

Povzetek

Benzotriazoli (BZ) so spojine, ki jih uvrščamo v skupino "novih onesnaževal". Polarne derivate uporabljamo kot aditive v strojnih tekočinah in detergentih za pomivalne stroje, nepolarne pa kot UV-stabilizatorje v plastikah in izdelkih za osebno nego. Za vodne organizme in rastline so škodljivi, potencialni karcinogeni, nekateri se tudi bioakumulirajo. Ker se v čistilnih napravah slabo razgrajujejo, lahko preko odpadnih voda vstopajo v okolje. Najdemo jih v podtalnici, v pitnih, površinskih in odpadnih vodah, v sedimentih, tleh in prahu ter v živih organizmih v nizkih koncentracijah (ng/l do µg/l).

Za njihovo določitev moramo uporabiti občutljive instrumentalne tehnike (npr. LC-MS/MS) v kombinaciji z ekstrakcijskimi tehnikami za predkoncentracijo. Kot slednje se najpogosteje uporablja ekstrakcija na trdno fazo (SPE), vendar zaradi precejšnje porabe topil in sorbentov iščemo druge tehnike, ki bi jo lahko nadomestile. Ene od možnih tehnik so mikroekstrakcije, pri katerih porabimo le nekaj mikrolitrov topil, na primer disperzivna tekočinska mikroekstrakcija (DLLME) in mikroekstrakcija z votlim vlaknom (HFME), na kateri sem se osredotočila v svojem delu. Parametri, optimizirani za kar največjo učinkovitost ekstrakcij, so vključevali volumen, pH in ionsko jakost raztopine vzorca, hitrost mešanja, ekstrakcijski čas ter parametre, specifične za dano metodo (npr. volumne topil, dolžino vlakna).

Za analizo ekstraktov sem najprej razvila metodi LC z detekcijo DAD in MS/MS, z gradientom mobilne faze iz acetonitrila ter 0,1% mravljične kisline v vodi. Instrumentalne meje določitve polarnih BZ z LC-MS/MS so znašale 1,6–12,9 µg/l.

Optimizirala sem dve metodi DLLME: za mešanico polarnih in nepolarnih BZ ter zgolj za polarne BZ. V prvem primeru sem kot ekstrakcijsko topilo uporabljala mešanico CHCl_3 in CCl_4 , v drugem pa le CHCl_3 ; v obeh primerih je bil disperzivno topilo acetonitril. Končni obogatitveni faktorji (EF) metod so znašali 10–29 za obe skupini BZ ter 10–85 pri metodi za polarne BZ, odvisno od lastnosti analitov. Slednjo metodo sem primerjala s tremi drugimi metodami DLLME iz literature, preizkusila pa sem jo tudi kot korak čiščenja za ekstrakte trdnega vzorca prahu.

Razvila sem tudi metodo HFME za polarne BZ, za membransko topilo sem uporabila 1-oktanol, kot akceptorsko fazo pa 0,1 M NaOH. Doseženi EF so znašali 38–162 v modelnih vzorcih v čisti vodi, v rečni vodi pa so podobne vrednosti dosegli šele ob dodatku EDTA v raztopino vzorca.

Iz literature sem izbrala metodo SPE z največjimi EF za polarne BZ in jo primerjala z razvitima mikroekstrakcijskima metodama za ekstrakcijo BZ iz rečne vode na podlagi EF, matričnih učinkov, ponovljivosti, ekstrakcijskega časa, volumnov porabljenih topil ter praktične zahtevnosti izvedbe. Z analiznega vidika sta bili SPE in DLLME precej primerljivi, HFME nekoliko slabša, z mikroekstrakcijama pa sem porabila manj topil kot za SPE.

Vzorke podtalnice, rečne vode in odpadne vode sem analizirala z uporabo kalibracije v rečni matrici. Nekatere od analitov sem določila tako v vtoku kot iztoku ljubljanske čistilne naprave, v rekah in podtalnici pa nisem zaznala nobenega BZ.

Ključne besede: benzotriazoli; mikroekstrakcije; disperzivna tekočinska mikroekstrakcija (DLLME); mikroekstrakcija z votlim vlaknom (HFME); okoljski vzorci