



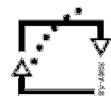
evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# Studijní materiál

## Úvod do problematiky extrakčních metod

Vypracoval: RNDr. Ivana Borkovcová, Ph.D.



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost



## INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

### Úvod do problematiky extrakčních metod

Definice, co je to extrakce

- separační proces
- v kontaktu jsou dvě navzájem nemísitelné fáze
- analyty se dělí mezi fáze na základě rozdílné rozpustnosti (rozdílných rozdělovacích, distribučních koeficientů) v použitých fázích
- čím větší rozdíl mezi rozdělovacími koeficienty látek – tím dokonalejší je jejich oddělení.

**Cíl extrakce** : selektivní až specifické oddělení analytu od ostatních složek vzorku nebo naopak oddělení rušících složek od analytu.

Extrakce - časově nejnáročnější a jsou považovány za nejčastější zdroj chyb

**Jak budeme postupovat:**

Nejrychlejší postup – literatura, aplikační listy

V každém případě – přehled dosavadních poznatků, abychom pracně neobjevovali už objevené a známé

- 1) Charakteristika sloučeniny, kterou máme analyzovat
- 2) Charakteristika matrice, ze které máme analyt extrahovat

Ad 1) Sloučenina

- strukturní vzorec
- molární hmotnost
- polarita: polární – nepolární,  $\log P:(\log D)$  .  $P(D)$  je rozdělovací (distribuční) koeficient je poměr rovnovážných koncentrací sloučeniny ve dvou navzájem nemísitelných fázích. Tento koeficient je mírou rozdílu v rozpustnosti dané sloučeniny v těchto dvou fázích. Fáze = 2 vzájemně nemísitelná rozpouštědla,  $P$  je pak poměr koncentrací sloučeniny v těchto dvou fázích. Obvykle je jeden solvent nepolární a druhý polární, např. oktanol, hexan a voda. Polární = obvykle vodná fáze.  
např. látky s vysokým rozdělovacím koeficientem v systému oktanol/voda jsou



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost



UNIVERSITAS VETERINARIA ET PHARMACEUTICA  
BRUNENSIS

## INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

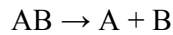
hydrofobní, nepolární, s nízkým rozdělovacím koeficientem v systému oktanol/voda  
jsou hydrofilní, polární

Logaritmus poměru koncentrací neionizované sloučeniny v těchto fázích je  $\log P$ .  
hodnota  $\log P$  je také známa jako míra lipofility sloučeniny

Je-li sloučenina ionizovatelná a vyskytuje se ve fázích jak v ionizované, tak  
neionizované formě, pak suma koncentrací těchto dvou forem = distribuční konstanta  $D$  a  
její  $\log = \log D$ . pro neionizovatelné sloučeniny platí, že  $\log P = \log D$  při jakémkoliv pH

- Bazicita, kyselost,  $pK_a$ ,  $pK_b$

Disociační konstanta  $K$ :



$$[A] + [B] / [AB] = K$$

$\log K$

ad 2) Matrice

polární – nepolární

kapalná – pevná, rozpustná – nerozpustná v polárních nebo nepolárních rozpouštědlech

### Příprava vzorku pro extrakci

1. Homogenizace, reprezentativní vzorek

Příprava alikvotu (poměrné části vzorku) pro kvantitativní extrakci zájmových sloučenin,  
analytů

2. Vzorek se musí učinit extrahovatelným, forma vhodná pro extrakci, přístupným  
extrakčnímu činidlu, např. rozetření se síranem, úprava pH (ionizace molekuly), deproteinace,  
změna objemu (ředění, zahuštění odpařením)

3. vlastní extrakce

a) odstranění rušivých látek z matrice

b) vydělení, odstranění analytů z matrice, (v komplexní potravinové matrici asi častější),  
zakoncentrování sledovaných analytů



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost



## INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

### Dělení extrakcí:

#### *podle zúčastněných frakcí*

#### 1. kapalina - plyn – headspace metoda

extrakce těkavých látek plynem z kapaliny, použití např. v plynové chromatografii

#### 2. kapalina – kapalina - LLE – liquid liquid extrakce

#### 3. tuhá fáze – kapalina – selektivní rozpouštění, loužení

#### *podle způsobu provedení*

1. **jednostupňová** – dochází k ustavení jedné rovnováhy mezi fázemi, např. třepání v dělicí nálevce
2. **mnohostupňová** – proces ustavení rovnováhy se mnohokrát opakuje v oddělených krocích.
3. **kontinuální** – fáze jsou při protiproudém pohybu v neustálém styku, např. extrakce v Soxhletově extraktoru

#### *podle charakteru extrahovaných látek*

1. extrakce organických látek
2. extrakce kovových chelátů
3. extrakce iontových asociátů

### Extrakce nepolárních látek

- **kapalina/kapalina, LLE**
- **extrakce dle Soxhleta**
- **extrakce za zvýšené teploty a tlaku, PLE (ASE, PSE)**
  
- superkritická fluidní extrakce, SFE
- semipermeabilní membrány, SPM
- extrakce na pevné fázi, SPE
- stirr-bar extrakce extrakce na míchadélko
- mikroextrakce na vlákno, SPME

#### Extrakce kapalina/kapalina (l/l)

- používá se při analýze kapalných vzorků nebo extraktů z pevných vzorků.
- velmi jednoduchá, je možné dosáhnout vysoké selektivity použitím modifikátorů (pH, vysolování, iontově párujících reagentů).
- velké objemy toxických rozpouštědel, tvorba emulzí, obtížná automatizace. metoda kontinuální extrakce
- k dělení organických látek



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost



## INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

### Extrakce dle Soxhleta

- Do střední části přístroje se vloží papírová patrona se vzorkem.
- Rozpouštědlo ve varné baňce se přivede do varu.
- Páry rozpouštědla postranní trubičkou stoupají do chladiče.
- Na chladiči kondenzují a kapají do patrony se vzorkem.
- Po naplnění přepadové trubičky přeteče roztok zpět do varné baňky, z níž se těkavé rozpouštědlo znovu destiluje.

### **Extrakce polárních látek**

- extrakce na pevné fázi, SPE
- QuEChERS

### Extrakce na pevné fázi, solid phase extraction - SPE

SPE = jednoduchá LC

Stejný princip, mechanismus, sorbent, mobilní fáze

Odlisný formát, cíl a účel, lépe připravit vzorek pro finální analýzu, zjednodušit složitou matici vzorku, odstranit rušící látky, frakcionace, zakoncentrování stopových analytů

Dvojitý modus:

- extrakce sledovaných analytů
- přečištění extraktu

### Disperzní extrakce na pevné fázi, d-SPE, QuEChERS

(**Q**uick, **E**asy, **C**heap, **E**ffective, **R**ugged, **S**afe)

- původně vyvinuta pro izolaci pesticidů z rostlinných materiálů
- další matrice (svalovina, mléko, vejce) a analyty (PAHs, RIL)
- liquid – liquid extrakce s vysolováním, dělení je docíleno přidáním nadbytku solí a pufrů k extraktu
- další čištění, popř. odstranění vody je prováděno d-SPE krokem, kdy se smíchá acetonitrilový extrakt s bezvodým  $MgSO_4$  a primary secondary amine (PSA) sorbentem

### **Další typy extrakcí:**

- Superkritická fluidní extrakce SFE, kapalný  $CO_2$  + modifikátory, extrakce lipofilních látek
- Semipermeabilní membrány
- Matrix solid phase dispersion – MSPD
- Extrakce na mikrovlákno – SPME, head space, GC, těkavky



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost



## INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

- StIRR bar, extrakce na polysiloxanovou vrstvou modifikované míchadélko, extrakce z roztoků

### **Porovnání klasických a moderních extrakčních metod**

Automatizace, omezení chyb, větší přesnost a reprodukovatelnost

Zkrácení času

Miniaturizace, mikroextrakce (SPME, extrakce do 1 kapky...)

On-line automatizované analýzy