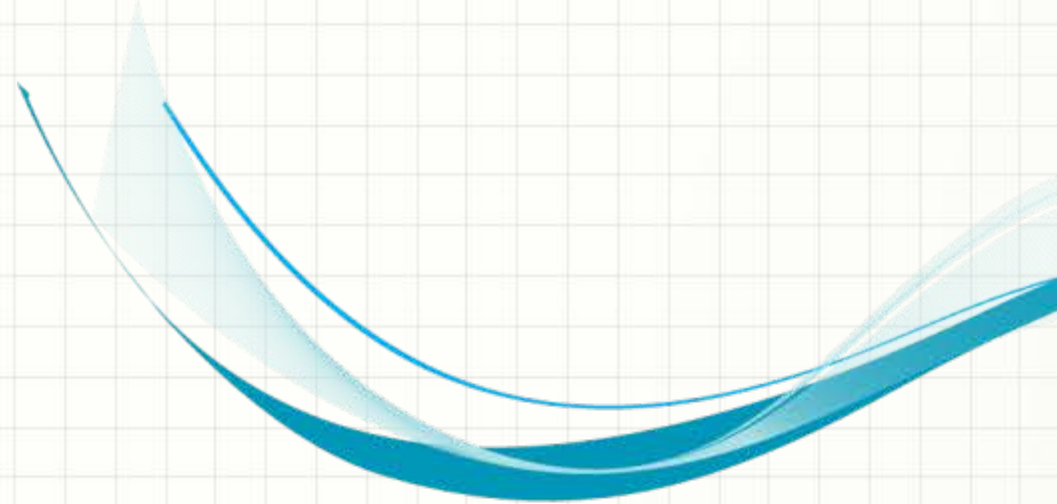




EKSTRAKCYJA W ANALITYCE

Anna Leśniewicz



definicja:

ekstrakcja to proces wymiany masy w układzie wieloskładnikowym i wielofazowym polegający na przeniesieniu jednego lub więcej składników z jednej fazy do drugiej fazy, nie mieszającej się z pierwszą.

analicyści określają ekstrakcję jako metodę wydzielania lub rozdzielania składników złożonych substancji (mieszanin), opartą na podziale składników mieszaniny pomiędzy dwie nie mieszające się ze sobą fazy

Jest ona stosowana w celu:

1. **izolacji** związków chemicznych z ich pierwotnej matrycy,
2. **usunięcia** składników przeszkadzających w analizie końcowej,
3. **wzbogacania**
uzyskania stężenia analitu wyższego od granicy oznaczalności, co pozwala na zastosowanie odpowiedniej techniki instrumentalnej, a tym samym umożliwia ilościowe oznaczenie.

Klasyfikacja metod ekstrakcji:

1. *stan skupienia fazy, z której ekstrahowany jest analit:*

- **próbki gazowe:**

ekstrakcja w układzie gaz-ciecz

ekstrakcja w układzie gaz-ciało stałe

- **próbki ciekłe**

ekstrakcja w układzie ciecz-gaz

ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz

ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

- **próbki stałe**

ekstrakcja w układzie ciało stałe-gaz

ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz

Klasyfikacja metod ekstrakcji:

2. *stan skupienia fazy, do której ekstrahowany (przenoszony) jest analit:*

- ekstrakcja do fazy ciekłej
- ekstrakcja do fazy stałej
- ekstrakcja do fazy gazowej
- ekstrakcja do fazy gazu w stanie nadkrytycznym

Klasyfikacja metod ekstrakcji:

3. technika prowadzenia procesu ekstrakcji:

- okresowa i ciągła
- bez wspomagania i ze wspomaganiem dodatkową energią (głównie mikrofalową lub ultradźwiękową)
- jednokrotna i wielokrotna
- współprądowa i przeciwaprądowa

Klasyfikacja metod ekstrakcji:

4. sposób prowadzenia procesu:

a. techniki klasyczne:

- ✓ ekstrakcja rozpuszczalnikowa - z wytrząsaniem,
- ✓ ekstrakcja za pomocą strumienia rozpuszczalnika,
- ✓ saponifikacja,
- ✓ ekstrakcję w aparacie Soxhleta,
- ✓ homogenizacja próbki z rozpuszczalnikiem,

b. techniki wykorzystujące dodatkowe wspomaganie:

- ✓ przyśpieszona ekstrakcja z pomocą rozpuszczalnika (ASE),
- ✓ ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika pod zwiększonym ciśnieniem (MPLE),
- ✓ ekstrakcja z pomocą rozpuszczalnika wspomagana promieniowaniem mikrofalowym (MAE) czy sonikacja,

c. techniki, w których wykorzystuje się płyny w stanie nadkrytycznym

Technika ekstrakcyjna	Ilość zużywanego rozpuszczalnika [ml]	Przeciętny czas trwania procesu ekstrakcji
Ekstrakcja w aparacie Soxhleta	200 - 500	4 - 48 h
Ekstrakcja w zautomatyzowanym aparacie Soxhleta	50 - 100	1 - 4 h
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana ultradźwiękami	100 - 300	30 min - 1 h
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana promieniowaniem mikrofalowym	25 - 50	30 min - 1 h
Przyśpieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika	15 - 40	12 - 18 min
Ekstrakcja za pomocą płynu w stanie nadkrytycznym	8 - 50	30 min - 2 h

Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy

Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres L., WNT Warszawa, 2000

Ekstrakcja:

do fazy ciekłej

prowadzona jest z reguły w układzie ciecz-ciecz (tzw. ekstrakcja rozpuszczalnikowa) oraz w układzie ciało stałe-ciecz (ługowanie);

do fazy stałej

polega na zaadsorbowaniu analitów na sorbencie, a następnie na wymyciu ich ze złoża.



Techniki ekstrakcji analitów z próbek gazowych:

1. ekstrakcja gaz-ciecz:
 - ekstrakcja do fazy ciekłej
 - ekstrakcja przez błony półprzepuszczalne
2. ekstrakcja gaz-ciało stałe:
 - ekstrakcja do fazy stałej (stacjonarnej)
 - mikroekstrakcja do fazy stałej
 - ekstrakcja przez membrany porowate.

Ekstrakcja w układzie gaz-ciecz:

ekstrakcja próbek gazowych cieczą

(ang. *Gas Liquid Extraction, GLE*) polega na przejściu izolowanych analitów gazowych z próbki w postaci gazu do cieczy;

proces podziału zachodzi w całej objętości cieczy; przenoszenie mas polega na **dyfuzji** cząsteczek substancji z jednej fazy do drugiej (gazowej i ciekłej) poprzez warstwę graniczną, wywołanej różnicą stężenia substancji w obu fazach.

absorbat - gazowy składnik ekstrahowany z próbki

absorbentem - ciecz (medium ekstrahujące)

absorberem - urządzenie, w którym zachodzi absorpcja

Ekstrakcja w układzie gaz-ciecz:

ekstrakcja membranowa

polega na przejściu izolowanych analitów gazowych z próbki w postaci gazu przez półprzepuszczalną membranę, zachowującą się podczas ekstrakcji jak ciecz;

proces podziału zachodzi na skutek różnicy ciśnień cząstkowych składników próbki po obu stronach membrany.

Ekstrakcja w układzie gaz-ciało stałe:

ekstrakcja do fazy stałej

przebiegająca na sorbentach stałych

polega na zatrzymaniu izolowanych analitów gazowych z próbki w postaci gazu na odpowiednio dobranym sorbencie;

proces podziału zachodzi na skutek:

adsorpcji fizycznej,

adsorpcji chemicznej

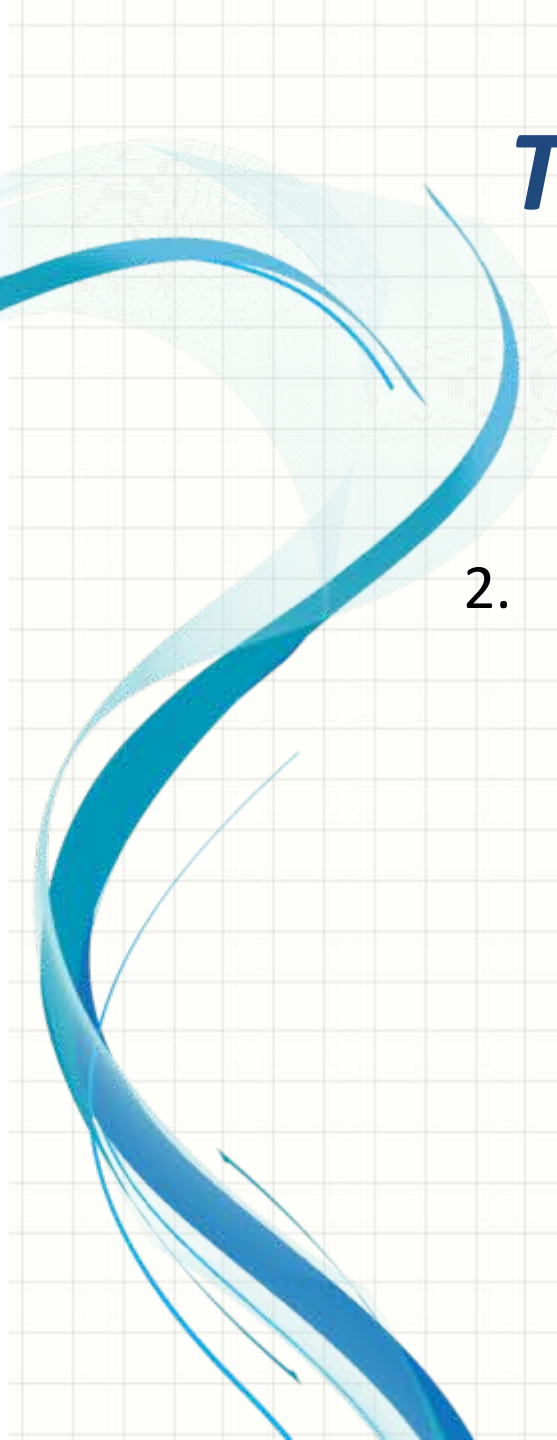
kondensacji kapilarnej, itp.



Techniki ekstrakcji analitów z próbek ciekłych:

1. ekstrakcja ciecz-gaz:

analiza fazy nadpowierzchniowej
dynamiczna analiza fazy gazowej nad filmem
wymywanie i wychwytywanie



Techniki ekstrakcji analitów z próbek ciekłych:

2. ekstrakcja ciecz-ciecz:

klasyczna ekstrakcja ciecz-ciecz

ekstrakcja ciągła

mikroekstrakcja

mikroekstrakcja do pojedynczej kropli

mikroekstrakcja przez membranę



Techniki ekstrakcji analitów z próbek ciekłych:

3. ekstrakcja ciecz-ciało stałe:

ekstrakcja do fazy stałej

mikroekstrakcja do fazy stałej

ekstrakcja do fazy stałej upakowanej
w strzykawce

mikroekstrakcja przez membrany do fazy stałej

ekstrakcja do sorbentów na powierzchni

mieszadła magnetycznego (wirujący dysk)

ekstrakcja do sorbentów wdrukowanych
molekularnie

ekstrakcja do sorbentów o powinowactwie
immunologicznym.

Ekstrakcja w układzie ciecz-gaz:

stosowana do izolacji lotnych składników organicznych z próbek ciekłych;

polega ona na przeniesieniu analitu do fazy gazowej nad powierzchnią próbki (warstwa nadpowierzchniowa, ang. *Headspace, HS*) lub do strumienia gazu przepływającego przez próbkę

Istotną rolę odgrywa temperatura - jej podwyższenie pozwala na desorpcję analitu z próbki ciekłej.

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz (Liquid-Liquid Extraction, LLE):

jest najstarszym typem ekstrakcji stosowanym w analityce; nadal jest najbardziej popularną techniką izolacji i wzbogacania średnio- oraz trudnoletnych związków z próbek wody.

Stosowany do ekstrakcji rozpuszczalnik powinien:

1. bardzo słabo rozpuszczać się w wodzie - najmniej 90% całej objętości rozpuszczalnika musi pozostać nierozpuszczone,
2. charakteryzować się stosunkowo dużą lotnością, co ułatwi jego późniejsze odparowanie,
3. charakteryzować się dużą czystością, dzięki czemu zostaje zminimalizowane prawdopodobieństwo zanieczyszczenia próbki.

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz

- przykłady:

1. ekstrakcja niklu chloroformem w postaci dimetylogliksymianu;
2. ekstrakcja żelaza (III) eterem dietylowym ze środowiska 6 M kwasu solnego;
3. ekstrakcja kobaltu heksonem w postaci kompleksu rodankowego.



Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe (Liquid-Solid Extraction, LSE albo Solid Phase Extraction, SPE):

polega na przeniesieniu analitu z próbki ciekłej lub gazowej do fazy stałej (zachodzi proces adsorpcji), którą stanowi złożo sorbentu, a następnie na elucji analitu z zastosowaniem właściwego rozpuszczalnika (eluentu);

Najczęściej jest przeprowadzana poprzez:

- ✓ dodatek sorbentu do próbki, wytrząsanie i zdekantowanie roztworu,
- ✓ przepuszczenie próbki przez rurkę sorpcyjną wypełnioną sorbentem lub dysk ekstrakcyjny.



Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

- sorbenty:

najczęściej stosowane są sorbenty, dla których ekstrakcja prowadzona na zasadzie filtracji żelowej i wymiany jonowej, np.:

- żele krzemionkowe modyfikowane alkilochlorosilanami:
C₁₈ - grupa alkilowa ma 18 at. węgla w łańcuchu,
- sorbenty polimerowe:
kopolimer styrenu z diwinylobenzenem, grafitowana sadza,
- sorbenty wymiany jonowej,
- sorbenty wielofunkcyjne:
mają połączone w jednej żywicy grupy funkcyjne wymiany jonowej i odwróconej fazy.

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

- eluenty:

oddzielenia analitów od fazy stacjonarnej dokonujemy za pomocą odpowiednio dobranego rozpuszczalnika (eluentu), rzadziej za pomocą desorpcji;

przy wyborze fazy ruchomej należy wziąć pod uwagę:

- rodzaj analitu i skład matrycy,
- rodzaj zastosowanego sorbentu (fazy stacjonarnej),
- rodzaj detektora.

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

- eluenty:

- ✓ w przypadku ekstrakcji na fazach polarnych siłę elucji wyznacza polarność i polaryzowalność eluentu,
- ✓ dla faz niepolarnych siła elucji zależy od niespecyficycznych sił van der Waalsa i wzrasta ze wzrostem rozmiarów niepolarnych fragmentów cząstek rozpuszczalników,

w celu ułatwienia wyboru eluentu wszystkie rozpuszczalniki ułożono w szeregi eluotropowe

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

- eluenty:

Rozpuszczalnik	Siła elucji	Gęstość g/cm ³	Lepkość w temp. 20°C cP	Współczynnik załamania światła
n-Pentan	0,00	0,629	0,23	1,358
n-Heksan	0,01	0,659	0,33	1,375
Cykloheksan	0,04	0,779	1,00	1,427
Czterochlorek węgla	0,18	1,590	0,97	1,466
Toluen	0,29	0,867	0,59	1,496
Benzen	0,32	0,879	0,65	1,501
Chloroform	0,40	1,500	0,57	1,443
Aceton	0,56	0,818	0,32	1,359
Etanol	0,88	0,789	1,20	1,361
Metanol	0,95	0,796	0,60	1,329
Kwas octowy	duża	1,049	1,26	1,372
Woda	duża	1,000	1,00	1,330



Techniki ekstrakcji analitów z próbek stałych:

1. ekstrakcja ciało stałe-gaz:
 - ekstrakcja strumieniem gazu
2. ekstrakcja ciało stałe-ciecz:
 - ekstrakcja ciało stałe-ciecz przez wytrząsanie
 - ekstrakcja sekwencyjna
 - ekstrakcja strumieniem rozpuszczalnika
 - ekstrakcja w aparacie Soxhleta
 - homogenizacja próbki z rozpuszczalnikiem
 - saponifikacja (zmydlanie)
 - przyśpieszona ekstr. za pomocą rozpuszczalnika
 - ekstrakcja rozpuszczalnikiem pod zwiększonym ciśnieniem
 - ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym

Ekstrakcja w układzie ciało stałe-gaz

polega na przeniesieniu analitu - lotnych substancji, głównie organicznych - z próbki stałej do fazy gazowej;
tego typu ekstrakcję prowadzi się w układach zamkniętych.

Największą jej zaletą jest możliwość bezpośredniej analizy gazowego ekstraktu z zastosowaniem chromatografii gazowej.

Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz (solid-liquid extraction, SLE):

polega na przeniesieniu analitu z próbki stałej do fazy ciekłej;

Wyróżniamy dwie grupy technik:

✓ klasyczne

ekstrakcja z rozpuszczalnikiem przez wytrząsanie, ekstrakcja przez homogenizację z rozpuszczalnikiem, zmydlanie, ekstrakcja za pomocą strumienia rozpuszczalnika ekstrakcja w aparacie Soxhleta

✓ nowoczesne

ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami, ekstrakcja wspomagana energią mikrofalową, ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika pod zwiększonym ciśnieniem, przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika, ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym, ekstrakcja enzymatyczna, Quechers.



TECHNIKI EKSTRAKCJI PRÓBEK CIEKŁYCH

Rodzaje próbek ciekłych:

Źródła próbek:

woda wodociągowa (woda pitna)

wody powierzchniowe

woda ze strefy nienasyconej

woda morska

ścieki niebezpieczne

film powierzchniowy (rozlewy olejowe i zw. ropopochodnych)

płyny biologiczne

oleje roślinne i inne ciekłe produkty spożywcze

woda energetyczna (kotłowa)

wody głębinowe

woda deszczowa

ścieki przemysłowe

ścieki komunalne



Rodzaje analitów:

✓ gazy nieorganiczne rozpuszczone

✓ substancje organiczne rozpuszczone:

trihalometany, lotne związki organiczne, związki ropochodne, pestycydy, związki metaloorganiczne, dioksyny, związki aktywne biologicznie, leki, substancje odurzające i ich metabolity, itp.

✓ substancje nieorganiczne rozpuszczone:

✓ *substancje pożywkowe (nutriskładniki)*

✓ substancje zawieszane:

związki organiczne zaadsorbowane na powierzchni ciała stałego (zawiesiny), kationy i aniony

Techniki ekstrakcji analitów z próbek ciekłych:

1. ekstrakcja w układzie ciecz-gaz,
2. ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz,
3. ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe.

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz (ang. Liquid-Liquid Extraction, LLE):

jest klasycznym typem ekstrakcji stosowanym w analityce; nadal jest najpopularniejszą techniką izolacji i wzbogacania średnio- oraz trudnolotnych związków.

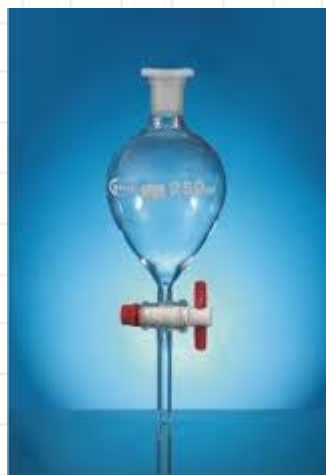
Ekstrakcja ta polega na przeniesieniu substancji rozpuszczonej w jednej fazie ciekłej do drugiej fazy ciekłej, niemieszającej się z pierwszą.

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz (ang. Liquid-Liquid Extraction, LLE):

zależność stężenia substancji w jednej fazie od jej stężenia w drugiej fazie, w stanie równowagi oraz w stałej temperaturze i ciśnieniu jest stały

zależność tę ilościowo opisuje prawo podziału Nernsta definiujące stałą podziału K .

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz (ang. Liquid-Liquid Extraction, LLE):



Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz

- zalety:

1. uniwersalność,
2. łatwość wykonania,
3. prostota i niska cena aparatury,
4. możliwość zastosowania w przypadku bogatej matrycy (np. próbek zanieczyszczonych),
5. możliwość zastosowania zarówno do usuwania matrycy, jak i wzbogacania analitów śladowych,
6. zastosowanie do wzbogacania i izolacji selektywnej i grupowej.

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz

- wady:

1. czasochłonność i pracochłonność,
2. konieczność stosowania dużych ilości drogich, często toksycznych, ekotoksycznych lub łatwopalnych rozpuszczalników organicznych,
3. straty pozyskiwanego analitu,
4. konieczność oczyszczania i wzbogacania ekstraktów,
5. mały współczynnik zaężenia,
6. tworzenie emulsji.

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz

- techniki alternatywne:

1. mikroekstrakcja do rozpuszczalnika,
2. mikroekstakcja do kropli,
3. mikroekstrakcji przez membranę do fazy ciekłej,
4. ekstrakcja micelarna, itp.

techniki mikroekstrakcji (*ang. Liquid-Liquid Microextraction, LLME*) charakteryzują się bardzo małym zużyciem rozpuszczalników - co jest korzystne dla środowiska naturalnego i zdrowia;

zmniejszenie ilości rozpuszczalników ogranicza również zdecydowanie liczbę operacji wykonywanych podczas przeprowadzania procedury ekstrakcji.

Mikroekstrakcja do rozpuszczalnika (ang. Microscale Solvent Extraction, MSE):

znalazła zastosowanie we wstrzykowej analizie przepływowej;

metoda ta polega na wstrzykiwaniu płynnej próbki do strumienia cieczy nośnej, przepływającej przez rurkę o małej, stałej średnicy, w której znajduje się odczynnik reagujący z analitem;

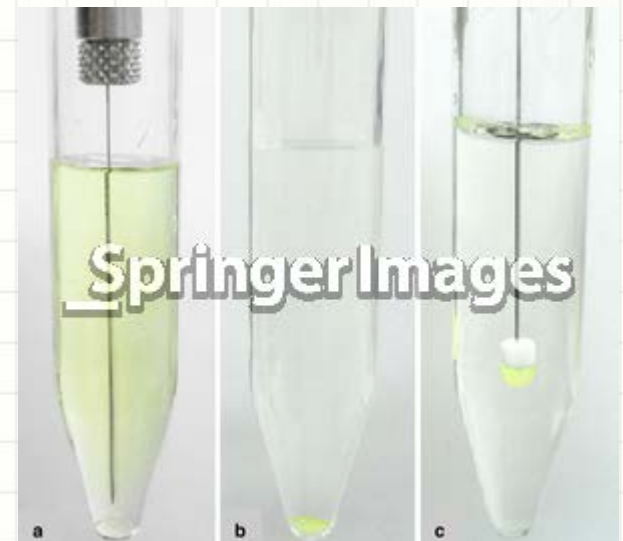
po przereagowaniu analitu do strumienia cieczy doprowadza się rozpuszczalnik, całość miesza się i następuje ekstrakcja analitu do fazy organicznej.

Mikroekstrakcja do pojedynczej kropli (ang. Single-Drop Microextraction, SDME):

ekstrakcja następuje przez rozpuszczanie się składników próbki w kropli cieczy zawieszonyj na końcu igły strzykawkij i zanurzonej w próbce;

warunkiem przeprowadzenia ekstrakcji jest większa rozpuszczalność analitu w rozpuszczalniku niż w próbce.

Po upływie określonego czasu, kropla rozpuszczalnika „wciągana” jest do strzykawkij i przenoszona np. do dozownika chromatografu.



Mikroekstrakcja przez membranę do fazy ciekłej (*ang. Hollow Fibre Liquid Phase Microextraction, HF-LPME*):

ekstrahent znajduje się w przestrzeniach porowatego włókna zamocowanego na końcach igieł dwóch mikrostrzykawk lub na końcu igły jednej mikrostrzykawki, zanurzonego w roztworze próbki.



Mikroekstrakcja przez membranę do fazy ciekłej (*ang. Hollow Fibre Liquid Phase Microextraction, HF-LPME*):

technika ta jest bardzo selektywna poprzez możliwość doboru odpowiedniego ekstrahenta oraz rodzaju porowatego włókna;

stosowany jest porowaty polipropylen

- małe pory włókna uniemożliwiają przedostanie się do niej dużych molekuł, co jest pożądane zwłaszcza w analityce płynów biologicznych.

Ekstrakcja micelarna ***(ang. Cloud Point Extraction, CPE):***

ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz w obecności związków powierzchniowo-czynnych;

przy udziale surfaktantów w układzie ekstrakcyjnym powstaje mikroemulsja, czyli układ makroskopowo homogeniczny natomiast mikroskopowo heterogeniczny:

- ✓ obniża się napięcie międzyfazowe
- ✓ zwiększa się powierzchnia wymiany masy
- ✓ zwiększa szybkość i efektywność procesu ekstrakcji.

Ekstrakcja micelarna ***(ang. Cloud Point Extraction, CPE):***

cząsteczki surfaktantu adsorbują się na granicy faz: roztwór wodny-powietrze lub roztwór wodny-roztwór organiczny tak, że część hydrofilowa zawsze jest skierowana w kierunku fazy wodnej;

po przekroczeniu krytycznego stężenia micelnego (*ang. critical micellar concentration, CMC*) cząsteczki surfaktantu tworzą agregaty zwane micelami, na skutek czego uzyskuje się rozdział dwóch faz: wodnej i micelarnrej.

Ekstrakcja micelarna

(ang. Cloud Point Extraction, CPE):

wraz ze wzrostem temperatury następuje wzrost wielkości pojedynczych micel, na skutek większej liczby agregacji monomerów;

technika ekstrakcji micelarnej, wykorzystuje zdolność solubilizacji analitów poprzez powstające agregaty, czyli skupiające się ze sobą monomery surfaktantów, powyżej krytycznego stężenia micelizacji (CMC) oraz po osiągnięciu temperatury zmętnienia;

solubilizacja oznacza zdolność do wchłaniania cząsteczek trudnorozpuszczalnych związków chemicznych (solubilizat) przez agregaty micelarne.

Ekstrakcja micelarna

(ang. Cloud Point Extraction, CPE):

rozdziół faz uzyskuje się podczas procesu wirowania, przeprowadza się także proces chłodzenia w łaźni lodowej;

po usunięciu fazy wodnej (najczęściej za pomocą pipety *Pasteura*), przed końcowym oznaczeniem, badana warstwa organiczna, zawierająca oznaczany analit w hydrofobowym rdzeniu miceli, rozpuszczana jest w odpowiednim rozpuszczalniku; zazwyczaj stosuje się do tego celu alkohole alifatyczne (metanol, etanol) oraz acetonitryl.

Ekstrakcja micelarna ***(ang. Cloud Point Extraction, CPE):***

na wydajność procesu mają wpływ:

- ✓ rodzaj i stężenie surfaktantu,
- ✓ pH badanej próbki,
- ✓ dodatek elektrolitu,
- ✓ czas wytrząsania, ogrzewania i wirowania,
- ✓ rodzaj odczynnika chelatującego.

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe (ang. Liquid-Solid Extraction, LSE albo Solid Phase Extraction, SPE):

polega na przeniesieniu analitu z próbki ciekłej lub gazowej do fazy stałej (zachodzi proces adsorpcji), którą stanowi złożo sorbentu, a następnie na elucji analitu z zastosowaniem właściwego rozpuszczalnika (eluentu).

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe:

Najczęściej jest przeprowadzana poprzez:

- ✓ dodatek sorbentu do próbki, wytrząsanie i zdekantowanie roztworu,
- ✓ przepuszczenie próbki przez rurkę sorpcyjną wypełnioną sorbentem lub dysk ekstrakcyjny.



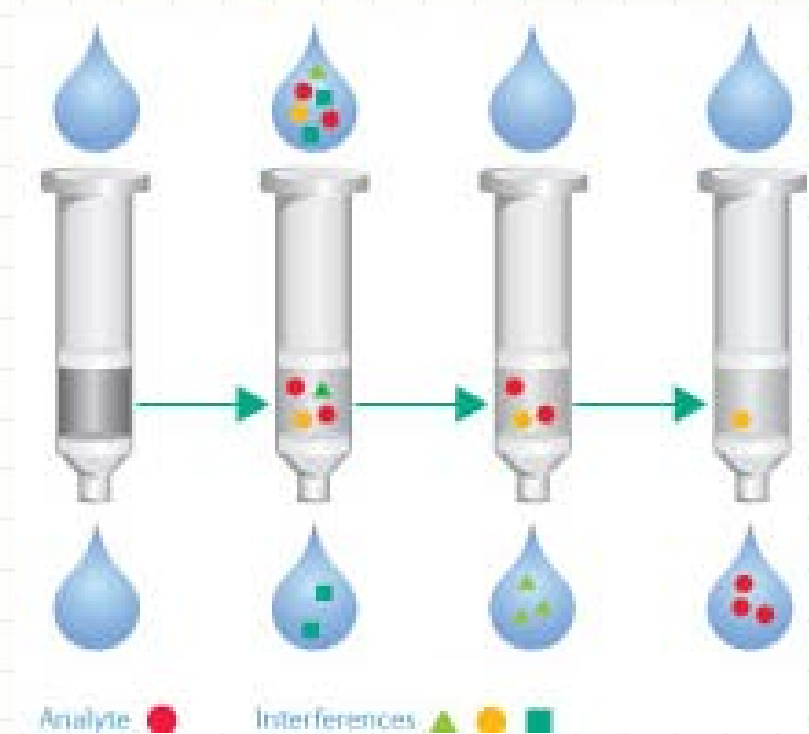
Ekstrakcja w układzie ciec-ciało stałe:



Ekstrakcja w układzie ciec-ciało stałe

- procedura:

1. kondycjonowanie kolumnienek
2. podanie próbki
3. przemywanie
4. elucja



Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

- procedura:

użycie dwóch lub więcej kolumnienek z różnymi adsorbentami umożliwia wstępne rozdzielenie analitów na grupy związków o podobnych właściwościach, co znacząco zwiększa czułość i selektywność stosowanych metod.



Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

- procedura:

ze względu na:

1. zatkanie porów materiału adsorbującego umieszczonego w rurce sorpcyjnej lub kolumnie, zwłaszcza jeśli próbka nie była uprzednio filtrowana,
2. ograniczenie natężenia przepływu próbki przez kolumnę, (może istotnie przedłużyć czas ekstrakcji),

stosowane są tzw. szybkie krążki ekstrakcyjne, wykonane z włókna szklanego, których zastosowanie pozwala znacznie skrócić czas ekstrakcji

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

- sorbenty:

Wypełnienie	Struktura związanego ligandu
Odwrócone fazy	
Octadecyl (C18)	$-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
Octyl (C8)	$-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$
Ethyl (C2)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Cyklohexyl	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Phenyl	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
Normalne fazy	
Cyjano (CN)	$-(\text{CH}_2)_3\text{CH}$
Amino (NH ₂)	$-(\text{CH}_2)\text{NH}_2$
Diol (COHCOH)	$-(\text{CH}_2)_3-\text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$
Adsorpcyjne	
Żel krzemionkowy	$-\text{SiOH}$
Florisil ®	Mg_2SiO_3
Tlenek glinu	Al_2O_3

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

- sorbenty:

Wypełnienie	Struktura związanego ligandu
Jonowymienne	
Amino (NH ₂)	-(CH ₂) ₃ NH ₂
1,2 – Amino (NH/NH ₂)	-(CH ₂) ₃ NH CH ₂ CH ₂ NH ₃
Amina IV-rzędowa (N ⁺)	-(CH ₂) ₂ COOH
Kwas karboksylowy (COOH)	-(CH ₂) ₃ N ⁺ (CH ₃) ₂
Kwas (SO ₂ OH)	-(CH ₂) ₃ SO ₂ OH
Kwas (Ar SO ₂ OH)	-(CH ₂) ₃ SO ₂ OH
SE	
Sephadex® G-25	Dextran
Szerokoporowate	
RP Butyl (C4)	-(CH ₂) ₃ CH ₃
HI HI-propyl (C3)	-(CH ₂) ₂ CH ₃
IE CBX (kwas karboksylowy)	-COOH
PEI (polietylenoimina)	-(CH ₂ CH ₂ NH) _n -

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

- eluenty:

- ✓ w przypadku ekstrakcji na fazach polarnych siłę elucji wyznacza polarność i polaryzowalność eluentu,
- ✓ dla faz niepolarnych siła elucji zależy od niespecyficycznych sił van der Waalsa i wzrasta ze wzrostem rozmiarów niepolarnych fragmentów cząstek rozpuszczalników,

w celu ułatwienia wyboru eluentu wszystkie rozpuszczalniki ułożono w szeregi eluotropowe

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

– eluenty:

rozpuszczalniki uszeregowane zgodnie ze wzrastającą mocą elucyjną (dla sorbentu polarnego):

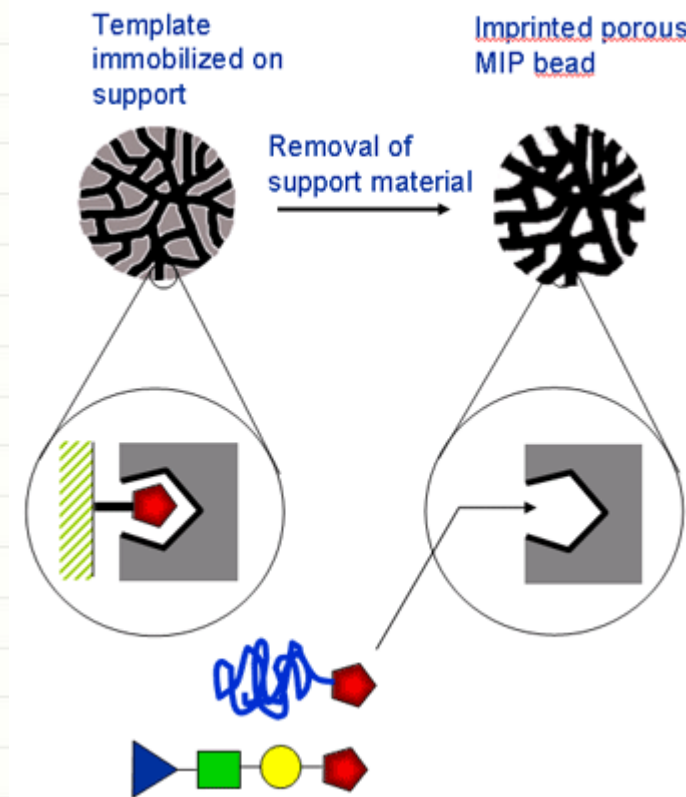
1. n-Pentan
 2. Eter naftowy
 3. n-Heksan
 4. Cykloheksan
 5. Tetrachlorek węgla
 6. Toluen
 7. Eter dietylowy
 8. Chloroform
 9. Dichlorometan
 10. Tetrahydrofuran
 11. Aceton
 12. Octan etylu
 13. Acetonitryl
 14. Pirydyna
 15. Etanol
 16. Metanol
- Woda (b. duża siła elucji)
Kwas octowy (b. duża siła elucji)

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe - ekstrakcja z ograniczonym dostępem do fazy stacjonarnej (ang. Restricted Access Material, RAM):

ograniczenie powoduje zewnętrzną, stykającą się z matrycą, powierzchnią fazy stacjonarnej, której właściwości fizyczne lub chemiczne uniemożliwiają sorpcję cząsteczek o dużych rozmiarach, takich jak: białka, kwasy nukleinowe czy polimery.

Technika RAM łączy w sobie mechanizm wykluczania z mechanizmem podziałowym.

Ekstrakcja do fazy stałej z wykorzystaniem sorbentu z nadrukiem molekularnym (ang. *Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction, MISPE*):



Ekstrakcja do fazy stałej z wykorzystaniem sorbentu z nadrukiem molekularnym (ang. *Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction, MISPE*):

w sorbencie, który jest polimerem, znajdują się trójwymiarowe miejsca wychwytu (wnęki), odpowiadające wymiarom i charakterowi chemicznemu cząsteczki analitu;

mechanizm ekstrakcji oparty jest na efekcie wykluczania, wynikającego z różnic w wielkości i kształcie cząsteczek oraz charakteru związku i wynikających z niego sposobów oddziaływań z polimerem.

Ekstrakcja do fazy stałej z wykorzystaniem sorbentu z nadrukiem molekularnym (ang. Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction, MISPE):

jako monomery funkcyjne stosowane są:

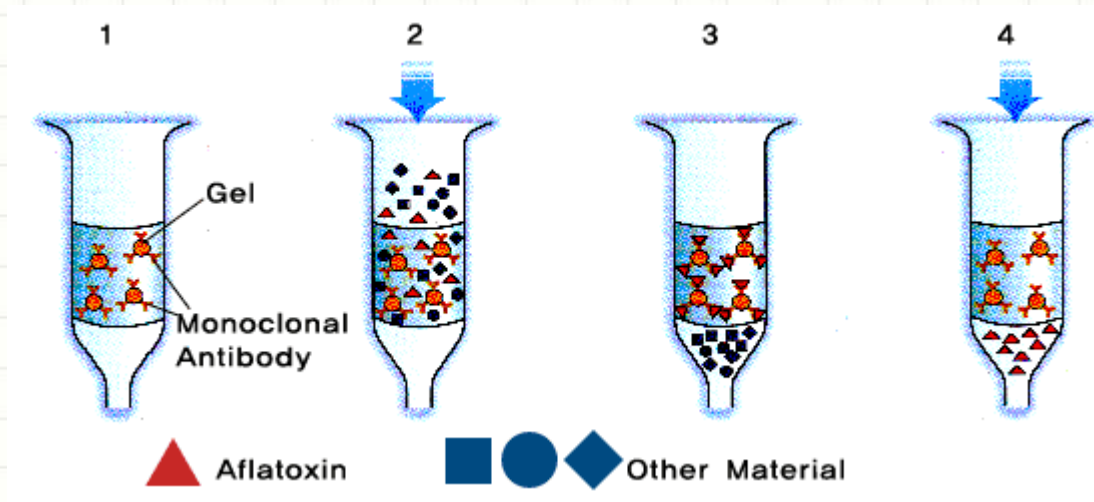
- ✓ kwas akrylowy,
- ✓ kwas metakrylowy,
- ✓ kwas 4-winylobenzoowy,
- ✓ winylopirydyna,
- ✓ winyloimidazol,
- ✓ alliloamina,
- ✓ styren,
- ✓ akrylonitryl,
- ✓ metakrylan metylu,
- ✓ akrylamid.

Ekstrakcja do fazy stałej z wykorzystaniem sorbentu z nadrukiem molekularnym (ang. *Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction, MISPE*):

jako rozpuszczalniki najczęściej używane są:

- ✓ toluen,
- ✓ acetonitryl,
- ✓ chloroform,
- ✓ metanol.

Ekstrakcja do fazy stałej z wykorzystaniem immunosorbentów (ang. Immunoaffinity Solid Phase Extraction, ISPE):



Ekstrakcja do fazy stałej z wykorzystaniem immunosorbentów (ang. Immunoaffinity Solid Phase Extraction, ISPE):

ten typ ekstrakcji polega na rozpoznaniu molekuly analitu przez przeciwciało (na zasadzie oddziaływania antygen-przeciwciało) unieruchomione poprzez wiązania kowalencyjne z powierzchnią nośnika, np. krzemionki.

Ekstrakcja do fazy stałej z wykorzystaniem immunosorbentów (ang. Immunoaffinity Solid Phase Extraction, ISPE):

immunosorbenty są stosowane do ekstrakcji pojedynczego analitu, analitu i jego metabolitów oraz klasy strukturalnie podobnych analitów.

Stanowią najbardziej selektywne sorbenty.

Ich zastosowanie umożliwia ekstrakcję śladowych ilości analitów z próbek o bardzo bogatej matrycy.

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

– mikroekstrakcja do fazy stałej, SPME:



Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

– mikroekstrakcja do fazy stałej, SPME:

jest odmianą ekstrakcji do fazy stałej;

sorbent nanoszony jest na cienkie włókno szklane lub kwarcowe;

najczęściej stosowanymi sorbentami są:

- ✓ polidimetylosiloksan (PDMS),
- ✓ poliakryl (PA)
- ✓ i ich mieszaniny, np. polidimetylosiloksan - polidiwinylobenzen (PDMS / DVB), Carbowax, Carboxen;

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

– mikroekstrakcja do fazy stałej, SPME:

procedura składa się z dwóch etapów:

1. podziału związków organicznych pomiędzy fazą stacjonarną osadzoną na włóknie i matrycę - etap adsorpcji;
2. desorpcji termicznej (gorący dozownik).

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

– mikroekstrakcja do fazy stałej, SPME:

największymi zaletami są:

- ✓ całkowite wyeliminowanie rozpuszczalników
- ✓ brak wrażliwości na zawiesiny obecne w próbce
- ✓ uproszczenie procedury powodujące mniejsze ryzyko popełnienia błędu grubego i systematycznego oraz skrócenie czasu analizy.

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

– mikroekstrakcja do fazy stałej, SPME:

wady techniki:

- ✓ metoda wymaga częstej kalibracji oraz szczególnej dbałości o czystość włókna sorpcyjnego
- ✓ w celu uzyskania powtarzalnych wyników niezbędne jest dokładne kontrolowanie i odtwarzanie parametrów procesu sorpcji i desorpcji analitów z włókna.

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

– ekstrakcja z zastosowaniem ruchomego elementu sorpcyjnego (ang. Stir Bar Sorptive Extraction, SBSE):



Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

– ekstrakcja z zastosowaniem ruchomego elementu sorpcyjnego (ang. Stir Bar Sorptive Extraction, SBSE):

ekstrakcję wykonuje się mieszadłem magnetycznym pokrytym warstwą sorbentu - jest to pręt magnetyczny umieszczony w szklanej osłonie, którą pokrywa sorbent;

komercyjnie dostępne są mieszadła o długości 1 cm, pokryte warstwą polidimetylosiloksanu o grubości 0,5 mm.

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

– ekstrakcja z zastosowaniem ruchomego elementu sorpcyjnego (ang. Stir Bar Sorptive Extraction, SBSE):

podczas ekstrakcji, mieszadełko jest zanurzone w roztworze próbki lub umieszczone w gazowej fazie nadpowierzchniowej.

Mieszadełka pokryte PDMS można stosować wielokrotnie, nawet więcej niż 50 razy.

Technika ta należy do metod równowagowych - czas ekstrakcji zależy od kinetyki procesu i przeciętnie wynosi 30–150 min.

***Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe
– mikroekstrakcja do sorbentu upakowanego
w strzykawce (ang. Microextraction by
Packed Sorbent, MEPS):***



Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe – mikroekstrakcja do sorbentu upakowanego w strzykawce (ang. Microextraction by Packed Sorbent, MEPS):

technika ta jest czasem nazywana krótką kolumną chromatograficzną w strzykawce;

złóże sorbentu jest integralną częścią strzykawki, a nie osobną kolumną - przemywanie, kondycjonowanie złoża, sorpcja i desorpcja wykonywane są w tym samym miejscu - w strzykawce, którą również wprowadza się próbkę do dozownika chromatografu cieczowego lub gazowego.

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

- zalety:

1. znaczące zmniejszenie ilości używanych rozpuszczalników,
2. możliwość izolacji i wzbogacania zarówno analitów lotnych, jak i nielotnych, ekstrakcji składników organicznych i nieorganicznych,
3. eliminacja problemów związanych z tworzeniem się emulsji w procesie ekstrakcji (ciecz-ciecz), albo pienienia się próbki (ciecz-gaz),
4. możliwość wykorzystania w procesie izolacji i wzbogacania, ale także w trakcie oczyszczania i frakcjonowania ekstraktów,
5. możliwość przechowywania analitów zatrzymanych w warstwie sorbentu przez długi czas,

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

- zalety:

6. duży wybór stałych sorbentów umożliwia uzyskanie znacznej selektywności procesu wzbogacania, co zmniejsza ryzyko interferencji,
7. wysoka powtarzalność procesu,
8. łatwość automatyzacji procesu,
9. możliwość zastosowania w terenie.

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe

- wady:

1. straty analitu spowodowane niecałkowitą desorpcją,
2. konieczność wzbogacania eluatu po desorpcji,
3. czasami niska powtarzalność procesu,
4. czasochłonność.



DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ