

MIKROEXTRAKCIA KVAPALINA–KVAPALINA A JEJ VYUŽITIE PRI STOPOVEJ ANALÝZE ORGANICKÝCH LÁTOK VO VODNEJ MATRICI

PETRA KOTIANOVÁ a EVA MATISOVÁ

Katedra analytickej chémie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Došlo dňa 22.IV.1999

Kľúčové slová: mikroextrakcia kvapalina–kvapalina, stopová analýza, organické látky, vodná matrica, plynová chromatografia

Obsah

1. Úvod
2. Princíp metódy
 - 2.1. Zákon rozdeľovacej rovnováhy a rozdeľovací pomer
 - 2.2. Fázové rozdelenie extrahovaných látok
 - 2.3. Kinetika procesu
 - 2.4. Výťažok mikroextrakcie
3. Faktory ovplyvňujúce mikroextrakciu
4. Spôsoby mikroextrakcie
 - 4.1. Extrakcia veľkých objemov
 - 4.2. Extrakcia malých objemov
5. Aplikácie
6. Záver

1. Úvod

Metódy analýzy vôd a súčasné trendy v analýze organických látok so zreteľom na predkoncentráciu sú uvedené v prehľadových publikáciách^{1,4}. Medzi najstaršie techniky predkoncentrácie a izolácie látok patrí extrakcia kvapalina–kvapalina (Liquid–Liquid Extraction – LLE). Mikroextrakcia kvapalnou fázou (Liquid Phase MicroExtraction – LPME)⁵ poskytuje všetky výhody klasickej LLE: možný až 100 %-ný transfer analytov⁶, široké použitie⁷, ľahké prispôsobenie metódy – ovplyvnenie selektivity (výberom rozpúšťadla alebo zmesi rozpúšťadiel^{4,8}, úpravou pH alebo iónovej sily roztoku⁴), nevyžaduje náročnú aparatúru^{4,6}, jednoduchosť^{4,7}, rýchlosť^{4,7}, oddelenie látok od rušivých látok v matrici⁴, možnosť analyzovať roztoky s vyššou koncentráciou suspendovaných látok⁴. Výhodou LPME je použitie malého množstva rozpúšťadla, býva menší ako 2 ml, pričom objem vzorky vody sa môže pohybovať od niekoľko mililitrov až po niekoľko litrov. Technika LPME je vlastne kombináciou extrakcie a predkoncentrácie. Výhodou je možnosť vynechania ďalšieho kroku zakoncentrovania analytov z extrakčného činidla, ktorý je často príčinou nízkych výťažností analytov získaných pri makroextrakcii^{4,9}. O zavedenie tejto techniky sa zaslúžil Grob¹⁰. Dnes ju možno kombinovať aj s technikou dávkovania veľkých

objemov¹¹. Pre kvantitatívnu analýzu sa doporučuje používanie vnútorných štandardov.

2. Princíp metódy

2.1. Zákon rozdeľovacej rovnováhy a rozdeľovací pomer

Pri rozpúšťaní jednej látky v dvoch prakticky sa nemiešateľných rozpúšťadlách sa ustáli rovnováha, pri ktorej je pomer koncentrácií rozpúšťanej látky v oboch fázach konštantný pri danej teplote. Pri rozpúšťaní látky X, ktorá sa rozdeľuje medzi organické rozpúšťadlo o a vodnú fázu aq platí Nernstov rozdeľovací zákon¹²:

$$X_{aq} \rightleftharpoons X_o$$

$$K_D^0 = \frac{a_{(X)_o}}{a_{(X)_{aq}}} \quad (1)$$

kde K_D^0 je termodynamická rozdeľovacia (distribučná) konštanta, $a_{(X)_o}$ a $a_{(X)_{aq}}$ sú aktivity zložky X v organickej a vo vodnej fáze.

Ak sú roztoky dostatočne zriedené, možno pre analytické účely nahradiť aktivity rovnovážnymi koncentraciami. Potom platí^{5,12}:

$$\kappa = \frac{[X_o]}{[X_{aq}]} = \frac{c_{o,eq}}{c_{aq,eq}} \quad (2)$$

kde κ je rozdeľovacia konštanta (distribučný koeficient) nezávislá od celkovej koncentrácie rozpúšťanej látky. c_{eq} je rovnovážna koncentrácia v danej fáze.

Koncentračný rozdeľovací pomer D je stechiometrický pomer extrahovanej látky v oboch rozpúšťadlách, pričom sa berú do úvahy všetky jej formy v oboch fázach¹²:

$$D = \frac{c_{org}}{c_{aq}} \quad (3)$$

kde c je celková koncentrácia extrahovanej látky. Za ideálnych podmienok (keď extrahovaná látka nereaguje so žiadnou zložkou v oboch fázach), prechádza koncentračný rozdeľovací pomer na rozdeľovaciu konštantu κ .

2.2. Fázové rozdelenie extrahovaných látok

Treba si uvedomiť, že nemožno stotožniť pomer rozpustnosti látky v dvoch rozpúšťadlách s rozdeľovacou konštantou. Rovnosť medzi nimi nastane iba v prípade, že obidve fázy prejdú na nasýtené roztoky tejto látky.

Od extrakcie sa vyžaduje, aby prebiehala za rovnovážnych

podmienok, iba tak sa dá popísať matematicky. Rovnovážna koncentrácia v organickej fáze je daná vzťahom⁵:

$$c_{o,eq} = K \cdot c_{aq,eq} = \frac{K \cdot c_{aq,i}}{1 + K \cdot V_o / V_{aq}} \quad (4)$$

kde $c_{aq,i}$ je počiatočná a $c_{aq,eq}$ je rovnovážna koncentrácia vo vodnej fáze, V_o je objem organickej a V_{aq} je objem vodnej fázy. Hodnota distribučného koeficienta musí byť veľká a pomer V_o/V_{aq} musí byť celkom malý, aby sme sa vyhli problémom pri detekcii analytu. V analytických aplikáciách v záujme skracovania doby prípravy vzorky nemusia dosiahnuť rovnováhu, takže koncentrácia analytov v organickej fáze môže byť trochu nižšia ako $c_{o,eq}$.

Rýchlosť fázového prechodu závisí na veľkosti a tvare molekúl extrahovanej látky a na viskozite rozpúšťadla.

2.3. Kinetika procesu

Predstavu o prestupe látky medzi fázami poskytuje Whitmanova filmová teória¹³⁻¹⁵. Pribeh procesu je možné popísať nasledujúcim vzťahom¹³⁻¹⁹:

$$\frac{\partial c_o}{\partial t} = \frac{A_i}{V_o} \beta_o (K \cdot c_{aq} - c_o) \quad (5)$$

kde c_o je koncentrácia analytu v organickej fáze v čase t , A_i je medzifázový povrch, β_o je úhrnný koeficient prechodu látky vzhľadom na organickú fázu v $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ a c_{aq} je koncentrácia analytu vo vodnej fáze v čase t .

Za predpokladu rýchleho prechodu látky cez fázové rozhranie platí pre úhrnný koeficient prechodu látky β_o (cit.⁵):

$$\frac{1}{\beta_o} = \frac{1}{\beta_o} + \frac{K}{\beta_{aq}} \quad (6)$$

kde β_o a β_{aq} sú koeficienty prechodu látky v organickej a vo vodnej fáze.

Za predpokladu, že c_{aq} a c_o sú rovné celkovej koncentrácii vo fáze môžeme pre koncentrácie c_{aq} a c_o napísať^{15,16}:

$$c_{aq} = \frac{c_{aq,i} \cdot V_{aq} - c_o \cdot V_o}{V_{aq}} \quad (7)$$

$$c_o = c_{o,eq} (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (8)$$

kde k je rýchlostná konštanta v s^{-1} (cit.^{15,16}):

$$k = \frac{A_i}{V_o} \beta_o \left(K \frac{V_o}{V_{aq}} + 1 \right) \quad (9)$$

Z uvedených vzťahov vyplýva, že ak chceme, aby transport látky prebiehal rýchlo, musíme zabezpečiť, aby hodnoty A_i , β_o boli čo najväčšie a V_{aq} bol čo najmenší.

2.4. Výťažok mikroextrakcie

Teoreticky sa výťažky extrakcie organických látok z vody do extrakčných činidiel dajú vypočítať. Pri práci s malými koncentraciami látok je však nutné použiť experimentálne údaje. Na výťažok totiž pôsobia rôzne vplyvy, o ktorých sa bližšie hovorí v nasledujúcej kapitole.

Pri stanovení výťažku R sa porovnáva hmotnosť látky v organickej fáze m_o , so známym množstvom zložky v pôvodnom vodnom roztoku m_{aq} :

$$R = \frac{m_o}{m_{aq}} \quad (10)$$

3. Faktory ovplyvňujúce mikroextrakciu

Pri mikroextrakcii je nutné zamerať sa na tieto faktory⁴:

1. voľba najvhodnejšieho extrahovadla,
2. množstvo použitého extrakčného činidla,
3. výťažok extrakcie.

Pre mikroextrakciu je vhodné použiť také extrakčné činidlo, ktoré má priaznivý rozdeľovací koeficient pre analyzovanú látku v systéme voda–organické rozpúšťadlo a jeho hustota je nižšia ako hustota vody.

Ako extrakčné činidlá sa obvyčajne používajú nerozvetvené alkány alebo nižšie chlórované uhľovodíky. Perspektívne je aj použitie rôznych rozvetvených uhľovodíkov (selektivita extrakcie) alebo zmesi rozpúšťadiel. Pre mikroextrakciu sú v súčasnosti využívané tieto rozpúšťadlá⁴: pentán, hexán, dichlórmetán. Vzhľadom k vysokej prchavosti pentánu a dichlórmetánu je vhodné vodu extrahovať pri 5 až 10 °C. Spomenuté rozpúšťadlá sú vhodné na extrakciu nepolárnych látok. Na extrakciu polárnych látok sú vhodné polárne rozpúšťadlá, napr.: metyl-terc. butyléter⁸, zmesné rozpúšťadlá, napr.: dietyléter/pentán⁸, alebo sa dajú použiť nepolárne rozpúšťadlá s prídavkom NaCl, napr.: izooktán + NaCl (cit.²⁰).

Ďalším faktorom je množstvo extrakčného činidla a výťažok extrakcie. Čím väčšie je množstvo použitého organického rozpúšťadla, tým väčší je výťažok extrakcie, avšak klesá koncentrácia analytu⁴. Extrakt je potom potrebné zkoncentrovať. Tým však dochádza ku stratám prchavejších látok a súčasne rastie koncentrácia nečistôt pôvodne prítomných v organickom rozpúšťadle. Akumulácia nečistôt a straty v priebehu zahusťovania ukazujú, že je vhodnejšie použiť menšie množstvo rozpúšťadla i za cenu nižšieho výťažku¹⁰ a tak sa vyhnúť extrémnemu zahusťovaniu ako pri makroextrakcii.

Teoreticky má na výťažok vplyv iba rozdeľovacia konštanta a pomer objemov fáz²¹. V praxi sa však pri stopových koncentráciách môže hodnota rozdeľovacej konštanty v závislosti od koncentrácie analytu meniť. Výťažok extrakcie môžeme ovplyvniť výberom extrakčného činidla²² (tabuľka I), úpravou pH alebo iónovej sily roztoku⁶.

Teoretické hodnoty výťažku extrakcie organických látok z vody do extrakčných činidiel je možné vypočítať alebo aspoň odhadnúť z rozdeľovacích konštánt. Pri pomere objemov fáz menšom ako 0,001 a pri nízkych koncentráciách je nutné použiť experimentálne údaje. Pri mikroextrakcii už malá zmena polarita extrahovanej látky má za následok veľké rozdiely vo výťažku. Tieto zmeny sú tým výraznejšie, čím je nižší pomer objemov fáz. Vzťahy medzi štruktúrou analyzovanej lát-

Tabuľka I

Výťažok extrakcie niektorých uhľovodíkov na koncentračnej hladine 50 mg.l⁻¹ z 950 ml vody použitím 1 ml hexánu s prídavkom a bez prídavku CH₂Cl₂ (cit.²³)

Zlúčenina	Výťažok	
	bez CH ₂ Cl ₂	s CH ₂ Cl ₂
Etylbenzén	25,4	32,3
Trimetylbenzén	35,6	46,2
Izopropylmetylbenzén	38,5	56,0
Naftalén	27,6	32,4
2-Metylnaftalén	37,0	48,3
1-Metylnaftalén	39,4	46,4
2,3-Dimetylnaftalén	40,9	59,6

ky, výťažkom a štruktúrou extrahovadla sú veľmi dôležité. Vo všeobecnosti platí, že čím je štruktúra analytu podobnejšia štruktúre extrahovadla, tým je možné očakávať väčší výťažok.

Pri mikroextrakcii je veľmi dôležité dokonalé premiešanie fáz. Najlepšie sa osvedčilo ručné pretrepávanie fáz¹⁰.

Doba extrakcie uvádzaná v literatúre je veľmi rozdielna a závisí od objemu fáz a spôsobu mikroextrakcie. Pohybuje sa od 30 sekúnd do niekoľko desiatok minút²³.

4. Spôsoby mikroextrakcie

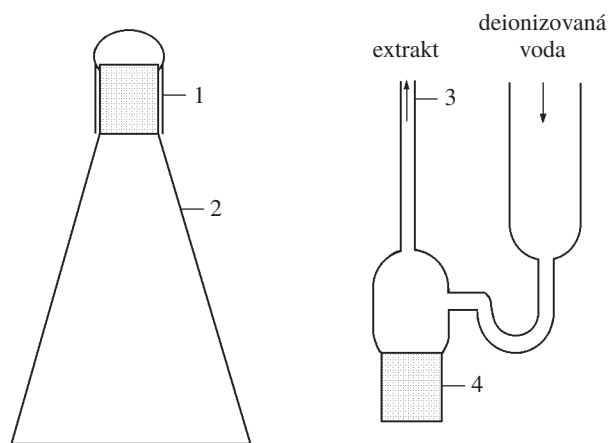
Objem vzorky pri LPME sa môže pohybovať vo veľmi širokom rozmedzí, od niekoľko mililitrov až po niekoľko litrov. Podľa objemu vzorky môžeme použiť rôzne druhy nádob.

4.1. Extrakcia veľkých objemov

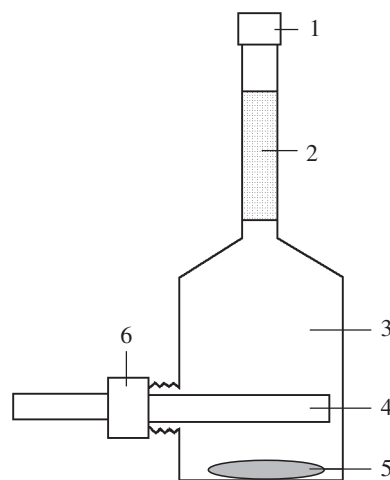
1. Na extrakciu môžeme použiť oddeľovací lievnik. Ak je extrakčné činidlo ľahšie ako voda, malé množstvo extrakčného činidla vytvorí na hladine vody tenký film, ktorý sa len ťažko oddeľuje od vzorky vody. Pri vypúšťaní vzorky vody sú straty extrakčného činidla spôsobené tým, že jeho časť pokryje steny oddeľovacieho lievika a časť sa odparí do priestoru lievika uvoľneného vodou. Navyše pri vyrovnávaní tlaku a vypúšťaní extrakčného činidla je treba počítať s tým, že malé množstvo extraktu sa môže ľahko kontaminovať z ovzdušia. Pri konečnom vypúšťaní extraktu cez stopku oddeľovacieho lievika sa do extraktu obyčajne strhne aj malé množstvo vody. Pokiaľ sú analyzované veľmi prchavé látky, je treba počítať s tým, že časť týchto látok sa stratí spoločne s extrakčným činidlom⁴.

2. Nedostatky vyššie uvedenej metódy odstraňuje extrakčná banka zhotovená z odmernej banky s úzkym hrdlom¹⁰, s ktorou sa pracuje tak, že po rozvrstvení fáz sa cez hrdlo do banky naleje malé množstvo extrahovaného roztoku, ktoré vytlačí extrakčné činidlo v banke do zúženej časti hrdla a odtiaľ sa nasaje do injekčnej striekačky alebo mikropipety a ďalej sa spracuje. Nevýhodou tohoto spôsobu je dlhý čas potrebný k plneniu a vyprázdňovaniu nádoby, čo je spôsobené zúženou časťou hrdla.

3. Nedostatok použitia banky s jedným hrdlom odstraňujú



Obr. 1. Zariadenie na kvapalinovú mikroextrakciu s použitím separátora fáz; 1 – zábrusový uzáver, 2 – extrakčná nádoba, 3 – trubička pre odber extraktu, 4 – separátor fáz



Obr. 2. Modifikovaná extrakčná nádoba podľa Düngesa²⁸; 1 – uzáver banky, 2 – organická fáza v hrdle extrakčnej nádoby, 3 – vodná vzorka, 4 – sklenený piest, 5 – miešadlo, 6 – matica s teflóno-vým tesnením

nádoby s dvomi hrdlami²⁴. Jedno hrdlo je úzke a druhé širšie, natavené z boku, slúži pre prívod extrahovanej vody. Po ukončení extrakcie a rozvrstvení fáz sa týmto širším hrdlom príleje malé množstvo vody a tá vytlačí extrakt do úzkeho hrdla. Odtiaľ je možno extrakt ľahko odobrať, napríklad striekačkou používanou na chromatografické účely. Určitým nedostatkom vyššie uvedených spôsobov získavania tenkej vrstvy extraktu je to, že vlhkosť stien v zúženej časti hrdla sa môže mechanicky strhávať vo forme malých kvapiek do extraktu.

4. Tento problém je riešený použitím separátora^{25,26} (obr. 1). Mikroextrakcia sa uskutočňuje v banke, na ktorej hrdlo sa po extrakcii a rozvrstvení fáz nasadí separátor opatrený centrálnou trubičkou so šikmo pripojenou bočnou trubičkou, ktorá slúži na prilievanie čistej vody. Po priliatí vody touto bočnou trubičkou sa extrakčné činidlo vytlačí do priestoru centrálnej trubičky. Stena centrálnej trubičky nie je znečistená extrahovanou vodou, je suchá a kvapky vody sa do nej nestre-

Tabuľka II
Využitie LPME na extrakciu organických látok z vodnej matrice

Extrahované analyty	Objem vzorky	Koncentračná hladina	Extrakčné činidlo	Objem [ml]	Cit.
<i>Uhľovodíky</i>					
Alkány C ₇ –C ₃₂	1 l	–	pentán	0,25	10
	1 l	5 ppb	hexán	1–5	35
Benzén, alkylbenzény	950 ml	10–100 ppb	hexán	1	22
	1 l	–	pentán	0,5	39
	1 l	5 ppb	hexán	1–5	35
	1 l	10, 50 ppb	pentán, freón	0,5	36
Naftalén, alkylnaftalény	950 ml	10–100 ppb	hexán	1	22
	1 l	5 ppb	hexán	1–5	35
Iné aromatické uhľovodíky	1 l	5 ppb	hexán	1–5	35
<i>Halogénované uhľovodíky</i>					
Haloformy	10 ml	16–60 ppb	zmes A ^d	0,2	33
	54 ml	14–160 ppb	pentán	5	37
Chlórované uhľovodíky	1 l	10 ppb	pentán	0,5	38
	10 ml	16–60 ppb	zmes A ^d	0,2	33
	1 l	10 ppb	pentán	0,5	38
	1 ml	66, 167, 330 ppt	pentán	1	11
Chlórbenzény	1 l	10 ppb	pentán	0,5	38
	500 ml	0,2–10 ppb	izo-oktán	1	20
	4 ml	10–20 ppb	toluén	0,001	34
	1 ml	66, 167, 330 ppt	pentán	1	11
PCB ^a	1 l	13–502 ppt	pentán	0,5	39
	500 ml	10–100 ppb	hexán	2 × 1	40
OCP ^b	1 l	10 ppm	hexán	3 × 0,2	24
OPP ^c	500 ml	0,1 ppb	hexán	1	42
<i>Aromatické alkoholy, ketóny</i>					
Fenol, alkylderiváty fenolu	50 ml	1–3000 ppb	2-propanol	3	32
Fenolkrezoly, xylenoly	20 ml	5–50 ppb	zmes B ^e	0,1	41
<i>Aromatické nitrozlučieniny a ich deriváty</i>					
	25–100 ml	–	metyl-terc. butyléter	–	8

^a PCB – polychlórované bifenily; ^b OCP – organochlórované pesticídy; ^c OPP – organofosforové pesticídy; ^d zmes A – diizopropylbenzén + hexán (53 : 47); ^e zmes B – roztok gáfru v ekvimolárnej zmesi butylacetátu s hexanolom

hávajú. Nie sú problémy so zdĺhavým plnením a vyprázdňovaním. Extrakt v trubičke je ľahko prístupný pre odber do chromatografickej striekačky. Nie je problém ako napríklad separovať týmto spôsobom z 1 l vody 0,2–0,5 ml pentánu (pri 5 °C). Separátor možno v obdobnej modifikácii použiť aj pre oddelenie väčších objemov extrakčného činidla od vodnej fázy, napríklad pre 5 ml pentánu pri extrakcii haloformov²⁷.

5. Pri Düngeovej metóde^{28,29} sa používa ako extrakčná nádoba banka, ktorá má zboku natenú trubičku s pohyblivým piestom, ktorý musí byť dobre utesnený. Do nádoby sa umiestni vzorka a extrahovadlo. Po extrakcii sa piest zasunie do banky. Jeho objem vytlačí alikvotný objem kvapaliny do úzkeho hrdla banky, kde je extrakt dobre prístupný pre odber mikropipetou alebo striekačkou. Welsh a Block⁸ použili modifikovanú nádobu založenú na Düngeovej metóde³⁰ (obr. 2) na mikroextrakciu výbušnín a produktov ich rozkladu vo vode

(25–100 ml) na koncentračnej hladine pg.ml⁻¹ použitím metyl-terc. butyléru ako extrahovadla.

6. Na mikroextrakciu môžeme použiť aj vzorkovnicu naplnenú po okraj vodou bez bublín vzduchu (120 ml). Vzorkovnica je uzatvorená septom. Septum sa prepichne dvoma ihlami. Jedna slúži na nadávkovanie extrahovadla, druhá k vytlačeniu ekvivalentného množstva vody. Týmto spôsobom sa aerácia vzorky obmedzí na minimum a zamedzí sa strate prchavých látok³¹.

7. Extrakciu je možné uskutočniť aj použitím organického extrahovadla, ktoré je miešateľné s pôvodným rozpúšťadlom analytov, ak môžeme následne dosiahnuť rozdelenie fáz pridaním vhodného činidla. Tento postup bol využitý pri extrakcii zlúčenín, ako sú fenoly, krezoly a xylenoly (hladina koncentrácie 1, 10, 100, 3000 ppb) z vodnej matrice³². Ako extrahovadlo bol použitý 2-propanol. Fázy sa rozvrstvia pridaním 34 g (NH₄)₂SO₄ a 6,15 g NaH₂PO₄ do 50 ml roztoku vzorky vody s extrakčným činidlom.

4.2. Extrakcia malých objemov

1. Jednoduchý zautomatizovaný postup extrakcie vo vialke bol opísaný v literatúre¹¹. Do 2,5 ml vialky sa umiestnil 1 ml vodnej vzorky, pridal sa 1 ml extrahovadla n-pentánu. Vialka bola umiestnená do stojana na 50 vialiek, ktorý vibroval 3 minúty. Potom boli vialky umiestnené do autosamplera a bola dávkovaná horná organická fáza do plynového chromatografu. Systém bol využitý pri dávkovaní veľkých objemov (140 µl n-pentánu).

2. Ako extrakčnú nádobku pre rutinnú analýzu možno použiť aj injekčnú striekačku. Do striekačky sa nasaje 10 ml vzorky vody a pridá sa 200 µl extrakčného činidla, poprípade sa nasaje 0,5 ml vzduchu, aby sa zlepšila možnosť zmes miešať. Voda sa potom extrahuje pretrepávaním³³.

3. He a Lee študovali³⁴ dva modely LPME, statický a dynamický, kde extrakcia analytu sa realizuje v kvapke extračného činidla. Tieto postupy boli aplikované na extrakciu 1,2,3-trichlórbenzénu a pentachlórbenzénu na koncentračnej hladine 10–20 µg.l⁻¹ zo 4 ml vodnej vzorky. Ako extrakčné činidlo sa použil 1 µl toluénu.

Pri statickom modeli je kvapka rozpúšťadla vystavená vzorke. Extrakciu nie je možné urýchliť použitím miešania, lebo by kvapka extrahovadla odpadla z hrotu ihly.

Pri dynamickom modeli sa hrotom ihly prepichne septum a hrot sa umiestni do vzorky. Do mikrostriekačky sa nasajú 3 µl vzorky v priebehu 2 sekúnd. Vzorka sa tam ponechá 3 sekundy, potom sa v priebehu 2 sekúnd vytlačí z mikrostriekačky. Po ďalších 3 sekundách sa proces extrakcie začne znovu. Tento proces bol opakovaný 20 krát v priebehu 3 minút.

5. Aplikácie

Z vodnej matrice sa výberom vhodného rozpúšťadla a pri voľbe vhodných podmienok dá izolovať široká paleta organických látok.

Mikroextrakciou kvapalnou fázou sa z vodnej matrice izolujú a predkoncentrovávajú organické látky, ktoré sú prchavé a semi-prchavé (polárneho aj nepolárneho charakteru) a ako analytická koncovka sa používa plynová chromatografia (GC). Aby nebolo nutné extrakty podrobiť ďalšej úprave, používajú sa ako extrahovadlá rozpúšťadlá vhodné na dávkovanie do GC systému.

Najčastejšie sa LPME využíva pri extrakcii uhľovodíkov alifatických^{10,35} aj aromatických^{22,35,36}, halogénovaných uhľovodíkov^{11,20,24,27,33,34,37-40}, aromatických alkoholov^{32,41}. Ďalej sa využila na extrakciu aromatických nitrozlučenín⁸ a organofosforečných pesticídov⁴². Prehľad použitia LPME na extrakciu rôznych druhov analytov je uvedený v tabuľke II, kde sú uvedené objemy extrahovaných vzoriek, koncentračné hladiny sledovaných analytov, použité extrakčné činidlá a ich objemy.

6. Záver

Mikroextrakcia kvapalina–kvapalina je predkoncentračná technika založená na princípoch klasickej extrakcie, pričom používa malé množstvá extrakčných činidiel. Využitie tejto

techniky je veľmi široké, čo sa týka analytov (rôznej polarita a prchavosti) a ich koncentračných hladín. Využíva sa najmä v spojení s GC analýzou pri stopovej analýze rôznych organických látok vo vodnej matrici.

Metóda LPME eliminuje nevýhody klasickej extrakcie kvapalina–kvapalina a niektoré nevýhody extrakcie resp. mikroextrakcie tuhú fázou (nie je potrebné zdĺhavé čistenie sorbentov). Medzi jej hlavné výhody patrí rýchlosť, jednoduchosť, nevyžaduje náročnú aparatúru, oddelenie analytov od rušivých látok v matrici, hospodárnosť (malá spotreba potrebných vysokočistých rozpúšťadiel) a je prístupná pre úplnú automatizáciu⁴³.

LITERATÚRA

1. Straková M., Matisová E.: Chem. Listy 91, 330 (1997).
2. Matisová E., Škrabáková S.: J. Chromatogr. A 707, 145 (1995).
3. Sedláková J., Matisová E., Slezáčková M.: Chem. Listy 92, 633 (1998).
4. Janda V., Dressler M., Hrivňák J., v knihe: *Identifikace a stanovení cizorodých látek, toxikologicky významných organických látek v materiálech a prostředí* (Churáček J., ed.), str. 71. Univerzita Pardubice, Pardubice 1993.
5. Jeannot M. A., Cantwell F. F.: Anal. Chem. 68, 2236 (1996).
6. Biziuk M., Przyjazny A.: J. Chromatogr. A 733, 417 (1996).
7. Garaj J., Berčík J., Bustin D., Čerňák J., Štefanec J., Traiter M.: *Fyzikálne a fyzikálno-chemické analytické metódy*, str. 412. Alfa, Bratislava 1977.
8. Welsch T., Block H.: Fresenius' J. Anal. Chem. 357, 904 (1997).
9. Soniassy R., Sandra P.: *Water Analysis of Organic Micropollutants*, str. 91. Hewlett Packard, Germany 1994.
10. Grob K., Grob K., Jr., Grob G.: J. Chromatogr. 106, 299 (1975).
11. Venema A., Jelink J. T.: J. High Resolut. Chromatogr. 19, 234 (1996).
12. Garaj J., Hladký D., Labuda J.: *Analytická chémia I*, str. 129. Vydavateľstvo STU, Bratislava 1996.
13. Danesi P. R., Chiarizia R.: CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 10, 1 (1980).
14. Pratt H. R. C.: *Handbook of Solvent Extraktion* (Lo T. C., Baird M. H., Hanson C., ed.), kap. 3. Wiley, New York 1983.
15. Cussler E. L.: *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, kap. 1, 2, 9, 11. Cambridge University Press, Cambridge 1984.
16. Laddha G. S., Degaleesan T. E.: *Transport Phenomena in Liquid Extraction*, kap. 3. Tata McGraw-Hill, New Delhi 1976.
17. Tarasov V. V., Yagodin G. A.: *Ion Exchange and Solvent Extraction* (Marinsky J. A., Marcus Y., ed.), kap. 4. Marcel Dekker, New York 1988.
18. Davies J. T., Rideal E. K.: *Interfacial Phenomena*, kap. 7. Academic Press, New York 1961.
19. Hanna G. J., Noble R. D.: Chem. Rev. 85, 583 (1985).
20. Guidotti M.: J. High Resolut. Chromatogr. 19, 469 (1996).
21. Müller R. K.: Pharmazie 38, 462 (1983).

22. Murray D. A. J., Lockhart W. L.: J. Chromatogr. 212, 305 (1981).
23. Burgasser A. J., Calaruoto J. F.: Anal. Chem. 51, 1588 (1979).
24. Murray D. A. J.: J. Chromatogr. 177, 135 (1979).
25. Hrivňák J.: Hydrochemia 83, 199 (1983).
26. Hrivňák J.: Anal. Chem. 57, 2159 (1985).
27. Weil L., Jandik J., Eichelsdörfer D.: Z. Wasser Abwasser Forsch. 13, 141 (1980); Chem. Abstr. 94, 7508 (1981).
28. Dünge W.: Gewässerschutz, Wasser, Abwasser 77, 123 (1985); Chem. Abstr. 104, 39387 (1986).
29. Dünge W.: *Prä-chromatographische Micromethoden*. Hüthig, Heidelberg 1979.
30. Block H.: Dizertačná práca. Universität Ulm, Ulm 1996.
31. Trussell A. E., Umphres M. D., Leong L. Y., Trussell R. R.: J. Am. Water Works Assoc. 71, 385 (1979).
32. Onuska F. I., Terry K. A.: J. High Resolut. Chromatogr. 18, 564 (1995).
33. Van Rensburg J. F. J., Hassett A. J.: J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 5, 574 (1982).
34. He Y., Lee H. K.: Anal. Chem. 69, 4634 (1997).
35. Desideri P. G., Lepri L., Heimler D., Gianneri S., Checchini I.: J. Chromatogr. 284, 167 (1984).
36. Hrivňák J., Ilavský J., Martoňová J.: Hydrochemia 88, 351 (1988).
37. Mehran M. F., Slivker R. A., Cooper W. S.: J. Chromatogr. Sci. 22, 351 (1984).
38. Ilavský J., Hrivňák J.: Hydrochemia 88, 313 (1988).
39. Ilavský J.: *Kandidátska dizertačná práca*. SVŠT, Bratislava 1989.
40. Bourgeois D. J., Deveau Ph., Mallet V. N.: Int. J. Environ. Anal. Chem. 59, 15 (1995).
41. Korenman J. I., Minasyants V. A., Fokin V. N.: Zh. Anal. Khim. 43, 1303 (1988).
42. Bourgeois D. J., Gaudet J., Deveau Ph., Mallet V. N.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. 50, 33 (1993).
43. Goosens E. C., de Jong D.: J. High Resolut. Chromatogr. 20, 325 (1997).

P. Kotianová and E. Matisová (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **Liquid-Phase Microextraction and Its Utilization for Trace Analysis of Organic Compounds in Water Matrix**

The liquid-phase microextraction (LPME) is based on principles of classic liquid-liquid extraction (LLE), but only small amounts of solvents are used. The volume of a solvent is usually less than 2 ml (the smallest volume is a droplet). The water sample volume varies in a wide range (from several millilitres to several litres). The use of the method for isolation and preconcentration is reviewed.