

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

APLIKACE FLUIDNÍCH EXTRAKCÍ PŘI IZOLACI KONTAMINANTŮ Z PŮDNÍCH VZORKŮ

KATEŘINA KUREČKOVÁ, KAREL VENTURA,
ALEŠ EISNER a MARTIN ADAM

*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická,
Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice,
e-mail: katerina.kureckova@upce.cz*

Došlo dne 25.IV.2001

Klíčová slova: extrakce nadkritickou tekutinou, zrychlená extrakce rozpouštědlem, nepolární extrahovatelné látky, estery kyseliny ftalové, polycyklické aromatické uhlovodíky, GC/MS

Úvod

Příprava vzorku k analýze představuje nejnáročnější část analýzy materiálů a je všeobecně hodnocena jako faktor, který přináší nejvíce chyb a spotřebovává nejvíce času. Ideální metoda extrakce tuhých vzorků by měla být rychlá, jednoduchá, levná, výtěžnost analytů kvantitativní a bez degradace. Získaný vzorek by měl být přímo použitelný k analýze příslušnou technikou bez dalšího zakoncentrování nebo frakcionace.

V posledních letech byly provedeny různé pokusy k nahrazení klasických extrakčních technik, jejichž cílem je snížit množství rozpouštědla, chránit zdraví personálu laboratoří, minimalizovat produkci odpadu a zredukovat únik poškozujících a fotochemicky aktivních chemikálií.

Tato práce je zaměřena na izolaci analytů z tuhých, především půdních, vzorků za použití extrakce nadkritickými tekutinami (SFE) a zrychlené extrakce rozpouštědlem (PFE). Pro posouzení účinnosti zmíněných technik byly zvoleny vzorky zemin znečištěné komplikovanou směsí přírodních uhlovodíků, estery kyseliny ftalové a polycyklickými aromatickými uhlovodíky.

Extrakce nadkritickými tekutinami (Supercritical Fluid Extraction) je preparační technika, která využívá specifických vlastností nadkritických tekutin. Z hlediska fyzikálně-chemických vlastností tvoří nadkritické tekutiny přechod mezi plynem a kapalinou a vykazují zajímavé vlastnosti, jako jsou zejména vysoká hustota a vysoká solvatační schopnost¹. Nízká viskozita bezprostředně souvisí s vysokými hodnotami difuzních koeficientů, které příznivě ovlivňují kinetiku extrakce. Z uvedeného vyplývá výhodnost použití nadkritických tekutin pro extrakci organických látek z tuhých matric, jakými jsou půdy, sedimenty, prachové částice, potraviny, apod.

Termodynamický popis chování nadkritických tekutin lze nalézt v literatuře²⁻⁴. Nejčastěji se jako rozpouštědlo pro SFE používá oxid uhličitý⁵. Mezi jeho hlavní výhody patří rela-

tivně snadné dosažení nadkritické teploty a tlaku (31,1 °C, 7,43 MPa), je netoxický a nehořlavý, snadno dostupný v přijatelné čistotě i ceně, málo reaktivní, jeho polarita a extrakční síla je srovnatelná s hexanem. Problém klesající extrakční účinnosti CO₂ s rostoucí polaritou analytů se řeší přidáváním vhodné polární látky – modifikátoru (methanol, acetonitril, apod.).

Zrychlená extrakce rozpouštědlem, popř. vysokotlaká fluidní extrakce (Pressurized Fluid Extraction, Accelerated Solvent Extraction, Fast Extraction, Pressurized Liquid Extraction, Pressurized Solvent Extraction, Enhanced Solvent Extraction, High-Pressure Solvent Extraction) je extrakční technika, která využívá zvýšené rozpouštěcí kapacity kapalných rozpouštědel při vyšších teplotách¹. Extrakce probíhá při teplotě nad atmosférickým bodem varu použitého rozpouštědla, které je díky vyššímu pracovnímu tlaku udržováno v kapalném stavu⁶. Při těchto podmínkách je zvýšena rychlost difuze a naopak viskozita a povrchové napětí rozpouštědel jsou sníženy⁷, což vysvětluje výrazné zrychlení extrakčního procesu. Rozpouštědla při PFE lze použít stejná jako při extrakci v Soxhletově extraktoru, navíc je díky zachování kapalného stavu možné použít i libovolné směsi rozpouštědel.

Tato metoda byla vyzkoušena na extrakci tuhých a polotuhých vzorků¹, ze kterých byly izolovány polotěkavé bazické, neutrální a kyselé sloučeniny, organofosforové a organochlorované pesticidy, chlorované herbicidy, polyaromatické uhlovodíky a polychlorované bifenylly z půd, jíílů, kalů a sedimentů⁶. Z dalších aplikací lze uvést např. izolaci aditiv z výbušnin⁸ a polymerů⁹, tuků z potravin nebo ropné znečištění půd⁷.

Použití uvedených technik znamená snížení extrakční doby řádově z hodin na desítky minut (SFE), resp. na minuty (PFE) při výtěžnostech srovnatelných s klasickými extrakčními metodami.

Ropné látky jsou směsi alifatických a aromatických uhlovodíků získané při zpracování ropy a v širším slova smyslu jsou směsí nepolárních (převažujících), ale i polárních látek. Pro potřeby hodnocení vzorků životního prostředí a analýzy jejich kontaminantů se místo pojmu ropné látky používá obecné označení nepolární extrahovatelné látky (zkráceně NEL).

Estery kyseliny ftalové patří mezi prioritně sledované organické polutanty. Vysoké body varu spolu s pomalou degradací způsobují jejich častý výskyt v životním prostředí¹⁰. Jsou to převážně kapaliny, málo rozpustné ve vodě a vysoce lipofilní, které jsou často surovinou (meziproduktem) v barvářském (náhrada PCB v některých nátěrových hmotách) a hlavně v plastikářském průmyslu, kde se používají jako změkčovadla (plastifikátory) zejména pro PVC, estery celulósy a syntetické elastomery. Další výskyt ftalátů je v insekticidních a repelentních přípravcích, v kosmetickém průmyslu (fixace parfémů, denaturace ethanolu) a v dielektrických tekutinách (kondenzátory). K zásadním únikům aerosolů změkčovadel ftalátového typu do ovzduší dochází hlavně při konečné tepelné úpravě výrobků. Je tedy nutné vypracovat rychlou a spolehlivou analytickou metodu stanovení ftalátů. Mezi nejběžnější estery kyseliny ftalové patří bis(2-ethylhexyl)-ftalát

(2-EHP), dibutyl-ftalát (DBP), dinonyl-ftalát (DNP) a benzylbutyl-ftalát (BBP).

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) a alifatické uhlovodíky¹¹ jsou polutanty přítomné ve všech složkách životního prostředí (atmosféra, půda, voda). Patří mezi jednu z problémových skupin sloučenin, jsou špatně rozpustné v jakýchkoli kapalných rozpouštědlech, obzvláště sloučeniny obsahující více kondenzovaných benzenových jader. V důsledku karcinogenního a mutagenního charakteru některých PAH je jejich stanovení ve vzorcích životního prostředí považováno za zájem. PAH se stanovují v městském prachu, sazích, sedimentech, popílku a ropném odpadním kalu.

Experimentální část

Přístroje a materiály

Pro SFE byl použit extraktor SE-1 (SEKO-K, s.r.o. Brno, Česká republika). Pro PFE byl použit prototyp zařízení FastEx 01, který byl ve spolupráci s Univerzitou Pardubice navržen a vyroben ve vývojových laboratořích Ústavu analytické chemie AV ČR v Brně.

Spektrální analýza extraktu ze vzorků obsahujících ropné znečištění byla provedena na FTIR spektrometru Equinox 55 (Bruker Analytische Messtechnik GmbH, SRN).

Analýza extraktů obsahujících estery kyseliny ftalové a polyaromatické uhlovodíky byla provedena na plynovém chromatografu GC 17A s hmotnostním detektorem QP 5050A (Shimadzu, Japonsko) s automatickým dávkovačem Combi Pal (CTC Analytics, Švýcarsko). Byla použita kapilární kolona DB 5 (30 m × 0,25 mm, 0,25 μm film, J & W Scientific, Folsom, USA) a jako nosný plyn helium (čistoty 5,0; Linde Technoplyn, a.s., Praha, Česká republika).

Činidla, vzorky a pracovní podmínky při analýze ropného znečištění

Pro extrakci vzorku v Soxhletově extraktoru, zrychlenou extrakci rozpouštědlem a záchyt analytu při extrakci nadkritickými tekutinami byl použit Ledon 113 (1,1,2-trichlorotrifluoroethan pro IR spektroskopii, Merck KGaA, Darmstadt, SRN). Extrakčním médiem pro SFE byl oxid uhličitý čistoty 4,5 (Σuhlovodíků <2 ppm, Linde Werk. Tech. Gase, SRN). Pro vypuzení extraktu při PFE a jako hnací plyn pneumatické pumpy u SFE byl použit dusík čistoty 4,0 (Linde Technoplyn a.s., Praha, Česká republika). Modifikátorem při SFE byl methanol pro HPLC (J. T. Baker, Deventer, Holandsko). Standardní látkou byla motorová nafta NM4 (Chemopetrol a.s., Litvínov, Česká republika).

Pro posouzení ropného znečištění byly odebrány dva vzorky zeminy z areálu sběrného naftového střediska (SNS).

Byly to: vzorek A – výron spalin na povrch
Základní matrici vzorku tvoří písčité až šterkovité zemina s vysokým podílem dobře opracovaných valounů o průměru zrna řádově v rozmezí desetin až jednotek milimetru.
vzorek B – vzorek z hloubky 3 m pod povrchem
Podobný vzorku A, avšak základní matrice je tvořena jemnozrnnějším materiálem.

Extrakce v Soxhletově extraktoru o objemu 100 ml probíhaly po dobu 12 hodin při použití Ledonu 113 jako extrakčního činidla. Navážka byla 1 g vzorku A a B. Extrakty byly následně zakoncentrovány, převedeny do odměrné baňky na 25 ml a doplněny Ledonem 113.

Extrakce nadkritickými tekutinami probíhala čistým CO₂ při teplotě 100 °C a tlaku 40 MPa. Doba extrakce byla 30 min, z toho 5 min staticky a 25 min dynamicky, přičemž navážka vzorku byla 1 g do extrakční patry z nerezové oceli o objemu 5 ml. Při extrakcích byl použit křemenný restriktor o vnitřním průměru 25 μm a délce 20 cm. Záchyt analytu byl prováděn do cca 3 ml Ledonu 113.

PFE extrakce Ledonem 113 probíhaly při teplotě 100 °C a tlaku 10 MPa ve dvou statických 5 minutových periodách se záchytem extraktu do jediné sběrné nádoby. Navážka vzorku byla 1 g do extrakční patry z nerezové oceli o objemu 11 ml. Zbylý volný objem byl zaplněn skleněnými kuličkami o průměru 1 mm. Po ukončení extrakce byly zbytky extraktu ze systému vypuzeny stlačeným dusíkem (30 s) a výsledný extrakt byl Ledonem 113 doplněn na 16 ml.

FTIR analýza byla provedena v křemenné kyvetě s optickou dráhou 1 cm. Rozlišení bylo 4 cm⁻¹, počet scanů 24. Kvantifikace byla provedena metodou kalibrační přímky, která byla sestavena jako závislost plochy od 3100 do 2700 cm⁻¹ na koncentraci standardní sloučeniny v rozsahu 0 do 0,6 mg.ml⁻¹ v Ledonu 113.

Činidla, vzorky a pracovní podmínky pro stanovení esterů kyseliny ftalové

Pro experimenty byly použity dva druhy vzorků z blízkosti závodů zpracovávajících PVC. Jednalo se o zeminu (A – návětrná a B – závětrná strana) a o říční sediment (C – po proudu a D – proti proudu od zdroje). Vzorky byly před analýzou vysušeny v horkovzdušné sušárně při 50 °C po dobu 3 h pro zeminy a 24 h pro vzorky říčních sedimentů.

K extrakci byl použit *n*-hexan (pro organickou stopovou analýzu, Merck, Darmstadt, SRN). Pro zakoncentrování extraktů bylo použito helium čistoty 4,6 (Linde Technoplyn, a.s., Praha, Česká republika). Pro přípravu kalibračních roztoků byly použity diethyl-ftalát (DEP), dibutyl-ftalát (DBP), benzylbutyl-ftalát (BBP) a bis(2-ethylhexyl)-ftalát (2-EHP) (Merck, Darmstadt, SRN).

Extrakce v Soxhletově extraktoru o objemu 100 ml probíhaly po dobu 12 hodin při použití *n*-hexanu. Navážka byla 5 g vzorku. Extrakty byly následně zakoncentrovány na 4 ml a analyzovány metodou GC/MS.

Zrychlená extrakce rozpouštědlem probíhala při 120 °C a 15 MPa po dobu 10 + 5 min s navážkou vzorku 5 g do extrakční cely o objemu 11 ml a se záchytem extraktu do jediné sběrné nádoby. Extrakty byly následně v proudu helia zakoncentrovány na 4 ml.

Analýza extraktů byla prováděna technikou GC/MS s teplotním programem: počáteční teplota 200 °C, nárůst 40 °C/min do 330 °C a tato teplota byla 2 min udržována, teplota nástřiku 185 °C, teplota detektoru 230 °C. U všech zkoumaných látek byl sledován pouze ion *m/z* = 149, což bylo vyvozeno z jejich hmotnostních spekter (SIM metoda). Kvantifikace jednotlivých složek byla provedena metodou vnitřního standardu (benzylbutyl-ftalát).

Činidla, vzorky a pracovní podmínky pro stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků

Jednalo se o 5 vzorků říčních sedimentů odebraných v různých lokalitách v povodí řeky Labe. Vzorky byly ve formě jemného práškového materiálu o velikosti zrn do 0,5 mm. Z tohoto důvodu nebyl vzorek dále před extrakcí upravován.

Extrakce dichlormethanem v Soxhletově extraktoru o objemu 100 ml probíhaly po dobu 24 hodin. Navážka byla 3 g vzorku. Extrakty byly následně zakoncentrovány na 4 ml a analyzovány metodou GC/MS.

Při PFE byl do čisté extrakční patrony o objemu 11 ml vyložené na dně křemennou vatou navážen cca 1 g vzorku sedimentu. Zbylý objem patrony byl vyplněn křemennou vatou a skleněnými kuličkami. Cela byla umístěna do vyhřívací píčky, vyhřívána na teplotu 120 °C a do cely přiváděné rozpouštědlo dichlormethan ji natlakovalo na 15 MPa. Před vlastní extrakcí bylo odpuštěno malé množství rozpouštědla (asi 1 ml), aby byl z cely odstraněn vzduch. Vlastní extrakční doba trvala 5 + 5 min se záchytem do jediné sběrné nádoby. Po extrakci byla cela propláchnuta malým množstvím rozpouštědla a zbytky rozpouštědla byly odstraněny dusíkem. Extrakty byly zakoncentrovány v proudu helia na objem 4 ml a analyzovány metodou GC/MS.

Získané zakoncentrované extrakty byly převedeny do 1,8 ml nádobek pro GC/MS analýzu a umístěny v zásobníku automatického dávkovače. Celá analýza metodou GC/MS byla prováděna v SIM modu, kdy byl pro zkoumané sloučeniny sledován ion $m/z = 202$, u vnitřního standardu byl sledován ion $m/z = 153$, což je možné vyvodit z jejich hmotnostních spekter. Množství sledovaných složek ve vzorku bylo určeno z velikosti ploch pík. Pro stanovení PAH byla teplota kolony na stálé hodnotě 230 °C a průtok mobilní fáze kolonou byl 0,6 ml.min⁻¹. Teplota nástřiku byla 220 °C a teplota detektoru 230 °C. Objem dávkovaného vzorku 1 µl byl redukován děličem toku v poměru 1:100. Byla provedena kalibrace metodou vnitřního standardu a množství PAH bylo vztaženo na navážku suchého vzorku. Jako vnitřní standard byl použit acenaften.

Výsledky a diskuse

Analýza ropného znečištění

Extrahované vzorky zeminy neobsahovaly téměř žádnou vlhkost – obsah sušiny byl ve všech případech vyšší než 98 % a nebylo tedy nutné přidávat vysoušedlo (např. bezvodý Na₂SO₄). Všechny extrakce proto byly prováděny s neupraveným vzorkem.

Vzorky zemin obsahující ropné látky byly extrahovány metodou extrakce tekutinami v nadkritickém stavu. Změnou pracovních podmínek extrakce, tj. tlaku, teploty a průtoku nadkritické tekutiny či použitím různých modifikátorů, lze proces extrakce optimalizovat pro daný typ znečištění a dosáhnout tak v krátkém čase efektivních výsledků. Byla provedena optimalizace těchto parametrů¹² a nejvyšší výtěžky byly dosahovány při výše uvedených podmínkách (viz experimentální část). Srovnání výsledků SFE při těchto podmínkách s ostatními extrakčními technikami je uvedeno v tab. I.

Tabulka I

Srovnání extrakce v Soxhletově extraktoru, SFE a PFE pro stanovení celkového ropného znečištění

Vzorek	Stanoveno [g/kg]		
	Soxhlet ^a	SFE ^b	PFE ^c
A	32,80±0,59	33,40±1,27	36,09±1,48
B	32,45±0,58	31,93±1,21	34,37±1,41

^a Doba extrakce 12 h, Ledon 113, navážka 1 g, $n = 5$, analýza FTIR spektrometrie, ^b CO₂ při 100 °C a 40 MPa, doba extrakce 30 min (5 min staticky, 25 min dynamicky), navážka 1 g vzorku, záchyt do Ledonu 113, $n = 10$, analýza FTIR spektrometrie, ^c 100 °C, 10 MPa, dva statické 5 min kroky, Ledon 113, navážka vzorku 1 g, $n = 10$, analýza FTIR spektrometrie

Byly provedeny i extrakce s použitím modifikátoru CH₃OH. Při použití modifikátoru bylo nutno zařadit v případě zmíněné analytické koncovky další krok, tj. odpaření rozpouštědla s modifikátorem za laboratorní teploty a následné přidání čistého rozpouštědla, protože přítomnost modifikátoru by do spektrální analýzy zanášelo pozitivní chybu vlivem přítomnosti skupin CH₃- a OH-. Vzhledem k tomu, že při odpařování rozpouštědla vždy hrozí únik lehkých frakcí ropného znečištění spolu s rozpouštědlem, je vhodnější při předpokládaném použití FTIR spektrometrie jako analytické koncovky modifikátor vůbec nepoužívat, a to i za cenu prodloužení doby extrakce nebo použití vyšších pracovních tlaků.

Před vlastní extrakcí vzorků zeminy technikou PFE byla provedena optimalizace jednotlivých extrakčních podmínek. Vzhledem k použité analytické koncovce a k možnosti srovnání výsledků s extrakcí v Soxhletově extraktoru, byl jako extrakční rozpouštědlo zvolen Ledon 113. Optimalizována byla teplota v rozsahu od 80 do 120 °C, přičemž nejvýhodnější byla shledána teplota 100 °C. Při vyšších teplotách již docházelo k výrazným ztrátám analytu vytěkáním. Postačujícím byl shledán tlak 10 MPa. Tento parametr nebyl pro malý vliv na výtěžnost extrakce optimalizován.

Posledním optimalizovaným parametrem byla doba extrakce. Dostačující byly dva 5 minutové kroky se záchytem do jediné sběrné nádoby.

Výsledky stanovení celkového ropného znečištění v analyzovaných vzorcích pomocí extrakce v Soxhletově přístroji, extrakce nadkritickou tekutinou a zrychlené extrakce rozpouštědlem jsou shrnuty v tabulce I.

Stanovení esterů kyseliny ftalové

Množství DEP a BBP ve všech analyzovaných vzorcích bylo vždy pod detekčními limity pro dané sloučeniny (0,03 ppm pro DEP a 0,02 ppm pro BBP), a to i při zvýšení navážky z 5 na 10 g vzorku, proto tyto sloučeniny nebylo možné kvantifikovat. Na základě tohoto zjištění byl BBP zvolen jako vnitřní standard a bylo provedeno stanovení 2-EHP a DBP ve vzorcích.

Při použití PFE byla provedena optimalizace extrakčních podmínek vzhledem k teplotě, době extrakce, počtu statických extrakčních kroků a množství vzorku. Optimalizované pod-

Tabulka II

Srovnání extrakce v Soxhletově extraktoru a PFE pro stanovení obsahu ftalátů ve vzorcích zeminy a říčního sedimentu

Vzorek	Obsah [mg/kg]			
	DBP		2-EHP	
	Soxhlet ^a	PFE ^b	Soxhlet ^a	PFE ^b
Zemina A	0,280±0,005	0,300±0,006	0,610±0,050	0,640±0,048
Zemina B	0,290±0,006	0,310±0,006	0,670±0,045	0,680±0,050
Sediment C	0,390±0,008	0,420±0,008	1,290±0,112	1,380±0,100
Sediment D	0,310±0,009	0,330±0,007	0,600±0,057	0,630±0,047

^a Doba extrakce 12 h, *n*-hexan, navážka 5 g, *n* = 5, GC/MS analýza, ^b 120 °C, 10 MPa, *n*-hexan, 10 + 5 min, navážka 5 g, *n* = 5, GC/MS analýza

Tabulka III

Srovnání extrakce v Soxhletově extraktoru a PFE pro stanovení obsahu polycyklických aromatických uhlovodíků ve vzorcích říčních sedimentů RS-M2

Vzorek sedimentu	Obsah [mg/kg]			
	fluoranthenu		pyrenu	
	Soxhlet ^a	PFE ^b	Soxhlet ^a	PFE ^b
3A	2,12±0,07	2,37±0,12	1,76±0,05	2,15±0,08
9A	2,46±0,06	1,94±0,09	2,00±0,05	1,96±0,12
14A	2,00±0,06	2,47±0,11	1,80±0,06	2,15±0,11
19A	1,88±0,08	2,11±0,10	1,74±0,04	1,91±0,08
33A	2,05±0,05	2,42±0,13	1,91±0,07	2,48±0,14

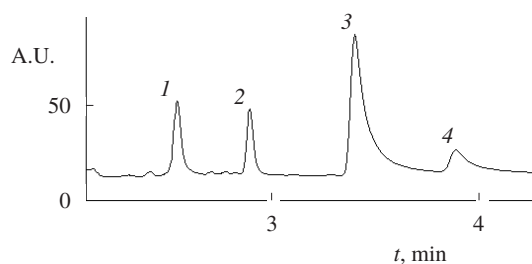
^a Doba extrakce 24 h, dichlormethan, navážka 3 g, *n* = 5, GC/MS analýza, ^b 120 °C, 15 MPa, dichlormethan, 5 + 5 min, navážka 1 g, *n* = 5, GC/MS analýza

mínky byly aplikovány na vzorky zeminy a říčního sedimentu, kdy každý vzorek byl pětkrát extrahován při teplotě 120 °C a tlaku 10 MPa do *n*-hexanu ve dvou statických periodách o délce 10 a 5 min se záchytem extraktu do jediné sběrné nádoby. Analýza extraktů byla provedena na GC/MS. Na obr. 1 je chromatografický záznam extraktu půdního vzorku. Množství jednotlivých ftalátů v extraktu bylo kvantifikováno metodou kalibrační přímky a vztaženo na navážku suchého vzorku. Výsledky stanovení obsahu bis(2-ethylhexyl)-ftalátu a dibutyl-ftalátu jsou uvedeny v tabulce II.

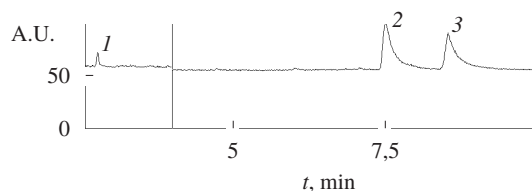
Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků

Účinnost obou metod byla srovnávána na dvou charakteristických látkách – fluoranthenu a pyrenu.

Byly optimalizovány následující parametry zrychlené extrakce rozpouštědlem: teplota, doba extrakce, množství vzorku. Podle předchozích zkušeností nebyl tlak optimalizován a ve všech případech byl 15 MPa. Stejně jako při extrakci v Soxhletově extraktoru byl použit dichlormethan.



Obr. 1. Ukázkový chromatogram GC/MS analýzy extraktu vzorku půdy kontaminovaného estery kyseliny ftalové; 1 – dibutyl-ftalát, 2 – neidentifikovaný pík, 3 – benzylbutyl-ftalát (vnitřní standard), 4 – bis(2-ethylhexyl)-ftalát, pracovní podmínky v experimentální části



Obr. 2. Ukázkový chromatogram GC/MS analýzy extraktu vzorku půdy kontaminovaného polycyklickými aromatickými uhlovodíky; 1 – acenaften (vnitřní standard), 2 – pyren, 3 – fluoranthen, pracovní podmínky v experimentální části

Velikost navážky vzorku sedimentu byla zvolena podle typu analytické koncovky, předpokládaného obsahu sledovaných PAH ve vzorku a podle detekčního limitu. Dostačující byl 1 g vzorku a velikost extrakční cely 11 ml.

Dále byla sledována extrakční účinnost při teplotě extrakce 100 °C a 120 °C. Při teplotě 120 °C se shodovaly výsledky PFE s hodnotami získanými extrakcí v Soxhletově extraktoru.

Podle již dříve provedených experimentů s jinými typy vzorků a na základě informací z odborné literatury a publikovaných studií o izolacích PAH byla doba extrakce zvolena 5 + 5 minut se záchytem extraktu do jediné sběrné nádoby.

Nalezené optimální podmínky byly aplikovány na vzorky říčního sedimentu. Získané extrakty byly po zakoncentrování analyzovány pomocí metody GC/MS při výše uvedených podmínkách. Na obr. 2 je uveden chromatografický záznam extraktu půdního vzorku. Výsledné množství PAH v jednotlivých vzorcích říčních sedimentů uvádí tabulka III. Z tabulky III vyplývá, že množství PAH ve vzorcích říčních sedimentů izolovaných metodou zrychlené extrakce rozpouštědlem s následnou analýzou GC/MS je srovnatelné a dokonce ve většině případů i vyšší než hodnoty získané extrakcí v Soxhletově přístroji.

Závěr

Na základě získaných zkušeností lze techniky extrakce nadkritickými tekutinami a zrychlenou extrakcí rozpouštědlem hodnotit jako perspektivní extrakční metody, které by v blízké budoucnosti mohly nahradit klasické extrakční postupy, a to zejména na pracovištích, kde jsou zpracovávány velké série tuhých vzorků, ale i tam, kde je kladen důraz na co nejrychlejší provedení extrakcí a snížení velkých množství ekologicky nevhodných rozpouštědel. Jako univerzálnější se

jeví zrychlená extrakce rozpouštědlem, která se neomezuje pouze na extrakci málo polárních sloučenin, její selektivita je však ve srovnání s extrakcí v nadkritickém CO₂ nižší. SFE je vhodnější pro izolaci nepolárních látek, pro izolaci látek polárních je nutné přidat vhodný modifikátor. Je to však metoda šetrná a při vhodné volbě podmínek i selektivní. Obě výše popsané techniky, které lze v řadě případů výhodně kombinovat, jsou moderní a rychlou alternativou ke klasickým extrakčním technikám a mohou tyto metody v mnoha případech nahradit. Jejich výhodami jsou rychlost a nízká spotřeba organických rozpouštědel.

V této práci byly ze vzorků zeminy a říčního sedimentu při nalezených optimálních podmínkách extrahovány estery kyseliny ftalové, polycyklické aromatické uhlovodíky a ropné látky, jejichž obsah byl stanoven metodou FTIR nebo GC/MS.

Práce byla realizována v rámci výzkumného záměru MŠM 253100002 a v rámci grantového projektu GA ČR č. 203/99/0044.

LITERATURA

1. Dean J. R.: *Extraction Methods for Environmental Analysis*. Wiley, Chichester 1998.
2. Clifford T.: *Fundamentals of Supercritical Fluids*. Oxford University Press, Oxford 1999.
3. Wenclawiak B.: *Analysis with Supercritical Fluids: Extraction and Chromatography*. Springer-Verlag, Berlin 1992.
4. Lee M. L., Markides K. E.: *Analytical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction*. Chromatography Conferences Inc., Provo 1990.
5. Jinno K.: *Hyphenated Techniques in Supercritical Fluid Chromatography and Extraction*. Elsevier, Amsterdam 1992.
6. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3545. U.S. EPA SW-846, Update III.: U.S. GPO, Washington DC 1995.
7. Richter B. E., Jones B. A., Ezzel J. L., Porter N. L., Avdalovic N., Pohl C.: *Anal. Chem.* 68, 1033 (1996).
8. Kurečková K., Eisner A.: *Chem. Listy* 94, 235 (2000).
9. Ventura K., Adam M.: *Chem. Listy* 95, 223 (2001).
10. Fischer J., Ventura K., Prokeš B., Jandera P.: *Chromatographia* 37, 47 (1993).
11. Janda V., Bartle K. D., Clifford A. A.: *J. Chromatogr.* 642, 283 (1993).
12. Ventura K., Adam M., Dostálek J.: *Fuel*, v tisku.

K. Kurečková, K. Ventura, A. Eisner, and M. Adam
(Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice): **Use of Fluid Extraction for the Isolation of Contaminants from Soil Samples**

The use of supercritical fluid extraction and pressurized fluid extraction for the determination of total petroleum hydrocarbons (TPH), the phthalate content and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in soil and river sediment samples is described. Quantification of TPH was performed by FTIR spectrometry and that of phthalates and PAH by GC/MS. Using the above methods gave the same results as the Soxhlet extraction, in addition to time saving and a lower solvent consumption.