

Rozwój instrumentalnych metod analizy chemicznej stwarza coraz większe możliwości jakościowego wykrywania i ilościowego oznaczania substancji w skomplikowanych próbkach. Jednak — pomimo znacznej czułości i specyficzności wielu nowoczesnych technik analitycznych — wstępne zateżenie analitu i oddzielenie go od matrycy, czyli innych substancji występujących w badanej próbce w nadmiarze, jest w dalszym ciągu niezbędnym warunkiem dokładnego i precyzyjnego wyniku oznaczenia. Operacje te w praktyce analitycznej pochłaniają wiele czasu. Nic więc dziwnego, że etap przygotowania próbki do analizy zyskuje rangę jednego z ważniejszych zadań chemii analitycznej. Badania są prowadzone w kierunku automatyzacji tego procesu, co ma szczególne znaczenie w analizie rutynowej.

Spośród wielu metod, techniki sorpcyjnego oczyszczania i zateżenia są bardzo często wykorzystywane. Wyodrębnianie analitu przy użyciu faz chemicznie związanych (sorbenty, wymiennicze jonowe, modyfikowane wypełnienia) jest w literaturze określane jako ekstrakcja do fazy stałej (z ang. *solid-phase extraction*, SPE). Metody SPE eliminują niedogodności ekstrakcji rozpuszczalnikowej i umożliwiają selektywne zatrzymywanie śladowych ilości analizowanych substancji na odpowiednio dobranym złożu kolumny. Wymycie zaadsorbowanych substancji za pomocą objętości eluentu zapewnia wielokrotny wzrost stężenia analitu. Zastosowanie selektywnej elucji umożliwi także rozdzielenie kilku substancji lub np. różnych indywiduów chemicznych tego samego pierwiastka (analiza specjacyjna).

Technika SPE jest najczęściej stosowana do:

- zateżenia analitu,
- usuwania składników matrycy
- rozdzielania różnych indywiduów chemicznych danego pierwiastka (analiza specjacyjna),
- oczyszczania reagentów,
- pobierania próbek wody.

Typowy kształt kolumniek ekstrakcyjnych wykorzystywanych w metodzie SPE wyglądem przypomina strzykawkę jednorazowego użytku. Są one wykonane z polipropylenu, a ich objętości wynoszą zwykle od 0,5 do 10 ml. Sorbent umieszczony w dolnej części jest utrzymywany przez porowate dyski polipropylenowe o średnicy porów około 20 μm . W celu skrócenia czasu przygotowania próbki przed detekcją, można stosować różne techniki wymuszania

przepływu, np. za pomocą strzykawkki, pompy perystaltycznej lub wykorzystując standardowe zestawy do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem. Wybór wielkości kolumnki do danego zadania analitycznego zależy m.in. od objętości próbki, zawartości składników, złożoności matrycy i właściwości sorpcyjnych jej składników.

W zależności od rodzaju oddziaływań czy też wiązań tworzonych między analitem, sorbentem i rozpuszczalnikiem (eluentem), można rozróżnić kilka mechanizmów separacji:

- chromatografię w normalnym układzie faz z polarnym adsorbentem,
- chromatografię w normalnym układzie faz z chemicznie związaną fazą polarną,
- chromatografię w odwróconym układzie faz z niepolarną fazą związaną,
- chromatografię jonowymienną.

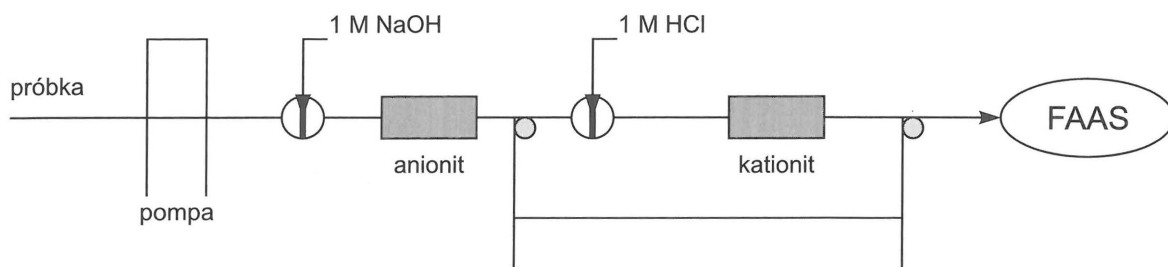
W każdej z wymienionych metod występują siły międzycząsteczkowe, które wykorzystują oddziaływania między molekułami analitu i grupami funkcyjnymi w sorbencie. Szersze omówienie mechanizmów sorpcji zateżonych substancji można znaleźć w monografiach (Kirkland, 1976; Witkiewicz, 1995). Wybór optymalnego złoża kolumny ekstrakcyjnej do danego zadania analitycznego wymaga znajomości struktury chemicznej cząstek izolowanych oraz wiedzy o właściwościach różnych sorbentów. W tab. 1 przedstawiono wykorzystywane w metodzie SPE mechanizmy separacji oraz stosowane rodzaje wypełnień kolumn. Dane te mogą być przydatne dla praktyka analityka.

W chromatografii jonowymiennej najbardziej popularne są jonity otrzymane w reakcji polimeryzacji, a wśród nich kopolimery styrenu i diwinylobenzenu, którego procentowa zawartość w jonicie jest miarą stopnia usieciowania polimeru. Jonity te charakteryzują się dużą odpornością chemiczną i mechaniczną oraz praktycznie całkowitą nierozpuszczalnością we wszystkich rozpuszczalnikach. Selektywność procesu wymiany jonowej, tzn. zdolność wymiennicza do preferowania niektórych jonów w stosunku do innych, zależy od charakteru i liczby grup funkcyjnych, usieciowania szkieletu wymiennicza oraz składu i rodzaju zewnętrznego roztworu elektrolitu. Jednak zwykle kationity i anionity charakteryzują się niewielką selektywnością w stosunku do poszczególnych składników mieszaniny, gdyż różnice w powinowactwie np. jonów metali są związane z ich właściwościami fizycznymi, jak ładunek lub rozmiar solwatowanych jonów. Stąd wprowadzenie do matrycy

*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

Tab. 1. Mechanizmy separacji w metodzie SPE

Mechanizm separacji	Wypełnienie kolumn	Rodzaj próbek	Eluent
Faza normalna	polarny adsorbent	słabo do umiarkowanie polarna np. krzemionka, tlenek glinu	polarny rozpuszczalnik, np. metanol
Faza normalna	chemicznie związana faza polarna, np. SiO ₂ z grupą -CN lub -NH ₂	umiarkowanie do silnie polarna	polarny rozpuszczalnik np. metanol
Faza odwrócona	niepolarna faza związana	niepolarna np. SiO ₂ modyfikowane alkilochlorosilanami, np. C ₂ , C ₈ , C ₁₈	słabopolarne rozpuszczalniki np. heksan, chloroform
Wymiana jonowa	anionit (P-R ₄ N ⁺ OH ⁻) kationit (P-SO ₃ H ⁺)	kwas jonowy	zasada lub bufor o pH ≤ pK _a - 2 zasada, kwas lub bufor o pH ≥ pK _a + 2



Ryc. 1. Schemat układu przepływowego do badania specjacji chromu (wg Nagmush i in., 1994)

polimerycznej różnych grup chelatujących. Żywyce te wykazują właściwości jonoselektywne, a powinowactwo jonów metali do tych wymienniczy jest związane przede wszystkim z właściwościami kompleksującymi grupy funkcyjnej. Pierwsza żywica chelatująca, zawierająca grupy iminodioctanowe o nazwie handlowej Chelex 100 lub Dowex A-1, stała się niezwykle popularna, niezależnie od wielu wad, jak duże zmiany w pęcznieniu w zależności od kwasowości roztworu oraz wolnej kinetyki wymiany. Do chwili obecnej otrzymano wiele chelatujących wymienniczy jonowych zawierających różne ligandy, jak kwasy aminopoli-karboksyłowe, kwasy hydroksyaminowe, oksymy, hydrazyny, kwasy arsonowe i fosfonowe, ditiokarbaminiany, tiole, etery koronowe i wiele innych (Sahni & Reeduc, 1984; Myasoedova & Savin, 1987).

Metody wymiany jonowej — to wygodny i tani sposób wyodrębniania i załężania analitu z roztworu o złożonym składzie. Przykłady zastosowań wymienniczy jonowych w analizie chemicznej bardziej szczegółowo przedstawiono w monografiach (Inczyedy, 1966; Walton & Rocklin) oraz artykułach przeglądowych (Wegscheider & Knapp, 1981; Terada, 1991; Torre & Marina, 1994). Metody te pozwalają także rozdzielić poszczególne formy chemiczne, w jakich występują pierwiastki w próbkach naturalnych (Fang, 1991; Groscher & Apprion, 1994; Nagmush i in., 1994).

Rosnące zapotrzebowanie na wykonywanie coraz większej liczby oznaczeń w różnych dziedzinach analizy chemicznej sprzyja rozwojowi automatyzacji pomiarów. Przepływowym układom analitycznym poświęca się coraz więcej uwagi, czego dowodem są liczne monografie (Trojanowicz, 1992; Karlberg & Pacey, 1994), artykuły przeglądowe (Luque de Castro, 1992; Campanella i in., 1996) i oryginalne prace naukowe w czasopismach analitycznych. Połączenie układów przepływowych z ekstrakcją do fazy stałej przed wprowadzeniem próbki do detektora usprawnia pomiar, poprawia precyzję oznaczeń, zmniejsza ilość zużytych odczynników, a także daje możliwość przeprowadzania różnych operacji modyfikujących skład próbki. Zastosowa-

nie miniaturowych kolumn jonowymiennych poprawia selektywność oznaczenia i umożliwia uzyskanie niższych granic wykrywalności (Pyrzyńska, 1994). Metodologia analizy przepływowej oferuje także wiele wartościowych zalet, które można wykorzystać do oznaczeń specjacyjnych. Schemat układu zastosowanego do specjacji chromu przedstawiono na ryc. 1. (Nagmush i in., 1994). W metodzie tej zastosowano układ dwóch kolumn z wymienniczymi celulozowymi o różnych ładunkach grupy funkcyjnej. Cr(III) zostaje oddzielony i załężony na kationicie, Cr(VI) zaś — na anionicie. Sekwencyjne wymycie zatrzymanych na kolumnach obu form metalu odpowiednimi eluentami pozwala na jednoczesne ich oznaczenie.

Literatura

- CAMPANELLA L., TROJANOWICZ M. & PYRZYŃSKA K. 1996 — Talanta, 43: 825.
 FANG Z. 1991 — Spectrochim. Acta Rev., 14: 235.
 GROSCHER M. & APPRION P., 1994 — Anal. Chim. Acta, 290: 369.
 INCZEDY I. 1966 — Analytical Application of Ion Exchangers, Pergamon Press, Oxford.
 KARLBERG B. & PACEY G.E. 1994 — Wstrzykowa analiza przepływowa. WNT, Warszawa.
 KIRKLAND J. (ed.) 1976 — Współczesna chromatografia cieczowa. PWN, Warszawa.
 LUQUE de CASTRO M.D. 1992 — Microchim. Acta, 109: 165.
 MYASOEDOVA G.V. & SAVIN S.B. 1987 — CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 17: 1.
 NAGMUSH A.M., PYRZYŃSKA K. & TROJANOWICZ M., 1994 — Anal. Chim. Acta, 288: 247.
 PYRZYŃSKA K. 1994 — J. Anal. At. Spectrom., 9: 801.
 SAHNI S.S. & REEDUK J. 1984 — Coord. Chem. Rev., 59: 1.
 TERADA K. 1991 — Anal. Sc., 7: 187.
 TORRE M. & MARINA M. L., 1994 — CRC Cri. Rev. Anal. Chem., 24: 327.
 TROJANOWICZ M. 1992 — Automatyzacja w analizie chemicznej. WNT, Warszawa.
 WALTON H.F. & ROCKLIN R.D. 1989 — Ion Exchange in Analytical Chemistry. CRC Press, Boca Raton.
 WEGSCHEIDER W. & KNAPP M. 1981 — CRC Cri. Rev. Anal. Chem., 11: 79.
 WITKIEWICZ Z. 1995 — Podstawy chromatografii. WNT, Warszawa.