

EXTRAKCE IONTŮ KOVŮ A ORGANOKOVOVÝCH SLOUČENIN NADKRITICKOU TEKUTINOU

LEA LOJKOVÁ A JIŘÍ VEJROSTA

Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky,
Veveří 97, 611 42 Brno

Došlo dne 29.XII. 1997

Obsah

1. Úvod
2. Extrakce nadkritickou tekutinou - výhody a použití
 - 2.1. Extrakce polárních analytů
3. Ionty a komplexy kovů
 - 3.1. SFE komplexů kovů
 - 3.2. Komplexační/chelatační činidla v SFE kovů
 - 3.3. Selektivita chelatačních činidel
 - 3.4. Extrakce nadkritickou vodou
4. Lanthanoidy a aktinoidy
 - 4.1. Fluorované β -diketony
 - 4.2. **Tributylfosfát** a směsi ligandů
5. Organokovové sloučeniny
 - 5.1. Analytické **extrakční** postupy
6. Závěr

1. Úvod

Příprava analytického vzorku z reálných matric je jedním z klíčových problémů analytické chemie. V případě tuhých vzorků nejrůznější provenience je obvyklou metodou extrakce organickými kapalnými rozpouštědly, buď použitím Soxhletova přístroje, nebo využitím ultrazvuku. Tyto metody vyžadují obvykle dlouhé extrakční časy, používají ekologicky závadná rozpouštědla a výsledný vzorek často obsahuje velké množství balastních látek. Poslední desetiletí se vyznačuje hledáním alternativních extrakčních metod. Jednou z nich je nadkritická fluidní extrakce (SFE – supercritical fluid extraction), která v současné době převážně používá čistý nebo modifikovaný oxid uhličitý.

Jsou to právě vlastnosti oxidu uhličitého, které činí tuto metodu zajímavou jak z hlediska extrakce (nižší viskozita, vyšší difuzivita, nulové povrchové napětí a výhodné hodnoty kritické teploty a tlaku: 31,05 °C a 7,28 MPa).

V poslední době se projevuje zvýšená aktivita v oblasti „anorganické SFE“, t.j. v extrakci kovů z nejrůznějších typů tuhých matric. Ionty kovů nejsou samozřejmě extrahovatelné čistým či modifikovaným CO₂. Tyto metody jsou založeny na využití komplexačních či chelatačních reakcí iontů kovů a následném vzniku produktů, rozpustných v čistém nebo modifikovaném CO₂.

Tento přehled je pokusem o shrnutí současného stavu.

2. Extrakce nadkritickou tekutinou - výhody a použití

Chemické a enzymatické reakce v nadkritických médiích, nadkritické mobilní fáze v chromatografii a extrakce¹ stále vzrůstajícího počtu chemických látek nadkritickou tekutinou se v posledních letech staly předmětem intenzivní výzkumné aktivity. Extrakce nadkritickou tekutinou je účinná izolační metoda, která eliminovala některé nevýhody přímé kapalinové extrakce kapalin a pevných látek a stala se atraktivní alternativou získávání organických látek z biologických vzorků a vzorků životního prostředí.

SFE ve srovnání s konvenční kapalinovou extrakcí²⁻⁵:

- je relativně rychlá. Typické extrakční časy jsou řádově 15 min ve srovnání s hodinami nebo dny u některých tradičních metod,
- její selektivita může být snadno řízena. Určitá skupina látek může být izolována z matrice vzorku podle své polarit, těkavosti apod. nastavením parametrů, které ovlivňují solvatační sílu nadkritické tekutiny, t.j. tlaku, teploty a přídatku modifikátoru^{6,7},
- výtěžky jsou ekvivalentní nebo vyšší,
- poskytuje čistší extrakty,
- vyžaduje méně rozpouštědla a tím snižuje i množství organického odpadu,
- důležitou přitažlivou vlastností SFE je možnost on-line

spojení s HRGC, SFC, HRGC/MS a dalšími analytickými metodami⁸,

- je ideální pro pevné vzorky a umožňuje záchyt extrahovaných analytů do kapalných rozpouštědel vhodných k GC-FID analýze, ICP hmotnostní spektrometrii atd.³

Analytická SFE je vhodná k extrakci organických kontaminantů (např. polyaromatických uhlovodíků, polychlorovaných bifenylů, pesticidů a herbicidů) ze vzorků životního prostředí¹. Preferenční separační metodou se SFE stává v případě, kdy materiál vzorku reaguje s rozpouštědlem nebo se v jeho přítomnosti rozkládá, nebo je-li analyt rozpustný pouze v nadkritické tekutině. Mnohé karbonyly a komplexy kovů reagují s rozpouštědly nebo jsou termicky nestabilní. Jejich HPLC nebo GC separace je tedy vyloučena, ale on-line SFE-SFC může být použita (tyto látky se snadno rozkládají v čistém methanolu, ale v průběhu separace v nadkritickém CO₂ modifikovaném 10 % methanolu rozkladu nepodléhají). Je-li pevný analyt uveden do chromatografického systému bez nutnosti rozpouštění v přídatku rozpouštědla, molekuly rozpouštědla nemohou být integrovány do koordinační sféry komplexu a způsobovat opakovatelnost. Této skutečnosti využili již roku 1988 Jahn a Wenclawiak⁹: popsali separaci a stanovení komplexů Cr, Mo a W v systému SFE/on-line SFC.

Rozhodující je zachování integrity jednotlivých látek ve vzorku v průběhu jeho přípravy a detekce. SFE používá podmínek mírnějších než konvenční postupy přípravy vzorku (např. relativně nízká teplota extrakce při použití CO₂ snižuje možnost degradace vzorku).

2.1. Extrakce polárních analytů

Nepolární povaha CO₂ limituje extrakci polárních analytů a vyžaduje přísadek malého množství polárního organického rozpouštědla (tzv. modifikátoru)³. Alternativní způsob získávání polárních analytů, *in situ* konverze na méně polární deriváty, byl úspěšně aplikován na řadu fenolických sloučenin v odpadních vodách, na fenoxycetové kyseliny založených herbicidů v půdách a fosfolipidů mastných kyselin z celých buněk⁵.

Mobilizace těžkých kovů vyvolaná přísadkou komplexačního činidla k nadkritickému CO₂ byla studována málo. Předmětem výzkumu byly extrakce komplexů tvořených s acetylacetone¹⁰, chromatografické separace za použití nadkritického CO₂ jako mobilní fáze: nadkritická fluidní chromatografie (SFC - supercritical fluid extraction) komplexů kationtů těžkých kovů s P-diketony nebo dialkyldithiokarbamáty¹⁰⁻¹⁴ a spektroskopická charakteri-

zace chelátů kovů v nadkritických tekutinách^{15,16}. Výtěžek kovů z kapalných i pevných materiálů lze zvýšit použitím fluorovaných ligandů.

3. Ionty a komplexy kovů

Přímá extrakce kovových iontů nadkritickým CO₂ není možná¹⁷. Ionty kovů musí být převedeny na neutrální komplexy, rozpustné v nadkritickém CO₂ modifikovaném organickým rozpouštědlem. Směsi komplexů kovů s diethyldithiokarbamátem (DDC), bis(trifluoroethyl)dithiokarbamátem (FDDC), p-diketony a porfyriny byly separovány nadkritickou fluidní chromatografií^{11-13,18-20}. Chromatografická separace vždy indikuje extrakční možnosti s využitím příslušné mobilní fáze za podmínek separace.

3.1. SFE komplexů kovů

Několik studií se zabývá separací a spektroskopickým chováním chelátů kovů v nadkritických tekutinách^{21,23}. Rozpustnost řady diethyldithiokarbamátů kovů (DDC) v nadkritickém CO₂ je poměrně omezená, je-li však vodík v ligandu substituován fluorem, (např. bis(trifluoroethyl)dithiokarbamát, FDDC), rozpustnost FDDC chelátů v nadkritickém CO₂ se zvýší (tab. I).

Tabulka I

Rozpustnost komplexů kovů c v nadkritickém a podkritickém CO₂ (cit.^{2,17,33,39})

Komplexy s F-ligandy	c, mol.l ⁻¹	Komplexy bez F-ligandů	c, mol.l ⁻¹
<i>10 MPa, 50 °C</i>		<i>10 MPa, 50 °C</i>	
Na(FDDC)	4,7.10 ⁻⁴	Na(DDC)	1,5.10 ⁻⁴
Cu(FDDC) ₂	9,1.10 ⁻⁴	Cu(DDC) ₂	1,1.10 ⁻⁶
Ni(FDDC) ₂	7,2.10 ⁻⁴	Ni(DDC) ₂	8,5.10 ⁻⁷
Co(FDDC) ₂	8,0.10 ⁻⁴	Co(DDC) ₂	2,4.10 ⁻⁶
<i>15 MPa, 50 °C</i>		<i>75 MPa, 50 °C</i>	
Bi(FDDC) ₃	7,3.10 ⁻⁴	Bi(DDC) ₃	9,6.10 ⁻⁶
Hg(FDDC) ₂	5,0.10 ⁻³	Hg(DDC) ₂	8,2.10 ⁻⁶
<i>15 MPa, 60 °C</i>		<i>podkritický <CO₂, 50 °C</i>	
La(FOD)	5,5.10 ⁻²	Cr(tod) ₃	1,1.10 ⁻²
Eu(FOD)	7,9.10 ⁻²	Eu(tod) ₃	5,7.10 ⁻³

Rozpustnost komplexů vybraných kovů s FDDC a DDC v nadkritickém CO₂ byla studována Laintzem a kol.^{2,17}, kteří popsali experimentální postup extrakce Cu²⁺ z vodných roztoků a pevných povrchů nadkritickým CO₂ obsahujícím chelatační činidlo LiFFDC. Z modelových vzorků bylo vyextrahováno 70-80 % Cu²⁺ iontů.

Wai a kol.²⁴ popsali *in situ* chelataci a kvantitativní extrakci Hg²⁺ čistým a methanolem modifikovaným nadkritickým CO₂, v obou případech s chelatačním činidlem LiFFDC, a extrakci CH₃HgCl a (CH₃)₂Hg z tuhých matric.

Zvýšené rozpustnosti výsledných komplexů kovů v nadkritickém CO₂ může být dosaženo volbou vhodného alkylového substituentu na dithiokarbamátovém ligandu: lze najít takový protiion, který tvoří s dithiokarbamátovým ligandem dostatečně rozpustný a těkavý iontový pár. Wang a Marshall²⁵ se zabývali možností extrakce stop těžkých kovů (Cd²⁺, Zn²⁺ a Pb²⁺) z vodných matric nadkritickým CO₂ a snažili se o nalezení vhodného ligandu (nebo jeho zdroje), který má dostatečnou rozpustnost v nadkritickém CO₂ a tvoří s kovovými analyty nepolární komplexy rozpustné v nadkritické fázi. Dosažená účinnost extrakce kovových analytů z přírodních matric přesáhla 94 %.

Liu a kol.²⁶ popsali *in situ* komplexaci a extrakci iontů Cu²⁺ (účinnost extrakce 115 %), Co²⁺ (97 %), Cd²⁺ (102 %) a Zn²⁺ (106 %) z pevných vzorků CO₂. Měření rozpustnosti v nadkritickém CO₂ ukázalo, že nepolární charakter řady iontových párů dialkyldithiokarbamátů tetraalkylamonia vzrůstá s délkou řetězců alkylových substituentů, např. rozpustnost komplexů Zn s dithiokarbamáty se snižuje v pořadí dibutyl (DBDTC) > diethyl > pyrrolidin. Poprvé byla popsána SFE aparatura zhotovená z polyetheretherketonu (PEEK) bez použití kovových součástí: chelatační činidla mohou totiž uvolňovat ionty kovů i ze samotného přístroje.

Rozpustností komplexů Ni²⁺, Cu²⁺ a Cr³⁺ s acetylacetonem, hexafluoroacetylacetonem, diethyldithiokarbamátem a bis(trifluoroethyl)dithiokarbamátem v nadkritické tekutině se zabýval Ashraf-Khorassani a kol.²⁷ Přímá extrakce Ni²⁺ a Cu²⁺ z vodné matrice probíhá se všemi uvedenými činidly; s DDC a FDDC je kvantitativní (pouze DDC vyžaduje delší extrakční čas). Výhodné je použití fluorovaných ligandů, které jsou těkavější a poskytují rozpustnější komplexy. Bylo zjištěno, že stabilní komplexy (např. Cr(AcAc)₃) jsou extrahovatelnější než labilní komplexy (např. Ni(AcAc)₂). Předpokládá se, že labilní komplexy ztrácejí v průběhu extrakce jeden z ligandů, tím získávají náboj a mohou vytvořit s jiným ligandem komplex méně rozpustný v nadkritickém CO₂.

3.2. Komplexační/chelatační činidla v SFE kovů

Vhodná komplexační a chelatační činidla pro anorganickou SFE by měla vyhovovat následujícím kritériím:

- vysoké konstanty stability komplexů kovů,
- dobrá rozpustnost komplexačního činidla a výsledných komplexů kovů v čistém nebo modifikovaném nadkritickém CO₂,
- rychlá komplexační kinetika,
- selektivní extrakce iontů kovů nebo jejich skupin.

Kapalinová extrakce iontů kovů využívá řady organických komplexačních činidel: dithiokyseliny (dialkyldithiokarbamáty, alkyloxantháty a dialkyldithiofosfáty), thio-karbazony, P-diketony a crownethery, které pravděpodobně mohou být použity i v SFE⁴. Znáмым chelatačním činidlem je diethyldithiokarbamát (DDC), který tvoří stabilní komplexy s více než 40 kovy a nekovy²⁸.

Přestože většina komplexů dialkyldithiokarbamátů je jen mírně rozpustná v nepolárních organických rozpouštědlech, vznikají v kapalně fázi velmi rychle a obecně jsou charakterizovány vysokými konstantami stability. Wai a Smart²⁹, kteří studovali řadu chelatačních činidel včetně dithiokarbamátů, (3-diketonů, organofosfátů a makrocyclických sloučenin, zjistili, že vedle rozpustnosti a stability jak použitého ligandu, tak vzniklého komplexu v nadkritické fluidní fázi má na účinnost extrakce největší vliv pH vzorku a fyzikálně chemické vlastnosti matrice vzorku.

Wai³⁰ testoval různé typy činidel používaných při *in situ* chelataci (dithiokarbamáty, p-diketony a ionizovatelné crownethery) při zakoncentrování stopových množství iontů přechodných kovů, lanthanoidů a aktinoidů a jejich extrakci nadkritickým CO₂ z reálných vzorků. Účinnost extrakce Cd²⁺, Cu²⁺, Pd²⁺, Zn²⁺, As³⁺, Au³⁺, Gd³⁺, Sb³⁺ a Hg²⁺ se pohybovala v rozmezí 90-98 %, účinnost extrakce Pb²⁺ v rozmezí 83-97 %.

Burford a kol.³¹ se zabývali účinností záchytu komplexů Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ a Cd²⁺ do kapaliny. Největší nerosvlnalost mezi účinností extrakce a záchytu byla pozorována u Pb²⁺: v záchytném rozpouštědle byl zjištěn výtěžek 59 %, zatímco v matrici zůstalo po extrakci nadkritickým CO₂ jen 9 % olova a v přístroji bylo zjištěno residuum 42 %. Přičítá se to degradaci komplexu Pb s dibutyldithiokarbamátem v průběhu extrakce. Je třeba nalézt podmínky, za kterých je příslušný komplex kovu termodynamicky i termálně stabilní, a tím snížit případně ztráty.

Sievers a kol.³² použili 2,2,7-trimethyl-3,5-oktandion, tzv. H(tod), což je levné a dostupné chelatační činidlo.

Naměřili rozpustnost komplexů tohoto činidla s Cr^{2+} a Eu^{3+} v nadkritickém CO_2 a provedli řadu extrakcí iontů Cu^{2+} a Fe^{3+} z vodných roztoků. V roztocích se podobně chová řada radioaktivních i neradioaktivních iontů kovů: předpokládá se možnost extrakce plutonia, americia, chromu, beryllia a dalších škodlivin.

Přímou SFE kovů z vody užitím tvorby příslušných komplexů s různými reagenty a připojením SFE k AAS, ICP, HRGC s různými s různými detektory, GC/MS off-line a on-line se zabýval Glaskov a kol.⁸

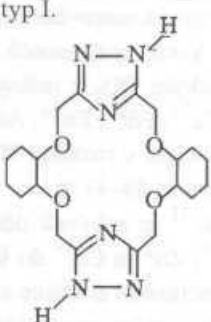
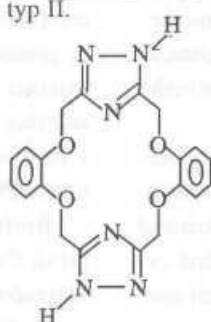
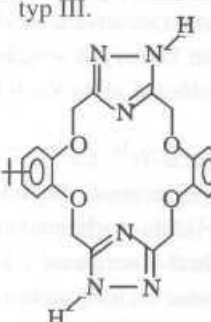
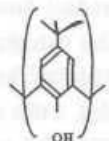
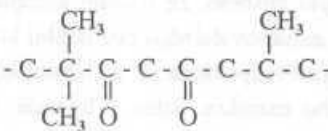
Wang a Wai³³ studovali bioakumulaci těžkých kovů v kontaminovaných vodných systémech a možnost jejich odstranění prostřednictvím SFE. Extrahovali rtuť ze slad-

kovodních rostlin pěstovaných v laboratoři v roztocích obsahujících Hg^{2+} . Při použití chelatačního činidla LiFDDC a methanolem modifikovaného nadkritického CO_2 lze při 200 atm. a 60 °C vyextrahovat $95 \pm 2\%$ Hg^{2+} .

3.3. Selektivita chelatačních činidel

Lepší extrahovatelnosti iontů kovů nadkritickým CO_2 lze dosáhnout konverzí nabitě částice kovu na neutrální chelát prostřednictvím vhodného ligandu rozpuštěného ve fluidní fázi. Chelatační činidlo schopné rozeznávat ionty by umožnilo selektivní extrakci iontů kovů³⁴.

Dithiokarbamáty a β -diketony nejsou selektivní che-

• dialkyldithiokarbamáty		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \diagdown \\ \text{N}^+ = \text{C} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \text{S}^- \\ \diagup \text{S}^- \end{array}$	diethyldithiokarbamát	DDC
$\begin{array}{c} \text{CF}_3\text{CH}_2 \diagdown \\ \text{N}^+ = \text{C} \\ \text{CF}_3\text{CH}_2 \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \text{S}^- \\ \diagup \text{S}^- \end{array}$	bis(trifluoroethyl)dithiokarbamát	FDCC
• β -diketony ($\text{R}_1\text{COCH}_2\text{COR}_2$)		
$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$	acetylaceton	AA
$\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{CF}_3$	trifluoroacetylaceton	TAA
$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CF}_3$	hexafluoroacetylaceton	HFA
$\text{R}_1 = \text{thienyl}, \text{R}_2 = \text{CF}_3$	thienyltrifluoroaceton	TTA
$\text{R}_1 = \text{terc.butyl}, \text{R}_2 = \text{C}_3\text{F}_7$	dimethylheptafluoroktadion	FOD
• bistriazolocrownethery		
<p>typ I.</p> 	<p>typ II.</p> 	<p>typ III.</p> 
• calixareny		• 2,2,7-trimethyl-3,5-oktandion
 <p>n = min. 4</p>		

Obr. 1. Chelatační činidla

latační činidla: tvoří komplexy s celou řadou kovů a nekovů. Navíc se obtížně regenerují, protože v kyselých roztocích jsou nestabilní. Crownethery jsou selektivní ligandy, které tvoří stabilní komplexy s ionty kovů; selektivita je založena převážně na kompatibilitě poloměru iontu s velikostí dutiny crownetheru. Připojením negativně nabitých funkčních skupin na hostitelský makrocycklus lze dosáhnout modifikace crownové struktury, a tím eliminovat potřebu opačně nabitých iontů nutných k transportu nabitého komplexu do organické fáze²⁸. Wang a kol.³⁴ syntetizovali skupinu makrocyclických sloučenin obsahujících dvě triazolové subcycklické jednotky (obr. 1) a dosáhli selektivní extrakce Hg^{2+} z pevných a kapalných vzorků nadkritickým CO_2 obsahujícím bistriazolocrownethery: chelatační činidla umožnila vyextrahovat 98 % Hg^{2+} a 79 % Au^{3+} .

Graham a kol.³⁵ studovali calixareny, selektivní makrocyclická chelatační činidla používaná při extrakcích alkalických kovů, především cesia. Calix[4]aren a jeho deriváty se ukázaly být vhodnými chelatačními činidly pro extrakci zirkonové rudy, účinnost extrakce se zvyšuje se vzrůstajícím tlakem a hustotou CO_2 .

Současné poznatky o SFE a SFC v této oblasti shrnul Lin a kol.³⁶ v rozsáhlém review, kde popsal dosavadní výzkum rozpustnosti chelátů kovů v nadkritické tekutině, extrakci přechodných kovů, lanthanoidů a aktinoidů a organokovových sloučenin nadkritickou tekutinou, jejich chromatografii s nadkritickou mobilní fází a související problémy.

3.4. Extrakce nadkritickou vodou

Nadkritická voda byla použita Louiem a kol.³⁷ k odstranění toxických kovů a síry ze vzorků uhlí a půdy (středně kontaminovaná půda SRM 2711 a silně kontaminovaná SRM 2710). Při 450 °C a 40 MPa byla za 100 minut extrakce odstraněna všechna rtuť a většina arsenu, zatímco kadmia a vanadu bylo za stejných podmínek vyextrahováno pouze 16 %, resp. 11 %.

4. Lanthanoidy a aktinoidy

Trojmocné lanthanoidy a aktinoidy jsou vedlejšími produkty jaderných reakcí. Při regeneraci jsou z roztoků jaderného paliva odstraňovány extrakcí organickými rozpouštědly s již zmíněnými nevýhodami.

4.1.1. Fluorované P-diketony

Je známo, že uranyl a ionty trojmocných lanthanoidů

mohou být extrahovány nadkritickým CO_2 obsahujícím fluorovaný P-diketon, 2,2-dimethyl-6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-3,5-oktandion (FOD)³⁸. Tyto fluorované ligandy jsou v SFE prvků skupiny f vhodnými potencionálními činidly: řada fluorovaných β -diketonů včetně FOD je komerčně dostupná a tvoří stabilní komplexy s lanthanoidy a aktinoidy. Komplexy lanthanoidů s P-diketony tvoří adukty s neutrálními donory, což často vede ke zvýšení výtěžku extrakce rozpouštědly při konvenčních postupech.

Byla stanovena rozpustnost komplexů $\text{La}(\text{FOD})_3$ a $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ v čistém CO_2 při 60 °C a 150 atm.³⁸ (tab. I). Ve srovnání s rozpustnostmi chelátů jiných kovů lze získané hodnoty považovat za vysoké. Např. rozpustnost komplexů některých kovů včetně Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} a Bi^{3+} jsou o 1-2 řády nižší². Je známo, že FOD tvoří s trojmocnými lanthanoidy termicky stabilní komplexy, extrahovatelné organickými rozpouštědly³⁹, které jsou zároveň nejtěžkými známými komplexy lanthanoidů s (3-diketony, což činí FOD vhodným kandidátem na *in situ* chelatační činidlo.

Vlastnosti těchto p-diketonů jsou známé, s výjimkou TTA jsou všechny výše uvedené P-diketony za normální teploty a tlaku kapalné. Komplexy lanthanoidů s fluorovanými P-diketony jsou pevné látky s relativně vysokými body tání a jejich rozpustnost v nadkritickém CO_2 je dostatečně vysoká. Lin a kol.³⁸ se zabývali extrakcí iontů z celulózy nadkritickým CO_2 obsahujícím fluorovaný β -diketon 2,2-dimethyl-6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-3,5-oktandion (FOD) a navrhuje užití SFE k separaci prvků skupiny f ze vzorků prostředí.

Přestože rozpustnost komplexů FOD s lanthanoidy v nadkritickém CO_2 je vysoká, účinnost extrakce lze dále zvyšovat přidáním vody a methanolu. Molekuly vody v extrakčním systému pravděpodobně vytěsňují FOD-komplexy lanthanoidů z aktivních center matrice a methanolem modifikovaný CO_2 poskytuje vhodnější podmínky pro přestup aduktů z matrice: účinnost extrakce se takto zvýší na 91-99 % (z 11-18 % bez methanolu a 69-79 % bez vody)³⁸. Velmi podobně se chovají ionty uranuly.

Byly zkoumány také další typy ligandů: LiFDDC a kyselina *sym*-difluorobenzo-16-crown-5-oxyoctová. Crownethery karboxylových kyselin (kyselina (*sym*-difluorobenzo-16-crown-5-oxyoctová a její deriváty) jsou účinnými extrahovadly při kapalinové extrakci trojmocných iontů lanthanoidů³⁹. Ukázalo se, že komplexy lanthanoidů s fluorovanými crownethery karboxylových kyselin jsou netěžké, a tedy nevhodné pro SFE.

Fluorované β -diketony³⁸ preferují těžké lanthanoidy

před lehkými: relativní účinnost extrakce Lu^{3+} oproti La^{3+} , dvou krajních členů lanthanoidové řady, je přibližně rovna dvěma. Při *in situ* chelatačním postupu se těžké lanthanoidy extrahují přednostně před lehkými, čehož může být využito k jejich separaci. Předpokládá se, že tento selektivní chelatační postup může mít širokou řadu aplikací, včetně zakoncentrování stopových množství kovů před analýzou, úpravu odpadových materiálů obsahujících kovy, úpravu a analýzu uranem kontaminovaných materiálů.

4.2. Tributylfosfát a směsi ligandů

Jedním z postupů odstraňování iontů kovů skupiny f je kapalinová extrakce jejich iontů z kyselého vodného roztoku tributylfosfátem (TBP) rozpouštěným v organickém rozpouštědle⁴⁰. Lze tedy předpokládat, že lanthanoidy mohou být extrahovány nadkritickým CO_2 modifikovaným TBP.

Phelps a kol.⁴¹ extrahovali uran ve formě dusičnanu uranuly ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nebo oxidů UO_2 a U_3O_8 s použitím řady ligandů: TBP, oxidu tri-n-oktylfosforečného (TOPO), trifenyfosforečného (TPPO) a tributylfosforečného (TBPO). Komplexy uranu byly zachyceny do chloroformu a analyzovány ICP-MS. Účinnost extrakce klesá v pořadí $\text{TBP} > \text{TBPO} > \text{TOPO} > \text{TPPO}$, TBPO i TOPO tvoří s uranem málo rozpustné komplexy, které nejsou transportovány do rozpouštědla, nejoptimálnějším ligandem je TBP.

Je známo, že přidání dalšího ligandu do systému TBP - organické rozpouštědlo může zvýšit extrahovatelnost iontů kovů. Při synergických extrakcích prvků vzácných zemin konvenčními rozpouštědly se k TBP často přidává thienyltrifluoroaceton (TTA)⁴⁰. Wai³⁰ testoval *in situ* chelatační činidla TTA a TBP při zakoncentrování stopových množství iontů lanthanoidů a aktinoidů a jejich extrakci nadkritickou tekutinou z reálných vzorků. Z pevné matrice bylo vyextrahováno 92-98 % iontů lanthanoidů a 93-94 % Th^{4+} a $(\text{UO}_2)^{2+}$.

Extrakce lanthanoidů nadkritickým CO_2 modifikovaným TBP a případně obsahujícím TTA z kyselých vodných matric byla studována Laintzem a Tachikawou⁴². Z vodného roztoku bylo vyextrahováno 75-89 % La^{3+} , Eu^{3+} a Lu^{3+} . Protože TBP je neutrální činidlo, komplexy lanthanoidů jsou pravděpodobně extrahovány spolu s jinými ionty kovů, které se nacházejí ve vzorku. Když se však TBP smíchá s fluorovanými β -diketony, zvýší se účinnost extrakce lanthanoidů čistým CO_2 vzhledem ke každému jednotlivému ligandu.

Extrakční postup s použitím CO_2 modifikovaného TBP je účinnější u lanthanoidů středu skupiny než u lehkých a těžkých. Je známo, že distribuční koeficienty extrakce lanthanoidů ze zředěného HNO_3 roztoku se zvyšují od La po Ho a pak snižují k Lu (cit.⁴⁰). Tento typ extrakčního chování byl pozorován i při extrakcích lanthanoidů z 3-6 M roztoků v HNO_3 do CCl_4 , využívajících TBP, a synergických extrakcích, využívajících TBP a TTA do CCl_4 z 1 M roztoku HClO_4 (cit.³⁹), a často se využívá při vzájemných separacích lanthanoidů.

Lin a Wai⁴⁰ popsali extrakci iontů lanthanoidů z půdy a kapalných materiálů nadkritickým CO_2 obsahujícím různé fluorované β -diketony a jejich směsi s běžným neutrálním ligandem, tributylfosfátem (TBP) a potvrdili možnost využití této metody k separaci iontů trojmocných lanthanoidů z pevných a kapalných vzorků: výtěžek Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} a Dy^{3+} se pohyboval v rozmezí 90-92 %, La^{3+} a Ce^{3+} bylo vyextrahováno 61 a 72 %, Yb^{3+} a Lu^{3+} 75-80 %.

Vysoká účinnost extrakce lanthanoidů nadkritickým CO_2 pozorovaná při experimentech se směsnými ligandy je výhodná jak pro analytické aplikace, tak při zpracování odpadu. Použitím směsi ligandů může být dosaženo kvantitativní extrakce lanthanoidů z pevných materiálů bez použití methanolu. SFE čistým oxidem uhličitým může tedy zcela nahradit organická rozpouštědla⁴³. Trojmocné lanthanoidy i aktinoidy mohou být extrahovány CO_2 modifikovaným tzv. entrainerem (látkou usnadňující přestup analytu ze vzorku do nadkritické fáze), který je zároveň modifikátorem i chelatačním činidlem.

SFE kovů vzácných zemin by byla možná i v průmyslovém měřítku. Meguro a kol.⁴⁴ popsali metodu extrakce iontů kovů z vodných médií, vhodnou k regeneraci jaderného paliva. Extrakcí nadkritickou tekutinou s chelatačním činidlem TBP lze z roztoku $\text{HNO}_3 + \text{LiNO}_3$ kvantitativně vyextrahovat šestimocný uran (až 98 %) a selektivně oddělit od trojmocných lanthanoidů (< 2 %), Cs (3 %), Sr (10 %), Ba (7 %), Zr (16 %), Mo (9 %), Pd (8 %), Fe (-), Ni (< 2 %) a Cr (< 4 %), což jsou nejběžnější produkty nukleárních reakcí a koroze přítomné ve vyhořelém jaderném palivu.

5. Organokovové sloučeniny

Organocínicité, organoolovnaté a organortuňaté sloučeniny mají široké průmyslové využití⁴⁵:

- triorganocínicité sloučeniny (R_3SnX): fungicidy a biocidy v zemědělství a v prostředcích na ochranu dřeva

proti práchnivění (často se používají ve formě sprejů, kontaminují půdu a blízké vodní toky),

- tributylcínité sloučeniny: antisedimentační činidla v námořních barvách, brání mořským organismům ve vytvoření povlaku na trupu lodí (z barvy se vyluhují do vody, jsou toxické⁴⁶),
- diorganocínité sloučeniny (R_2SnX_2): stabilizátory tepelné a světelné degradace v rigidních plastech (např. v PVC) a potravinářských obalech, homogenní katalyzátory používané při výrobě silikonů a polyuretanových pěn a prekurzory na výrobu tenkých filmů SnO_2 na skle,
- monoorganocínité sloučeniny ($RSnX_3$): prekurzory jiných organocínitých látek (spolu s R_4Sn a SnX_4) a katalyzátory,
- tetraalkylované sloučeniny olova (tetramethylolovo, tetraethylolovo): antidetonační aditiva do benzínu,
- organortuťnaté sloučeniny, např. methylrtuťnaté halogenidy, se používaly v zemědělství na ošetření semen, dokud nebylo koncem 60. let jejich používání ve většině industrializovaných zemí zastaveno⁴⁷.

Organické sloučeniny kovů jsou obecně mnohem toxičtější než anorganické. Z organokovů mají největší průmyslové využití organocínité látky, které se stávají jednou z nejvšestrannějších skupin organokovových chemikálií. Celosvětová výroba byla již v polovině 80. let odhadována na 35 000 tun⁴⁶ ročně, z toho asi 30 % tvoří fungicidy a biocidy. Průmyslové využití organocínitých sloučenin a jejich následné uvolňování do životního prostředí přispívá výrazně k jeho znečištění. Silná toxicita některých organocínitých látek a jejich rušivý vliv na biotu při velmi nízkých koncentracích (8-20 ng.l⁻¹) (cit.⁴⁸) je důvodem zvýšeného analytického zájmu zejména při ústí řek a v pobřežních oblastech, kde byla zjištěna akumulace organocínitých sloučenin v usazeninách a vodních organismech. Je známo, že některé organokovové sloučeniny (např. methylrtuť) mohou vznikat v přírodě biosyntetickými reakcemi a akumulovat se v potravním řetězci, zvláště v rybách a ptácích.

Tributylcín (TBT), trifenylcín (TPhT), a jejich degradační produkty (dibutylcín a difenylcín) jsou obsaženy v EC seznamu prioritních polutantů a jejich použití je ve většině vyspělých zemí omezeno⁴⁹. Tributylcín, ve vodním prostředí nejrozšířenější organocínitá sloučenina, je díky svému značnému vlivu na životní prostředí pod intenzivním dohledem⁵⁰. Ve srovnání s TBT malá pozornost byla věnována výskytu a osudu trifenylcínu. Teprve nedávno byly publikovány údaje o výskytu fenylcínitanů ve vodě,

usazeninách a vzorcích bioty⁵¹. Přestože výskyt TPhT v mořském prostředí je zdůvodňován jeho uvolňováním z námořních barev, vzrůstající využití těchto sloučenin v zemědělství je dalším zdrojem kontaminace vodního prostředí.

5.1. Analytické extrakční postupy

Kontaminace hydrosféry a využití organocínitých sloučenin v zemědělství a obalové technice si vynutila rozsáhlejší monitoring osudu těchto látek v životním prostředí^{32,33}, což dalo rozhodující podnět k aplikacím SFE. Organocínité sloučeniny typu (R_nSnX_{4-n} , $n = 1-3$) nelze extrahovat čistým CO_2 . Rozpustnost v nadkritickém CO_2 se však významně zvýší, pokud jsou ionty kovů vázány k organickým ligandům.

Obsah organocínů byl prostřednictvím SFE stanoven v řadě potravin (brambory, mandle) i neživých pevných matricích (náterové barvy, půdy, usazeniny). Extrakce iontových organocínů vyžaduje modifikovaný CO_2 , neboť výťažek extrakce čistým CO_2 při 35 MPa a 40 °C je velmi nízký (20 %). Zatímco u potravin se ukázal být účinným CO_2 modifikovaný kyselinou mravenčí (0,2 %, v/v)⁴⁵, k extrakci TBT z jezerních a mořských usazenin jsou nezbytné vysoké koncentrace modifikátoru (20 % v/v HCl-MeOH v CO_2) (cit.⁵⁴).

Degradační produkty tributylcínu, DBT a MBT, nejsou za stejných extrakčních podmínek opakovaně extrahovatelné. Byly nalezeny dva přístupy ke zvýšení účinnosti extrakce. První z nich používá CO_2 -MeOH v přítomnosti komplexačního činidla ke zvýšení rozpustnosti organocínu v CO_2 (cit.⁵⁵) a druhým je derivatizační reakce s hexylmagnesium bromidem následovaná extrakcí čistým CO_2 (cit.⁵⁰). Obě metody umožňují extrakci řady organických sloučenin, druhý z postupů byl navíc ověřen na standardních referenčních materiálech. Uvedené extrakční postupy neumožňují kvantitativní extrakci monobutylcínu, což se připisuje jeho silnější interakci s matricí.

Oudsema a Poole⁴⁵ popisují systém užívající SFE on-line připojenou k SFC, izolaci a separaci řady organocínitých sloučenin a jejich degradačních produktů z celé řady matric. Z barev a biologických matric bylo separováno 90-96 % trifenylcínitých sloučenin a stanoveno on-line SFC/FID s mezí stanovitelnosti 1 ppb.

Alzaga a Bayona⁵⁶ prezentovali analytický postup užívající liquid-solid extrakci (LSE) s C18 extrakčními disky, ethylací Grignardovým činidlem *in situ*, extrakci nadkritickou tekutinou a off-line analýzu GC-FPD. Extrakce tri- a dibutylcínitých sloučenin (TBT, DBT) je kvantitativní,

výtěžek monobutylcínitanů MBT) je 70 %. Použitím GC/Sn selektivní FPD bylo dosaženo citlivosti 6–16 ng.l¹. Tento postup je lepší než vícenásobná kapalinová extrakce (LLE) a derivatizační procesy vzhledem k době analýzy, účinnosti extrakce i snížení spotřeby (odpadu) vzhledem k minimalizaci objemu rozpouštědla během extrakčního kroku.

Liu a kol.⁵⁴ zkoumali vliv tlaku, teploty, doby extrakce, modifikátoru a komplexačního činidla na výtěžek extrakce šesti tetraalkylcínitých a sedmi iontových organocínitých sloučenin z uměle kontaminovaných vzorků půdy nadkritickým oxidem uhličitým modifikovaným 5 % methanolu, K identifikaci a stanovení organocínitých sloučenin použili GC-EAD_s citlivostí 1,5–5,8 ng Sn.g⁻¹. Z uměle kontaminovaných vzorků bylo vyextrahováno 76–114 % TBT a DBT a 15–40 % MBT, ze standardního referenčního materiálu (SRM) 78–92 % TBT.

Wai a kol.²⁴ popsali vedle *in situ* chelatace a extrakce Hg²⁺ iontů také extrakci CH₃HgCl a (CH₃)₂Hg z pevných látek nadkritickým CO₂ bez chelatačního činidla a modifikátoru a diskutovali využití SFE k prekoncentraci rtuťnatých látek a úpravu rtuť kontaminovaných odpadů. Cai a kol.⁵⁰ vyvinuli rychlý kvantitativní analytický postup stanovení butyl- a fenylsloučenin ve vzorcích usazenin: *in situ* hexylaci organocínitanů v usazeninách hexylmagnesium bromidem následovanou extrakcí nadkritickým oxidem uhličitým, záchyt do hexanu a GC-FPD analýzu bez nutnosti předčištění extraktu. Butyl- a fenylcínitany byly stanovovány v SRM a reálných vzorcích usazenin. Cílem Dachse a kol.⁵⁵ byly vyvinout SFE extrakční postup stanovení TBT v usazeninách (výtěžek 70 % TBT ze SRM) a srovnat jej s jinými postupy založenými na jiných desorpčních procesech (např. kapalinová extrakce za normálního a za zvýšeného tlaku).

Součástí hodnocení nových analytických postupů a způsobů přípravy vzorku v U.S. Environmental Protection Agency a Environmental Protection Agency System Laboratory - Las Vegas (EMSL-LV) byl výzkum použití GC-AED při stanovení organokovových sloučenin. Liu a kol.⁴⁷ popsali užití GC-AED k současné separaci a stanovení čtrnácti organocínitých, pěti organoolovičitých a čtyř organortuťnatých látek, optimalizaci pracovních podmínek GC-AED a derivatizační postup za použití pentylmagnesiumbromidu k současné pentylaci iontových organocínitých, organoolovičitých a organortuťnatých sloučenin, vhodný k jejich simultánnímu stanovení. Extrakce TBT a DBT je kvantitativní (108 %, 95 %), monobutylcíninu bylo vyextrahováno 8,9 %.

Liu a kol.⁵⁷ dále zkoumali použití off-line komplexa-

ce/SFE a GC-AED při stanovení dalších organocínitých sloučenin z několika vzorků standardních referenčních sedimentů, optimalizovali postup komplexace/SFE a zkoumali vliv tlaku, teploty, extrakční doby, obsahu vody a koncentrace komplexačního činidla na výtěžky organocínitých sloučenin za použití vzorků dvou certifikovaných referenčních materiálů a čerstvě laboratorně kontaminovaných vzorků půdy a sedimentů. Dosažené výsledky jsou srovnatelné s předcházející publikací, mez stanovitelnosti se podařilo snížit na 0,2 ng.g⁻¹.

Simon⁵⁸ vyvinul metodu pro kvantitativní extrakci methylrtuti z CRM biologických vzorků DORM-1 (svalovina žraloka) a DOLT-2 (jaterní tkáň žraloka). V přítomnosti vody a chloridu vápenatého lze methylrtuť extrahovat přímo, bez nutnosti derivatizace, a extrakt může být analyzován HPLC bez přečištění.

V prvním review s touto tematikou (Bayona, Cai)⁴⁹ jsou vysvětleny základní přínosy SFC a SFE k metodám stanovení organocínů a možnosti on-line SFE-SFC a spojených systémů, např. SFC - induktivní plazmová hmotnostní spektrometrie (ICP-MS). Rozsáhlé review o SFE a SFC kovů včetně organokovových sloučenin publikovali Lin a kol.³⁶

6. Závěr

Se vzrůstajícími požadavky na stanovení látek stojících v popředí zájmu biologů a ochránců životního prostředí se bude zvyšovat i význam SFE při přípravě analytických vzorků a separaci sloučenin a iontů kovů ze složitých matic.

Derivatizace, užití modifikátorů a chelatačních činidel nerozšiřují jen pole působnosti SFE; užitím vhodného chelatačního činidla se SFE stává selektivnější a poskytuje čistší extrakty s nižším obsahem rušivých a balastních látek. V mnoha případech proto není nutné zařazovat do přípravy vzorku čistící krok.

Při konvenční kapalinové extrakci a zahušťování extraktu dochází zpravidla k degradaci stanovovaných sloučenin kovů v pevných látkách, celá příprava vzorku vyžaduje extrémní čistotu a ochranu vzorku před kontaminací a chemickým stárnutím. SFE probíhá za nižších teplot, a tím umožňuje extrahovat i termicky nestabilní a oxidaci podléhající sloučeniny a trvá kratší dobu při dosažení výsledků srovnatelných se Soxhletem. Výsledné extrakty lze přímo analyzovat celou řadou vhodných analytických metod.

LITERATURA

1. Mikešová M., Vejrosta J.: *Chem. Listy* 89, 217 (1995).
2. Laintz K. E., Wai C. M., Yonker C. R., Smith R. D.: *J. Supercrit. Fluids* 4, 194 (1991).
3. Hawthorne S. B.: *Anal. Chem.* 62, 633A (1990).
4. Mulcahey L. J., Taylor L. T.: *Anal. Chem.* 64, 981 (1992).
5. Hawthorne S. B., Miller D. J., Nivens D. E., White D. C.: *Anal. Chem.* 64, 405 (1992).
6. Riekkola M. L., Manninen P.: *Trends Anal. Chem.* 12, 108 (1993).
7. Lee M. L., Markides K. E. (Eds.): *Analytical Supercritical Chromatography and Extraction*, str. 33. Chromatography Conferences: Provo, UT 1990.
8. Glaskov I. N., Zolotov Y. A., Efimov I. P., Zirko B. I., Revelsky I. A., Yashin Y. S.: *16th ISCC*, str. 1754. *Riva del Garda, 1994*.
9. Jahn K. R., Wenclawiak B.: *Chromatographia* 26, 345 (1988).
10. Saito N.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63, 1532 (1990).
11. Laintz K. E., Yu J., Wai C. M.: *Anal. Chem.* 64, 311 (1992).
12. Manninen P., Riekkola M. L.: *J. High. Resolut. Chromatogr.* 14, 210 (1991).
13. Ashraf-Khorassani M., Hellgeth J. W., Taylor L. T.: *Anal. Chem.* 59, 2077 (1987).
14. Bickman F., Wenclawiak B.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 320, 261 (1985).
15. Motley C. B.: *Appl. Spectrosc.* 43, 737 (1989).
16. Fujimoto C., Yoshida H., Jinno K.: *J. Microcolumn Sep.* 1, 19 (1989).
17. Laintz K. E., Wai C. M., Yonker C. R., Smith R. D.: *Anal. Chem.* 64, 2875 (1992).
18. Ashraf-Khorassani M., Taylor L. T.: *J. Chromatogr. Sci.* 27, 329 (1989).
19. Fujimoto C.: *J. Microcolumn Sep.* 2, 146 (1990).
20. Laintz K., Shieh G. M., Wai C. M.: *J. Chromatogr. Sci.* 30, 333 (1992).
21. Wenclawiak B., Bickman F.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 319, 305 (1984).
22. Smith R. D.: *J. Supercrit. Fluids* 1, 7 (1988).
23. Tingey J. M.: *J. Phys. Chem.* 54, 2077 (1989).
24. Wai C. M., Lin Y. H., Brauer R., Wang S. F., Beckert B. F.: *Talanta* 40, 1325 (1993).
25. Wang J., Marshall W. D.: *Anal. Chem.* 66, 1658 (1994).
26. Liu Y., Lopez-Avila V., Alcaraz M., Beckert W. F., Heitmar E. M.: *J. Chromatogr. Sci.* 31, 310 (1993).
27. Ashraf-Khorassani M., Combs M. T., Taylor L. T.: *The 7th Int. Symp. on SFC & SFE, E-03, Indianapolis, USA, 1996*.
28. Wai C. M., v knize: *Preconcentration Techniques for Trace Elements* (Alfassi Z. B., Wai C. M., ed.), str. 107. CRC Press, Boca Raton 1991.
29. Wai C. M., Smart N. G.: *The 7th Int. Symp. on SFC & SFE, L-02, Indianapolis, USA, 1996*.
30. Wai C. M.: *Anal. Sci.* 11, 165 (1995).
31. Burford M. D., Clifford A. A., Bartle K. D., Smart N. G.: *The 7th Int. Symp. on SFC & SFE, L-05, Indianapolis, USA, 1996*.
32. Sievers R. E., Holcombe E. F., Lagalante A. F., Merkel J. A., Warriner R. N., Watkins B. A.: *The 7th Int. Symp. on SFC & SFE, E-01, Indianapolis, USA, 1996*.
33. Wang S., Wai C. M.: *Environ. Sci. Tech.* 30, 3111 (1996).
34. Wang S., Elshani S., Wai C. M.: *Anal. Chem.* 67, 919 (1995).
35. Graham B. F., Harrowfield J. M., Mauceri M., Ogden M. I., Trengove R. D.: *The 7th Int. Symp. on SFC & SFE, L-04, Indianapolis, USA, 1996*.
36. Lin Y., Smart, N. G., Wai C. M.: *Trends Anal. Chem.* 14, 123 (1995).
37. Louie K. K., Timpe R. C., Hawthorne S. B., Miller D. J., Eastwood-Tallmon M., Ho K.: *The 7th Int. Symp. on SFC & SFE, E-07, Indianapolis, USA, 1996*.
38. Lin Y., Brauer R., Laintz K. E., Wai C. M.: *Anal. Chem.* 65, 2549 (1993).
39. Tang J.: *Anal. Chem.* 58, 3233 (1986).
40. Schulz W. W., Navratil J. D.: *Science and Technology of Tributyl Phosphate*, kap. 5. CRC Press, Boca Raton 1984.
41. Phelps C. L., Toews K. L., Smart N. G., Wai C. M.: *The 7th Int. Symp. on SFC & SFE, E-02, Indianapolis, USA, 1996*.
42. Laintz K. E., Tachikawa E.: *Anal. Chem.* 66, 2190 (1994).
43. Lin Y., Wai C. M.: *Anal. Chem.* 66, 1971 (1994).
44. Meguro Y., Iso S., Yoshida Z.: *The 7th Int. Symp. on SFC & SFE, E-04, Indianapolis, USA, 1996*.
45. Oudsema J. W., Poole C. F.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 344, 426 (1992).
46. Bjunden S. J., Chapman A., v knize: *Organometallic Compounds in the Environment: Principles and Reaction* (Craig P. J., ed.). John Wiley, New York 1986.
47. Liu Y., Lopez-Avila V., Alcaraz M., Beckert F. W.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 17, 527 (1994).

48. Hugget R. J., Unger M. A., Seligman P. F., Valkirs A. O.: *Environ. Sci. Technol.* **26**, 232 (1992).
49. Bayona J. M., Cai Y.: *Trends Anal. Chem.* **13**, 327 (1994).
50. Cai Y., Alzaga R., Bayona J. M.: *Anal. Chem.* **66**, 1161 (1994).
51. Muller M. D.: *Anal. Chem.* **59**, 617 (1987).
52. Randall L., Donard O. X. F., Weber J. H.: *Anal. Chim. Acta* **184**, 197(1986).
53. Tolosa J., Dachs J., Alzaga J. M.: *Mikrochim. Acta* **109**, 87 (1992).
54. Liu Y., Lopez-Avila V., Alcaraz M., Beckert F. W.: *J. High Resolut. Chromatogr.* **16**, 106 (1993).
55. Dachs J., Alzaga R., Bayona J. M., Quevauviller P.: *Anal. Chim. Acta* **286**, 319 (1994).
56. Alzaga R., Bayona J. M.: *J. Chromatogr. A* **655**, 5i (1993).
57. Liu Y., Lopez-Avila V., Alcaraz M., Beckert F. W.: *Anal. Chem.* **66**, 3788 (1994).
58. Simon N. S.: *The 7th Int. Symp. on SFC & SFE, E-05, Indianapolis, USA, 1996.*

L. Lojková and J. Vejrosta (*Institute of Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno*): **Supercritical Fluid Extraction of Metal Complexes and Organometallic Compounds**

A review on supercritical fluid extraction (SFE) of metal complexes and organometallic compounds is presented. The current state of knowledge concerning sample pretreatment - derivatization, choice of complexing and **chelating** agents for metal ions, including lanthanides and actinides, and organometallic species is summarised. Extraction of real samples is shown. Comparison of efficiency with commonly used extraction methods presents SFE as a promising and environmentally friendly alternative.