

Jacek Czerwiński*, Aneta Duda**

TECHNIKI SPEKTROSKOPOWE W SPRZĘŻENIU Z ROZDZIELANIEM CHROMATOGRAFICZNYM W ZASTOSOWANIACH INŻYNIERII I OCHRONY ŚRODOWISKA

Streszczenie. Przedstawiono zastosowania chromatograficznych technik rozdzielania w sprzężeniu z technikami spektroskopowymi do oznaczania priorytetowych zanieczyszczeń środowiska. Omówiono sprzężenia GC-MS oraz HPLC-MS wraz z tandemowymi odmianami spektrometrii mas a więc układami umożliwiającymi wielokrotną fragmentację jonów (pułapki jonowe) oraz układy typu *triple stage quadrupol*. Przedstawiono zalety i wady każdej z technik na przykładach zastosowań w inżynierii i ochronie środowiska. Omówiono również technikę GC-AES (wraz z odmianą GC-AED) wykorzystywaną coraz chętniej do specyficznego oznaczania związków metaloorganicznych.

WSTĘP

W ostatnich latach obserwuje się stale rosnące zainteresowanie sprzężonymi technikami rozdzielania i spektroskopowymi, w szczególności różnymi odmianami systemów GC-MS i HPLC-MS. Jest to spowodowane tym, że istnieje potrzeba kontroli zanieczyszczeń szeroko pojętego środowiska ze względu na to, że wiele związków chemicznych na poziomie ng/l czy ng/kg wpływa w sposób istotny na rozwój biocenozy. Do tego typu związków należą zarówno pozostałości antybiotyków, których obecność w środowisku może wpływać na pojawianie się lekoopornych szczepów bakterii; związki metaloorganiczne – np. tributylcyjna powodująca zaburzenia w rozwoju płciowym ryb; czy też cała grupa związków dioksynopodobnych (w tym polibromowane etery difenylowe), które zaburzają rozwój osobniczy organizmów na wielu poziomach łańcucha troficznego w środowisku.

Dlatego też obserwuje się rozwój i udoskonalanie technik sprzężonych (chromatografia i różne typy spektroskopii) które jeszcze w latach 90-tych ubiegłego wieku były praktycznie niedostępne, natomiast dzisiaj omalże każde laboratorium posiada systemy GC-MS typu *bench-top*. Coraz powszechniej dostępne są również systemy sprzężone pracujące w układach tandemowych a więc układy typu ion-trap, potrójnego kwadrupola czy też kwadrupoli sprzężonych z pułapkami jonowymi lub spektrometrami czasu przelotu.

* Jacek Czerwiński – Laboratorium Analiz Środowiskowych, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska.

** Aneta Duda – Katedra Podstaw Techniki, Wydział Podstaw Techniki, Politechnika Lubelska.

Podobnie zauważa się zainteresowanie chromatografią w sprzężeniu z technikami emisyjnymi – detekcją ICP-MS czy też ICP-OES. Obie techniki umożliwiają analizę składu pierwiastkowego analizowanych związków chemicznych. Nie należy jednak uznawać wyższości którejkolwiek ze spektrometrii mas lub technik emisyjnych ponieważ są to techniki komplementarne, a więc informacje o próbkach uzyskanych za ich pośrednictwem uzupełniają się.

UKŁADY SPRZĘŻONE CHROMATOGRAFII I TANDEMOWEJ SPEKTROMETRII MAS

Techniką oznaczeń końcowych „z wyboru” stosowaną w wielu oznaczeniach np. polibromowanych eterów difenylowych, (PBDE) jest tak jak w przypadku polichlorowanych dibenzodioskyn i furanów (PCDD/Fs) wysokosprawna chromatografia gazowa w sprzężeniu z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (HRGC/HRMS), która jest stosowana zazwyczaj z jonizacją bombardowaniem strumieniem elektronów (elektron impact) [North 2004; Hites et al., 2004; March, 200a,b]. W innych badaniach testowano także zastosowanie innych trybów jonizacji (innych źródeł jonów) głównie w sprzężeniu ze spektrometrią mas niskiej rozdzielczości [Thomson et al., 2002; Harrad et al., 2004], spektrometrią czasu przelotu (time-of-flight TOF) [Sjödin et al., 2001; Focant et al., 2004, 2005] lub tandemową spektrometrią mas (MS/MS) [Helen et al., 2001]. Badania te wskazują jednoznacznie że GC-HRMS jest najbardziej precyzyjną i dokładną techniką oznaczania PBDE w różnego typu próbkach jak również daje możliwość wykorzystania techniki rozcieńczeń izotopowych w oznaczeniach ilościowych. Pracując z rozdzielczością $m/\Delta m$ 10 000 zapewniają odpowiedni stopień selektywności i czułości do oznaczeń PBDE w próbkach środowiskowych a z rozdzielczością $m/\Delta m$ 20 000 w stosunku do polichlorowanych dibenzotiofenów [Cai, 1994; Sinkkonen, 2001]. Technika ta ma również swoje ograniczenia. Po pierwsze jest nią dostępność systemów wysokiej rozdzielczości, a jest nią koszt aparatury i co za tym idzie koszt pojedynczej analizy. W związku z czym przydatność GC-HRMS szczególnie w przypadku badań monitoringowych jest ograniczona. Po drugie technika ta nie jest bezwzględnie odporna na interferencje. Przykłady takich interferencji oraz zdolność rozdzielcza spektrometru mas wymagana do ich rozdzielenia przedstawiono w tabeli 1.

Ponieważ natywne PCB jak również ^{13}C -PCB zawierają izobaryczne jony molekularne, których przykładem jest koelucja BDE-47 i PCB-180 na 30 m kolumnach typu DB-5.

Dlatego też coraz częściej wykorzystuje się spektrometry mas niskiej rozdzielczości (już dość rozpowszechnione) z ujemną jonizacją chemiczną (*Negative Chemical Ionization* – *NCI*) która umożliwiła oznaczenia ilościowe jonów Br^- z wysoką czułością, lub z jonizacją strumieniem elektronów (*electron impact*) EI w przypadku której tworzą się jony $[\text{M}]^+$ oraz $[\text{M}-\text{Br}_2]^+$ z wyższą selektywnością [Sjödin et al.,

Tabela 1. Źródła potencjalnych interferencji dla jonów molekularnych TeCDD dla przy m/z 319,8966 oraz 321,8936, o ile nie można ich chromatograficznie rozdzielić [Buser, Rappe 1991, Cai, 1994]

| Związki dioksynopodobne wywołujące potencjalne interferencje | m/z interferujących jonów | Wymagana zdolność rozdzielcza zgodnie z definicją „10% doliny” |
|--|-----------------------------|--|
| Tetrachlorodibenzotiofeny | 319,8782 | 20 000 |
| Heptachlorobifenyle (HpCBs) | 321,8678 | 12 500 |
| Nonachlorobifenyle (NCBs) | 319,8521 | 7 200 |
| | 321,8491 | 7 300 |
| Tetrachlorometoksybifenyl | 319,9329 | 8 900 |
| | 321,9299 | 8 900 |
| Eter tetrachlorobenzylfenyloxy | 319,9329 | 8 900 |
| | 321,9300 | 8 900 |
| Eter pentachlorobenzylfenyloxy | 319,9143 | 18 100 |
| | 321,9114 | 18 200 |
| Tetrachloroxanteny | 319,9143 | 18 100 |
| | 321,9114 | 18 200 |
| Hydroksytetrachlorodibenzofurany | 319,8966 | nie rozdzielają się |
| | 321,8936 | |
| Tetrachlorofenylobenzochinon | 319,8966 | nie rozdzielają się |
| | 321,8936 | |

2001]. Aczkolwiek ujemna jonizacja chemiczna oferuje wysoką czułość, szczególnie w przypadku kongenerów PBDE zawierających więcej niż cztery atomy bromu, to technika jonizacji strumieniem elektronów jest techniką z wyboru do analiz PBDE ponieważ umożliwia ona wykrycie jonów molekularnych (lub fragmentów jonów o wysokich masach cząsteczkowych) prowadząc do większej pewności w identyfikacji. Ponadto jonizacja strumieniem elektronów umożliwia stosowanie znakowanych węglem $^{13}\text{C}_{12}$ standardów wewnętrznych co umożliwia większą precyzję w oznaczeniach kongenerów PBDE, odmiennie do metody NCI, która wykrywa jedynie jony Br^- co jest kluczowe w przypadku jednoczesnego oznaczania PCB i PCDD/Fs [Covaci et al., 2003].

NCI pozwala także wykorzystanie najbardziej popularnych detektorów masowych opartych na kwadrupolowych analizatorach mas. Większość danych dotyczących obecności PBDE w próbkach środowiskowych bazuje na oznaczeniach z wykorzystaniem techniki GC-MS w trybie ECNI ECCI – *Electron Capture Negative Ion* – jonizacji chemicznej z wychwytem elektronów. W metodzie tej spektrometr pracuje w trybie SIM i monitorowane są jony m/z 79 i 81 a metan jest wykorzysty-

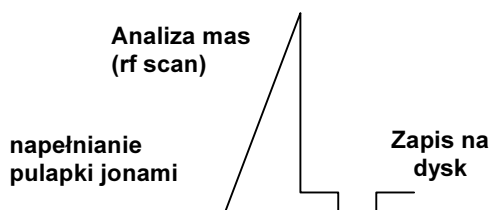
wany jako gaz reakcyjny. Warunki pracy spektrometru są bardzo zależne od jego typu (producenta). Metodyka ta jest selektywna w stosunku do wszystkich związków zawierających atom bromu w cząsteczce w związku z tym wszystkie związki bromoorganiczne mogą generować sygnał i zakłócać rozdzielanie i identyfikację (po czasach retencji) uprzednio zidentyfikowanych związków w mieszaninie wzorców. Właśnie to jest największą wadą techniki wykorzystującej GC-NCI-MS gdzie tetrabromobisfenol A koeluuje z BDE-153 na kolumnach pokrytych fazą stacjonarną zawierającą 5% grup fenylowych co wynika stąd, że analizowane te same jony fragmentacyjne.

Ponieważ polibromowane etery difenyłowe posiadają masy w zakresie od 248 do 976Da jest to poza zakresem pracy większości najbardziej popularnych spektrometrów opartych o analizatory kwadropolowe (typowy zakres 650–700). Dlatego też kwadropolowe spektrometry mas pracujące w trybie jonizacji elektronowej nie są powszechnie wykorzystywane do tego typu oznaczeń (wyjątek DSQ firmy Thermo którego zakres pracy do 1050 Da) [Elijart et al. 2002].

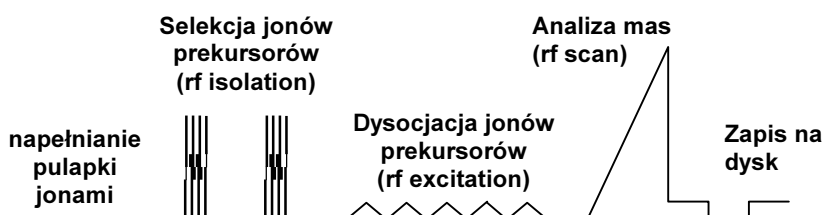
Technika MS/MS z wykorzystaniem pułapek jonowych (ITD) jest wskazywana jako wymierna alternatywa systemów HRGC-HRMS do analizy trwałych zanieczyszczeń środowiska takich jak PCB [Larrazabal et al. 2003] PCDFs [Kemmochi et al., 2002; Fabrellas et al., 2004] PBDE [Wang et al., 2005] w próbkach środowiskowych (osadach i ściekach) posiadających wysokie stężenia tych związków. To podejście zapewnia wysoką czułość jak i selektywność oznaczeń. Ponadto zastosowanie ITD jest znacznie tańsze i nie wymaga tak dokładnego, a więc czasochłonnego, oczyszczania próbek jak w przypadku HRMS. Jednakże możliwość stosowania techniki opartej na pułapkach jonowych została znacznie słabiej rozpoznana jeśli chodzi o próbki biologiczne i żywnościowe, zawierające zwykle znacznie niższe stężenia analizowanych zanieczyszczeń, a literatura na ten temat jest ograniczona. Ostatnie badania prowadzone w laboratoriach wydziałów chemicznych w Barcelonie, Madrycie jak i w Politechnice Lubelskiej pokazują możliwość zastosowania GC/ITD-MS/MS do oznaczania PCBs jak i PCDD/Fs w żywności [Gomara et al.; 2005; Focant et al., 2001] materiale biologicznym [Naert et al., 2004], natomiast informacje dotyczące oznaczania PBDE są znacznie rzadsze. Tandemowa spektrometria MS pozwala na oznaczenia wykonywane w kilku trybach (rysunek 1). To daje możliwości oznaczania również pochodnych, np. hydroksylowych, ale też zabezpiecza przed interferencjami związków o takich samych masach cząsteczkowych, które fragmentują w odmienny sposób. Rysunek 2 przedstawia trójkąt analityczny pozwalający dobrać optymalne parametry sprzętowe włączając w to czułość selektywność i szybkość systemów.

W tabeli 2 przedstawiono charakterystyki analityczne systemów opartych na spektrometrii mas (w różnych konfiguracjach) najbardziej popularnych i najbardziej przydatnych w analizie mikrozanieczyszczeń środowiska.

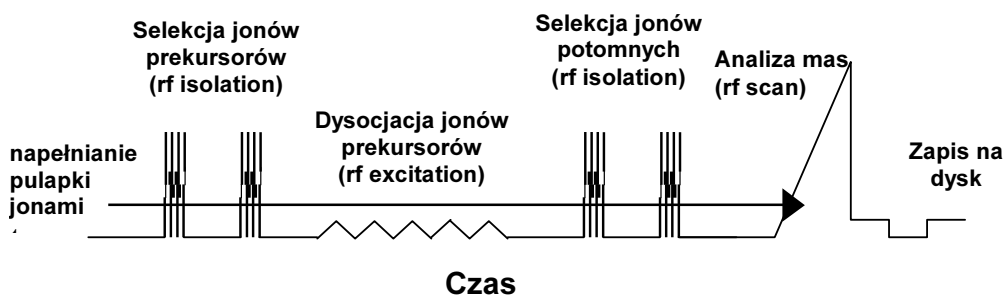
Przemiatanie widma – Full Scan MS



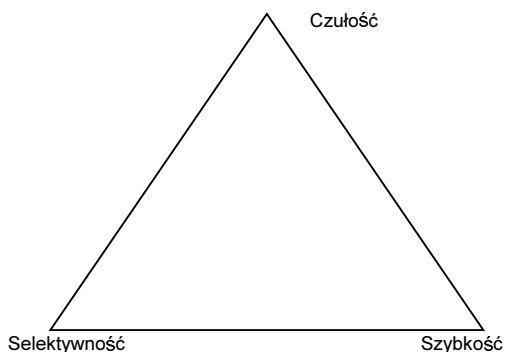
Analiza produktów wtórnej fragmentacji – Produkt Ion MS/MS



Monitorowanie reakcji następczych – MRM



Rys. 1. Porównanie cykli skanowania i cykli czasowych wykorzystywanych w czasie pracy pulapki jonowej w różnych trybach pracy: MS^1 – monitoringu wszystkich jonów (full scan monitoring); MS^2 – monitorowania wybranych produktów oraz w trybie monitorowania reakcji następczych (MRM)



Rys. 2. Trójkąt analityczny charakteryzujący wybrane metody analityczne mające zastosowanie do analizy związków dioksynopodobnych mas [Focant et al., 2004]

Tabela 2. Porównanie głównych cech charakterystycznych metod analitycznych bazujących na spektrometrii mas [Focant et al., 2004]

| Kryterium | Systemy kwadropolowe | Pułapka jonowa ITD | Spektrometr sektorowy z podwójnym ogniskowaniem | Spektrometr czasu przelotu TOF |
|------------------------------|--|--|---|--|
| Zakres analizowanych mas | 2-1000 Da (650 Da dla większości) | 10-1000 Da | 2-4000 Da | 5-1500 Da |
| Dokładność analizowanych mas | ±1 m/z | ±0.1-0.2 m/z | <5 ppm (<2 mDa)) | do 5 ppm (±10 mDa) dla GCT™- Micromass |
| Szybkość skanowania | 5200-10 000 a.m.u./s | 5600-10 000 a.m.u./s | 0.15 s/dekadę | 5000-40 000 przelotów/s |
| Tryb skanowania | Full-scan, SIM, jednoczesny full-scan/SIM | Full-scan, SIM, full-scan jonów potomnych | Full-scan, SIM | pełny zakres spektrum |
| Czułość | EI full-scan: 1-10 pg OFN S/N 20:1, m/z 272 EI-SIM: 20-100 fg OFN S/N 25:1, m/z 272 | EI full-scan: 1-10 pg OFN S/N 50:1 dla m/z 272 | 100 fg of 2, 3, 7, 8-TCDD, S/N 125:1 m/z 321.8936 (w trybie SIM przy rozdzielczości 10 000) | 1-2 pg HCB S/N 10:1 dla m/z 284 |
| Zakres liniowy | 4-7 rzędów wielkości | 4-5 rzędów wielkości | > 5 rzędów wielkości | 2.5 - 5 rzędów wielkości |
| Uniwersalność | EI, PCI, NCI | EI, PCI, NCI (wyłącznie Polaris Q) | EI, PCI, NCI, FI (jonizacja polem) | EI, PCI, NCI, FI (jonizacja polem) |
| Rozdzielczość masy | jednostkowa | jednostkowa | >10 000 (10% wysokości doliny) | 1000 - 10 000 FWHM (<7000, 10% wysokości doliny) |
| Tryb MS-MS | możliwy wyłącznie w systemach z potrójnym kwadropolem | MSn, n = 5-10 | wyłącznie w systemach z konfiguracją: EBEqQ | brak możliwości |
| Koszt instalacji | niski | niski | bardzo wysoki | wysoki |

HCb – heksachlorobenzen; OFN – oktafluoronaftalen.

SPRZĘŻENIE SPEKTROSKOPII EMISJI ATOMOWEJ Z CHROMATOGRAFIĄ

Spektroskopia emisji atomowej (AES) jest selektywną i czułą techniką analityczną, która znalazła swoje zastosowanie także jako technika detekcji w chromatografii gazowej. Bazuje ona na dobrze zdefiniowanych i zidentyfikowanych przejściach elektronów we wzbudzonych atomach lub jonach pierwiastków, które emitując promieniowanie o ściśle określonej długości fali stanowią najlepszą informację dostępną dla analityków.

W latach 90-tych XX w. pojawiły się pierwsze systemy AES, wprowadzone na rynek przez firmę Hewlett Packard, które umożliwiły sprzężenie z kapilarną chromatografią gazową. Od tego czasu obserwuje się rozkwit techniki sprzężonej GC-AES.

Detektor emisji atomowej AED (*Atomie Emission Detector*) jest szczególnym typem detektora, gdyż jest to jednocześnie detektor uniwersalny (nadaje się do analizy wszystkich typów związków) i specyficzny, bo umożliwia badanie zawartości poszczególnych pierwiastków w składnikach próbki. W tabeli 3 zestawiono charakterystykę analityczną detektora AED.

Tabela 3. Charakterystyka analityczna detektora AED w oznaczeniach wybranych pierwiastków

| Pierwiastek | Długość linii analitycznej (nm) | Rząd widma | LOD (pg/s) | Selektywność względem węgla ($\times 10^{-3}$) |
|-------------|---------------------------------|------------|------------|--|
| N | 174,2 | 1 | 15–50 | 2–5 |
| S | 180,7 | 1 | 1–2 | 5–20 |
| C | 193,1 | 1 | 0,2–1 | – |
| P | 178,1 | 2 | 1–3 | 5–8 |
| C | 495,8 | 3 | 15 | – |
| H | 486,1 | 3 | 1–4 | – |
| Cl | 479,5 | 3 | 25–40 | 3–10 |
| Br | 478,6 | 3 | 30–60 | 2–6 |
| F | 685,6 | 4 | 60–80 | 20–50 |
| O | 777,2 | 5 | 50–120 | 10–30 |
| Si | 251,6 | 6 | 1–7 | 30 |
| Hg | 253,7 | 6 | 0,1–0,5 | 250 |
| Pb | 261,4 | 6 | 0,2–1 | 300 |
| Sn | 270,7 | 6 | 1 | 300 |
| N | 388,3 | 7 | 10 | >5 |

AED jest szczególnie przydatny do analizy próbek środowiskowych, produktów petrochemicznych, dodatków do polimerów i zawsze kłopotliwych w analizie związków metaloorganicznych. Zasada działania detektora jest następująca:

rozdzielone na kolumnie chromatograficznej składniki próbki wprowadza się do indukowanej mikrofalowo plazmy helowej o temperaturze w zakresie 3000÷10000 K, która powoduje rozpad cząsteczek na wzbudzone atomy. Elektrony wzbudzonych atomów, wracając do niższych stanów energetycznych, emitują promieniowanie charakterystyczne dla danego pierwiastka. Promieniowanie, które trafia do części optycznej detektora, ulega rozszczepieniu na siatce dyfrakcyjnej na charakterystyczne długości fal, rejestrowane przez pozycjonowaną matrycę fotodiod. Przykłady oznaczeń z wykorzystaniem techniki GC-AES(AED) przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Przykłady oznaczeń z wykorzystaniem GC-AED w próbkach środowiskowych i biologicznych [różni autorzy]

| Rodzaj próbek | Technika przygotowania próbki | Komentarz |
|----------------------------------|-------------------------------|--|
| Musze mięczaków | różne | charakterystyka zawartości muszli z wykorzystaniem różnych technik analitycznych |
| Woda, ścieki, gleba | SPE, derywatywacja | oznaczanie kwasów alkilofosfoniowych |
| Woda, ścieki | różne | różne związki metaloorganiczne; + GC-IR |
| Odpady zanieczyszczone iperytem | SLE | siarkowe produkty degradacji iperytu |
| Odpady chemiczne | LLE | siarkowe produkty degradacji iperytu z roztworów dekontaminujących |
| Odpady adamsytu | SLE, derywatywacja | oznaczenia pozostałości adamsytu |
| Odpady toksyczne | LLE, derywatywacja | oznaczenia pozostałości luizytu |
| Oleje rybne i tłuszcze zwierzęce | SLE | PCB w próbkach biologicznych 0.15 mg/kg; + ECD |
| Tkanki foki szarej | SLE, GPC | 24 metylowych i sulfonowych pochodnych PCBs z wyk kanału S i Cl ; + ECD |
| Organizmy morskie | SLE, dializa, GPC | PCBs, DDTs i metylosulfon oraz ich metabolity, + MS |
| Wątroba myszy | LLE | związki krzemooorganiczne; + MS |
| Żółtek Kaczki | SLE | związki fosforoorganiczne |
| Tkanki ryb | SLE | PBDEs; |
| Mocz | LLE, derywatywacja | ¹³ C – znakowane metabolity kofeiny |
| Tkanki roślinne | SLE, derywatywacja | chloronaftaleny i ich metabolity; plus MS |
| Olejki eteryczne | destylacja z parą | związki siarkooorganiczne; + GC-MS i FT-IR |

Ten typ detekcji wykorzystywany był przez *Wiedmana* czy też *Anderssona* [1998] do oznaczania PCDT natomiast dotychczas nie był wykorzystywany do oznaczania PBDE w próbkach środowiskowych, a jedynie w materiale biologicznym.

PODSUMOWANIE

Techniki sprzężone rozdzielania i spektroskopowe systemy detekcji, w szczególności różne odmiany systemów GC-MS i HPLC-MS oraz GC-AED czy HPLC AES znajdują coraz szersze zastosowanie w systemach kontroli zanieczyszczeń środowiska. Umożliwiają detekcję związków chemicznych na poziomie ng/l czy ng/kg. Zainteresowanie budzą nie tylko powszechnie oznaczane tzw. *target compounds*, ale też te których bardzo niskie stężenia wpływają na organizmy żywe. Stąd też należy przypuszczać, że będzie następował dalszy rozwój technik sprzężonych, i będą one szerzej niż obecnie dostępne.

Podziękowania

Praca ta powstała w ramach projektu badawczego MNiSW 1 T09D 024 30.

LITERATURA

1. Andersson J.T., Schmid B., 1995: Polycyclic aromatic sulfur heterocycles. IV Determination of polycyclic aromatic compounds in a shale oil with the atomic emission detector, *J. Chromatogr. A*, 693, 325–338.
2. Andersson J.T., 2002: Some unique properties of gas chromatography coupled with atomic emission detection, *Anal. Bioanal. Chem.*, 373, 344–355.
3. Athanasiadou M., Marsh G., Athanassiadis I., Asplund L., Bergman A., 2006: Gas chromatography and mass spectrometry of methoxylated polybrominated diphenyl ethers (MeO-PBDEs), *J. Mass Spec.*, 41, 790–801.
4. Becker G., Colmsjö A., 1998a: Gas chromatography-atomic emission detection for quantification of polycyclic aromatic sulfur heterocycles, *Anal. Chim. Acta*, 376, 265–272.
5. Becker G., Nilsson U., Colmsjö A., Östman C., 1998b: Determination of polycyclic aromatic sulfur heterocyclic compounds in airborne particulate by gas chromatography with atomic emission and mass spectrometric detection, *J. Chromatogr. A*, 826, 57–66.
6. Björklund J., Tollbäck P., Östman C., 2003: Mass spectrometric characteristics of decabromodiphenyl ether and the application of isotopic dilution in the electron capture negative ionization mode for the analysis of polybrominated diphenyl ethers, *J. Mass Spec.*, 38, 394–400.
7. Buser H-R., Rappe C., 1991: Determination of polychlorodibenzotiofenenes, the sulfur analogues of polychlorodibenzofurans, using various gas chromatographic/ mass spectrometric techniques, *Anal. Chem.*, 63, 1210–1217.

8. Cai Z., Ramanujam V.M.S., Gross M.L., Cristini A., Tucker R.K., 1994a: Levels of polychlorodibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in crab tissues from Newark /Raritan Bay system, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1528–1534.
9. Cai Z., Giblin D.E., Ramanujam V.M.S., Gross M.L., Cristini A., 1994b: Mass-profile monitoring in trace analysis: Identification of polychlorodibenzothiophenes in crab tissues collected from the Newark/Raritan Bay system, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1535–1538.
10. Covaci A., Voorspoels S., de Boer J., 2003: Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples: a review. *Environ. Internat.*, 29, 735–756.
11. Echarri I., Nerin C., Wells D.E., Domeño C., Cacho J., 1998: Multivariate analysis applied to the study of the distribution of chlorobiphenyls (CBs), including the non-*ortho*-CBs, in fish and sea mammals, *Analyst.*, 123, 421–427.
12. Eljarrat E., Lacorte S., Barceló D., 2002: Optimization of congener-specific analysis of 40 polybrominated diphenyl ethers by gas chromatography/mass spectrometry, *J. Mass Spec.*, 37, 76–84.
13. Fabrellas B., Sanz P., Abad E., Rivera J., Larrazabal D., 2004: Analysis of dioxins and furans in environmental samples by GC-ion-trap MS/MS, *Chemosphere*, 55, 1469–1475.
14. Focant J-F., Eppe G., De Pauw E., 2001: Optimisation and use of tandem-in-time mass spectrometry in comparison with immunoassay and HRGC/HRMS for PCDD/F screening, *Chemosphere*, 43, 417–424.
15. Focant J-F., Pirard C., De Pauw E., 2004: Automated sample preparation-fractionation for the measurement of dioxins and related compounds in biological matrices: a review, *Talanta*, 63, 1101–1113.
16. Focant J-F., Eppe G., Scippo M-L., Massart A-C., Pirard C., Maghuin-Rogister G., De Pauw E., 2005: Comprehensive two-dimensional gas chromatography with isotope dilution time-of-flight mass spectrometry for the measurement of dioxins and polychlorinated biphenyls in foodstuffs. Comparison with other methods, *J. Chromatogr. A*, 1086, 45–60.
17. Frenich-Garrido A., Gonzalez-Romero R., Vidal-Martinez J.L., Bolanos-Plaza P., Rodriguez-Cuadros L., Abdo-Herrera M.A., 2006: Characterization of recovery profiles using gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry for determination of pesticide residues in meat samples, *J. Chromatogr. A*, 1133, 315–321.
18. Gómará B., Garcí'a-Ruiz C., González M.J., Marina M.L., 2006a: Fractionation of chlorinated and brominated persistent organic pollutants in several food samples by pyrenyl-silica liquid chromatography prior to GC-MS determination, *Anal. Chim. Acta*, 565, 208–213.
19. Gómará B., Herrero L., Bordajandi L.R., González M.J., 2006b: Quantitative analysis of polybrominated diphenyl ethers in adipose tissue, human serum and foodstuff samples by gas chromatography with ion trap tandem mass spectrometry and isotope dilution, *Rapid Comm. Mass Spec.*, 20, 69–74.
20. Harrad S., Wijesekera R., Hunter S., Halliwell C., Baker R., 2004: Preliminary Assessment of U.K. Human Dietary and Inhalation Exposure to Polybrominated Diphenyl Ethers, *Environ. Sci. Tech.*, 38, 2345–2350.

21. Helen C., Lemasle M., Laplanche A., Genin E., 2001: Determination of polychlorodibenzo-*p*-dioxins and polychlorodibenzofurans by gas chromatography/tandem mass spectrometry and gas chromatography/ triple mass spectrometry in a quadrupole ion trap, *J. Mass Spectrom.*, 36, 546–554.
22. Hites R.A., Foran J.A., Schwager S.J., Knuth B.A., Hamilton M.C., Carpenter D.O., 2004: Global Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers in Farmed and Wild Salmon, *Environ. Sci. Tech.*, 38, 4945–4949.
23. de Hoffmann J., 1996: Tandem mass spectrometry: a primer, *J. Mass Spectrom.*, 31, 129–137.
24. Kemmochi Y., Tsutsumi K., 2001: Rapid PCDD/PCDF screening method for fly ash with ion trap MS/MS, *Chemosphere*, 43, 433–437.
25. Kemmochi Y., Tsutsumi K., Futami K., 2002: Optimization of the ionization conditions for the trace analysis PCDD/PCDF with ion trap MS/MS, *Chemosphere*, 46, 1451–1455.
26. Larrazábal D., Martínez M.A., Eljarrat E., Barceló D., Fabrellas B., 2004: Optimization of quadrupole ion storage mass spectrometric conditions for the analysis of selected polybrominated diphenyl ethers. Comparative approach with negative chemical ionization and electron impact mass spectrometry, *J. Mass Spec.*, 39, 1168–1175.
27. March R.E., Splendore M., Reiner E.J., Mercer R.S., Plomley J.B., Waddell D.S., MacPherson K.A., 2000a: Erratum to “A comparison of three mass spectrometric methods for the determination of dioxins/furans”, *International Journal of Mass Spectrometry*, 197, 283–297.
28. March R.E., Splendore M., Reiner E.J., Mercer R.S., Plomley J.B., Waddell D.S., MacPherson K.A., 2000b: A comparison of three mass spectrometric methods for the determination of dioxins/furans, *International Journal of Mass Spectrometry*, 194, 235–246.
29. Naert C., De Saeger S., Van Peteghem C., 2004: Development of a gas chromatography/ion trap mass spectrometry based method for the quantification of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in adipose tissue, *Rapid Comm. Mass Spec.*, 18, 2317–2322.
30. North K.D., 2004: Tracking polybrominated diphenyl ether releases in a wastewater treatment plant effluent, Palo Alto, California. *Environ. Sci. Tech.*, 38, 4484–4488.
31. Santos F.J., Galceran M.T., (2003), Modern developments in gas chromatography–mass spectrometry-based environmental analysis, *J. Chromatogr. A*, 1000, 125–151.
32. Sinkkonen S., Paasivirta J., Lahtiperä M., 2001: Chlorinated and methylated dibenzothiophenes in sediment samples from a river contaminated by organochlorine wastes, *J. Soils & Sediments*, 1, 9–14.
33. Sjödin A., Carlsson H., Thuresson K., Sjölin S., Bergman A., Östman C., 2001: Flame Retardants in Indoor Air at an Electronics Recycling Plant and at Other Work Environments, *Environ. Sci. Tech.*, 35, 448–454.
34. Wang D., Cai Z., Jiang G., Wong M.H., Wong W.K., 2005: Gas chromatography/ion trap mass spectrometry applied for the determination of polybrominated diphenyl ethers in soil, *Rapid Comm. Mass Spec.*, 19, 83–89.
35. Wiedmann T., Schimmel H., Ballschmiter, K.-H., 1998: Ion trap MS/MS of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans: confirming the concept of the molar response, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 360, 117–119.

36. Worrall K., Robinson C., Wood D., Harrington P., 2001: Optimization of a HRGC-HRMS method for the analysis of PCDD/F's in salmon and spinach using PTV and/or splitless injection coupled with thin film capillary GC, DIOXIN 2001, 9–14th September, KYONGJU, KOREA, www.micromass.co.uk
37. Zhu L., Ma B., Liang X., 2008: Quantitative analysis of polybrominated diphenyl ethers in earthworms and soil by gas chromatography coupled to ion-trap tandem mass spectrometry, *Rapid Comm. Mass Spec.*, 22, 394–400.

Spectroscopic techniques combined with chromatographic of separation in the engineering and environmental protection application

Summary

The article presents the application of chromatographic techniques of separation combined with spectroscopic techniques for determination of major environmental pollutants. Combinations of GC-MS and/or HPLC-MS have been presented together with the tandem of mass spectroscopy – systems enabling multiple ion fragmentation (ion traps) and systems based on triple stage quadrupol. Advantages and disadvantages of each technique have been presented on the basis of application in the branch of environmental protection and engineering. We have also depicted in this article the GC-EAS technique (with GC-AED) which is more commonly applied for speciation of metal-organic compounds.