

mgr Marta Hryniewicka  
Instytut Chemii  
Uniwersytet w Białymstoku,

## **EKSTRAKCYJA DO FAZY CIEKŁEJ W BADANIACH PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH**

### **Introduction**

Analysis of environmental samples is an important area of research because of the ability to control the level of concentration of pollutants found in different parts of the environment (water, waste water, waste, soil). It allows you to make a current assessment of the environmental situation, and may be helpful to indicate ways to prevent pollution. Anthropogenic increase contributes to the appearance of new substances and compounds in the environment.

The most characteristic groups of analytes present in environmental samples are inorganic gases ( $O_2$ ,  $CO_2$ ), dissolved organic substances (pesticides, dioxins, organometallic compounds, volatile organic compounds, petroleum compounds, trihalomethanes, phenols, polychlorinated biphenyls, drugs and their metabolites), dissolved inorganic substances, surfactants, heavy metals and others.

There is a need to have proper analytical procedures, which will mean a selective analytes in samples characterized by complex and often variable in composition and the matrix, such as environmental samples. Most of the impurities present in these samples is present at the level of the tracks. Therefore, a special role is played by stage of preparing samples for analysis, and in particular the operations of isolation and enrichment of analytes.

Sample preparation is a key step in most analytical processes. It is often time-consuming and it is estimated that the collection and preparation of samples for further analysis accounts for about 70% of the duration of the whole analysis. The main goal is to separate the contaminants from the test and the corresponding concentration of the constituents of the sample. Errors occurring in this stage of the negative influence on the test result.

In the preparation of samples for analysis are of particular importance extractive techniques. The most popular and oldest technique used to isolate analytes is the liquid - liquid extraction. Due to its numerous flaws and analysts striving to miniaturize devices and the amount of chemicals used, a number of modifications of classical liquid extraction, such as single drop microextraction, hollow fibre liquid phase microextraction, supercritical fluid extraction, micellar extraction, cloud point extraction. In this work some of them are described.

## Wstęp

Analiza próbek środowiskowych jest ważnym obszarem badań analityków. Pozwala m.in. na dokonanie aktualnej oceny sytuacji ekologicznej oraz może być pomocna we wskazaniu sposobów zapobiegania zanieczyszczeniom występującym w różnych elementach środowiska (wodach, ściekach, odpadach, glebie).

Wzrost antropopresji przyczynia się do pojawiania się nowych substancji i związków w środowisku. Do najbardziej charakterystycznych grup analitów obecnych w próbkach środowiskowych należą: gazy nieorganiczne ( $O_2$ ,  $CO_2$ ), rozpuszczone substancje organiczne (np. pestycydy, dioksyny, związki metaloorganiczne, lotne związki organiczne, związki ropopochodne, trihalometany, fenole, polichlorowane bifenyle, leki i ich metabolity), rozpuszczone substancje nieorganiczne, substancje powierzchniowo czynne, metale ciężkie i inne.

Istnieje potrzeba dysponowania odpowiednimi procedurami analitycznymi, które pozwolą na selektywne oznaczanie analitów w próbkach charakteryzujących się skomplikowanym, a często także i zmiennym składem matrycy. Większość zanieczyszczeń obecnych w próbkach środowiskowych występuje w ilościach śladowych i ultraśladowych. W związku z tym szczególną rolę odgrywa etap przygotowania próbek do analizy, a w szczególności operacje izolacji i wzbogacania analitów.

Przygotowanie próbek stanowi zasadniczy etap większości procesów analitycznych. Często jest on czasochłonny i ocenia się, że pobieranie i przygotowanie próbki do dalszej analizy stanowi ok. 70% czasu jej trwania. Głównym jego celem jest oddzielenie zanieczyszczeń od badanych składników oraz odpowiednie zatępienie próbki.

W przygotowaniu próbek do analizy szczególne znaczenie mają techniki ekstrakcyjne. Najpopularniejszą i najstarszą techniką stosowaną w celu izolacji analitów jest ekstrakcja w układzie ciecz – ciecz. W związku z licznymi jej wadami i dążeniem analityków do miniaturyzacji urządzeń jak i ilości stosowanych odczynników chemicznych powstało wiele modyfikacji klasycznej ekstrakcji cieczowej, m.in. mikroekstrakcja kroplą rozpuszczalnika, mikroekstrakcja poprzez membranę do fazy ciekłej, ekstrakcja micelarna, ekstrakcja z wykorzystaniem płynów w stanie nadkrytycznym i inne.

## 2. Charakterystyka wybranych technik ekstrakcji cieczowej

### 2.1. Klasyczna technika ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz

Najstarszą metodą ekstrakcyjną wykorzystywaną w praktyce laboratoryjnej jest ekstrakcja w układzie ciecz – ciecz (*Liquid – Liquid Extraction – LLE*). Proces wydzielania analitu zachodzi zgodnie z prawem podziału Nernsta:

$$K_c = C_o/C_w$$

gdzie:  $K_c$  – stała podziału;

$C_o$  – stężenie składnika w fazie organicznej;

$C_w$  – stężenie składnika w fazie wodnej.

Następuje równowagowy podział określonej substancji między fazę wodną i niemieszającą się z nią fazę organiczną. Ekstrakcja jest procesem zachodzącym w układzie dwufazowym i trójskładnikowym. Jak wynika w reguły faz Gibbsa układ taki w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem ma jeden stopień swobody.

Wyrażenie definiujące współczynnik podziału dotyczy wyłącznie takich warunków, w których analit występuje w tej samej postaci w obu fazach ciekłych. W praktyce spotyka się małą ilość takich układów, w związku z tym wprowadzono wielkość bardziej praktyczną tj. współczynnik ekstrakcji:

$$D = \Sigma (C_A)_o / \Sigma (C_A)_w$$

gdzie: D – współczynnik ekstrakcji;  
 $\Sigma (C_A)_o$  – całkowite stężenie składnika A w fazie organicznej;  
 $\Sigma (C_A)_w$  – całkowite stężenie składnika A w fazie wodnej.

Równanie to jest prawdziwe bez względu na postać, w jakiej składnik A w tych roztworach występuje.

Znajomość wartości współczynnika ekstrakcji (D) pozwala obliczyć procent ekstrakcji (%E) oraz konieczną krotność ekstrakcji w celu otrzymania praktycznie ilościowego wyekstrahowania substancji:

$$\%E = 100D / (D + V_w / V_o)$$

gdzie: %E – procent ekstrakcji;  
 D – współczynnik ekstrakcji;  
 $V_w$  – objętość fazy wodnej;  
 $V_o$  – objętość fazy organicznej.

Stężenie wyekstrahowanej substancji w fazie wodnej po n – krotnej ekstrakcji wynosi  $C_{wn}$ :

$$C_{wn} = C_{wo} [V_w / (V_w + DV_o)]^n$$

gdzie:  $C_{wo}$  – stężenie substancji w fazie wodnej przed ekstrakcją;  
 $V_w$  – objętość fazy wodnej;  
 $V_o$  – objętość fazy organicznej.

Z powyższego wzoru wynika, że ekstrakcja jest znacznie bardziej wydajna, gdy prowadzimy ją wielokrotnie małymi objętościami rozpuszczalnika, niż w przypadku jednokrotnej ekstrakcji sumaryczną ilością rozpuszczalnika.

Technika ekstrakcji w układzie ciecz – ciecz nie wymaga stosowania skomplikowanej aparatury, a etap izolacji pożądanego składnika próbk jest prosty do przeprowadzenia. Służy głównie do ekstrakcji mikroskładników, zazwyczaj nielotnych.<sup>1</sup>

Stosując LLE wyizolowano m.in. pestycydy, polichlorowane bifenyle, węglowodory i ich pochodne, leki i ich metabolity, jony metali. Przykłady zastosowania tego typu ekstrakcji w analizie próbek środowiskowych przedstawiono w tabeli 1.

<sup>1</sup> P. Stepnowski, E. Synak, B. Szafranek, Z. Kaczyński, *Techniki separacyjne*, Uniwersytet Gdański, Gdańsk, 2010, s. 30 – 90.

Technika klasycznej ekstrakcji w układzie ciecz – ciecz wymaga używania wysokiej czystości rozpuszczalników organicznych, zwykle lotnych (głównie: chloroform, dichlorometan, cykloheksan, heksan, aceton). Do innych niedogodności należy konieczność używania dużych ilości toksycznych rozpuszczalników i potrzeba ich późniejszej utylizacji, mała selektywność procesu oraz niski współczynnik zażęzania poszczególnych związków.<sup>2</sup>

Grupę technik ekstrakcyjnych, które znalazły zastosowanie w analizie próbek stałych stanowią techniki oparte na wykorzystaniu dodatkowych czynników wspomagających proces ekstrakcji analitów za pomocą rozpuszczalnika (tabela 2).

Czynnikami dodatkowymi wspomagającymi proces ekstrakcji, mogą być np. ultradźwięki, podwyższone ciśnienie, temperatura. Ultradźwięki stanowią źródło dodatkowej porcji energii, która ułatwia uwolnienie niektórych analitów z próbki (sonikacja); przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika (ASE – Accelerated Solvent Extraction) przebiega pod zwiększonym ciśnieniem (od 0,7 do 1,4 MPa) i w podwyższonej temperaturze (ok. 150°C).

**Tabela 1.** Wybrane przykłady zastosowania ekstrakcji cieczowej do oznaczania analitów w próbkach środowiskowych.

Analit	Matryca	Rozpuszczalnik	Metoda oznaczania	Granica wykrywalności (LOD) lub oznaczalności (LOQ)	Lit.
enrofloksacyna (antybiotyk)	ścieki hodowlane	dichlorometan	LC – DAD	LOD = 0,6µg L <sup>-1</sup>	3
Cu (I)	woda, gleba	chloroform	spektrofotometria UV – VIS	LOD = 2 ng mL <sup>-1</sup> LOD = 4ng g <sup>-1</sup>	4
florfenikol (lek weterynaryjny)	osady morskie	aceton	HPLC – UV	LOQ = 1 µg g <sup>-1</sup>	5
pestycydy (np. atrazyna, simazyna)	woda powierzchniowa	dichlorometan	LC – UV	LOD=0,01 – 0,5µg L <sup>-1</sup>	6
pyretroidy (insektycydy)	woda powierzchniowa	dichlorometan	GC – ECD	LOD = 5 – 20 ng L <sup>-1</sup>	7

<sup>2</sup> Z. Witkiewicz, *Podstawy chromatografii*, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 2012, s. 403 – 406.

<sup>3</sup> E. Pierini, G. Famigliani, F. Mangani, A. Cappiello, *Fate of enrofloxacin in swine sewage*, „Agric. Food Chem.” 2004, nr 52, s. 3473 – 3477.

<sup>4</sup> K. Shrivastava, *Monitoring of copper level in water and soil samples by using liquid-liquid extraction*, „Environ. Monit. Assess.” 2010, nr 168, s. 315 – 319.

<sup>5</sup> V. Hormazabal, I. Steffena, M. Yndestad, *Simultaneous extraction and determination of florfenicol and the metabolite florfenicol amine in sediment by high – performance liquid chromatography*, „J. Chrom. A” 1996, nr 724, s. 364 – 366.

<sup>6</sup> S. Chiron, A. Fernandez Alba, D. Barcelo, *Comparison of on-line solid-phase disk extraction to liquid-liquid extraction for monitoring selected pesticides in environmental waters*, „Environ. Sci. Technol.” 1993, nr 27, s. 2352 – 2359.

<sup>7</sup> J. Wu, J. Lu, C. Wilson, Y. Lin, H. Lu, *Effective liquid-liquid extraction method for analysis of pyrethroid and phenylpyrazole pesticides in emulsion-prone surface water samples*, „J. Chrom. A.” 2010, nr 1217, s. 6327 – 6333.



glikole polipropylenowe	woda rzeczna	chloroform	LC – UV	LOD = 2 µg L <sup>-1</sup>	8
fenole	-	acetonitryl	HPLC – UV	-	9
Au (I), Au (III), Ag (I)	ścieki	4-metylo-pentan-2-on	AAS	-	10
triklosan	osady morskie, ścieki miejskie	dichlorometan	LC – MS/MS	LOD = 3,50 µg kg <sup>-1</sup> LOD = 0,35 µg L <sup>-1</sup>	11

**Tabela 2.** Techniki ekstrakcji do fazy ciekłej wraz z jej modyfikacjami.

Akronim	Nazwa angielska	Nazwa polska
LLE	Liquid – Liquid Extraction	Ekstrakcja w układzie ciecz – ciecz
LLLME	Liquid – Liquid – Liquid microextraction	Mikroekstrakcja w układzie ciecz – ciecz
SDE	Single Drop Extraction	Ekstrakcja kroplą rozpuszczalnika
SDME	Single Drop Microextraction	Mikroekstrakcja kroplą rozpuszczalnika
DI – SDME	Direct – Single Drop Microextraction	Bezpośrednia mikroekstrakcja kroplą rozpuszczalnika
HS – SDME	Headspace – Single Drop Microextraction	Mikroekstrakcja kroplą rozpuszczalnika z fazy nadpowierzchniowej
HF – LPME	Hollow Fibre Liquid Phase Microextraction	Mikroekstrakcja poprzez membranę do fazy ciekłej
SFE	Supercritical Fluid Extraction	Ekstrakcja z wykorzystaniem płynów w stanie nadkrytycznym
ME	Micellar Extraction	Ekstrakcja micelarna
CPE	Cloud Point Extraction	Ekstrakcja do punktu zmętnienia
MAE	Microwave Assisted Extraction	Ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym
MPLLE	Middle Pressure Liquid Extraction	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika pod zwiększonym ciśnieniem
ASE	Accelerated Solvent Extraction	Przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika

<sup>8</sup> J. Rychłowska, A. Zgoła, T. Grześkowiak, Z. Łukaszewski, *Isolation of poly(propylene glycol)s from water for quantitative analysis by reversed-phase liquid chromatography*, „J. Chrom. A.” 2003, nr 1021, s. 11 – 17.

<sup>9</sup> E. A. Podolina, O. B. Rudakov, F. Vin Thin, L. V. Rudakova, *Low-temperature liquid extraction as a method of the pretreatment of phenol samples for reversed-phase HPLS*, „J. Anal. Chem.” 2010, nr 65, s. 117 – 119.

<sup>10</sup> M.S. El-Shahawi, A.S. Bashammakh, S.O. Bahaffi, *Chemical speciation and recovery of gold(I, III) from wastewater and silver by liquid–liquid extraction with the ion-pair reagent amiloride mono hydrochloride and AAS determination*, „Talanta” 2007, nr 72, s. 1494 – 1499.

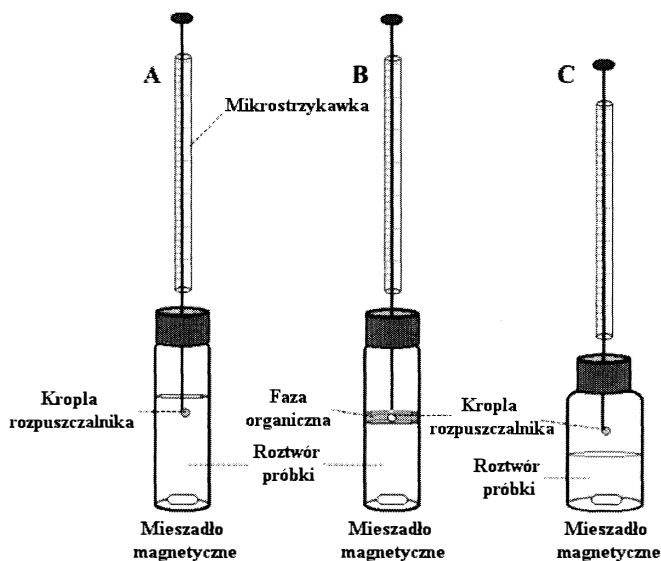
<sup>11</sup> A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, L. Piedra, M. Mézcua, M.José Gómez, *Evaluation of triclosan and biphenylol in marine sediments and urban wastewaters by pressurized liquid extraction and solid phase extraction followed by gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography mass spectrometry*, „Anal. Chim. Acta” 2003, nr 480, s. 193 – 205.

## 2.2. Mikroekstrakcja kroplą rozpuszczalnika

Modyfikacją ekstrakcji ciec-z ciec jest mikroekstrakcja kroplą rozpuszczalnika organicznego (*Single Drop Microextraction – SDME*). Po raz pierwszy zastosowano ją w 1996 roku do ekstrakcji chloroformem pary jonowej utworzonej przez dodecylsulfan(VI) sodu, z błękitem metylenowym.<sup>12</sup>

W technice tej wykorzystuje się mikrostrzykawkę, do której zasysane są mikrolitrowe objętości rozpuszczalnika. Igła mikrostrzykawkki wprowadzana jest do naczynka pomiarowego zawierającego analizowaną próbkę. Specjalny tłoczek umożliwia wypchnięcie rozpuszczalnika z igły w postaci kropli, która utrzymuje się na końcu igły. Po upływie pewnego czasu kroplę rozpuszczalnika zasysa się z powrotem do igły, którą następnie wyjmuje się z naczynka. Ekstrakcja następuje przez rozpuszczanie się składników próbki w kropli cieczy zawieszonyj na końcu igły. Niezbędnym warunkiem przeprowadzenia procesu ekstrakcji jest większa rozpuszczalność analitu w rozpuszczalniku ekstrahującym niż w roztworze próbki. Schematy zestawów do mikroekstrakcji kroplą rozpuszczalnika przedstawia rysunek nr 1.

**Rysunek 1.** Różne sposoby prowadzenia mikroekstrakcji pojedynczą kroplą rozpuszczalnika (SDME): (A) bezpośrednia (DI-SDME); (B) mikroekstrakcja w układzie ciec-z ciec (LLLME); (C) z fazy nadpowierzchniowej (HS-SDME).<sup>13</sup>



Istnieją dwa typowe sposoby przeprowadzania SDME, mianowicie: DI-SDME (*direct immersion single drop microextraction*) w przypadku, gdy kropla rozpuszczal-

<sup>12</sup> H. Liu, P.K. Dasgupta, *Analytical chemistry in a drop. Solvent extraction in a microdrop*, „Anal. Chem.” 1996, nr 68, s. 1817 – 1821.

<sup>13</sup> F. Pena-Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho *Liquid-phase microextraction techniques within the framework of green chemistry*, „Trends Anal. Chem.” 2010, nr 29, s. 617 – 628.

nika jest bezpośrednio zanurzona w próbce oraz HS-SDME (*headspace single drop microextraction*), gdy lotne anality z próbki ciekłej znajdujące się w fazie gazowej rozpuszczają się w kropli rozpuszczalnika umieszczonej nad powierzchnią próbki. W pierwszym przypadku ekstrakcja następuje przez podział analitu między dwie ciekłe fazy, zaś w drugim między fazę gazową i ciekłą. Mikroekstrakcja w układzie ciecz-ciecz LLLME (*liquid-liquid-liquid microextraction*) wymaga użycia jeszcze jednego, trzeciego, rozpuszczalnika. Objętości stosowanych rozpuszczalników ulegają stopniowemu zmniejszeniu. Pierwszą fazę stanowi zazwyczaj woda w ilości kilku mL, drugą jest rozpuszczalnik organiczny (do 1 mL) i ostatnią kropla cieczy zwykle wody (kilka  $\mu\text{L}$ ) zawieszona w organicznej membranie.

Na zanurzoną kroplę rozpuszczalnika działają siły: ciężkości, wyporu i napięcia powierzchniowego – ich wypadkowa powoduje utrzymywanie się jej na końcu igły. W przypadku, gdy kropla jest zanurzona w cieczy zaleca się delikatne i powolne mieszanie, aby nie spowodować oderwania się kropli od igły. Ograniczenia te nie występują w przypadku, gdy kropla znajduje się nad powierzchnią cieczy. Uzyskany ekstrakt jest poddawany dalszej analizie.

Efektywność ekstrakcji zależy od: wielkości kropli, rodzaju rozpuszczalnika i jego zdolności do rozpuszczania się w matrycy próbki, czasu kontaktu z próbką, temperatury próbki. Do ekstrakcji można stosować pojedynczy rozpuszczalnik lub mieszaninę rozpuszczalników w celu poprawy selektywności prowadzonego procesu.

Do zalet ekstrakcji kroplą rozpuszczalnika można zaliczyć: prostotę konstrukcji, niskie koszty aparatury i odczynników, krótki czas pomiaru oraz większą precyzję w porównaniu do klasycznej ekstrakcji ciecz – ciecz. Przykłady zastosowania SDME zostały przedstawione w tabeli 3.

**Tabela 3.** Wybrane przykłady zastosowania mikroekstrakcji kroplą rozpuszczalnika.

Analityt	Próbka	Ekstrahent	Sposób ekstrakcji	Metoda oznaczania	Lit.
policykliczne węglowodory aromatyczne	woda wodociągowa, woda z potoku, woda rzeczna	ciecz jonowa	DI-SDME	HPLC-UV	14
As, Sb, Bi, Pb, Sn, Hg	certyfikowany materiał odniesienia	tetrahydroboran sodu	HS-SDME	ETV-ICP-MS	15
cyjanokompleksy: Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cd(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cu(CN) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , Hg(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Zn(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ścieki przemysłowe i woda rzeczna	bufor fosforanowy (pH = 6,5)	HS-SDME	CE	16

<sup>14</sup> C. Yao, W.R. Pitner, J. L. Anderson, *Ionic liquids containing the tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate anion: a new class of highly selective and ultra hydrophobic solvents for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons using single drop microextraction*, „Anal. Chem.” 2009, nr 81, s. 5054 – 5063.

<sup>15</sup> S. Gil, M.T.C. de Loos-Vollebregt, C. Bendicho, *Optimization of a single-drop microextraction method for multielemental determination by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry following in situ vapor generation*, „Spectrochim. Acta Part B” 2009, nr 64, s. 208 – 214.

<sup>16</sup> S. Jermak, B. Pranaitytė, A. Padarauskas, *Ligand displacement, headspace single-drop microextraction, and capillary electrophoresis for the determination of weak acid dissociable cyanide*, „J. Chrom. A” 2007, nr 1148, s. 123 – 127.

terpeny	woda	-	HS-SDME	GC-MS	17
fenole	woda	octan heksylu	DI-SDME	GC-MS	18
chemiczne środki bojowe	woda	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CCl <sub>4</sub> (3:1 v/v)	DI-SDME	GC-MS	19
organofosforanowe pestycydy	woda	toluen	DI-SDME	GC-FPD	20
Se <sub>total</sub> i Se (IV)	woda	-	HS-SDME	EAAS	21
chlorobenzeny	woda	ciecz jonowa	MW-HS- -SDME	HPLC-PAD	22
benzen, toluen, etyloben- zen, o-ksylen	woda	-	DI-SDME HS-SDME	GC-FID	23

ETV–ICP–MS (*electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*) – spektrometria mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie poprzez elektrotermiczne odparowanie

CE (*capillary electrophoresis*) – elektroforeza kapilarna

GC–FPD (gas chromatography with flame photometric detection) – chromatografia gazowa z detekcją fotometryczną

EAAS (*electrothermal atomic absorption spectrometry*) – elektrotermiczna atomowa spektrometria absorpcyjna

MW–HS–SDME (*microwave and headspace single-drop microextraction*) – mikroekstrakcja kroplą rozpuszczalnika z fazy nadpowierzchniowej wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym

GC–FID (gas chromatography with flame ionisation detection) – chromatografia gazowa z detekcją jonową

<sup>17</sup> J. Romero, P. López, C. Rubio, R. Batlle, *Strategies for single-drop microextraction optimisation and validation: Application to the detection of potential antimicrobial agents*, „J. Chrom. A” 2007, nr 1166, s. 24 – 29.

<sup>18</sup> M. Saraji, M. Bakhshi, *Determination of phenols in water samples by single-drop microextraction followed by in-syringe derivatization and gas chromatography–mass spectrometric detection*, „J. Chrom. A” 2005, nr 1098, s. 30 – 36.

<sup>19</sup> M. Palit, D. Pardasani, A. K. Gupta, D. K. Dubey, *Application of single drop microextraction for analysis of chemical warfare agents and related compounds in water by gas chromatography/mass spectrometry*, „Anal. Chem.” 2005, nr 77, s. 711 – 717.

<sup>20</sup> Q. Xiao, B. Hu, Ch. Yu, L. Xia, Z. Jiang, *Optimization of a single-drop microextraction procedure for the determination of organophosphorus pesticides in water and fruit juice with gas chromatography–flame photometric detection*, „Talanta” 2006, nr 69, s. 848 – 855.

<sup>21</sup> S. Fragueiro, I. Lavilla, C. Bendicho, *Hydride generation-headspace single-drop microextraction–electrothermal atomic absorption spectrometry method for determination of selenium in waters after photoassisted prereduction*, „Talanta” 2006, nr 68, s. 1096 – 1101.

<sup>22</sup> L. Vidal, C. E. Domini, N. Grané, E. Psillakis, A. Canals, *Microwave-assisted headspace single-drop microextraction of chlorobenzenes from water samples*, „Anal. Chim. Acta” 2007, nr 592, s. 9 – 15.

<sup>23</sup> A. Sarafraz-Yazdi, S.H. Khaleghi-Miran, Z. Es’haghi, *Comparative study of direct immersion and headspace single drop microextraction techniques for BTEX determination in water samples using GC-FID*, „Internat. J. Environ. Anal. Chem.” 2010, nr 90, s. 14 – 15.

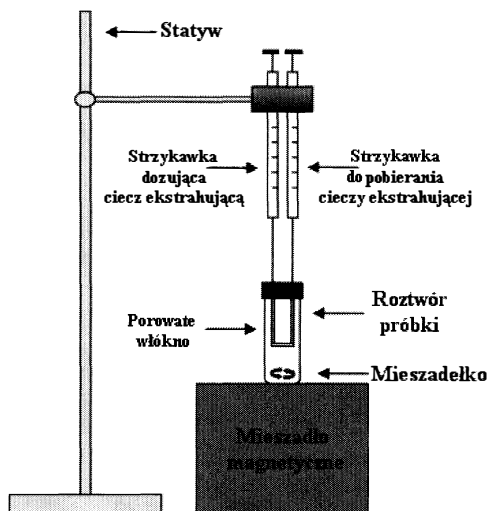
HPLC–PAD (*high pressure liquid chromatography – photodiode array detector*) – wysokosprawna chromatografia cieczowa z detektorem fotodiodowym)

### 2.3. Mikroekstrakcja poprzez membranę do fazy ciekłej

W mikroekstrakcji kroplą rozpuszczalnika istnieje niebezpieczeństwo jej zniszczenia. Aby tego uniknąć opracowano pewną modyfikację SDME, mianowicie mikroekstrakcję poprzez membranę do fazy ciekłej (*Hollow Fibre Liquid Phase Microextraction – HF-LPME*).

Ciecz ekstrahująca umieszczona jest w porowatym włóknie zamocowanym na końcach igieł dwóch mikrostrzykawk lub na końcu igły jednej mikrostrzykawki i zanurzonym w roztworze badanej próbki (rysunek 2). Po zakończonym procesie ekstrakt jest zasysany do strzykawki i poddawany dalszej analizie.

Rysunek 2. Zestaw do mikroekstrakcji poprzez membranę do fazy ciekłej.<sup>24</sup>



Dobór odpowiedniej ciecierz ekstrahującej oraz rodzaju porowatego włókna umożliwia uzyskanie wysokiej selektywności ekstrakcji. Wydajność procesu ekstrakcji uwarunkowana jest objętością próbki i ekstrahenta, intensywnością mieszania, czasem ekstrakcji, efektem wysalania, odczynem próbki.

W technice tej duże zastosowanie znalazł porowaty polipropylen. Dzięki odpowiednio małym średnicom porów istnieje bariera, która utrudnia przedostanie się dużych cząsteczek. W związku z tym technika HF-LPME znalazła zastosowanie w analityce płynów biologicznych.

<sup>24</sup> I. R. dos Santos Magalhães, P. S. Bonato, *Liquid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the enantioselective analysis of mefloquine in plasma samples*, „J. Pharm. Biomed. Anal.” 2008, nr 46, s. 929 – 936.

## 2.4. Ekstrakcja micelarna, ekstrakcja do punktu zmętnienia

Ekstrakcja micelarna (*Micellar Extraction – ME*) i ekstrakcja do punktu zmętnienia (*Cloud Point Extraction – CPE*) stanowią odmiany typowej ekstrakcji cieczowej, przy czym fazę ciekłą stanowią roztwory surfaktantów. W przypadku stosowania związków powierzchniowo czynnych (ZPC) o budowie jonowej używamy pojęcia ekstrakcja micelarna, zaś w przypadku użycia niejonowych ZPC mówimy o ekstrakcji do punktu zmętnienia.

Techniki te zaliczane są do tzw. bezropuszczalnikowych metod przygotowania próbek do analizy chemicznej. Ich zaletą jest spełnienie wymogów „zielonej chemii”, czyli m.in. ograniczenie zużycia niebezpiecznych i toksycznych rozpuszczalników, które niosą zagrożenie dla organizmów żywych i środowiska.<sup>25</sup>

Pierwsza publikacja wykorzystująca ekstrakcję do punktu zmętnienia jako alternatywną metodę w porównaniu do innych cieczowych technik ekstrakcyjnych pochodzi z 1976r. Niejonowy surfaktant PONPE 7.5 został do zastosowany do wydzielania jonów cynku Zn (II) z roztworów wodnych przez Watanabego i współpracowników. Odczynnikiem chelatującym był 1-(2-pirydylazo)naftol (PAN).<sup>26</sup> Inne wybrane przykłady zastosowania CPE przedstawia tabela 4.

**Tabela 4.** Przykłady zastosowania ekstrakcji do punktu zmętnienia do wydzielania analityków z różnych matryc i metody ich oznaczania.

Analit	Zastosowane surfaktanty	Matryca	Metoda oznaczenia	Granica wykrywalności [ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	Lit.
Ag (I) Au (II)	Triton X-114	próbka geologiczna	FAAS	0,45 0,53	27
Mn (II)	Triton X-114	woda powierzchniowa	FAAS	0,28	
Al (III)	PONPE 7.5	woda powierzchniowa	ICP-OES	0,25	
Fe (II) Fe (III)	Triton X-100: Triton X-45 (6:4)	woda powierzchniowa	FAAS	7,00	
U (VI)	CTAB: Triton X-114	woda powierzchniowa	Spektrofotometria VIS	0,06	28
Sn (II)	Triton X-114	woda powierzchniowa	EAAS	0,012	29

<sup>25</sup> I.Kiszkiel, M.Hryniewicka, *Ekstrakcja micelarna jako alternatywna technika przygotowania próbek do analizy chemicznej*, „Bromat.Chem.Toksykol.” 2011, XLIV, nr 1, s. 105 – 117.

<sup>26</sup> J. Miura, H. Ishii, H. Watanabe, *Extraction and separation of nickel chelate of 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol in nonionic surfactant solution*, „Bunseki Kagaku” 1976, nr 25, s. 808 – 809.

<sup>27</sup> E.K. Paleologos, D.L. Giokas, M.I. Karayannis, *Micelle-mediated separation and cloud-point extraction*, „Trends in Anal. Chem.” 2005, nr 24, s. 426 – 436.

<sup>28</sup> T. Madrakian, A. Afkhami, A. Mousavi, *Spectrophotometric determination of trace amounts of uranium (VI) in water samples after mixed micelle-mediated extraction*, „Talanta” 2007, nr 71, s. 610 – 614.

<sup>29</sup> M. F. Silva, E. S. Cerutti, L.D. Martinezi, *Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis*, „Microchim. Acta” 2006, nr 155, s. 349 – 364.



glukozydy	Genapol X-080	kora jesionu	HPLC-UV	-	30
DDT	Igepal ICO-630: Triton X-114	gleba	HPLC-UV	-	31
PAHs	SDS	osady ściekowe	HPLC-UV	-	
estrogeny	Triton X-114	woda powierzchniowa	HPLC-UV	0,23	32
benzofenon	Triton X-114	woda powierzchniowa	GC-MS	0,062	33

Istotą prowadzenia tego typu ekstrakcji jest wprowadzenie do roztworu zawierającego analit związku powierzchniowo czynnego, który posiada zdolność tworzenia agregatów micelarnych. Cząsteczki tych substancji po przekroczeniu krytycznego stężenia micelizacji (CMC), a w przypadku niejonowych surfaktantów, także przy osiągnięciu temperatury zmętnienia, tworzą micelle. Powstały agregat zawiera w swym hydrofobowym rdzeniu pożądany składnik, a następnie jest rozpuszczany w niewielkiej ilości rozpuszczalnika. Stosowanie małych objętości rozpuszczalników sprzyja zatażaniu próbek.

Wśród stosowanych surfaktantów należy wyróżnić: niejonowe (np. Triton X-100, Triton X-114, PONPE 7.5, Genapol X-080, Brij 30), kationowe (np. bromek dodecylotrimetyloamoniowy – DTAB, bromek cetylotrimetyloamoniowy – CTAB), anionowe (np. dodecylosiarczan(VI) sodu – SDS, dodecylobenzenosiarczan(IV) sodu – SDBS), amfoteryczne (np. dodecylobetaina – DB). Surfaktanty mają zdolność do gromadzenia się na granicy faz i zmniejszania napięcia powierzchniowego cieczy.

## 2.5. Ekstrakcja z wykorzystaniem płynów w stanie nadkrytycznym

W ekstrakcji z wykorzystaniem płynów w stanie nadkrytycznym (*Supercritical Fluid Extraction – SFE*) stosowany jest rozpuszczalnik, który nie jest ani gazem ani cieczą. Płyn taki posiada specyficzne właściwości fizykochemiczne. Osiąga wartość współczynnika dyfuzji o rząd wielkości większy niż dla cieczy. Lepkość płynu w stanie nadkrytycznym jest natomiast o dwa rzędy wielkości mniejsza od lepkości cieczy i o rząd wielkości większa niż lepkość gazu.

Możliwość zastosowania cieczy w stanie nadkrytycznym jako rozpuszczalnika w ekstrakcji jest uzależniona od dobrych właściwości rozpuszczania, wyrażonych za pomocą parametru Hildebranda  $\delta$ :

<sup>30</sup> Z. Shi, X. Zhu, H. Zhang, *Micelle-mediated extraction and cloud point preconcentration for the analysis of aesculin and aesculetin in Cortex fraxini by HPLC*, „J. Pharm. Biomed. Anal.” 2007, nr 44, s. 867 – 873.

<sup>31</sup> R. Carabias – Martinez, E. Rodriguez – Gonzalo, B. Moreno – Cordero, J.L. Perez – Pavon, C. Garcia Pinto, E.F. Laespada, *Surfactant cloud point extraction and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis*, „J. Chrom. A” 2000, nr 902, s. 251 – 265.

<sup>32</sup> L. Wang, Y. Cai, B. He, C. Yuan, D. Shen, J. Shao, G. Jiang, *Determination of estrogens in water by HPLC-UV using cloud point extraction*, „Talanta” 2006, nr 70, s. 47 – 51.

<sup>33</sup> D.L. Giokas, V.A. Sakkas, T.A. Albanis, D.A. Lampropoulou *Determination of UV-filter residues in bathing waters by liquid chromatography UV-diode array and gas chromatography-mass spectrometry after micelle mediated extraction-solvent back extraction*, „J. Chrom. A” 2005, nr 1077, s. 19 – 27.



$$\delta = 1,25P_k^{1/2}[\rho/\rho_l]$$

gdzie:  $P_k$  – ciśnienie krytyczne;  
 $\rho$  – gęstość płynu przy danym ciśnieniu;  
 $\rho_l$  – gęstość płynu będącego cieczą.

Ciecz w stanie nadkrytycznym powinna charakteryzować się niską temperaturą krytyczną – pozwala to na ekstrakcję nietrwałych termicznie związków. Ponadto musi posiadać niskie ciśnienie krytyczne – dzięki temu możliwe jest dostosowanie warunków ekstrakcji do analizy różnych związków, a także jest łatwiejsze tworzenie nowych rozwiązań konstrukcyjnych. Lepkość i gęstość płynów powinna być bliższa gazom niż cieczom.<sup>34</sup> Do najbardziej popularnego płynu w stanie nadkrytycznym należy ditlenek węgla. Inne przykłady takich cieczy wraz z ich wybranymi właściwościami przedstawiono w tabeli 5.

**Tabela 5.** Właściwości związków chemicznych stosowanych jako płyny w stanie nadkrytycznym.<sup>35</sup>

Związek chemiczny	Temperatura krytyczna [°C]	Ciśnienie krytyczne [ atm]
CO <sub>2</sub>	31,3	72,9
N <sub>2</sub> O	36,5	72,5
CH <sub>3</sub> OH	240,0	78,0
NH <sub>3</sub>	132,5	112,5
Xe	16,6	58,4
Ar	150,9	48,0
H <sub>2</sub> O	374,0	217,7
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	111,8	40,7
CClF <sub>3</sub>	29,0	38,0

W ekstrakcji płynami w stanie nadkrytycznym wyróżnia się trzy etapy: uwolnienie analitów z matrycy i przejście ich w stan nadkrytyczny, przeniesienie analitów z ekstraktora do odbieralnika, zbieranie analitów w odbieralniku.

Ekstrakcję metodą SFE można realizować:

- statycznie – próbkę zanurza się na pewien czas w cieczy w stanie nadkrytycznym, po czym wymywa się płyn z rozpuszczonymi analitami do odbieralnika. Ten sposób używany jest głównie do ekstrakcji związków trudno rozpuszczalnych;
- dynamicznie – płyn po przepuszczeniu przez próbkę przechodzi do odbieralnika. Efektywność tego sposobu jest tym większa, im lepsza jest rozpuszczalność analitu w płynie ekstrahującym, a matryca jest łatwiej penetrowana przez płyn;

<sup>34</sup> J. Namieśnik, Z. Jamrógiewicz, *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 1998, s. 273 – 292.

<sup>35</sup> W. H. Hauthal, *Advances with supercritical fluids (review)*, „Chemosphere” 2001, nr 43, s. 123 – 135.

- c) poprzez recykulację płynu w stanie nadkrytycznym – płyn jest wielokrotnie przepuszczany przez naczynko zanim zostanie skierowany do odbieralnika.<sup>34</sup>

Odbieranie analitów po ekstrakcji może być realizowane poprzez adsorpcję na stałym sorbencie lub w roztworze. Adsorpcja na stałym sorbencie umożliwi ilościowe odebranie analitu mimo trudności w optymalizacji. Drugi sposób, choć łatwiejszy w wykonaniu, może doprowadzić w trakcie rozprężania płynu do utworzenia aerozolu, powodując tym samym utratę analitu lub rozpuszczalnika.

W celu poprawy selektywności SFE należy dokonać zmiany parametrów, które w istotny sposób wpływają na proces ekstrakcji. Wysoka temperatura zwiększa lotność substancji, zaś niska – poprzez zwiększenie gęstości – przyczynia się do wzrostu rozpuszczalności substancji. Na odzysk analitu wpływa także zwiększone natężenie przepływu płynu w stanie nadkrytycznym, dłuższy czas ekstrakcji oraz dodatek polarnego lub niepolarnego modyfikatora.

Technika ta posiada wiele zalet. Jest metodą ekonomiczną, nie wymaga dużej ilości rozpuszczalników, otrzymany ekstrakt charakteryzuje się ponadto dużą czystością. Krótki czas ekstrakcji, łatwość automatyzacji procesu oraz wysoka jego selektywność decydują o zaletach SFE. Istnieje także możliwość sprzężenia z urządzeniami do separacji i oznaczania składników, np. SFE – GC, SFE – HPLC.

SFE jest stosowana m.in. do badania zawartości pestycydów w wodach powierzchniowych. Próbkę taką poddaje się sorpcji na złożu, a następnie desorpcji z wykorzystaniem płynu w stanie nadkrytycznym. Po zaadsorbowaniu pestycydów na stałym sorbencie następuje analiza np. za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Ekstrakcję z wykorzystaniem płynów w stanie nadkrytycznym z powodzeniem można stosować również do oznaczania polichlorowanych bifenyli, dioksyn, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, polimerów, leków czy substancji powierzchniowo czynnych.<sup>34</sup>

### **3. Zakończenie**

Analiza próbek środowiskowych ze względu na różnorodność analitów i zmienność zakresu ich stężeń, a także na skomplikowany skład matrycy jest zagadnieniem złożonym. Składniki analizowanej próbki mogą być źródłem interferencji. Ich obecność będzie tym samym utrudniać dalsze postępowanie analityczne. W związku z tym właściwe przeprowadzenie etapu izolacji i wzbogacenia analitów na etapie przygotowania próbki do dalszej analizy nabiera szczególnego znaczenia.

Współczesna chemia analityczna oferuje duży wybór technik ekstrakcyjnych. Szczególnie często stosowana jest ekstrakcja do fazy ciekłej wraz z różnorodnymi jej modyfikacjami (np. mikroekstrakcja kroplą rozpuszczalnika, mikroekstrakcja poprzez membranę do fazy ciekłej, ekstrakcja micelarna, ekstrakcja z wykorzystaniem płynów w stanie nadkrytycznym i inne). Dokonując wyboru ekstrahenta należy brać pod uwagę wiele czynników, przede wszystkim zaś interakcje między analitem a ciekłym medium, z użyciem którego będzie przeprowadzany proces ekstrakcji.

Proces izolacji analitów z próbki często jest wspomagany dodatkowymi czynnikami np. podwyższonym ciśnieniem, temperaturą, promieniowaniem mikrofalowym.

Nowe rozwiązania techniczne łączą w sobie zarówno miniaturyzację aparatury jak i redukcję ilości odczynników chemicznych, głównie toksycznych rozpuszczalników organicznych. Modyfikacje klasycznej ekstrakcji w układzie ciecz – ciecz umożliwiają także ograniczenie objętości analizowanej próbki, skrócenie czasu prowadzenia analizy oraz częściową lub całkowitą automatyzację procesu ekstrakcji.

#### 4. Bibliografia

1. Agüera A., Fernández-Alba A.R., Piedra L., Mézcua M., José Gómez M., *Evaluation of triclosan and biphenylol in marine sediments and urban wastewaters by pressurized liquid extraction and solid phase extraction followed by gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography mass spectrometry*, „Anal. Chim. Acta” 2003, nr 480, s. 193 – 205.
2. Carabias – Martinez R., Rodriguez – Gonzalo E., Moreno – Cordero B., Perez – Pavon J.L., Garcia – Pinto C., Laespada E.F., *Surfactant cloud point extraction and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis*, „J. Chrom. A” 2000, nr 902, s. 251 – 265.
3. Chiron S., Fernandez Alba A., Barcelo D., *Comparison of on-line solid-phase disk extraction to liquid-liquid extraction for monitoring selected pesticides in environmental waters*, „Environ. Sci. Technol.” 1993, nr 27, s. 2352 – 2359.
4. El-Shahawi M.S., Bashammakh A.S., Bahaffi S.O., *Chemical speciation and recovery of gold(I, III) from wastewater and silver by liquid-liquid extraction with the ion-pair reagent amiloride mono hydrochloride and AAS determination*, „Talanta” 2007, nr 72, s. 1494 – 1499.
5. Fragueiro S., Lavilla I., Bendicho C., *Hydride generation-headspace single-drop microextraction-electrothermal atomic absorption spectrometry method for determination of selenium in waters after photoassisted prereduction*, „Talanta” 2006, nr 68, s. 1096 – 1101.
6. Gil S., Loos-Vollebregt M.T.C., Bendicho C., *Optimization of a single-drop microextraction method for multielemental determination by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry following in situ vapor generation*, „Spectrochim. Acta Part B” 2009, nr 64, s. 208 – 214.
7. Giokas D.L., Sakkas V.A., Albanis T.A., Lampropoulou D.A., *Determination of UV-filter residues in bathing waters by liquid chromatography UV-diode array and gas chromatography-mass spectrometry after micelle mediated extraction-solvent back extraction*, „J. Chrom. A” 2005, nr 1077, s. 19 – 27.
8. Hauthal W.H., *Advances with supercritical fluids (review)*, „Chemosphere” 2001, nr 43, s. 123 – 135.
9. Hormazabal V., Steffena I., Yndestad M., *Simultaneous extraction and determination of florfenicol and the metabolite florfenicol amina in sediment by high – performance liquid chromatography*, „J. Chrom. A” 1996, nr 724, s. 364 – 366.
10. Jermak S., Pranaitytė B., Padarauskas A., *Ligand displacement, headspace single-drop microextraction, and capillary electrophoresis for the determination of weak acid dissociable cyanide*, „J. Chrom. A” 2007, nr 1148, s. 123 – 127.

11. Kiszkiel I., Hryniewicka M., *Ekstrakcja micelarna jako alternatywna technika przygotowania próbek do analizy chemicznej*, „Bromat.Chem.Toksykol.” 2011, XLIV, nr I, s. 105 – 117.
12. Liu H., Dasgupta P.K., *Analytical chemistry in a drop. Solvent extraction in a micro-drop*, „Anal. Chem.” 1996, nr 68, s. 1817 – 1821.
13. Madrakian T., Afkhami A., Mousavi A., *Spectrophotometric determination of trace amounts of uranium (VI) in water samples after mixed micelle-mediated extraction*, „Talanta” 2007, nr 71, s. 610 – 614.
14. Miura J., Ishii H., Watanabe H., *Extraction and separation of nickel chelate of 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol in nonionic surfactant solution*, „Bunseki Kagaku” 1976, nr 25, s. 808 – 809.
15. Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 1998, 273 – 292.
16. Paleologos E.K., Giokas D.L., Karayannis M.I., *Micelle-mediated separation and cloud-point extraction*, „Trends in Anal. Chem.” 2005, nr 24, s. 426 – 436.
17. Palit M., Pardasani D., Gupta A.K., Dubey D.K., *Application of single drop micro-extraction for analysis of chemical warfare agents and related compounds in water by gas chromatography/mass spectrometry*, „Anal. Chem.” 2005, nr 77, s. 711 – 717.
18. Pena-Pereira F., Lavilla I., Bendicho C., *Liquid-phase microextraction techniques within the framework of green chemistry*, „Trends Anal. Chem.” 2010, nr 29, s. 617 – 628.
19. Pierini E., Famigliani G., Mangani F., Cappiello A., *Fate of enrofloxacin in swine sewage*, „Agric. Food Chem.” 2004, nr 52, s. 3473 – 3477.
20. Podolina E.A., Rudakov O.B., Vin Thin F., Rudakova L.V., *Low-temperature liquid extraction as a method of the pretreatment of phenol samples for reversed-phase HPLS*, „J. Anal. Chem.” 2010, nr 65, s. 117 – 119.
21. Romero J., López P., Rubio C., Batlle R., *Strategies for single-drop microextraction optimisation and validation: Application to the detection of potential antimicrobial agents*, „J. Chrom. A” 2007, nr 1166, s. 24 – 29.
22. Rychłowska J., Zgoła A., Grześkowiak T., Łukaszewski Z., *Isolation of poly(propylene glycol)s from water for quantitative analysis by reversed-phase liquid chromatography*, „J. Chrom. A” 2003, nr 1021, s. 11 – 17.
23. Santos Magalhães I.R., Bonato P.S., *Liquid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the enantioselective analysis of mefloquine in plasma samples*, „J. Pharm. Biomed. Anal.” 2008, nr 46, s. 929 – 936.
24. Sarafraz-Yazdi A., Khaleghi-Miran S.H., Es’haghi Z., *Comparative study of direct immersion and headspace single drop microextraction techniques for BTEX determination in water samples using GC-FID*, „Internat. J. Environ. Anal. Chem.” 2010, nr 90, s. 14 – 15.
25. Saraji M., Bakhshi M., *Determination of phenols in water samples by single-drop microextraction followed by in-syringe derivatization and gas chromatography–mass spectrometric detection*, „J. Chrom. A” 2005, nr 1098, s. 30 – 36.
26. Shi Z., Zhu X., Zhang H., *Micelle-mediated extraction and cloud point preconcentration for the analysis of aesculin and aesculetin in Cortex fraxini by HPLC*, „J. Pharm. Biomed. Anal.” 2007, nr 44, s. 867 – 873.

27. Shrivas K., *Monitoring of copper level in water and soil samples by using liquid-liquid extraction*, „Environ. Monit. Assos” 2010, nr 168, s. 315 – 319.
28. Silva M.F., Cerutti E.S., Martinezi L.D., *Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis*, „Microchim. Acta” 2006, nr 155, s. 349 – 364.
29. Stepnowski P., Synak E., Szafranek B., Kaczyński Z., *Techniki separacyjne*, Uniwersytet Gdański, Gdańsk, 2010, s. 30 – 90.
30. Vidal L., Domini C.E., Grané N., Psillakis E., Canals A., *Microwave-assisted head-space single-drop microextraction of chlorobenzenes from water samples*, „Anal. Chim. Acta” 2007, nr 592, s. 9 – 15.
31. Wang L., Cai Y., He B., Yuan C., Shen D., Shao J., Jiang G., *Determination of estrogens in water by HPLC-UV using cloud point extraction*, „Talanta” 2006, nr 70, s. 47 – 51.
32. Witkiewicz Z., Kałużna-Czaplińska J., *Podstawy chromatografii i technik elektromigracyjnych*, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 2012, s. 403 – 406.
33. Wu J., Lu J., Wilson C., Lin Y., Lu H., *Effective liquid-liquid extraction method for analysis of pyrethroid and phenylpyrazole pesticides in emulsion-prone surface water samples*, „J. Chrom. A.” 2010, nr 1217, s. 6327 – 6333.
34. Xiao Q., Hu B., Yu Ch., Xia L., Jiang Z., *Optimization of a single-drop microextraction procedure for the determination of organophosphorus pesticides in water and fruit juice with gas chromatography-flame photometric detection*, „Talanta” 2006, nr 69, s. 848 – 855.
35. Yao C., Pitner W.R., Anderson J.L., *Ionic liquids containing the tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate anion: a new class of highly selective and ultrahydrophobic solvents for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons using single drop microextraction*, „Anal. Chem.” 2009, nr 81, s. 5054 – 5063.

## Streszczenie

W pracy została przedstawiona charakterystyka wybranych technik ekstrakcji cieczowej stosowanych na etapie przygotowania próbek do dalszej analizy chemicznej. Wybór odpowiedniej metody wydzielania analitu jest istotny w całym postępowaniu analitycznym. Pozwala bowiem w sposób selektywny wyizolować pożądany składnik z różnorodnych matryc o bogatym i często zmiennym składzie, jakimi są m.in. próbki środowiskowe. W związku z tym omówiono wybrane techniki separacyjne stosowane w praktyce laboratoryjnej.

Opisano klasyczną technikę w układzie ciecz – ciecz wraz z jej podstawowymi parametrami oraz w kontekście jej zalet i wad. Wymieniono czynniki wspomagające proces ekstrakcji analitów za pomocą rozpuszczalnika takie, jak ultradźwięki, podwyższone ciśnienie, temperatura. Omówiono wybrane techniki mikroekstrakcyjne m.in. mikroekstrakcję kroplą rozpuszczalnika, mikroekstrakcję poprzez membranę, ekstrakcję micelną, ekstrakcję do punktu zmętnienia oraz ekstrakcję z wykorzystaniem płynów w stanie nadkrytycznym. Przedstawiono szereg przykładów praktycznego zastosowania wymienionych technik do wydzielania m.in. jonów metali, niektórych leków, pestycydów, fenoli, chlorobenzenu, policyklicznych węglowodorów aromatycznych z próbek środowiskowych (wody powierzchniowe, ścieki, próbki geologiczne).