kapitolách je podľa typu stanovovaných analytov uvedený prehľad najčastejšie analyzovaných vzoriek a matric, spôsobov dávkovania, experimentálnych podmienok a použitej inštrumentácie. Takisto je uvedený prehľad dosiahnutých časov GC analýz a medzí detekcie podľa použitého detekčného systému.

Z množstva aplikácií, najmä v posledných rokoch, vyplýva, že v dôsledku neustáleho vývoja a skvalitňovania inštrumentácie sa možnosti využitia rýchlej chromatografie rozširujú a rýchla GC je vyhľadávanou metódou pre aplikácie najmä pri monitorovacích analýzach a pri rutinných analýzach predovšetkým z ekonomických dôvodov.

Autori ďakujú Vedeckej agentúre MŠ SR za finančnú podporu projektu č. 1/9126/02, ktorého súčasťou je táto publikácia.

LITERATÚRA

- Golay M. J. E.: *Gas Chromatography 1957*, str. 1. Academic Press, New York 1958.
- Schutjes C. P. M., Vermeer E. A., Rijks J. A., Cramers C. A.: *J. Chromatogr.* 253, 1 (1982).
- MacDonald S. J., Wheeler D.: *Int. Lab. News*, October 1998, 13C.
- Russo M. V.: *Chromatographia* 41, 419 (1995).
- Cramers C. A., Scherpenzeel G. J., Leclercq P. A.: *J. Chromatogr.* 203, 207 (1981).
- Fuller E. N., Schettler P. D., Giddings J. C.: *Ind. Eng. Chem.* 58, 19 (1966).
- Blumberg L. M.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 20, 597 (1997).
- Leclercq P. A.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 15, 531 (1992).
- Dagan S., Amirav A.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 7, 737 (1996).
- Van Deursen M. M., Beens J., Janssen H.-G., Leclercq P. A., Cramers C. A.: *J. Chromatogr.* 878, 205 (2000).
- Korytár P., Matisová E.: *Chem. Listy* 95, 470 (2001).
- Korytár P., Matisová E.: *Chem. Listy* 95, 783 (2001).
- Tong D., Barnes A. M., Bartle K. D., Clifford A. A.: *J. Microcolumn. Sep.* 8, 353 (1996).
- Liu Z., Phillips J. B.: *J. Microcolumn. Sep.* 1, 249 (1989).
- Van Es A.: *High Speed Narrow Bore Capillary Gas Chromatography*. Hüthig, Heidelberg 1992.
- Van Ysacker P. G., Snijders H. M., Janssen H. G. M., Cramers C. A.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 21, 491 (1998).
- Korytár P., Matisová E., Lefflerová H., Slobodník J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 23, 149 (2000).
- Klee M. S., Williams M. D., Chang I., Murphy J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 22, 24 (1999).
- Phillips J. B., Liu Z., Venkatramani C. J., Jain V.: *13th Int. Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda*. Hüthig, Heidelberg 2000.
- Wang S., Stuart J. D., He H., Levine S. P.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 14, 757 (1991).
- Górecki T., Pawliszyn J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 18, 161 (1995).
- Górecki T., Pawliszyn J.: *Anal. Chem.* 67, 3265 (1995).
- Davoli E., Cappellini L., Moggi M., Fanelli R.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 5, 1001 (1994).
- Akard M., Sacks R. D.: *J. Chromatogr. Sci.* 32, 499 (1994).
- Klemp M. A., Akard M. L., Sacks R. D.: *Anal. Chem.* 65, 2516 (1993).
- Klemp M. A., Peters A., Sacks R. D.: *Environ. Sci. Technol.* 28, 369A (1994).
- Chen T. K., Phillips J. G., Durr W.: *J. Chromatogr., A* 811, 145 (1998).
- David F.: *23rd Int. Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda*, str. E06. Hüthig, Heidelberg 2000.
- Lavine B. K., Mayfield H., Kromann P. R., Farugue A.: *Anal. Chem.* 65, 2516 (1993).
- Wentworth W. E., Cai H., Stearns S.: *J. Chromatogr., A* 688, 135 (1994).
- Li W. C., Andrews A. R. J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 19, 492 (1996).
- Jain V., Phillips J. B.: *J. Chromatogr. Sci.* 33, 601 (1995).
- Jain V., Phillips J. B.: *J. Chromatogr. Sci.* 33, 55 (1995).
- Magni P., Munari F.: *23rd Int. Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda*, str. E03. Hüthig, Heidelberg 2000.
- Wu N., Medina J. C., Lee M. L.: *J. Chromatogr.* 892, 3 (2000).
- McQuaid J. B., Lewis A. C., Bartle K. D., Pilling M. J.: *23rd Int. Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda*, str. A26. Hüthig, Heidelberg 2000.
- Amirav A., Dagan S.: *Int. Lab.* 3, 17A (1996).
- Shahar T., Dagan S., Amirav A.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 9, 628 (1998).
- Feyerherm F., Prest H.: *Eur. Clin. Lab.* 19, 8 (2000).
- Dalluge J., Ou Aissa R., Vreuls J. J., Brinkman U. A. T., Veraart J. R.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 22, 459 (1999).
- Hajšlová J., Alterová K., Kocourek V.: *23rd Int. Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda*, str. E05. Hüthig, Heidelberg 2000.
- Van Ysacker R. G., Janssen H. G., Snijders H. M. J., Cramers C. A.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 18, 397 (1995).
- Jackson G. P., Andrews A. R. J.: *Analyst* 123, 1085 (1998).
- Van Deursen M., Beens J., Cramers C. A., Janssen H. G.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 22, 509 (1999).
- Ehrmann E. U., Dharmasena, Carney K., Overton E. B.: *J. Chromatogr. Sci.* 34, 533 (1996).

46. Van Ysacker P. G., Brown J., Janssen H. G., Leclercq P. A., Phillips A.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 18, 517 (1995).
47. Alvarado J. S., Silzer J., Lemley F., Erickson M. D.: *Anal. Commun.* 34, 381 (1997).
48. David F., Gere D. R., Scanlan F., Sandra P.: *J. Chromatogr., A* 842, 309 (1999).
49. Mondello L., Zappia G., Dugo P., Dugo G., Bonaccorsi I., Dugo G.: *23rd Int. Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda*, str. I13. Hüthig, Heidelberg 2000.
50. Schmitt V. O., Pereiro I. R., Lobiński R.: *Anal. Commun.* 34, 141 (1997).
51. Mapelli G., Facchetti R., Colombo P. A., Trestinau S.: *23rd Int. Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda*, str. K10. Hüthig, Heidelberg 2000.
52. Lu L., Bukowski N., Magni P., Munari F.: *23rd Int. Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda*, str. I20. Hüthig Verlag, Heidelberg 2000.
53. Wang F. Ch., Burleson A. D.: *J. Chromatogr., A* 833, 111 (1999).
54. Tienpont B., Sandra P., David F.: *23rd Int. Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda*, str. E08. Hüthig, Heidelberg 2000.
55. Van Lieshout M., Derks R., Janssen H. G., Cramers C. A.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 21, 583 (1998).

S. Hrouzková, M. Šimeková, E. Matisová, and P. Korytár (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic*): **Present Trends in Analysis of Mixtures of Organic Compounds by Fast Gas Chromatography**

A survey of fast GC applications to analysis of volatile and semivolatile compounds is presented. The most frequently analysed samples, sample introduction modes, experimental conditions and instrumentation are discussed in detail. The analysis times and detection limits are summarised.