

Andrzej Gierak
Barbara Charmas
Roman Leboda

Metody przygotowania próbek wody do chromatograficznej analizy zanieczyszczeń organicznych

Podczas oznaczania zanieczyszczeń obecnych w glebach, wodach lub powietrzu należy brać pod uwagę fakt, iż wszystkie lotne składniki zawarte w danym medium, dążąc do stanu równowagi, będą zawsze występowały w pozostałych dwóch środowiskach. Zanieczyszczone próbki gleb, wód i powietrza są z analitycznego punktu widzenia na ogół bardzo złożone i rzadko jest możliwa ich bezpośrednia analiza jakąkolwiek metodą, zwłaszcza, że zwykle przedmiotem zainteresowania są tylko pewne substancje występujące w próbce. W związku z tym technologia przygotowania próbek do analizy wybrana metodą stanowi jeden z najważniejszych problemów analitycznych [1]. Technologia ta obejmuje izolację i/lub — w niektórych przypadkach — prekoncentrację.

Jeśli spojrzeć na problem szerzej to okaże się, że technologia oczyszczania wód i ścieków nie może istnieć bez dobrej analityki. W związku z tym w niniejszej pracy omówiono techniki przygotowania próbek do analiz, ich zakres zastosowań oraz mankamenty i zalety.

Metody klasyczne

Metody te mogą być wykorzystywane do oznaczeń ilościowych i jakościowych dowolną techniką analityczną, jak np. spektroskopia emisyjna lub adsorpcyjna, spektrografia, kolorymetria, chromatografia itd.

Destylacja

Metoda rozdzielania lotnych układów wieloskładnikowych oparta na różnej lotności poszczególnych składników [2]. Składniki rozdzielają się pomiędzy

ciekłą mieszaniną i znajdującą się z nią w równowadze parę. W danych warunkach ciśnienia i temperatury izoluje się najbardziej lotne składniki poprzez skroplenie pary znajdującej się w równowadze, po czym kondensat bada się dowolnymi metodami. Proces taki wykorzystuje się również do wyodrębniania próbek lotnych zawartych w stałych preparatach. Jest to prosta metoda, nie wymagająca skomplikowanej aparatury, którą można stosować do wyodrębniania wszystkich rodzajów lotnych substancji, zarówno niepolarnych jak i polarnych (alkohole, nityle, aldehydy, ketony itp). Praktycznie proces przebiega w ten sposób, że przy użyciu kolumny destylacyjnej prowadzi się rozdział mieszaniny na frakcje różniące się temperaturą wrzenia (z reguły $10 \div 20^\circ\text{C}$). W zależności od potrzeb, niektóre frakcje można odbierać przy określonej, zadanej temperaturze. Z tak otrzymanych destylatów pobiera się próbki, które z kolei dozuje się bezpośrednio na kolumnę chromatografu [3]. Wadą tej metody jest to, że efektywność rozdziału (wyodrębniania) substancji od próbki zależy od zawartości i fizykochemicznych właściwości analizowanego składnika. W przypadku zanieczyszczeń, które są w podwyższonych temperaturach niestabilne, czy też substancji trudno lotnych, do ich wyodrębniania z różnych mediów należy stosować destylację próżniową (lub destylację pod zmniejszonym ciśnieniem). Metoda pozwala uzyskiwać bardzo wysoki stopień prekoncentracji. Straty izolowanego składnika mogą występować jedynie w przypadku substancji bardzo lotnych.

Wymrażanie

Metodę stosuje się do wydzielania nielotnych i trudno lotnych substancji z roztworów wodnych. Zateżnianie poprzez wymrażanie polega na ochładzaniu skażonej próbki wodnej; woda ulega częściowemu zamrożeniu, a zawarte w pierwotnej próbce skład-

niki koncentrują się w części niezamrożonej. Zamrożoną fazę oddziela się albo przez dekantację albo przez odsączenie. Otrzymana zateżona próbka oznaczanych substancji może być poddawana dalszym obróbkom, np. ekstrakcji, sorpcji itd. Metoda ta może być z powodzeniem stosowana do prekoncentracji wszystkich typów związków organicznych — zwłaszcza trudno lotnych i termicznie nietrwałych. Jest to technika stosowana najczęściej do wydzielania preparatów biochemicznych [4].

Liofilizacja

Stosuje się ją do usuwania wody z próbek nietermostabilnych. Polega ona na usuwaniu wody, stanowiącej balast, bezpośrednio z zamrożonej próbki przez jej sublimację pod próżnią. Pozostałości mogą stanowić sole nieorganiczne, substancje biologiczne oraz związki organiczne. Tą metodą uzyskuje się bardzo wysoki stopień zateżenia, zarówno związków organicznych jak i nieorganicznych [5]. Wadą procesu liofilizacji jest jego powolność i energochłonność. Szybkie prowadzenie procesu jest czasem niebezpieczne, może prowadzić do strat analizowanych substancji, ponieważ mogą być one porywane podczas sublimacji wody.

Ekstrakcja rozpuszczalnikami organicznymi

Polega ona na przeprowadzeniu substancji rozpuszczonej w matrycy (np. zanieczyszczona woda, gleba) do fazy ciekłej, nie mieszającej się z matrycą. Metoda jest stosunkowo prosta, może być stosowana praktycznie dla wszystkich rodzajów próbek, w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika. Wadą jej jest konieczność operowania dużymi ilościami rozpuszczalników, które następnie trzeba odparowywać aby zateżyć próbkę. Przy zateżaniu możliwe są straty związków lotnych. Jest to metoda mało ekonomiczna. Także efektywność wyodrębniania i zateżenia substancji metodą ekstrakcji jest niska (ok. 0,1 g/m³). Zawartości pozostałych, niewyekstrahowanych zanieczyszczeń (analizowanych substancji) w wodzie oraz w ekstrakcie wynikają z różnic w współczynnikach podziału poszczególnych substancji. Przy niskich współczynnikach podziału, sprawność procesu można poprawić stosując ekstrakcję wielokrotną. Ekstrakcję ze względu na wymóg niemieszania rozpuszczalników z wodą prowadzi się z reguły z rozpuszczalnikami organicznymi niepolarnymi (np. heksan, pentan, benzen, eter itd.). Z tego też powodu proces ekstrakcji zachodzi efektywnie dla substancji o charakterze niepolarnym, dla których współczynniki podziału pomiędzy niepolarną fazą organiczną a wodą są wysokie, co pozwala na ilościowe wydzielanie tych substancji. Związki o charakterze polarnym wykazują większą

tendencję do pozostawiania w polarnej fazie wodnej i stąd efektywność ich ekstrakcji jest niska. W tym przypadku proces ekstrakcji łączy się często z chemiczną modyfikacją oznaczanych składników (np. estryfikacja [6], dwuazowanie itp.). Tak otrzymane derywaty mają z reguły charakter niepolarny i bardziej efektywnie ekstrahują się niepolarnym rozpuszczalnikiem organicznym. Również sam proces chromatograficznego oznaczania derywatów jest zdecydowanie bardziej sprawny, ponieważ substancje o charakterze silnie polarnym stwarzają niejake kłopoty przy ich elucji z kolumn chromatograficznych [7, 8].

Ekstrakcja ciągła w aparacie Soxhleta

Jest to ekstrakcja z reguły typu ciecz — ciało stałe (kiedy z próbki stałej trzeba wyekstrahować składnik rozpuszczalny w użytym rozpuszczalniku). Wymaganiem tej metody jest nierozpuszczalność matrycy w stosowanym rozpuszczalniku. Jest metodą dobrą dla układów o małych współczynnikach podziału, ponieważ proces ekstrakcji zachodzi wielostopniowo.

Metody nowoczesne

Wymienione metody nie dają dużych możliwości ilościowego i jakościowego oznaczania śladowych ilości substancji. Stąd w ostatnich latach pojawiło się wiele nowych fizykochemicznych metod izolacji i prekoncentracji śladowych ilości substancji zawartych w różnych mediach. W metodach tych wykorzystuje się takie zjawiska jak adsorpcja, ekstrakcja, osmoza itp. Na ogół pozwalają one operować dużymi objętościami pierwotnych próbek, z których po obróbce (izolacja, prekoncentracja) daną metodą interesujące analityka substancje lokują się w bardzo małej objętości rozpuszczalnika. W połączeniu z technikami chromatograficznymi metody te pozwalają na bardzo precyzyjne oznaczanie jakościowe (rozdział składników mieszaniny na kolumnie chromatograficznej) oraz ilościowe oznaczanie zanieczyszczeń na poziomie ok. 1 ng/dm³ i mniejszym.

Solid Phase Ekstraktion

Ekstrakcja z ciała stałego polega na sorpcji składników próbki ciekłej na wybranym materiale sorpcyjnym, a następnie elucji ich z powierzchni odpowiednim rozpuszczalnikiem [9, 10]. Jest to metoda stosowana praktycznie dla wszystkich typów związków organicznych. Metoda jest czuła — pozwala wydzielić ok. 10⁻⁹ g/dm³ oznaczanej substancji, zależnie od badanej próbki i użytego sorbentu. Wymagania odnośnie do jakości sorbentów są specjalne [11]. Do badania określonych zanieczyszczeń ko-

nieczne są sorbenty o odpowiedniej porowatości, powierzchni właściwej, hydrofobowości. Proces „Solid Phase Extraction” można w niektórych przypadkach wykorzystać do wstępnego rozseparowania oznaczanych substancji. Np. oznaczając substancje o charakterze polarnym i niepolarnym z roztworów o skomplikowanej matrycy, prowadzi się najpierw ich wychwyt na powierzchni niepolarnego adsorbentu (np. RP-8, RP-18, polimer nieporowaty, sadze grafityzowane). Część polarnych substancji odmywa się następnie z powierzchni adsorbentu za pomocą polarnego rozpuszczalnika, np. metanolu. Pozostałe na powierzchni sorbentu substancje o charakterze niepolarnym odmywa się rozpuszczalnikiem niepolarnym, np. n-heksanen, benzenem, toluenem. Podstawy teoretyczne „Solid Phase Extraction” omówiono w pracy [1].

Termodesorpcja

Polega na sorpcji składników lotnych z wodnej lub gazowej próbki na odpowiednim materiale sorpcyjnym umieszczonym w kolumnie, a następnie na ich termicznej desorpcji przy przepływie przez złożę adsorbentu inertnego gazu [13]. Metodę tę można stosować do izolacji i prekoncentracji substancji odpornych na wysokie temperatury [14—17]. Metoda ta jest korzystna do stosowania w układzie „on-line”, czyli cały proces jest zautomatyzowany i po cyklu adsorpcji proces termodesorpcji przebiega z bezpośrednim dozowaniem oznaczanych składników na kolumnę chromatograficzną. Dużą zaletą metody jest fakt, że analizowana jest całość wyekstrahowanego składnika, w przeciwieństwie do ekstrakcji cieczą („Solid Phase Ekstraktion”). Stąd czułość termodesorpcji jest 2—3 rzędy większa niż w przypadku ekstrakcji cieczą. Ważne jest również to, że jeśli ekstrakty analizuje się metodą chromatograficzną, wówczas na chromatogramie nie pojawia się pasmo rozpuszczalnika. Natomiast w przypadku stosowania ekstrakcji cieczą pasmo takie jest rejestrowane i utrudnia interpretację chromatogramów, ponieważ często nakłada się ono na pasma substancji interesujących analityka. Proces termodesorpcji można zastosować do oznaczania lotnych zanieczyszczeń, np. z wody. Jest to tzw. „Dynamic Headspace” (DHS), który polega na tym, że na sorbencie wychwytyje się wydmuchiwane z roztworu wodnego gazem nośnym lotne składniki, a następnie, po obsadzeniu kolumny, termodesorbują się je do układu chromatograficznego. W wielu przypadkach proces termodesorpcji zachodzi w sposób dość wolny, co powoduje rozmycie pasm chromatograficznych oznaczanych składników. W tym przypadku konieczne jest zastosowanie po termodesorpcji tzw. zimnej pułapki (Cold Trap) na czole kolumny chro-

matograficznej lub na specjalnej przedkolumnie. Polega to na wymrażaniu lotnych składników uwalnianych w procesie termodesorpcji, które następnie po ogrzaniu kolumnienki do temperatury około 200°C przechodzą na kolumnę analityczną chromatografu. Dzięki zastosowaniu tego układu otrzymuje się dozowanie substancji w wąskim paśmie (dokładniej niż w przypadku dozowania strzykawką), co rzutuje na sprawność całego procesu rozdzielania chromatograficznego.

Supercritical Fluid Extraction (SCFE)

W metodzie tej stosuje się do ekstrakcji ciecze nadkrytyczne, które charakteryzują się wysoką polarnością i dużą mocą elucyjną przy wymywaniu oznaczanych substancji. Polega ona na ekstrakcji substancji z próbek stałych (np. z gleb) przy pomocy cieczy nadkrytycznej [18—23]. Można również proces taki prowadzić w połączeniu z „Solid Phase Extraction” wykorzystując nadkrytyczną ciecz do ekstrakcji wychwyconych, śladowych substancji z adsorbentu, na którym specjalnie zaadsorbowano (zależono) ślady oznaczanej substancji. Jako ciecze nadkrytyczne zwykle stosuje się CO₂, N₂O oraz pary eteru lub acetonu w azocie (wymagana jest bardzo wysoka czystość). Metoda ta jest korzystna dla związków o niskiej lotności oraz niestabilnych termicznie. Pozwala na selektywne wydzielenie oznaczanych substancji w celu ich dalszej analizy metodą chromatografii gazowej lub „Supercritical Fluid Chromatography”. Obecnie są już budowane standardowe urządzenia służące np. do ekstrakcji cieczą nadkrytyczną substancji z materiałów stałych, które po procesie ekstrakcji i usunięciu cieczy nadkrytycznej są dozowane bezpośrednio na kolumnę chromatograficzną lub wprowadzane do fiolek i następnie za pomocą urządzenia do automatycznego dozowania wprowadzane po kolei na kolumnę. Całość procesu jest sterowana i kontrolowana za pomocą komputera, np. urządzenie HP 7680A [24].

Ultrafiltracja na membranach

Techniki membranowe, z uwagi na swoje zalety (rozdziel na poziomie molekularnym przebiega w temperaturze otoczenia i bez wprowadzania dodatkowych reagentów), są szczególnie predestynowane do odegrania doniosłej roli we wszystkich dziedzinach biotechnologii [25]. Dotychczas jedynie ultrafiltracja (UF) i mikrofiltracja (MF) są stosowane w praktyce przemysłowej do rozwiązywania problemów biotechnologii. Tymczasem różne dziedziny szeroko pojętej biotechnologii zgłaszają zapotrzebowanie na nowe generacje membran, zarówno otwartych do MF, jak i bardziej zwartych do UF i odwróconej osmozy oraz zwartych nieporowatych

membran do rozdziału gazów. Rozdzielanie w technikach membranowych jest wynikiem różnicy szybkości transportu substancji chemicznych, która determinowana jest siłą napędową procesu lub siłami działającymi na poszczególne składniki fazy rozdzielanej oraz ich ruchliwością i stężeniem wewnątrz membrany [26—34]. Jako technicznie użyteczne w procesach membranowych rozpatruje się trzy rodzaje sił napędowych: różnice ciśnień hydrostatycznych, różnice stężeń oraz różnice potencjału elektrostatycznego [35]. Kilka technik membranowych zostało z powodzeniem zastosowanych do rozdzielania składników roztworu na poziomie molekularnym lub koloidalnym. Procesy te różnią się rodzajem membrany i siły napędowej, jak również zakresem stosowania oraz parametrami technologicznymi i ekonomicznymi. Największe znaczenie praktyczne mają te procesy membranowe, których siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany, tj.: mikrofiltracja, ultrafiltracja i odwrócona osmoza. Charakter zastosowanej membrany decyduje o rodzaju przechodzących lub zatrzymywanych cząsteczek. W procesie odwróconej osmozy zatrzymywane są teoretycznie wszystkie cząsteczki nie będące rozpuszczalnikiem (woda), podczas gdy w ultrafiltracji związki wielkocząsteczkowe o średnicy $10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$ [35]. Technika mikrofiltracji natomiast stosuje się do usuwania z roztworów cząsteczek o znacznie większej średnicy ($0,1 \div 10 \mu\text{m}$ — zawiesiny). Tak więc odwróconą osmozę można uważać jako metodę odwadniania, a ultrafiltrację jako proces służący do oczyszczania, zateżnienia i frakcjonowania makrocząsteczek i kolooidów. Membrany i procesy membranowe, szczególnie UF, wywierają i będą wywierały wpływ na szybko rozwijające się technologie wykorzystujące przerób biochemiczny oraz wydzielanie i oczyszczanie substancji powstających w procesie biotechnologicznym. Daje to możliwość wydzielania do analizy poszczególnych substancji lub grupy substancji ze złożonych, często koloidalnych lub zawiesinowych środowisk reakcji biochemicznych.

Techniki headspace (HSA)

Są to obecnie najczęściej stosowane metody izolacji i oznaczania lotnych substancji z roztworów wodnych [36—38]. Technika „headspace” może być prowadzona dwoma sposobami:

— *Statyczna headspace (SHS)* polega na bezpośredniej analizie lotnych zanieczyszczeń z par pozostających w równowadze z ich roztworem wodnym (zamknięte naczynie). Polega to praktycznie na tym, że próbkę wody lub ciała stałego zawierającą oznaczane lotne składniki zamyka się w szczelnej fiołce z

membraną gumową i umieszcza w termostacie (temp. $20 \div 40^\circ\text{C}$). Po ustaleniu się równowagi z próbki pobiera się strzykawką gazową odpowiednią ilość par i dozuje je bezpośrednio na chromatograf. Metoda wymaga kalibracji, czyli określenia stosunku wielkości pików otrzymywanych z par do ich stężenia w roztworze wodnym. Jest ona stosowana do analizy związków lotnych i pozwala na detekcję około 10^{-9} g/dm^3 (a nawet 10^{-12} g/dm^3 przy pewnych określonych parametrach, np. organohalogeny z zastosowaniem detektora ECD [39]). Metoda ta wymaga bardzo dokładnej kontroli temperatury oraz małych objętości próbki. Pozwala na badanie związków zawartych w mało lotnej matrycy (np. wodzie, glebie, powietrzu itp.).

— *Dynamiczna headspace (DHS)* polega na ciągłym unoszeniu fazy gazowej z fazy skondensowanej za pomocą przepływającego inertelego gazu, z późniejszym zatrzymaniem składników próbki przez adsorbent lub wymrażanie. Dynamiczna headspace ma wiele zalet w stosunku do techniki statycznej headspace [40]. Tą metodą można oznaczać większą liczbę badanych substancji wskutek tego, że pomimo ich niskiej prężności par i niskiego stężenia w roztworze oraz nieosiągania równowagi para-roztwór, ciągle prowadzony proces pozwala wychwycić większą ilość składników przez prowadzenie procesu w dłuższym przedziale czasu; ponadto nie ma wymogu dokładnej kontroli temperatury. Metodę tę można łatwiej zautomatyzować i połączyć np. z termodesorpcją. DHS jest stosowana do oznaczania bardzo małych ilości lotnych substancji z nielotnych matryc. Metodą tą oznacza się np. emisję lotnych zanieczyszczeń z polimerów używanych do pakowania żywności [40], gdzie ilości oznaczanych substancji są minimalne, zaś ich dyfuzja do fazy gazowej jest zdecydowanie większa niż w przypadku roztworów wodnych. Ze względu na obecność wody w parach, DHS jest rzadziej stosowana do analizy roztworów wodnych. Lotne zawartości organiczne w polimerach oznaczane są w zakresie ppb.

Metody HSA są bardzo wygodne i użyteczne. Pozwalają na oznaczanie związków lotnych głównie obecnych w nielotnej matrycy, których bezpośrednio nie można analizować metodami chromatograficznymi, np. techniką tą analizowano zawartość dichlorometanu w kawie [41] oraz obecność fenolu i p-krezolu w moczu [42]. Jakkolwiek metoda ta sprowadza się do badania fazy gazowej, to ze wzglę-

du na równowagę pomiędzy matrycą i fazą gazową uzyskiwane dane pozwalają określić naturę i skład fazy skondensowanej. Ze względu na to, że metody HSA nie wymagają obecności rozpuszczalników organicznych, dają analitykowi więcej informacji o związkach bardziej lotnych, których pasma występują na początku chromatogramu. Nieobecność rozpuszczalnika pozwala również na eliminację pochodzących od niego zanieczyszczeń. Należy także zwrócić uwagę na fakt, iż w fazie gazowej stężenie związków wysokowrzących jest bardzo niskie (lub ich nie ma), nie obciążają one zatem kolumny analitycznej, co przedłuża czas jej życia [40].

Purge and Trap Injection (PTI)

Metoda ta polega na barbotowaniu gazem nośnym lotnych zanieczyszczeń z wody lub próbek stałych, z następującym po tym ich wychwytem na adsorbencie lub wymrażaniem na czole kolumny analitycznej lub przedkolumnie. Następnie zateżone substancje są desorbowane i z reguły podawane bezpośrednio na kolumnę chromatograficzną [43—47]. Technika ta jest wykorzystywana głównie do analizy lotnych zanieczyszczeń próbek wodnych. Stru-

mień obojętnego gazu przepływa przez próbkę i porywając lotne związki organiczne przechodzi do urządzeń wzbogacających (adsorbent lub wymrażanie). Może to być prowadzone w układzie:

- *otwartym (PT-purge and trap)* — gaz przemywający przechodzi przez próbkę, z której wyizolowuje lotne zanieczyszczenia, po czym substancje te są koncentrowane w pułapce, a oczyszczony gaz jest uwalniany poza układ,
- *zamkniętym (CLSA — closed-loop stripping analysis)* — gaz przemywający wielokrotnie przechodzi przez próbkę, a następnie przez pułapkę (nie opuszczając układu) [12].

DHS i PTI są często stosowane także do badania próbek stałych, jednakże równowaga międzyfazowa nigdy nie jest osiągnięta w pełni, a gaz przemywający przechodzi ponad materiałem badanym (a nie przez niego), z czego wynikają różne warunki przepływu oraz mniejszy kontakt powierzchniowy. W związku z tym należy bardzo ostrożnie dokonywać interpretacji chromatogramów w przypadku analizy ilościowej. Metody te pozwalają na oznaczanie badanych związków na poziomie ppt (10^{-12} g/dm³) i są szczególnie efektywne dla niepolarnych związków o dużej lotności.

LITERATURA

1. R. LEBODA, A. ŁODYGA, D. SIENKO, P. GROCHOWICZ: Adsorpcyjne metody oczyszczania i wzbogacania próbek. Ekstrakcja z fazy stałej techniką off-line. *Wiad. Chem.*, 1991, 45, 217.
2. Encyklopedia Techniki „Chemia”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1972.
3. R. P. KOZŁOSKI: Simple Method for Concentrating Volatiles in Water for Gas Chromatographic Analysis by Vacuum Distillation. *J. Chromatogr.*, 1985, 346, 408.
4. J. SHAPIRO: Concentration of Volatile Substances in Aqueous Solution and Production of Water Free of Organics by Freezing Out. *Anal. Chem.*, 1967, 39, 280.
5. R. A. CHALMERS, R. W. E. WATTS: Studies on the Quantitative Freeze-drying of Aqueous Solutions of Some Metabolically Important Aliphatic Acids Prior to Gas-Liquid Chromatographic Analysis. *Analyst*, 1972, 97, 224.
6. D. M. OTTENSTEIN, D. A. BARTLEY: Separation of Free Acids C₂—C₅ in Dilute Aqueous Solution Column Technology. *J. Chromatogr. Sci.*, 1971, 9, 673.
7. R. OTSON, D. T. WILLIAMS: Evaluation of a Liquid-Liquid Extraction Technique for Water Pollutants. *J. Chromatogr.*, 1981, 212, 187.
8. M. MOHNKE, K. H. RHODE, L. BRUGMANN, P. FRANZ: Trace Analysis of Some Chlorinated Hydrocarbons in Waters by Gas-Liquid Chromatography. *J. Chromatogr.*, 1986, 364, 323.
9. The Supelco Guide to Solid Phase Extraction, Second Edition Supelco, A. Rohm and Haas Company Form, No. 978578, 1988.
10. M. ZIEF: Solid Phase Extraction for Sample Preparation. J. T. Baker Chemical Co.
11. K. R. KIM, Y. J. LEE, H. S. LEE: Solid Phase Extraction for Sample Preparation of Chloramphenicol with Graphitized Carbon Black. *J. Chromatogr.*, 1987, 400, 285—291.
12. J. NAMIEŚNIK, T. GÓRECKI, M. BIZIUK, L. TORRES: Isolation and Preconcentration of Volatile Organic Compounds from Water. *Anal. Chim. Acta*, 1990, 237, 1—60.
13. J. DELCOURT, J. P. GUENIER, J. MULLER: Thermal Desorption — Possibilities and Limitations. *Chromatographia*, February 1983, Vol. 17, No. 2.
14. W. JANICKI, W. WARDENCKI, L. ZASŁAWSKA: Zastosowanie desorbera termicznego w analizie lotnych zanieczyszczeń powietrza. *Ochrona Powietrza*, 1991, 5, 101.
15. T. DUBLIN, H. J. THÖNE: Thermal Desorption — Capillary Gas Chromatography for the Quantitative Analysis of Dimethyl Sulphate, Diethyl Sulphate and Ethylene Oxide in the Workplace. *J. Chromatogr.*, 1988, 456, 233—239.
16. M. L. RIBA, N. TSIROPOULOS, B. CLEMENT, A. GOLPIER, L. TORRES: Preconcentration and Analysis of Atmospheric Isoprene and Monoterpenes. System automation. *J. Chromatogr.*, 1988, 456, 165—173.
17. A. BIANCHI, H. A. COOK: Modified Method for Analysis of C₂—C₅ Hydrocarbons in an Aromatic — Alkane Matrix Using an Automated Thermal Desorber. *J. Chromatogr.*, 1988, 449, 175—181.

18. X. Ma, X. YU, Z. ZHENG, J. MAO: Analytical Fluid Extraction of Chinese Herbal Medicines. *Chromatographia*, July 1991, Vol. 32, No 1/2.
19. M. SCHNEIDER, E. STAHL, G. WILKE, eds.: Extraction with Supercritical Gases. Verlag Chemie, Weinheim 1978.
20. E. STAHL, K. W. QUIRIN, D. GERARD: Condensed Gases for Extraction and Refinement. Springer, Heidelberg 1987.
21. M. McHUGH, V. KRUKONIS: Supercritical Fluid Extraction, Principle and Practice. Butterworth, Boston 1986.
22. H. ENGELHARDT, J. ZAPP, P. KOLLA: Sample Preparation by Supercritical Fluid Extraction in Environmental Food and Polymer Analysis. *Chromatographia*, December 1991, Vol. 32, No. 11/12.
23. J. G. M. JANSSEN: Supercritical — Fluid Chromatography in Packed and Open — Tubular Columns. Ph. D. Eindhoven 1992.
24. Chromatography Users Catalog 1992, HP Analytical Direct.
25. J. BOHDZIEWICZ, M. BODZEK: Ultrafiltracja metodą wspomagającą procesy biochemiczne. *Wiad. Chem.*, 1990, 44, 411.
26. P. MEARES: Membrane Separation Processes. Elsevier, Amsterdam 1976.
27. S. SOURIJAN: Reverse Osmosis and Synthetic Membranes. National Research Council Canada, Ottawa 1977.
28. M. BODZEK: *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Seria: Inżynieria Środowiska*, 1985, z. 27.
29. M. BODZEK [w.]: Synthetic Polimeric Membranes. eds., B. Sedlacek, J. Kahovec, W. de Gruyter, Berlin — New York 1987.
30. A. G. FANE, C. J. D. FELL, D. WILEY, R. McDONOGH: Concentration Polaryzation, Mass Transfer, Fluid Dynamics in Membrane Systems, Summer School on Engineering Aspects of Membrane Processes. Aarhus, Denmark 1986.
31. J. E. FLIN: Membrane Science and Technology. Plenum Press, New York 1970.
32. A. R. COOPER: Ultrafiltration Membranes and Applications. Plenum Press, New York 1979.
33. G. IORIO: Membrane Phenomena and Processes. *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. Seria: Studia i Materiały* 1986, 21, 183.
34. R. E. LACEY, S. LOEB: Industrial Processing with Membranes. Wiley Interscience, New York 1972.
35. M. CHERYAN: Ultrafiltration Handbook. Technomic Publishing Co., Lancaster 1986.
36. H. HACKENBERG, A. P. SCHMIDT: Gas Chromatographic Headspace Analysis. Heyden and Son, London 1977.
37. B. KOLB. Ed.: Applied Headspace Gas Chromatography. Heyden and Son, Londyn 1980.
38. G. TRIEBIG: Applied Headspace Gas Chromatography. In B. Kolb, Ed., Heyden, London 1979, p. 133.
39. M. HUBER, G. ERSTERMANN, G. BONN: Analysis of Volatile Halogenated Hydrocarbons on the ppb Scale. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 1988, 331, 486.
40. A. HAGMAN: Dynamic Headspace — A Versatile Method for Analysing Volatile Compounds in Polymers. Department of Analytical Chemistry, Stockholm 1988.
41. M. V. RUSSO, G. GORETTI, A. LIBERTI: Direct Headspace Gas Chromatographic Determination of Dichloromethane in Decaffeinated Green and Roasted Coffee. *J. Chromatogr.*, 1986, 465, 429—433.
42. W. TASHKOV, J. BENCHEV, N. RIZOV, M. KAFEDZIEVA, A. KOLARSKA: Phenol and p-Cresol Determination in Urine by a Rapid Headspace Gas Chromatographic Method. *Chromatographia*, November 1991, Vol. 32, No. 9/10.
43. H. SCHALLER, H. CORNET: Probenvorbereitungs — und Injektionssysteme für die Spurenanalytik leichtflüchtiger organischer Komponenten in Wasser mittels Kapillar — Gas — Chromatographie. 13 Aachener Werkstattgespräch vom 14.09—15.09.1989.
44. H. J. TH. BLOEMEN, H. P. BOS, R. P. M. DOOPER: Measuring VOCs for the Study of Atmospheric Processes. *Int. Lab.*, September 1990.
45. C. CRAMERS, J. RIJKS: Trace Analysis of Halogenated Hydrocarbons in Gaseous Samples by on-line Enrichment in an Adsorption Trap, On-Column Cold Trap and Capillary Gas Chromatography. *J. Chromatogr.*, 1987, 303, 343—356.
46. M. DUFFY, J. N. DRISCOLL, S. PAPPAS, S. SANFORD: Analysis of ppb Levels of Organics in Water by Means of Purge- and Trap, Capillary Gas Chromatography and Selective Detectors. *J. Chromatogr.*, 1988, 441, 73—80.
47. J. W. LONG, R. W. SNYDER, J. SPALIK: Purge and Trap Chromatographic Method for Residual Volatiles in High-Temperature Polymers. *J. Chromatogr.*, 1988, 450, 394—398.

METHODS OF WATER SAMPLE PREPARATION FOR CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF ORGANIC POLLUTANTS

The paper presents preparation methods for organic substances dispersed in different matrices in order to enable their quantitative and qualitative analysis, particularly by chromatography. These are conventional methods (distillation, freezing, lyophilization, extraction with organic sol-

vents and continuous extraction in the Soxhlet apparatus) allowing preparation of samples for any analytical purpose, and some specific methods combined with chromatographic techniques (Solid Phase Extraction, Membrane Ultrafiltration, Supercritical Fluid Extraction), as well as some specialized techniques for analysis of volatile substance vapours (Headspace, Purge and Trap Injection). The paper provides a detailed discussion of sample preparation by individual methods, as well as the potential range of their applications.