



TECHNIKI EKSTRAKЦИИ PRÓBEK STAŁYCH

Rodzaje/źródła próbek stałych:

gleba

materiał roślinny

próbki żywności

próbki biologiczne

osady ściekowe, osady denne

pyły atmosferyczne

lotne pyły ze spalarni stałych odpadów

odpady komunalne

odpady niebezpieczne

komposty

ściółka leśna

farmaceutyki

popioły

odpady przemysłowe



Rodzaje analitów:

- ✓ związki nieorganiczne:
aniony i kationy
- ✓ związki metaloorganiczne
- ✓ zanieczyszczenia organiczne:
dioksyne
związki ropopochodne
pestycydy
wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
polichlorowane bifenole
lotne związki organiczne

Pobieranie i wstępne przygotowanie próbek do analizy, analiza:

każda procedura analityczna składa się z następujących etapów:

1. pobranie **reprezentatywnych próbek**,
2. wstępna obróbka i konserwacja,
3. transport i przechowywanie,
4. obróbka próbek: nadanie odpowiednich cech fizycznych i usunięcie interferentów, utrwalenie składu próbek, przeniesienie analitów do matrycy odbierającej, wzbogacenie analitów,
5. wykonanie oznaczenia,
6. opracowanie danych pomiarowych, analiza statystyczna wyniku i weryfikacja danych.

Przygotowanie próbek stałych do analizy:

1. suszenie, usuwanie wilgoci,
2. rozdrabnianie
 - łamanie i kruszenie, mielenie w mójdzierzu lub w młynie,
3. zmniejszanie masy próbki
 - ćwiartkowanie i wykorzystywanie urządzeń do dzielenia próbki,
4. przygotowanie próbki o odpowiedniej granulacji
 - analiza sitowa,
- 5.a. mineralizacja/roztwarzanie
 - roztwarzanie w stężonych kwasach,
 - roztwarzanie w wodorotlenkach metali alkalicznych,
 - roztwarzanie w odczynnikach kompleksujących,
 - rozkład przez stapianie z topnikami,
 - spopielanie,
 - mineralizacja mikrofalowa,

Przygotowanie próbek stałych do analizy:

5.b. izolacja i/lub wzbogacanie analitów

np.: ekstrakcja rozpuszczalnikiem w aparacie Soxhleta,
ekstrakcja płynami w stanie nadkrytycznym,
sonikacja (działanie ultradźwiękami),
ekstrakcja za pomocą strumienia gazu płuczącego,
desorpcja termiczna,

5. c. wzbogacanie ekstraktu,

5. d. oczyszczanie ekstraktu.

Kryteria wyboru metody analitycznej:

1. cel analizy

- a) rodzaj analizowanego materiału, w tym rodzaj matrycy,
- b) dostępna wielkość próbki (skala analizy),
- c) poziom zawartości oznaczanego składnika (granica oznaczalności, granica wykrywalności),
- d) dopuszczalny czas trwania analizy,
- e) wymagana dokładność i precyzja wyniku (czułość),

Kryteria wyboru metody analitycznej:

2. koszty wykonania analizy

- a) aparatura (amortyzacja),
- b) robocizna,
- c) koszty materiałowe (gazy techniczne, odczynniki, rozpuszczalniki),

Kryteria wyboru metody analizy:

3. możliwości laboratorium

- a) posiadana aparatura,
- b) doświadczenia personelu,
- c) odczynniki,
- d) wzorce analityczne.

Cele ekstrakcji analitów z próbek stałych:

1. izolacja analitów,
2. eliminacja interferentów/uproszczenie matrycy,
3. wzbogacanie analitów,
4. frakcjonowanie analitów/analiza specjacyjna.

Techniki ekstrakcji analitów z próbek stałych:

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

Ekstrakcja do fazy gazowej:

polega na oznaczeniu lotnych związków organicznych (ang. Volatile Organic Compounds, VOCs) w próbkach stałych poprzez analizę frakcji gazowej będącej w stanie równowagi termodynamicznej z próbką w układzie zamkniętym;

istotną rolę odgrywa podwyższona temperatura, dzięki której zachodzą procesy desorpcji analitu z fazy stałej do gazowej.

Ekstrakcja do fazy gazowej:

jest stosowana głównie do oznaczania śladowych ilości lotnych składników organicznych w próbkach o złożonej matrycy, w próbkach zawierających związki nieorganiczne lub wysoko cząsteczkowe polimery organiczne, w mieszaninach wymagających skomplikowanego oczyszczania i przygotowywania do analizy itp.

Ekstrakcja do fazy gazowej:

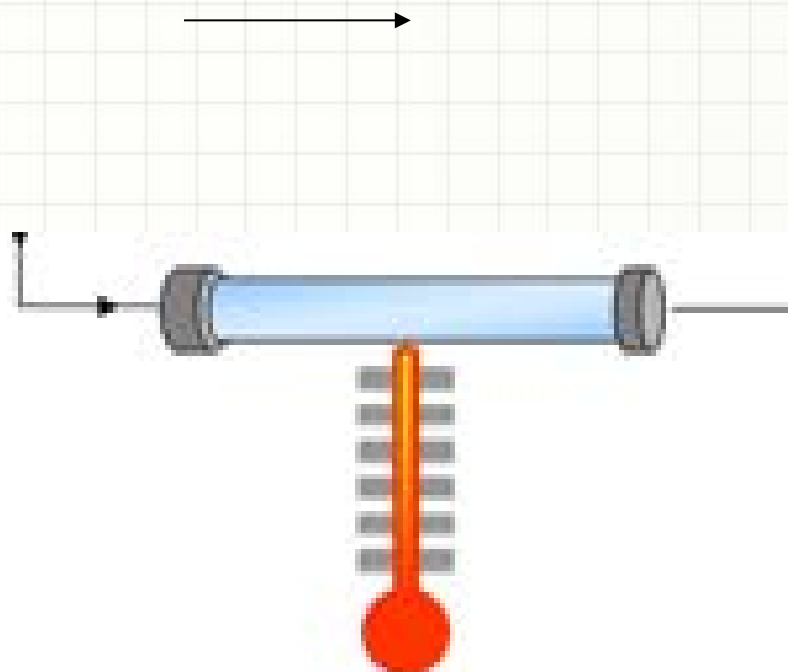
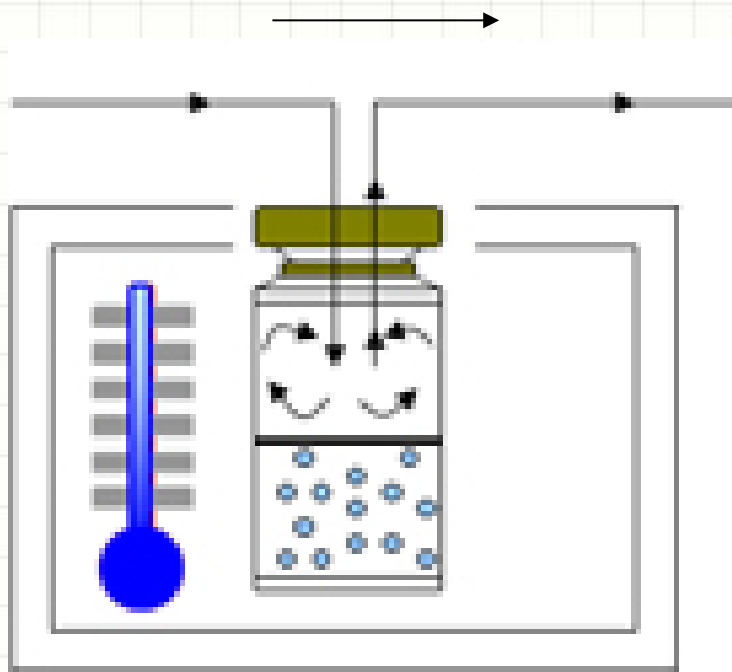
Techniki przeprowadzania ekstrakcji do fazy gazowej:

1. ekstrakcja do gazowej fazy nadpowierzchniowej,
2. ekstrakcja dynamiczna techniką wymywania i wychwytywania,
3. ekstrakcja strumieniem gazu z desorpcją termiczną.

Ekstrakcja do fazy gazowej:

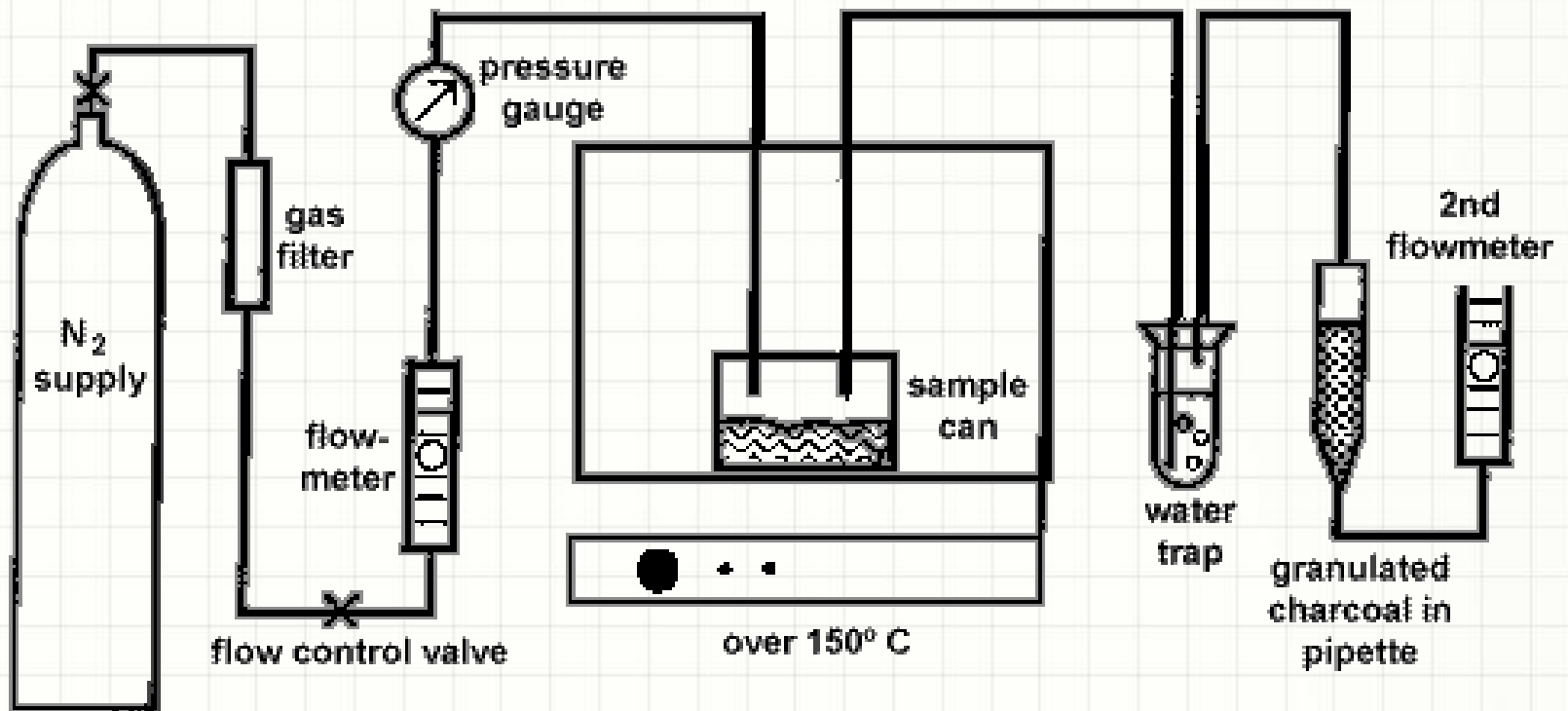
ekstrakcja do gazowej fazy nadpowierzchniowej,

kierunek przepływu gazu



Ekstrakcja do fazy gazowej:

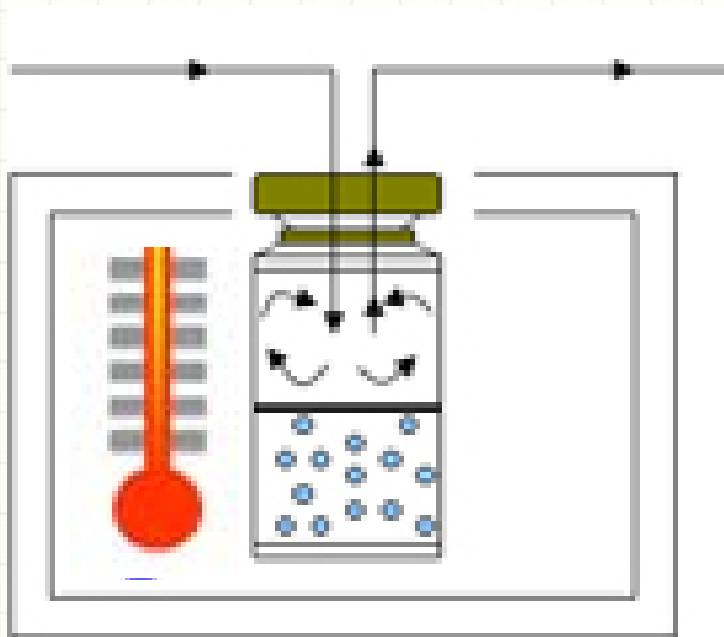
ekstrakcja dynamiczna techniką wymywania i wychwytywania



by Tony Cafe and Ass. Prof. Wal Stern,
from Chemistry in Australia Magazine April, 1989

Ekstrakcja do fazy gazowej:

ekstrakcja strumieniem gazu z desorpcją termiczną –
jedyna, w której czynnikiem ekstrahującym jest temperatura.



Ekstrakcja do fazy gazowej - zalety:

1. próbka może być ekstrahowana w stanie natywnym (bez wstępnego przygotowania, jak suszenie, rozdrabnianie),
2. oznaczenie analitu przeprowadza się bez konieczności zateżania,
3. ekstrakt może być badany bezpośrednio z zastosowaniem chromatografii gazowej,

wady:

1. można ekstrahować jedynie lotne związki organiczne.

Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz:



Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz:



Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz:



Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz:

1. ekstrakcja rozpuszczalnikiem przez wytrząsanie,
2. homogenizacja próbki z rozpuszczalnikiem,
3. saponifikacja (zmydlanie),
4. ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika z próbki zmieszanej z wypełniaczem,
5. ekstrakcja za pomocą strumienia rozpuszczalnika,
6. ekstrakcja w aparacie Soxhleta,
7. ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika pod zwiększonym ciśnieniem,
8. przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika (pod podwyższonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze),
9. ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym,
10. sonikacja,
11. ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym.

Ekstrakcja rozpuszczalnikiem przez wytrząsanie:



Ekstrakcja rozpuszczalnikiem przez wytrząsanie:

klasyczna i najprostsza technika;

próbkę po wysuszeniu i rozdrobnieniu umieszcza się w naczyniu, zalewa rozpuszczalnikiem i wytrząsa; ekstrakcję przeprowadza się wielokrotnie (za każdym razem świeżą porcją rozpuszczalnika), a uzyskane ekstrakty łączy się, sączy dla oddzielenia cząstek stałych próbki i odparowuje rozpuszczalnik;

technika ta jest ona długotrwała, wymagająca pracy i dużej ilości ekstrahenta.

Ekstrakcja przez homogenizację próbki z rozpuszczalnikiem:



Ekstrakcja przez homogenizację próbki z rozpuszczalnikiem:



Ekstrakcja przez homogenizację próbki z rozpuszczalnikiem:

próbkę (najczęściej materiał roślinny i biologiczny) zalewa się odpowiednim rozpuszczalnikiem i rozdrabnia przez miksowanie lub ucieranie;

ekstrakcja zachodzi jednocześnie z rozdrabnianiem;

ekstrakt jest oddzielany od nierozpuszczalnej pozostałości przez sączenie poprzez wirowanie.

Ekstrakcja przez homogenizację próbki z rozpuszczalnikiem:

czasami rozdrobnioną w rozpuszczalniku próbkę podgrzewa się, wtedy należy ją przenieść do kolby i ogrzewać pod chłodnicą zwrotną – metoda ta nazywa się digestią i stosowana jest bardzo często w analizie farmaceutycznej.

Ekstrakcja przez zmydlanie (saponifikacja):



Przepis::

1000 g. wyłoków z oliwek

127 g. wodorotlenku

380 ml. zimnej wody destylowanej

powoli wsypujemy wodorotlenek do wody, mieszając miksturę łyżką, chłodzimy, podgrzewamy oliwę, łączymy obie fazy intensywnie mieszając, gotową masę przelewamy do przygotowanej foremki

Ekstrakcja przez zmydlanie (saponifikacja):

anality związane z matrycą wiązaniami kowalencyjnymi, np. kwasy tłuszczowe związane estrowo, amidowo czy glikozydowo z białkami czy polisacharydami, można ekstrahować dopiero po hydrolizie tych wiązań;

zazwyczaj wykonuje się hydrolizę alkaliczną, stosując alkoholowy roztwór wodorotlenku sodu lub potasu;

po zmydleniu do próbki dodaje się wodę, roztwór zobojętnia i wolne kwasy ekstrahuje się niepolarnym rozpuszczalnikiem.

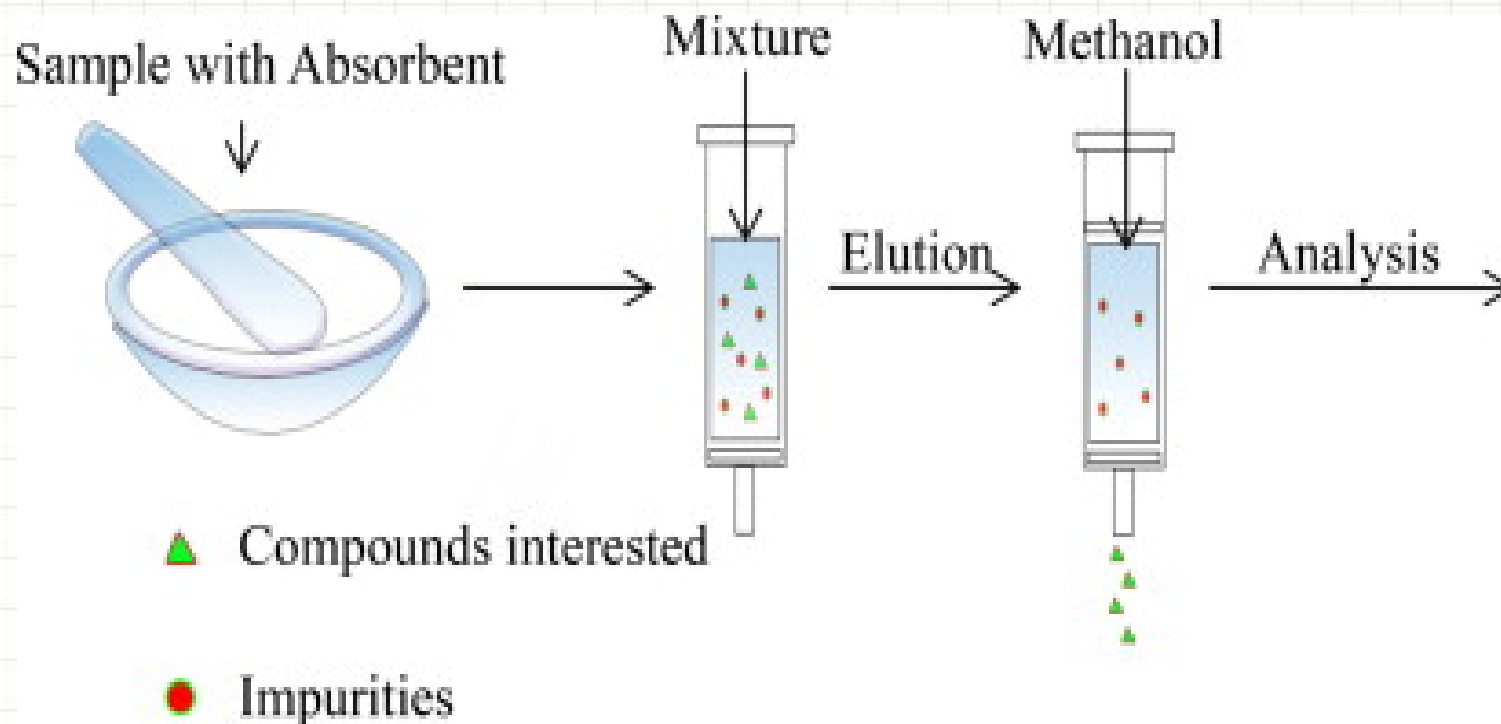
Ekstrakcja przez zmydlanie (saponifikacja):

przeprowadzając zmydlanie zmienia się charakter matrycy (np. oleju) na polarny, wtedy niepolarne składniki można ekstrahować niepolarnym rozpuszczalnikiem.

***Ekstrakcja za pomocą
rozpuszczalnika z próbki zmieszanej
z wypełniaczem:***



Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika z próbki zmieszanej z wypełniaczem:



Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika z próbki zmieszanej z wypełniaczem:

polega na wymywaniu substancji z próbki stałej zmieszanej z sorbentem; sorbent dobierany jest w zależności od rodzaju matrycy i właściwości substancji izolowanej oraz interferentów może służyć do zatrzymywania jednych lub drugich;

Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika z próbki zmieszanej z wypełniaczem:

ucieranie próbki z dużą ilością sorbentu mechanicznie niszczy strukturę tkanki roślinnej czy zwierzęcej, powoduje rozproszenie i sorpcję próbki na powierzchni sorbentu poprzez oddziaływania hydrofobowe i hydrofilowe.

Podczas przepływu rozpuszczalnika przez tę mieszaninę, następuje ekstrakcja i podział ekstraktu między fazę ciekłą - rozpuszczalnik a fazę stałą – sorbent.

Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika z próbki zmieszanej z wypełniaczem:

jest to technika stosowana do oznaczania organicznych analitów, jak: leki, steroidy i inne pozostałości farmaceutyków, pestycydy, polichlorowane bifenyle (PCB) w próbkach stałych lub semi-stałych.

Szczególnie jest przydatna w oznaczaniu substancji w próbkach zawierających dużo wody: warzywach, owocach oraz w matrycach biologicznych: tkance mięśniowej, wątrobie czy tłuszczu.

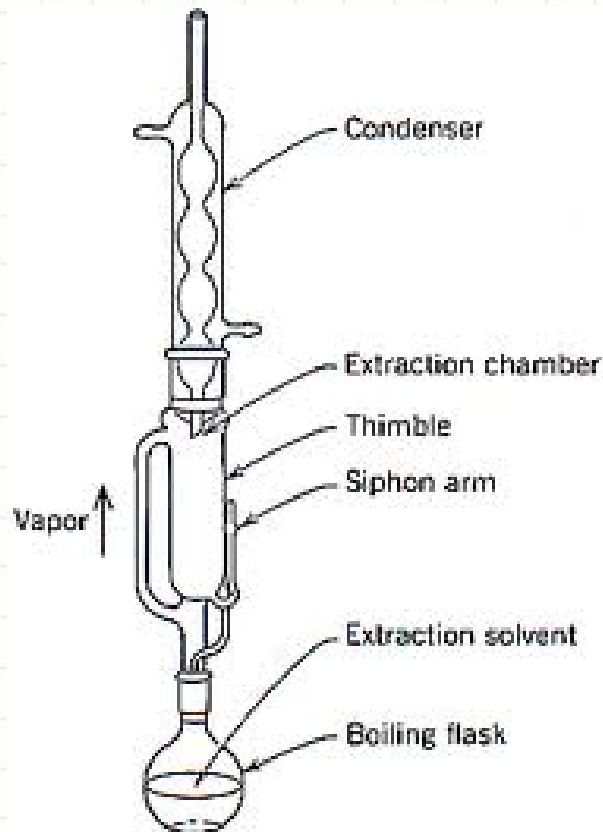
Ekstrakcja za pomocą strumienia rozpuszczalnika:

polega na ciągłym przepływie rozpuszczalnika przez próbkę; próbka jest umieszczona w kolumnie, przez którą jest pompowany rozpuszczalnik;

próbka, będąca w nieprzerwanym kontakcie z rozpuszczalnikiem, styka się ciągle ze nową jego porcją.

Ekstrakcję za pomocą strumienia rozpuszczalnika nazywa się perkolacją i często stosuje w przemyśle tłuszczowym.

Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta:



Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta:



Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta:



Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta:

jest klasyczną ekstrakcją ciągłą próbek stałych;

jest to jedną z najstarszych metod, po raz pierwszy zastosowana została w 1879 roku przez niemieckiego chemika Franza Rittera von Soxhleta.

Ten typ ekstrakcji jest połączeniem ekstrakcji i destylacji - procesy odbywają się w obiegu zamkniętym - w wyniku tego połączenia próbka jest ekstrahowana wielokrotnie, za każdym razem świeżą porcją rozpuszczalnika.

Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta:

jest to skuteczna metoda izolacji substancji średniolotnych i nielotnych oraz trwałych termicznie z wielu matryc stałych, takich jak: gleby, osady, pyły, sorbenty stałych z zaadsorbowanymi związkami z matryc ciekłych i gazowych, żywność, pasze, materiał roślinny i zwierzęcy, próbki biologiczne, farmaceutyki i inne.

Ekstrakcja w aparacie Soxhleta trwa zwykle od 6 do 48 godzin.

Ilość rozpuszczalnika zależy od naważki próbki, zazwyczaj stosuje się 300 mL ekstrahenta na każde 10 g próbki.

Ekstrakcja w aparacie Soxhleta może być wspomagana ultradźwiękami lub promieniowaniem mikrofalowym.

Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika pod zwiększonym ciśnieniem:

podwyższone ciśnienie rozpuszczalnika ułatwia jego penetrację w głąb stałej matrycy, dzięki temu ekstrakcja jest bardziej wydajna; ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika pod zwiększonym ciśnieniem wykonuje się wykorzystując pompę chromatografu cieczowego.

Ten rodzaj ekstrakcji stosuje się do izolacji z próbek gleby wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) lub polichlorowanych bifenyli (PCB).

Przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika:



Przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika:

(ang. Pressurized Fluid Extraction, PFE lub Accelerated Solvent Extraction, ASE lub Pressurized Liquid Extraction, PLE)

w technice tej stosuje się konwencjonalne rozpuszczalniki, a ekstrakcję przeprowadza w szczelnym naczyniu, zwanym celką ekstrakcyjną;

przyspieszenie ekstrakcji osiąga przez stosowanie wysokiej temperatury (100÷200°C), co w zamkniętym naczyniu powoduje wzrost ciśnienia nawet do 20 MPa.

Przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika:

podwyższona temperatura wpływa na zwiększenie wydajności procesu powodując zwiększenie rozpuszczalności substancji oraz zwiększenie kinetyki przenoszenia; zmniejsza lepkość rozpuszczalnika oraz jego napięcie powierzchniowe.

Ciśnienie ma wpływ na wnikanie rozpuszczalnika w matrycę.

Przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika:

ten typ ekstrakcji prowadzi się zwykle w zakresie temperatur 100÷200°C w czasie 5÷10 min. Zazwyczaj stosuje się kilku gramowe naważki próbek (do 30 g) i niewielkie ilości rozpuszczalników (kilka ml).

Można przeprowadzać przyspieszoną ekstrakcję stosując wodę jako rozpuszczalnik (ang. Subcritical Hot Water Extraction, SHWE) lub Pressurized Hot Water Extraction, PHWE).

Ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym (ang. Supercritical Fluid Extraction, SFE):



Ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym:



Ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym:

płynem w stanie nadkrytycznym jest medium znajdujące się w warunkach powyżej warunków punktu krytycznego, tzn. ma temperaturę wyższą od temperatury krytycznej i jest pod ciśnieniem wyższym od ciśnienia krytycznego.

w stanie nadkrytycznym zanika różnica między gazem a cieczą, a zmiany ciśnienia i temperatury powyżej tego punktu nie zmieniają stanu skupienia substancji.

Ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym:

substancja w stanie nadkrytycznym ma właściwości pośrednie między gazem a cieczą: ma gęstość zbliżoną do gęstości cieczy, lepkość zbliżoną do lepkości gazu, a współczynnik dyfuzji mniejszy niż dla gazu, ale wyższy niż dla cieczy.

Ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym:

jako rozpuszczalnik najczęściej stosowany jest ditlenek węgla (CO_2) - ma niską temperaturę krytyczną ($31,1^\circ\text{C}$), niskie ciśnienie krytyczne ($7,38\text{ MPa}$), jest nietoksyczny i niepalny oraz łatwy do otrzymania o wysokiej czystości; ditlenek węgla jest niepolarny, więc można nim ekstrahować tylko niepolarne i średniopolarne związki.

Duże znaczenie w zwiększaniu rozpuszczalności analitów ma dodatek do CO_2 modyfikatora - metanolu, etanolu, alkoholu izopropylowego, acetonu, acetonitrylu, dichlorometanu, toluenu, kwasu mrówkowego i ditlenku siarki.

Ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym:

technikę ekstrakcji płynem w stanie nadkrytycznym zastosowano po raz pierwszy w 1978 roku w laboratorium koncernu Kraft General Foods, obecnie Maxwell House Coffee Division, do produkcji kawy bezkofeinowej.

Obecnie jest stosowana do ekstrakcji z próbek środowiskowych: WWA i innych węglowodorów, PCB, fenoli, pestycydów, herbicydów z próbek stałych, izolacji aktywnych biologicznie składników ziół, w przemyśle i analizie próbek żywności.

Sonikacija:



Sonikacja (ang. Ultrasound-Assisted Extraction, UAE):

polega na poddaniu działaniu ultradźwięków próbki wymieszanej z rozpuszczalnikiem ekstrahującym.

w procesie przenoszenia mas zachodzącym podczas ekstrakcji największe znaczenie ma kawitacja, czyli proces tworzenia się, wzrostu i zaniku pęcherzy parowo-gazowych w cieczy; nadmiar energii przenoszonej przez falę akustyczną (ultradźwięki) powoduje wzrost i w końcu implozję pęcherzyka, która jest źródłem lokalnych fal uderowych - silnych strumieni cieczy w kierunku przemieszczających się w kierunku powierzchni ciała stałego.

Sonikacja:

wspomaganie ekstrakcji ultradźwiękami zwiększa rozpuszczalność, dyfuzję, penetrację rozpuszczalnika i transport analitu, a to zdecydowanie skraca czas ekstrakcji i zwiększa jej wydajność.

Ekstrakcję przeprowadza się dwoma sposobami:

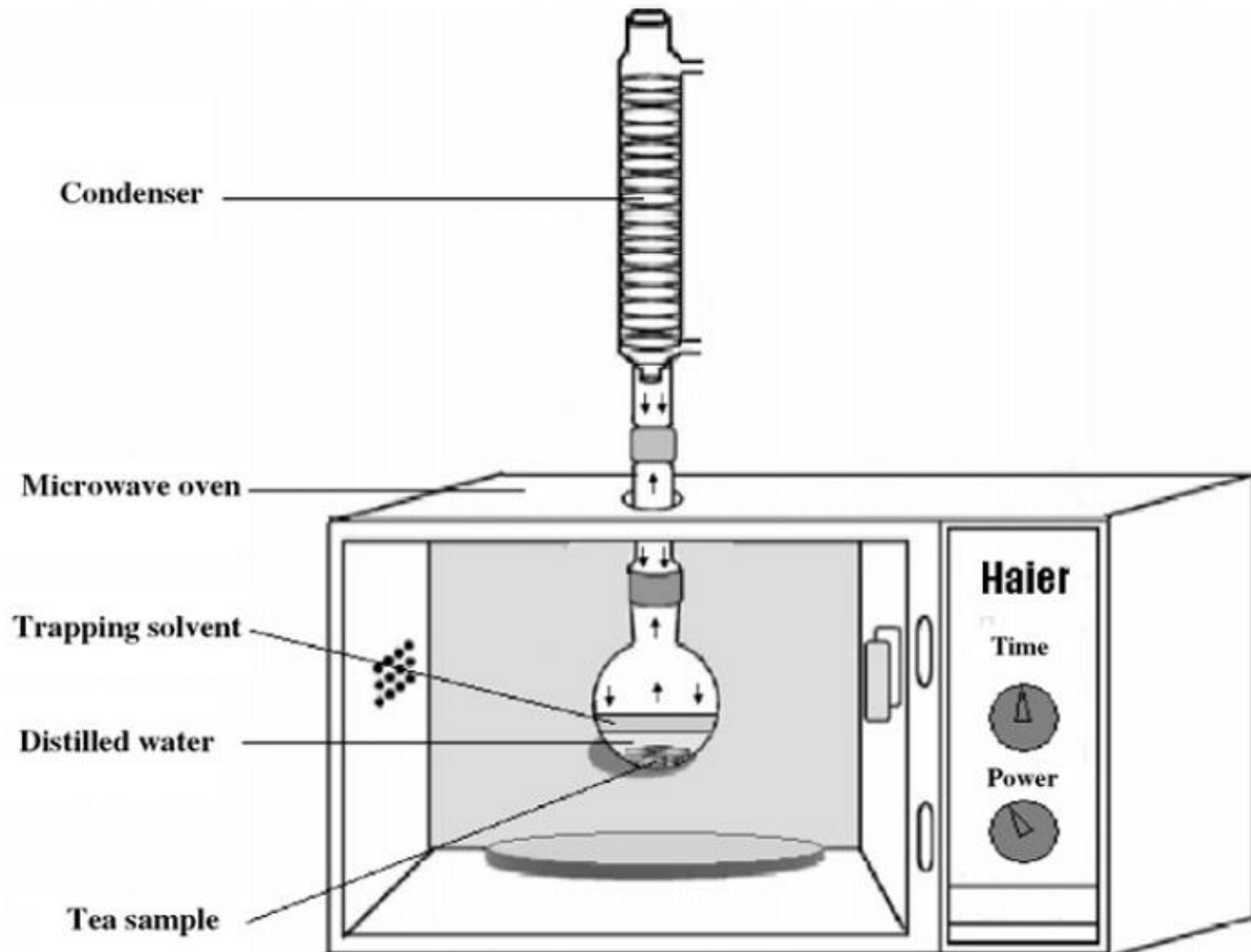
1. w łaźni ultradźwiękowej,
2. przy użyciu sondy generującej ultradźwięki, zanurzonej bezpośrednio do próbki.

Ekstrakcja ultradźwiękowa znalazła zastosowanie w analityce, głównie w biologii i biotechnologii, farmacji oraz ochronie środowiska.

Ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym (ang. Microwave-Assisted Extraction, MAE):



Ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym



Ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym:



Ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym:

w technice tej wykorzystuje się zjawisko bezpośrednio absorpcji promieniowania mikrofalowego przez cząsteczki substancji - mikrofałe dostarczają energię bezpośrednio cząsteczce związku chemicznego.

Jeśli to możliwe, ekstrahent powinien mieć moment dipolowy różny od zera, czyli być rozpuszczalnikiem polarnym (metanol, etanol, woda, aceton, octan etylu, dichlorometan, acetonitryl).

Ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym:

Jeśli rozpuszczalnik nie absorbuje promieniowania mikrofalowego, mikrofałe powinny być absorbowane przez zdolne do absorpcji składniki próbki, które następnie oddają ciepło do rozpuszczalnika.

Ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym:

składnikiem próbki, który ogrzewa całość jest bardzo często woda w niej zawarta oraz inne polarne substancje.

Próbka z rozpuszczalnikiem znajduje się w zamkniętym naczyniu, najczęściej teflonowym, zwanym bombą, ponieważ temperatura roztworu dochodzi zwykle do 150÷190°C lub wyżej i wzrasta ciśnienie.

Ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym:

źródłem promieniowania mikrofalowego jest magnetron, połączony z komorą pieca falowodem. W laboratoriach wykorzystuje się mikrofałe o częstotliwości 2,45 GHz

W ekstrakcji wspomaganej mikrofalami używa się od 2 do 20 g próbki i do 30 ml rozpuszczalnika, czas ekstrakcji zwykle nie przekracza 30 min (10÷20 min), czas chłodzenia trwa ok. 20 min.



DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ