

Braun Tibor

■ ELTE Kémiai Intézet, MTA Könyvtár és Informatikai Központ | dr.braun.tibor@gmail.com

A rázótölcsértől a mikrofecskendőig

# Új lehetőségek a folyadék-folyadék extrakció zöld kémiájában

## Előszó

El lehet gondolni azon, hogy jelen írás nyelvi, illetve nyelvészeti vonatkozású vagy zöld kémiai oldószer-extrakcióval foglalkozik-e, esetleg mindkettővel. Ez persze feltétlenül magyarázatot kíván, és ezt a továbbiakban igyekszünk is megadni.

Eredetileg ugyanis az analitikai kémia minta-előkészítéséről, illetve az ahhoz tartozó új, és azt követő oldószer- (folyadék, illetve folyadék-folyadék, angolul *solvent*, illetve *liquid-liquid*) extrakció új lehetőségeiről, fejlődéséről kívántunk dolgozatot összeállítani. Az idegen nyelvű, főleg angol szakirodalom összegyűjtése során több érdekes jelenségre bukkantunk, amelyek közül az egyiket, az *akronimek* jelenlétét, sőt, mint a továbbiakban látható lesz, azok túltengését érdekesnek, sőt mondhatnánk, egyedülállóknak találtuk. Ezen a ponton kérdeztük magunktól, hogy az akronimek fogalmát most járjuk-e körül, vagy tegyük azt később, a szövegben. Úgy döntöttünk, hogy erre most térünk ki.

## Az akronim

A definíció szerint *akronim*nek (a görög *akron*, azaz csúc, extrém és *onüma*) nevezünk egy betűsort, amelyet eredeti szavak vagy egy mondat rövidítéséből képzünk, vagy egy olyan szót, ami egyedi betűk vagy szótagok összevonásából áll. [1] Tudomásunk szerint nincs általános szabály, ami ezen szavak, betűszavak vagy rövidítések ortográfiájára vonatkozna. Az angol nyelvben az ilyen összevonások, néha rövidítések régebben korlátozott felhasználást találtak, de a 20. században terjedni kezdtek, és azóta egyre általánosabbá váltak az emberi tevékenység minden területén. Véletlen kiválasztással példaként megemlítünk néhány akronimet: országnevek: USA; szótagok: Benelux; egyesületek, vagy szervezetek: NATO (North Atlantic Treaty Organization); AAS (American Association for the Advancement of Science); AT&T (American Telephone and Telegraph Company); laser (Light Amplification Stimulated Emission of Radiation); radar (Radio Detection and Ranking); BBC (British Broadcasting Corporation); FBI (Federal Bureau of Investigations).

Mint láthatjuk, a példák az angol nyelvben jöttek létre, amiket más nyelvekben is angol rövidítésként használnak.

Felsorolunk néhány példát a kémiából: LSD (Lysergic Acid Di-

ethylamide); MSG (Monosodium Glutamate); HPLC (High Performance Liquid Chromatography); GC (Gas Chromatography). De áttérhetünk az orvosi területre is: HIV (Human Immunodeficiency Virus)

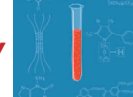
Talán érdemes említeni, hogy már a rómaiak is használtak akronimeket, egy példa: SPQR (Senatus Populusque Romanus, Római Szenátus és Nép).

Az analitikai kémiai minta-előkészítéshez, valamint jelen tárgyunk, a folyadék-folyadék extrakcióhoz, illetve annak miniatürizálásához visszatérve hangsúlyozni kell, hogy más kémiai szak- és alterületekhez viszonyítva nagyszámú akronimmal találkozunk az angol szakirodalomban. Ezek száma olyan jelentős, hogy például egy véletlenszerű kiválasztás alapján a folyadék-folyadék extrakció és mikroextrakció új lehetőségeinek vonatkozásában nagyszámú, egymástól alig vagy nagyon kismértékben különböző akronimmal találkoztunk. Általában ezek nem a mikroextrakcióról publikált cikkek címében, hanem szövegében jelentkeznek. Listájukat a Függelékben mutatjuk be. Ez az akronim-túltengés valószínűleg annak tulajdonítható, hogy amikor kutatók egy már létező, általános mikroextrakciós eljárást enyhén módosítottak, akkor új akronimet alkottak, és azt is közzétették cikkük szövegében. Ugyanazon fogalomra, eljárásra így később másik szerző más akronimet javasolt. Az akronimek túltengése érezhetően megnehezíti a terület terminológiájának rendszerezését, valamint szakirodalom-keresését. Végül meg kell említenünk, hogy az angol szakirodalom mikroextrakciós akronimeinek magyarázatára, illetve feloldásukra a magyar nyelvben még nem alakult ki vagy elenyésző számban létezik fordítás.

Ezért a legtöbb esetben az angol akronimeket és feloldásukat említjük itt, kivéve akkor, amikor magyar fordításuk már van, vagy arra mi teszünk itt javaslatot.

## Analitikai minta-előkészítés

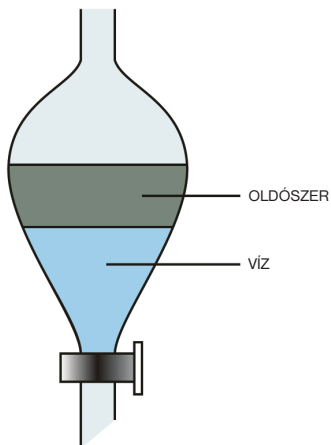
Annak ellenére, hogy az analitikai kémiai minta-előkészítést gyakran elhanyagolják, vagy figyelmen kívül hagyják a szakirodalomban, vitathatatlanul az analitikai kémiai eljárás egyik legfontosabb tényezője, lévén, hogy pontossága és megbízhatósága nagymértékben a minta-előkészítési lépésen alapszik. Az analitikai kémia aktuális fejlődési trendjei erősen fókuszálnak az ana-



litikai eredmények javítására és olyan új fejlesztések bevezetésére, mint a miniaturizálás, egyszerűsítés, automatizálás. Fentiek mellett az utóbbi évek során a tudományos közösség növekvő érdeklődést mutatott környezetvédelmi szempontok, tevékenységek iránt. Az úgynevezett *zöld analitikai kémia* főleg olyan célkitűzéseket szorgalmaz, amelyek a toxikus vegyületek, reagensek, oldószerek használatának csökkentését vagy teljes helyettesítésüket tűzték ki céljukként annak érdekében, hogy a szennyező eljárásokat *tisztákkal* helyettesítsék. [2]

## Oldószer (folyadék-folyadék) extrakció

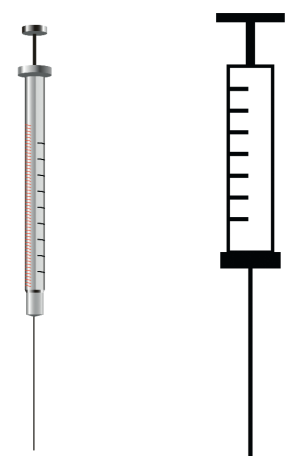
Az oldószer-extrakció (folyadék-folyadék extrakció) az analitikai minta-előkészítés egyik legrégebbi és legszélesebbkörűen alkalmazott eljárása. Az oldószer-extrakció során az elválasztandó komponens két, egymással nem elegyedő folyadék közötti megoszlásán alapul. Az oldószer-extrakció klasszikus változata *rázótölcsért* használ (1. ábra) a két folyadékfázis elválasztására. Más minta-előkészítési eljárásokhoz viszonyítva a folyadék-extrakció előnye nagy mintakapacitása és a közvetlen mérés lehetősége a tiszta szerves fázisban. A klasszikus oldószer-extrakció hátrányai közé tartoznak, az automatizálás nehézségei, költségei, nagy munkai igénye és a környezetileg káros szerves oldószerek használata. [3]



1. ábra. Klasszikus rázótölcsér, az oldószer-extrakció alapeszköze

## Oldószer-mikroextrakció

A folyadék-folyadék extrakció miniaturizált változata egyszerű és olcsó, az 1990-es években vezették be. A klasszikus oldószer-extrakció alapeszköze, mint említettük, a rázótölcsér volt, a mikroextrakciónál a *mikrofecskendő* (2. ábra) bevezetése jelentette az új lépést. [4] A mikroextrakció valószínűleg legfontosabb jellemzője az oldószerek térfogatának nagyságrendi csökkentése (néha 1:10<sup>6</sup> arányban) a mikroliter és a pikoliter-tartományra, és az azzal járó kis folyadéktérfogatok használata. Az oldószercseppek (*drops*), illetve cseppecskék (*drop-lets*) alkalmazása és mikrofecskendővel való mozgatása is jelentős előrelépést hozott az oldószer-mikroextrakcióban. Az oldószer-mikroextrakció új irányzata az extraháló oldószerek térfogatának oly mértékben való csökkentését jelentette, hogy az egyetlen cseppnyi térfogatra szorítkozzon. Ez volt a kezdete az *egycseppnyi*, vagy *cseppecskénti* (*single drop*, *single droplet*) irányzatnak, amit statikus vagy dinamikus eljárásként alkalmaznak az oldatok hidrodinamikai változóitól függően. Gyakorlatilag az egycseppnyi



2. ábra. Mikrofecskendő, az oldószer-mikroextrakció alapeszköze

mikroextrakció kivitelezésére két fő megközelítést dolgoztak ki: a *közvetlen bemerítéses csepp-mikroextrakciót* (*direct immersion drop microextraction*) és a *fejterccsepp-mikroextrakciót* (*headspace drop microextraction*). Aránylag még újabb mikroextrakciós lehetőség az *üreges rostban felszívott oldószer-mikroextrakció* (*hollow-fiber protected liquid phase microextraction*). Ebben az extraháló oldószer az üreges rostban védve, illetve beleszívva kerül a mintafolyadékba. Ez azt jelenti, hogy az oldószer nem közvetlenül, hanem csak közvetve érintkezik az extrahálendő mintával.

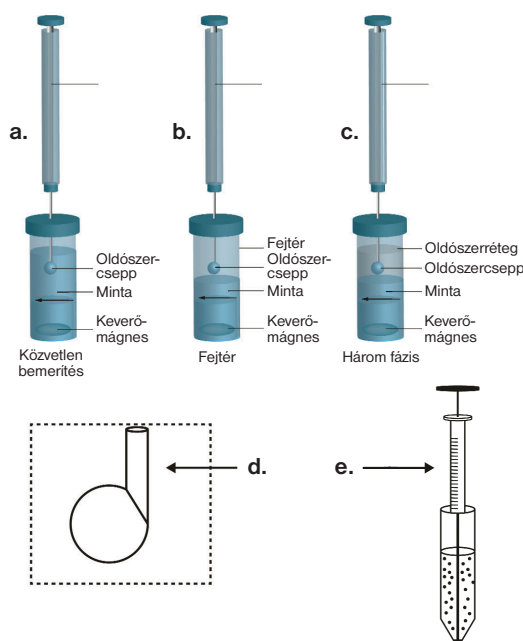
## Egycseppnyi mikroextrakció

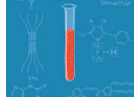
Ennek az eljárásnak működési elve az extrahálendő mintából az ott lévő komponens (*analyte*) átjuttatása (abszorpciója) egyetlen kis csepp (mikroliter, vagy nanoliter), vízzel nem keveredő szerves oldószerbe. [5] A három fázist igénybe vehető változatok a következő lehetőségeket nyújtják:

- közvetlen bemerítéses cseppek mikroextrakció (*direct immersion single drop microextraction*) (3.a ábra)
- fejterccsepp-mikroextrakció (*headspace single drop microextraction*) (3.b ábra)
- háromfázisú egycsepp-mikroextrakció (*three phase single drop microextraction*) (3.c ábra)

Mint a 3.a ábrán látható, a szerves oldószercsepp a mikrofecskendő tűjéhez tapadva közvetlen kapcsolatban van, azaz belemerül az elemzendő folyadékmintába. Számos oldószer használható e célra, például az 1-oktilalkohol, a toluol, xilol, vagy a kloroform. De persze más oldószerek, illetve azok keverékei is számba jöhetnek. Az extrakció hatékonysága az extrahálendő vegyület és az oldószer közötti affinitástól és az oldószer felületi feszültségétől függ. Ez utóbbit biztosítja ugyanis a csepp erős tapadását a mikrofecskendőtű hegyéhez. A fejterccsepp-mikroextrakció esetében (3.b ábra) a csepp nincs közvetlen kapcsolatban az elem-

3. ábra. Az egyedi egycseppes mikroextrakció különböző lehetőségei: a) közvetlen bemerítéses mikroextrakció, b) függesztett cseppek mikroextrakció, c) háromfázisú egycsepp-mikroextrakció. d) Fecskendőtűre függesztett oldószercsepp. e) Oldószercsepp kiszívása



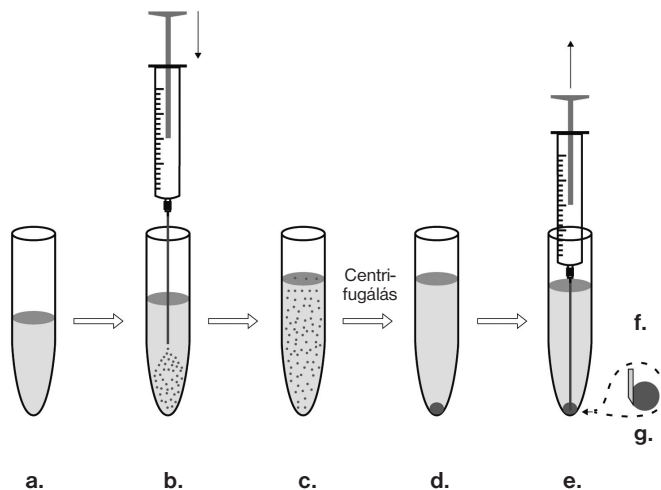


zendő oldattal, hanem annak fejterébe (*headspace*) lóg bele. A mikroextrakció hatékonysága különböző egyensúlyi helyzetektől függ. Első lépésként az elemzendő komponens párolgással átkerül a mintából a fejterbe, és ez nagymértékben az oldat tulajdonságaitól (például forráshőmérséklet), ionerősségtől, mintatérfogatótól, a térfogatarányoktól, a keverési sebességtől és a pH-tól függ. A fejter-mikroextrakció esetében az oldószercseppnek nem kell feltétlenül hidrofóbnak, azaz vízzel nem elegyedőnek lennie, mert nincs közvetlen kapcsolatban az elemzendő vizes oldattal. Ezért e célra jól felhasználható oldószerek, például az *n*-butilalkohol, a dekan, a dodekan és a butil-ftalátok.

### Diszperzív oldószeres mikroextrakció

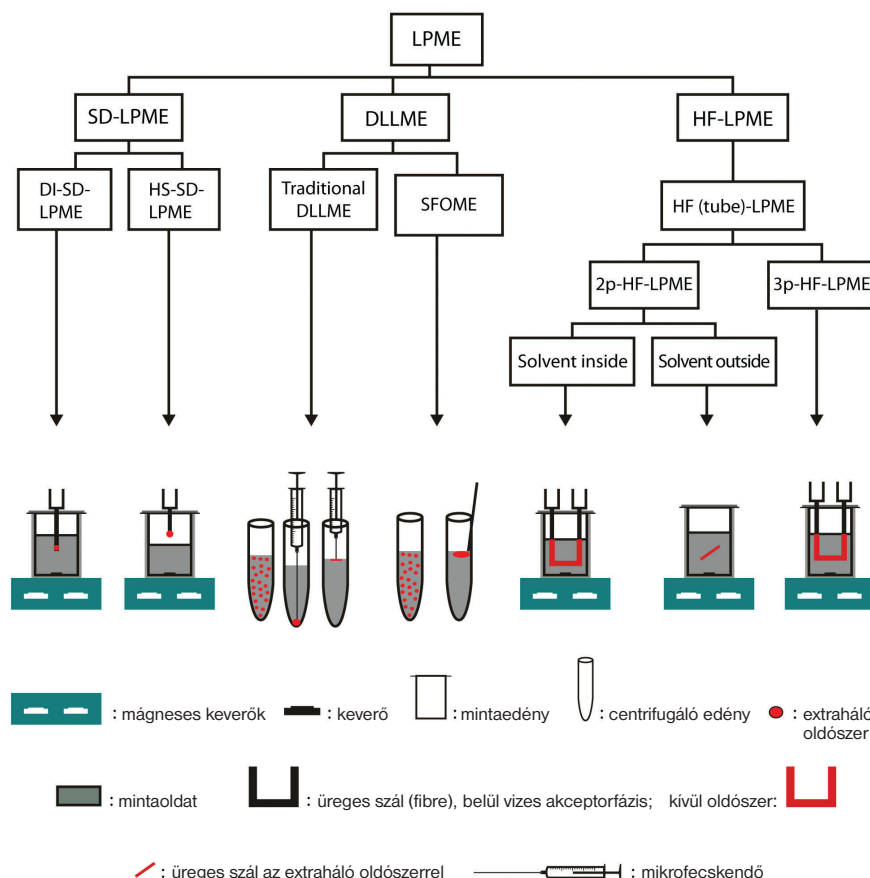
A diszperzív oldószeres extrakciót 2006-ban vezették be a zavarosodási pont- (*cloud-point*) és a homogén oldószer-extrakcióra alapozva. [6] A háromfázisú (turner) extrakciós eljárások azonos gyorsaságuk és alacsony költségük révén széles körű alkalmazásra találtak. A zavarosodási pont-extrakció felületaktív vegyületeket használ a mikroextrakcióhoz. A felületaktív nemionos vagy ikerionos oldószerek a kritikus micellakoncentrációnál homogén oldatot képeznek vízzel. A mintaoldatból való elválasztás akkor történik, amikor a hőmérséklet alatta vagy fölötté van a felületaktív oldószer zavarosodási pontjának. A fázisválasztást a felületaktív oldószer oldékonyságának csökkenése okozza. A homogén oldószer-extrakció olcsó és gyors eljárás, amiben a vizes fázishoz vízzel keveredő szerves oldószert adagolnak homogén oldatot hozva létre.

Mint említettük, a diszperzív oldószer mikroextrakciójához három folyékony komponenst használnak, ami a vizes fázisból, a szerves fázisból és a diszpergáló oldószerből áll. Ez utóbbit hirtelen befecskendezik a vizes mintaoldatba, zavaros oldatot hozva létre. A diszpergáló oldószernek vízben oldhatónak kell lennie, a

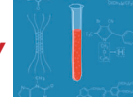


4. ábra. Diszperziós mikroextrakció: a) mintatartó edény, b) oldószer-befecskendezés, c) zavaros oldat képzése, d) centrifugálás utáni oldószer-leülepedés, e) leülepedett oldószer kiszívása f) cseppfelfüggesztés a mikrofecskendő tujén, g) Extrahálendő oldószercsepp

nem keveredő oldószerben is, valamint a mintaoldatban. A diszpergáló oldószer befecskendezése elősegíti a vízzel nem keveredő oldószer nagyon apró cseppekre való eloszlását a mintaoldatban, ezáltal növelve a fajlagos felületet, elősegítve az extrakció hatékonyságát. Így az oldószer nagyon kis (cseppnyi) térfogata is elegendő az extrahálendő komponens nagy kinyerésére. A mintaoldat és az extrahálószer találkozása végtelen nagy oldószerfelületet hoz létre, ami jelentősen megkönnyíti és gyorsítja az extrakciót. Az eljárást centrifugálással fejezik be. Ez a szerves oldószer leülepedését okozza a reakcióedényben és a leülepedett oldatcsepp mikrofecskendővel könnyen kiszívható, majd műszeres



5. ábra. Oldószer-mikroextrakciós eljárások, illetve akronimeik rendszerezése



analitikai eljárással elemezhető. A diszperziós mikroextrakciós eljárás teljes folyamata a **4. ábrán** látható.

A fentebb leírt mikroextrakciós eljárások gyorsítására számos új eljárást dolgoztak ki, mint például ultrahangos besugárzást, örvényes keverést (*vortex mixing*), kisértést (*salting out*) is. Ezek jellemzésére különböző akronimeket hoztak létre (lásd Függelék).

## A folyadékfázisú oldószer-mikroextrakció rendszerezési kísérletei

Mint e dolgozat elején már említettük, az új mikroextrakciós eljárások leírása és elnevezése, illetve magyar nyelvre fordítása még nem történt meg, és ezt itt mi sem kísérjük meg. Hangsúlyozni szeretnénk, hogy e dolgozatban nem monográfiát írunk az oldószeres mikroextrakcióról, hanem a legérdekesebbek közül, az utóbbi, körülbelül 15 év alatt kidolgozott, publikált változatból mutatunk be néhányat. Az **5. ábrán** a különböző mikroextrakciós eljárások műszerezettség és kivitelezési lépései láthatók. Az akronimeket nem próbáltuk egyenként lefordítani, illetve értelmezni, csak annyit adunk az ábra anyagához, amit a szakirodalomból önálló akronimként gyűjtöttünk és azt a **Függelékben** mutatjuk be. Mint látható, az akronimek és az azok mögött publikált cikkek, eljárások száma a függelékben jelentősen meghaladja az **5. ábrán** felsorolt akronimek számát. [7]

## Végszó

Jelen dolgozatban megkíséreltünk rövid, általános bemutatót adni az oldószer-mikroextrakcióról, illetve annak zöld kémiai miniatürizálásáról. A szakterületet annyira elhalmozták akronimokkal az új eljárások kidolgozói, felfedezői, hogy azok nem kis nehézséget okoznak a szakterület áttekinthetőségében és terminológiájában. E véleményében jelen szerző nincs egyedül, ugyanis mások is éltek ezzel a panasszal, akik talán átláthatóbban és használhatóbban tettek megoldásokra javaslatokat. Igényes olvasóknak ajánlatos a *Classification and terminology in dispersive liquid-liquid microextraction* [8] dolgozat megtekintése. ●●●

## Függelék

### Oldószer-mikroextrakciók akronimeit [2–8]

|              |                                                                                          |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| ASDLLME:     | Auxiliary Solvent-Assisted Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction                     |
| BIDSDME:     | Bubble-In-Drop Single Drop Micro Extraction                                              |
| CFME:        | Continuous -Flow-Micro Extraction                                                        |
| CPE:         | Cloud Point Extraction                                                                   |
| CVILAHSSDME: | Cold Vapour Ionic Liquid-Assisted Headspace Single Drop Micro Extraction                 |
| DDSME:       | Drop-to-Drop Micro Extraction                                                            |
| DIME:        | Direct Immersion Micro Extraction                                                        |
| DLLME:       | Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction                                                |
| DLPME:       | Dispersive Liquid-Phase Micro Extraction                                                 |
| DSDME:       | Directly Suspended Droplet Micro Extraction                                              |
| DLLME:       | Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction                                                |
| DLLMESFOD:   | Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction on the Solidification of Floating Organic Drop |
| DISDME:      | Direct Immersion Solid Dispersion Micro Extraction                                       |
| DUADLLME:    | Dual Ultrasonic-Assisted Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction                       |
| DUSADLLME:   | Direct Ultrasound-Assisted Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction                     |

|            |                                                                                   |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| EAME:      | Effervescence Assisted Micro Extraction                                           |
| ESDME:     | Enzymatic Single Drop Micro Extraction                                            |
| GADLPME:   | Gas-Assisted Dispersive Liquid-Phase Micro Extraction                             |
| HFME:      | Hollow-Fiber Micro Extraction                                                     |
| HFLPME:    | Hollow-Fiber Liquid-Phase Micro Extraction                                        |
| HLLME:     | Homogeneous Liquid-Liquid Micro Extraction                                        |
| HSME:      | Headspace Micro Extraction                                                        |
| HFLPME:    | High-Flow Liquid-Phase Micro Extraction                                           |
| ISSMDLE:   | In Situ Single Drop Micro Extraction                                              |
| ILME:      | Ionic Liquid Micro Extraction                                                     |
| ILDLLME:   | Ionic Liquid Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction                            |
| LLE:       | Liquid-Liquid Extraction                                                          |
| LLLME:     | Liquid-Liquid-Liquid Micro Extraction                                             |
| LPME:      | Liquid-Phase Micro Extraction                                                     |
| LDSLLME:   | Low-Density Solvent Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction                     |
| MSPME:     | Miniaturisation Sample Preparation Micro Extraction                               |
| MCIAME:    | Modified-Cold-Induced Aggregation Micro Extraction                                |
| MILLDLME:  | Magnetic Ionic Liquid Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction                   |
| MWADLLME:  | Micro Wave-Accelerated Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction                  |
| PDLLME:    | Partitioned Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction                             |
| PTHFLPME:  | Phase Transfer Hollow-Fiber Liquid Phase Micro Extraction                         |
| SDME:      | Single Drop Micro Extraction                                                      |
| SFDME:     | Solidification of Floating Drop Micro Extraction                                  |
| SME:       | Solvent Micro Extraction                                                          |
| SPME:      | Solid-Phase Micro Extraction                                                      |
| SIDLLME:   | Sequential Injection-Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction                    |
| SSME:      | Solvent-Supported Micro Extraction                                                |
| SADLLME:   | Surfactant Assisted Directly Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction            |
| SALLME:    | Salt-Assisted Liquid-Liquid Micro Extraction                                      |
| SSLPME:    | Switchable Solvent-based Liquid Phase Micro Extraction                            |
| TCILLPME:  | Temperature-Controlled Ionic Liquid-Liquid-Phase Micro Extraction                 |
| TCILLDLME: | Temperature-Controlled Ionic Liquid Dispersive Liquid Phase Micro Extraction      |
| UAME:      | Ultrasound-Assisted Micro Extraction                                              |
| UASEME:    | Ultrasound-Assisted Surfactant-Enhanced Micro Extraction                          |
| USAME:     | Ultrasound-Assisted Emulsification Micro Extraction                               |
| UAHLLDME:  | Ultrasound-Assisted Headspace Liquid-Liquid Micro Extraction                      |
| UAHFLME:   | Ultrasound-Assisted-Hollow Fiber-Liquid Micro Extraction                          |
| VALME:     | Vortex-Assisted Micro Extraction                                                  |
| VALLME:    | Vortex-Assisted Liquid-Liquid Micro Extraction                                    |
| VASEEME:   | Vortex-Assisted Surfactant-Enhanced Emulsification Liquid-Liquid Micro Extraction |

### IRODALOM

- [1] <https://en.wikipedia.org/wiki/Acronym>
- [2] E. Pena-Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho, Trends in Analytical Chemistry (2010) 29, 617.
- [3] J. Pawliszyn, S. Pedersen-Bjergaard, J. Chromatogr. Sci. (2006) 44, 291.
- [4] H. M. Al-Saidi, A. A. A. Emara, Journal of Saudi Chemical Society (2014) 18, 6, 745.
- [5] L. Kocúrová, I. S. Balogh, J. Šandrová, V. Andruch, Microchem. J. (2012) 102, 11.
- [6] M. Rutkowska, K. Owczarek, M. de la Guardia, J. Plotka-Wasyłka, J. Namiesnik, Trends in Analytical Chemistry (2017) 97, 104.
- [7] Y. Yan, X. Chen, S. Hu, X. Hong, Bai, J. Chromatogr. A. (2014) 1368, 1.
- [8] J. Šandrová, N. Campillo, P. Vinas, V. Andruch, Microchem. J. (2016) 127, 184.