

**Paulina Wesołowska**



**UNIwersYTET  
IM. ADAMA MICKIEWICZA  
W POZNANIU**

**Wykorzystanie kationowych surfaktantów tworzących  
ciecze jonowe w analizie ekstrakcyjnej**

The use of the cationic surfactants based ionic liquids in the extraction analysis

**Praca przedstawiona Radzie Wydziału Chemii  
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza  
Celem uzyskania stopnia  
Doktora nauk chemicznych**

**Promotor:  
Dr hab. Arkadiusz Szymański**

**POZNAŃ 2015**



## SPIS TREŚCI

1. WSTĘP.....	9
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	11
2.1 Techniki separacyjne.....	11
2.1.1 Teoretyczne założenia procesów separacji.....	12
2.1.2 Rodzaje technik separacyjnych.....	13
2.1.3 Ekstrakcja.....	15
2.1.3.1 Ekstrakcje próbek gazowych.....	16
2.1.3.2 Ekstrakcje próbek ciekłych.....	17
2.1.3.3 Ekstrakcje próbek stałych.....	19
2.1.4 Ekstrakcja cieczami jonowymi.....	20
2.2 Ciecze jonowe.....	20
2.2.1..Charakterystyka cieczy jonowych.....	20
2.2.2 Właściwości cieczy jonowych.....	22
2.2.3 Toksyczność cieczy jonowych.....	23
2.2.4 Zastosowanie cieczy jonowych.....	24
2.3 Zastosowania cieczy jonowych w wybranych metodach ekstrakcji.....	28
2.3.1 Wykorzystanie mieszalnych z wodą cieczy jonowych, w ekstrakcji z użyciem ultradźwięków, ginsenozydów z korzenia żeń-szenia .....	29
2.3.2 Analiza specjacyjna arsenu w jednodmianowych gatunkach win za pomocą ciągłej dyspersyjnej mikroekstrakcji cieczowej z użyciem cieczy jonowej.....	30
2.3.3 Oznaczanie związków organicznych w wodzie za pomocą dyspersyjnej mikroekstrakcji cieczowej.....	31
2.3.4 Metoda przygotowania próbek lukrecji do oznaczania IQ (isoliquiritigenin), LQ (liquiritin) i GA (glicyrrhizic acid) przy pomocy wykorzystującej ciecze jonowe ekstrakcji z użyciem ultradźwięków.....	32

<b>3. ZAKRES I CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ.....</b>	<b>35</b>
<b>4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1 GENEZA.....</b>	<b>37</b>
<b>4.2 Podstawy metody.....</b>	<b>38</b>
<b>4.3 Dobór przeciwjonu.....</b>	<b>40</b>
<b>4.4 Wyznaczanie krytycznego stężenia micelizacji DDAC.....</b>	<b>40</b>
<b>4.5 Optymalizacja stężenia surfaktanta.....</b>	<b>42</b>
<b>4.6 Budowa fazy surfaktantowej. Model tworzenia w środowisku próbki     trudnorozpuszczalnej cieczy jonowej.....</b>	<b>46</b>
<b>4.7 Wprowadzenie analizy z wykorzystaniem spektrofotometrii UV-Vis.....</b>	<b>49</b>
<b>4.8 Optymalizacja nadmiaru przeciwjonu w stosunku do surfaktanta.....</b>	<b>53</b>
<b>4.9 Badanie właściwości [DDA][ClO<sub>4</sub>].....</b>	<b>54</b>
<b>4.10 Sprecyzowanie metody.....</b>	<b>60</b>
<b>4.11 Walidacja metody oznaczania jonów bizmutu, kompleksowanych bizmutiolem II,     w próbkach wodnych przy pomocy ekstrakcji z użyciem cieczy jonowej     [DDA][ClO<sub>4</sub>].....</b>	<b>61</b>
<b>4.12 Analiza jonów Cd, Cu i Pb, heminy oraz dutasterydu.....</b>	<b>65</b>
<b>4.13 Właściwości wybranych cieczy jonowych. Analiza z ich użyciem.....</b>	<b>68</b>
<b>5. APARATURA I ODCZYNNIKI.....</b>	<b>77</b>
<b>5.1 Odczynniki.....</b>	<b>77</b>
<b>5.2 Aparatura.....</b>	<b>79</b>
<b>6. PODSUMOWANIE.....</b>	<b>81</b>
<b>7. SUMMARY.....</b>	<b>85</b>
<b>8. LITERATURA.....</b>	<b>89</b>
<b>9. SPIS TABEL.....</b>	<b>95</b>
<b>10. SPIS RYSUNKÓW.....</b>	<b>97</b>

<b>11. SPIS WYKRESÓW.....</b>	<b>99</b>
<b>12. DOROBK NAUKOWY.....</b>	<b>101</b>
<b>13. WYJAŚNIENIA SKRÓTÓW I NAZW ZWYCZAJOWYCH.....</b>	<b>103</b>



## 1. WSTĘP

Współczesne programy ochrony środowiska wymagają szukania rozwiązań ulepszających procedury analityczne. Przez ulepszenie rozumie się zarówno podniesienie sprawności i wydajności, jak i zgodność z dążeniami do poprawy kondycji środowiska naturalnego. Niniejsza rozprawa porusza temat, mającej spełniać te założenia, nowoczesnej metody ekstrakcji.

Metody ekstrakcyjne zajmują szczególne miejsce w analizie chemicznej. Umożliwiają zateżenie pożądanych substancji przy jednoczesnym wydzieleniu ich z fazy pierwotnej (oczyszczaniu fazy pierwotnej). Stanowią jednocześnie etap przygotowawczy do właściwego oznaczania analitu. Kluczowym, dla poprawnie prowadzonej ekstrakcji, jest odpowiedni dobór fazy ekstrahującej. Postęp w tej dziedzinie polega głównie na zastępowaniu niebezpiecznych rozpuszczalników organicznych nielotnymi, niepalnymi i odzyskiwalnymi rozpuszczalnikami nowej generacji.

Zapotrzebowanie na nowoczesne procedury ekstrakcyjne dotyczy wielu mediów i różnych analitów. Niemniej jednak w praktyce, najczęściej spotyka się zanieczyszczenia roztworów wodnych. Według „Raportu o stanie środowiska w Wielkopolsce w roku 2013” [1] stan wód w Wielkopolsce charakteryzuje się znacznym stopniem zanieczyszczenia. Z raportu wynika, że ocena jakości wód podziemnych i powierzchniowych opiera się na wynikach analiz m. in. na obecność jonów metali (w tym: nikiel, rtęć, ołów, kadm) oraz wielu związków organicznych stosowanych we współczesnym rolnictwie (np. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne).

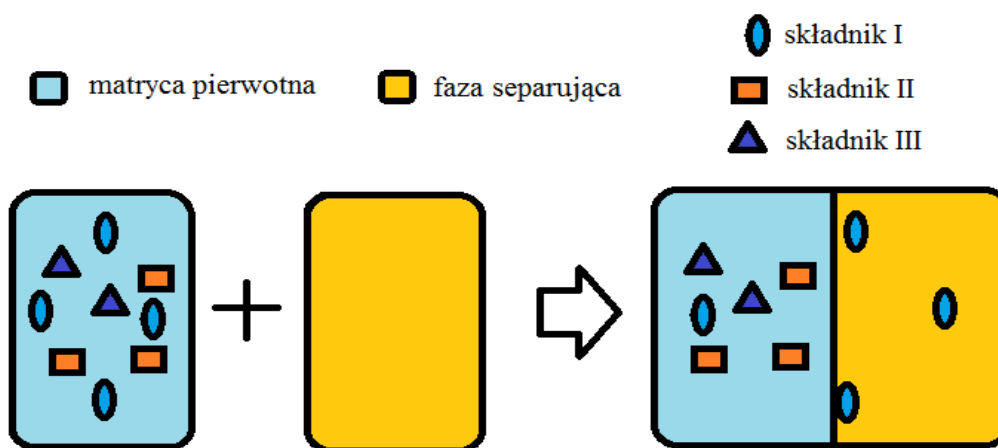
W kontekście oceny stanu wód, możliwość prostej i mało kosztownej ekstrakcji oznaczanych wskaźników może stanowić ułatwienie albo wspomóc optymalizację procedur analitycznych. Dlatego słusznym wydaje się wniosek, że tematyka tej pracy znaleźć może zastosowanie w nowoczesnych metodach oznaczania szkodliwych substancji i oczyszczania zasobów wodnych.

Prezentowana praca doktorska poświęcona jest opracowaniu i udoskonaleniu metody ekstrakcyjnej, pozwalającej na zateżenie i wydzielenie wybranych jonów metali oraz wybranych związków organicznych z próbek wodnych przy pomocy nowoczesnych, projektowalnych rozpuszczalników – cieczy jonowych.

## 2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

### 2.1 Techniki separacyjne

Techniki separacyjne to czynności mające na celu wyodrębnienie wszystkich lub wybranych składników wieloskładnikowej mieszaniny. Rozdział następuje na skutek fizycznych lub chemicznych oddziaływań w utworzonym układzie dwu (rzadziej trzech) faz, z których jedna stanowi matrycę pierwotną (mieszanina), druga natomiast jest lepszym (w stosunku do pierwszej) rozpuszczalnikiem lub adsorbentem pożądanych składników (rys. 1) i stanowi matrycę wtórną. Umożliwia to zarówno skuteczne wydzielenie, jak i wydajne załężanie analitów.



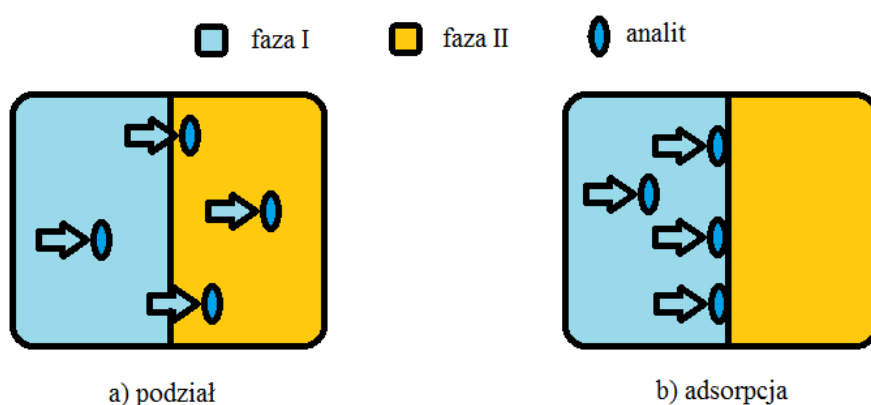
Rysunek 1. Uproszczony schemat rozdziału mieszaniny składników I, II i III między matrycę pierwotną a fazę dobrze rozpuszczającą składnik I

### 2.1.1 Teoretyczne założenia procesów separacji

Techniki separacyjne znajdują zastosowanie jako procesy preparatywne. Wówczas pożądaną składnik zostaje jedynie wyodrębniony a następnie użyty zgodnie z dalszym przeznaczeniem. Drugą możliwością to zastosowanie analityczne, gdzie znaczenie ma nie tylko samo wydzielenie, a również jednoczesna analiza składników. W ten sposób, podczas jednego procesu następuje wyodrębnienie analitu z mieszaniny z jednoczesnym jego ilościowym i jakościowym oznaczeniem.

Zarówno w preparatyce jak i analityce, dojść może do rozdziału całkowitego lub cząstkowego. Oznacza to, że rozdzielone mogą zostać wszystkie składowe mieszaniny lub tylko ich część. Możliwym jest również powstanie frakcji, zawierających grupy związków, które poddać można dalszym procesom rozdziału.

Istotnym jest, że podczas każdego wydzielenia dochodzi do transportu analitów w medium separacyjnym. Zjawisko to zależne jest od wielu czynników, a podstawowymi mechanizmami odpowiedzialnymi za rozdział są adsorpcja i podział. Adsorpcja tyczy się zjawisk zachodzących na powierzchni styku faz, a podział dotyczy całych objętości faz układu (rys. 2).



Rysunek 2. Graficzna interpretacja podziału (a) i adsorpcji (b) analitu, gdy faza I jest matrycą pierwotną, a faza II matrycą wtórną układu

### 2.1.2 Rodzaje technik separacyjnych

Za różnorodność technik separacyjnych odpowiedzialne są czynniki takie jak budowa i właściwości składników wyodrębnianych i medium rozdzielającego. Istotny jest również sam przebieg rozdziału oraz mechanizmy zań odpowiedzialne. Współcześnie stosowane w chemii analitycznej techniki, dzielone są na trzy zasadnicze grupy:

- **Techniki chromatograficzne** – stanowią największą grupę głównie analitycznych technik separacyjnych. Istotę ich działania stanowi rozdział substancji między dwie niemieszające się a poruszające względem siebie fazy. Faza ruchoma przepuszczana jest przez stacjonarną, a o rozdziale analitów stanowi różny sposób podziału między fazy i tym samym przemieszczanie się w nich z różną prędkością. Chromatografia znajduje zastosowanie w jakościowej i ilościowej analizie mieszanin związków nieorganicznych i organicznych. Stosowana jest powszechnie w bardzo wielu gałęziach przemysłu i gospodarki (farmacja, chemia, przemysł spożywczy, ochrona środowiska). Za względu na technikę eksperymentalną rozróżnić można chromatografię kolumnową i planarną. Podział, ze względu na rodzaj eluentu oraz natury zjawisk będących podstawą procesu chromatograficznego (fazy stacjonarnej i sposobu jej przygotowania), przedstawia się następująco
  - Chromatografia gazowa:
    - adsorpcyjna (kolumnowa)
    - podziałowa (kolumnowa)
  - Chromatografia płynem w stanie nadkrytycznym:
    - adsorpcyjna (kolumnowa)
    - podziałowa (kolumnowa)
  - Chromatografia cieczowa:
    - adsorpcyjna (kolumnowa i planarna)
    - jonowymienna (kolumnowa)
    - żelowa (kolumnowa)
    - podziałowa (kolumnowa i planarna)

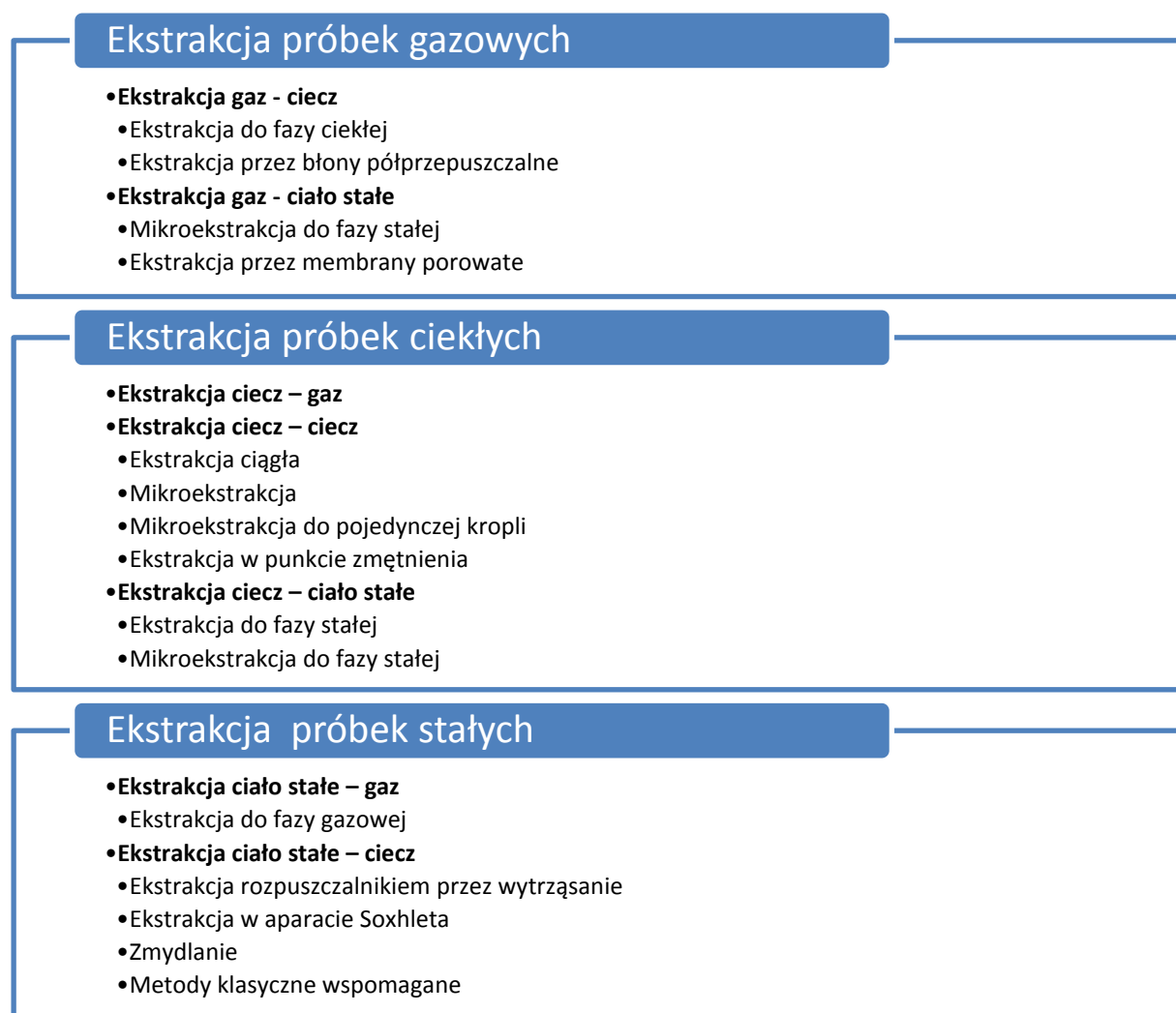
- **Techniki elektromigracyjne** – analityczne, rzadziej preparatywne. Ich istotą jest rozdzielanie mieszaniny związków chemicznych na możliwie jednorodne frakcje przez wymuszenie ich wędrówki w polu elektrycznym.
  - Elektroforeza kapilarna - (*CE, Capillary Electrophoresis*). Rozdział mieszanin prowadzony w cienkiej (wewn. średnica 25-100  $\mu\text{m}$ ) i długiej (0,5-1 m) kapilarze kwarcowej, wypełnionej buforem.
  - Elektroforeza żelowa na płaszczyźnie - ośrodkiem, w którym przemieszczają się badane substancje, jest żel elektroforetyczny, uformowany w płytkę długości od kilkunastu do kilkudziesięciu centymetrów i grubości od ułamka do kilku milimetrów.

Głównymi obszarami zastosowań elektroforezy są: biochemia białek i kwasów nukleinowych, biologia molekularna, farmakologia, medycyna sądowa, weterynaria, diagnostyka medyczna oraz kontrola jakości żywności.

- **Techniki izolacji analitów z matrycy** – te, najczęściej preparatywne techniki, reprezentowane są przede wszystkim przez różnorodne metody ekstrakcyjne. Polegają na wyodrębnianiu składnika lub składników mieszanin metodą dyfuzji do faz lepiej rozpuszczających określone związki chemiczne. Efektywność procesu ekstrakcji zależy przede wszystkim od rodzaju rozpuszczalnika, ale duże znaczenie ma również temperatura i techniki postępowania (np. stopień rozwinięcia powierzchni wymiany masy, intensywność mieszania faz). Ekstrakcja w skali makro znajduje zastosowanie w przemyśle jako doskonała alternatywa destylacji, gdy problem stanowią małe stężenia odzyskiwanych składników lub tworzenie azeotropów oraz procesy termicznego rozkładu części związków. Mikroekstrakcja natomiast dotyczy precyzyjnych technik wyodrębniania mikroskładników, wykorzystujących minimalne ilości rozpuszczalników. Podstawowy podział technik ekstrakcyjnych weryfikuje stan skupienia substancji ekstrahowanej:
  - Ekstrakcja próbek gazowych
  - Ekstrakcja próbek ciekłych
  - Ekstrakcja próbek stałych

### 2.1.3 Ekstrakcja

W procesach analitycznych, etap przygotowania próbek niezwykle często polega na ekstrakcji. Typy ekstrakcji mogą różnić się stopniem selektywności, szybkością i łatwością prowadzonej procedury. Co istotne, czynniki te zależą nie tylko od warunków procesu i zastosowanego podejścia, ale również od jakości, typu i sposobu zastosowania fazy ekstrahującej. Typy ekstrakcji, uporządkowane w zależności od substancji ekstrahowanych, matrycy oraz doboru mediów ekstrakcyjnych przedstawia rysunek 3.



Rysunek 3. Typy ekstrakcji

Proces ekstrakcji ma na celu głównie wyodrębnienie konkretnego składnika z matrycy pierwotnej oraz jego zatężenie w matrycy wtórnej. Jest często etapem analizy niezbędnym do oznaczenia związków występujących w matrycy pierwotnej w śladowych ilościach. Tym samym ekstrakcja jest metodą wzbogacania analitów, gdyż zwiększa się stosunek ilości (zawartości) analitu względem matrycy. Najprostszym wyrażeniem pozwalającym na ocenę jakości wzbogacenia jest procent ekstrakcji, czyli stosunek masy wszystkich form substancji ekstrahowanej zawartej w matrycy wtórnej do masy wszystkich form substancji ekstrahowanej zawartej w matrycy pierwotnej (równanie 1).

$$E = \frac{\sum(S)\beta}{\sum(S)\alpha} 100\% \quad (1)$$

gdzie:

E [%] – procent ekstrakcji

(S) $\beta$  – substancja ekstrahowana zawarta w fazie ekstrahującej (wtórnej)  $\beta$

(S) $\alpha$  – substancja ekstrahowana zawarta w fazie pierwotnej  $\alpha$

### 2.1.3.1 Ekstrakcje próbek gazowych

- Ekstrakcja do fazy ciekłej (GLE – *gas - liquid extraction*) polega na przepuszczeniu fazy gazowej przez ciekły rozpuszczalnik. Składnik mieszaniny gazowej rozpuszcza się w danej cieczy, proces ten pozwala wydzielić go z matrycy pierwotnej. Szybkość dyfuzji jest tym większa, im większa jest różnica stężeń absorbowanego składnika w obu fazach.
- Ekstrakcja przez błony półprzepuszczalne jest najczęściej stosowana w celu oczyszczania próbek gazowych. Membrana półprzepuszczalna jest selektywna, pełni rolę filtra, do którego dyfundować mogą jedynie konkretne cząsteczki. Różnica ciśnień cząstkowych gazu po obu stronach membrany napędza proces.

- Mikroekstrakcja do pojedynczej kropli (HS-SDME – *head space single drop microextraction*) polega na ekstrakcji przeprowadzonej z niewielką ilością ciekłego rozpuszczalnika (dosłownie jedną kroplą) zawieszoną w nadpowierzchniowej fazie gazowej próbki, zawierającej analit.
- Mikroekstrakcja do fazy stałej (HS-SPME – *head space solid phase microextraction*) to metoda wykorzystująca fazę stacjonarną umieszczoną na powierzchni szklanego lub kwarcowego włókna. Sorpcja mikroilości związków organicznych zachodzi na nim wskutek kontaktu z gazową fazą nadpowierzchniową nad ciekłą lub stałą próbką. Analiza właściwa wykonywana jest przy użyciu chromatografu gazowego.
- Ekstrakcja przez membrany porowate możliwa jest dzięki selektywnej adsorpcji składników mieszaniny gazowej na powierzchni oraz wewnątrz porów danej membrany. Proces ten zachodzi na skutek kilku mechanizmów sorpcyjnych: adsorpcji chemicznej, fizycznej oraz oddziaływań międzycząsteczkowych. Wzrost powierzchni właściwej sorbentu zawsze wiąże się ze wzrostem wydajności ekstrakcji.

### 2.1.3.2 Ekstrakcje próbek ciekłych

- Ekstrakcja cieczowa (LLE – *liquid - liquid extraction*) jest najbardziej klasycznym rodzajem ekstrakcji. Większość metod ekstrakcyjnych to jej modyfikacje, zarówno pod względem skali, właściwości substancji ekstrahującej oraz ekstrahowanej, a także samej organizacji i wspomagania procesu. Ekstrakcja cieczowa wykorzystywana jest szeroko a jej podstawy teoretyczne cytowane są wielokrotnie przy nowoczesnych rozwiązaniach ekstrakcyjnych. Polega na podziale składnika ekstrahowanego między dwie ciekłe fazy, z których jedna (ekstrahująca) w zasadniczo przeważającym stopniu przejmuje analit. Charakteryzuje ją użycie rozpuszczalników organicznych.
- Ekstrakcja ciągła zakłada, że proces prowadzony jest w systemie nieprzerwanych płynnie następujących po sobie ekstrakcjach przebiegających pod wpływem stałego

doprowadzania rozpuszczalnika ekstrahującego przy jednoczesnym zagęszczaniu ekstraktu. Jest to system zapewniający dużą wydajność, wymaga odpowiedniej, szczelnej konstrukcji.

- Mikroekstrakcja cieczowa (LLME – *liquid - liquid microextraction*) polega na cieczowej ekstrakcji mikroilości analitu przy użyciu minimalnych ilości fazy ekstrahującej. Do tego typu ekstrakcji zaliczają się m.in. Dyspersyjna mikroekstrakcja cieczowa (DLLME – *dispersive liquid - liquid microextraction*), gdzie do rozpuszczalnika ekstrahującego dodawany jest jeszcze rozpuszczalnik dyspergujący, umożliwiając jego kontakt z substancją ekstrahowaną oraz Homogeniczna mikroekstrakcja cieczowa (HLLME – *homogeneous liquid - liquid microextraction*), która wykorzystuje zjawisko wydzielenia analitu z początkowo jednorodnej fazy.
- Bezpośrednia mikroekstrakcja do pojedynczej kropli (DI-SDME – *direct immersion single drop microextraction*) to ekstrakcja prowadzona przy pomocy jednej kropli rozpuszczalnika zanurzonej w niemieszającym się z nią roztworem próbki.
- Ekstrakcja do fazy stałej (SPE – *solid phase extraction*) charakteryzuje się tym, że przez ekstrahent stanowiący fazę stałą przepuszczany jest roztwór próbki.
- Mikroekstrakcja z fazy ciekłej do fazy stałej (DI-SPME – *direct immersion solid phase microextraction*) jest analogiczna do HS-SPME, przy czym w tej ekstrakcji, kwarcowe lub szklane włókno na którym osadzona jest stała faza ekstrahująca zanurzone jest w ciekłej fazie zawierającej analit.
- Ekstrakcja w punkcie zmętnienia (CPE – *cloud point extraction*) to metoda prowadzona przy użyciu surfaktantów niejonowych. Związki te, wprowadzone do wodnego roztworu zawierającego substancję ekstrahowaną, mają zdolność do wytrącania się w postaci osobnej, bogatej w analit fazy w określonej (stosunkowo wysokiej) temperaturze. Wytrącenie ekstraktu obserwowane jest jako charakterystyczne zmętnienie roztworu.

## Ekstrakcje próbek stałych

- Ekstrakcja do fazy gazowej umożliwia dokładne oznaczanie lotnych związków organicznych z matrycy stałych.
- Wytrząsanie próbki stałej wymaga jej wstępnej obróbki i zalania odpowiednim rozpuszczalnikiem. Proces ten wymaga oczywistych nakładów pracy mechanicznej, pozwala przy tym uzyskać wysokie wydajności, zależne głównie od stopnia rozdrobnienia matrycy.
- Zmydlenie stosowane jest wówczas, gdy do wydzielenia składnika ekstrahowanego konieczna jest hydroliza wiązań (estrowe, glikozydowe, amidowe) między nim (kwasy tłuszczowe) a matrycą (białka, polisacharydy). Czynnikiem hydrolizującym jest najczęściej alkoholowy roztwór wodorotlenku sodu lub potasu, a produktami sole kwasów tłuszczowych, czyli mydła.
- Do metod wspomaganych należą: Ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym (MAE – *microwave assisted extraction*), gdzie ekstrakcję przyspiesza się i podnosi jej efektywność wystawiając układ na działanie fal mikrofalowych absorbowanych bezpośrednio przez cząsteczki substancji, oraz Ekstrakcja wspomaga ultradźwiękami (UAE – *ultrasound assisted extraction*) polegająca na wymieszaniu próbki z rozpuszczalnikiem i poddaniu działaniu ultradźwięków.
- Ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym (SFE – *supercritical fluid extraction*) wykorzystuje właściwości fazy ekstrahującej charakterystyczne zarówno dla cieczy i gazów. Płyn w stanie nadkrytycznym łączy lepkość i napięcie powierzchniowe cieczy oraz działanie penetracyjne gazów.

- Ekstrakcja w aparacie Soxhleta jest połączeniem wielokrotnej ekstrakcji i destylacji. Próbkę stałą zostaje poddana działaniu wrzącego, skroplonego rozpuszczalnika, który po wyekstrahowaniu analitu w pojedynczym procesie zostaje ponownie odparowany i wpuszczony do obiegu, gdzie po skropleniu przechodzi przez próbkę.

#### **2.1.4 Ekstrakcja cieczami jonowymi**

Ekstrakcja z wykorzystaniem cieczy jonowych stanowi temat szczególnie istotny z punktu widzenia tej pracy. Ciecze jonowe znajdują zastosowanie w metodach ekstrakcyjnych, gdyż są bardzo dobrymi rozpuszczalnikami ekstrakcyjnymi. Dzięki temu, w przypadku wielu metod, zastąpić mogą rozpuszczalniki konwencjonalne. Niesie to ze sobą wiele korzyści, takie jak znaczne usprawnienie procesów ekstrakcyjnych, obniżenie zagrożenia dla środowiska naturalnego oraz redukcję kosztów. Osiągnięcie takich rezultatów wymaga jednak odpowiedniego doboru cieczy jonowej, gdyż nie wszystkie charakteryzują się niską toksycznością lub pozwalają na zmniejszenie ilości fazy ekstrahującej. Właściwości tego typu związków potrafią różnić się zasadniczo, stąd ogromne możliwości ich wykorzystania. Ponadto, ilość komercyjnie dostępnych cieczy jonowych stale rośnie.

## **2.2 Ciecze jonowe**

### **2.2.1 Charakterystyka cieczy jonowych**

Ciecze jonowe (ILs - *Ionic Liquids*) to związki chemiczne złożone wyłącznie z jonów, charakteryzujące się niskimi temperaturami topnienia, poniżej 100°C. Ciecze jonowe istniejące w stanie ciekłym już w temperaturze pokojowej bez udziału zewnętrznego źródła

ciepła, stanowią zawężoną grupę niskotemperaturowych ILs (RTILs - *Room Temperature Ionic Liquids*). Przykłady cieczy jonowych zawiera tabela 1.

**Tabela 1. Temperatury topnienia przykładowych cieczy jonowych [2]**

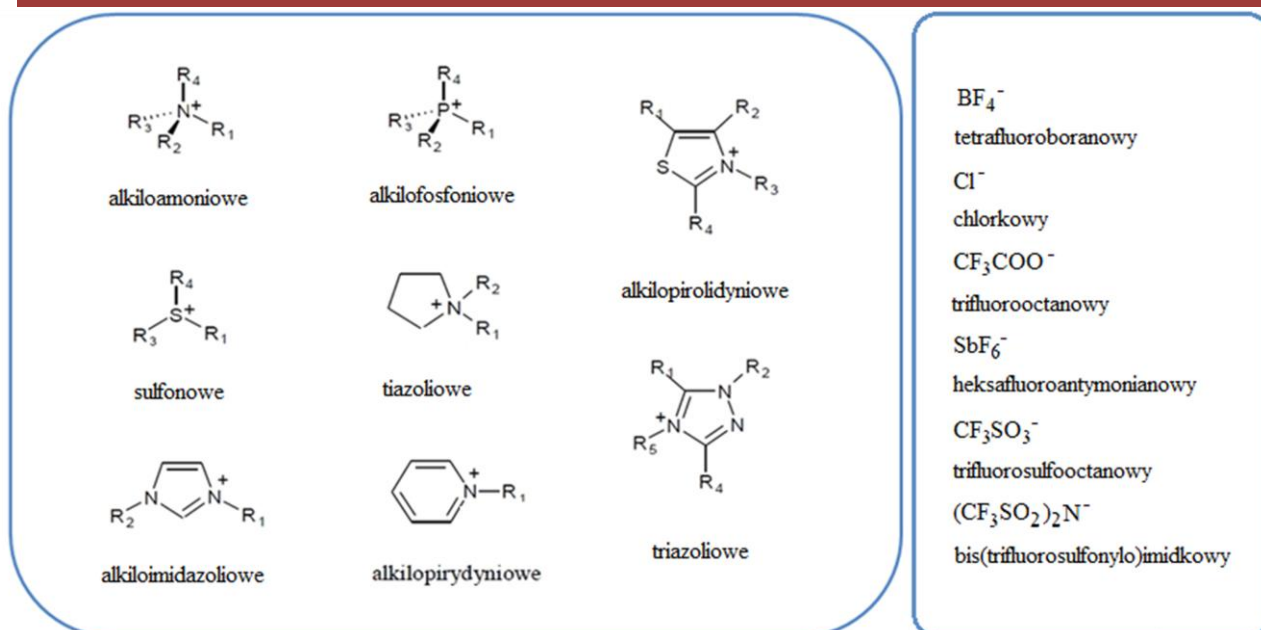
nazwa cieczy jonowej	wzór sumaryczny	temperatura topnienia [°C]
<b>Tosylan 1-oktylo-3-etyloimidazoliowy</b>	$[C_{13}H_{25}N_2][C_7H_7SO_3]$	70.0
<b>Bromek 1-dodecylo-3-metyloimidazoliowy</b>	$[C_{16}H_{31}N_2][Br]$	-5.3
<b>Chlorek 1-dodecylo-3-metyloimidazoliowy</b>	$[C_{16}H_{31}N_2][Cl]$	96.6
<b>Heksafluorofosforan heptooksymetylo-3-metyloimidazoliowy</b>	$[C_{12}H_{23}N_2O][PF_6]$	37.5
<b>Bis((trifluorometylo)sulfonylo)imidek 1-oktylodecylo-3-metyloimidazoliowy</b>	$[C_{22}H_{43}N_2][C_2F_6NO_3S]$	42.8
<b>Bromek 1,3-dibenzyloimidazoliowy</b>	$[C_{10}H_{10}N_2][Br]$	62.5
<b>Tetrafluoroboran 1-decylo-3-metyloimidazoliowy</b>	$[C_{14}H_{27}N_2][BF_4]$	-4.2

W skład cieczy jonowych wchodzi duże, organiczne kationy (to one definiują klasę IL – rysunek 4) i na ogół, nieorganiczne aniony [3]. Ze względu na dowolność połączeń jonów liczba możliwych związków tego typu jest ogromna, a otrzymywanie stosunkowo proste [4].

Właśnie budowie cieczy jonowe zawdzięczają interesujące właściwości, umożliwiające szeroki zakres zastosowań, głównie jako rozpuszczalników [5-9].

## KATIONY (klasy cieczy jonowych)

## ANIONY



Rysunek 4. Wybrane jony, najczęściej wchodzące w skład cieczy jonowych

### 2.2.2 Właściwości cieczy jonowych

Ciecze jonowe są atrakcyjną alternatywą dla tradycyjnych cząsteczkowych rozpuszczalników organicznych, gdyż ogólnie rzecz biorąc, stanowią grupę związków nielotnych, niepalnych, charakteryzujących się doskonałą stabilnością chemiczną i termiczną. Ponadto, pozostają w stanie ciekłym w szerokim zakresie temperatur wykazując jednocześnie zdolność rozpuszczania różnorodnych substancji (polarnych i niepolarnych, zarówno organicznych jak i nieorganicznych). Z tego względu, stanowią idealne medium reakcji chemicznych i biochemicznych. Istotną zaletą jest również potencjalna możliwość odzysku tych związków do ponownego wykorzystania [10]. Ogólne właściwości cieczy jonowych przedstawia tabela 2.

**Tabela 2. Wybrane właściwości cieczy jonowych**

właściwości fizyczno - chemiczne	właściwości biologiczne
ciekły stan skupienia poniżej 100°C	właściwości antyelektrostatyczne
możliwość rozpuszczania związków organicznych i nieorganicznych	aktywność wobec bakterii i grzybów
duża stabilność termiczna	utrwalanie tkanek miękkich (zamienniki formaliny)
niepalność	właściwości balsamujące
hydrofobowość lub hydrofilowość	właściwości konserwujące
przewodzenie prądu – duże okno elektrochemiczne	zdolność modyfikowania powierzchni krzemionki
zwilżanie powierzchni metali, polimerów i minerałów	
aktywność katalityczna	
działanie smarujące	

Szczególnie przydatne okazuje się to, że niektóre właściwości cieczy jonowych mogą ulegać zmianom w zależności od doboru tworzących je jonów. Oznacza to, że między innymi: temperatura topnienia, hydrofobowość, lepkość i rozpuszczalność ILs mogą być modyfikowane. Dotyczy to w szczególności doboru anionów w określonej klasie cieczy jonowych, spełniającej podstawowe założenia praktycznego użycia. W konsekwencji, możliwe jest zaprojektowanie cieczy jonowej o określonych, pożądanych właściwościach. Dopasowanie rozpuszczalnika do planowanego zastosowania, na przykład do konkretnych warunków reakcji (zwiększenie rozpuszczalności substratu, zmiana selektywności lub dostosowanie szybkości reakcji), daje ogromne możliwości ich wykorzystania.

### 2.2.3 Toksyczność cieczy jonowych

Ciecze jonowe nazwane zostały "zielonymi" rozpuszczalnikami, ze względu na bardzo niską lotność i dużą stabilność termiczną, co minimalizuje ich uwalnianie do atmosfery [11-13]. Pierwsze badania wpływu na środowisko soli imidazoliowych wykazały ich stosunkowo

niską toksyczność [14]. Nadal jednak, szkodliwość większości cieczy jonowych nie jest znana [15]. Bardzo ważną kwestią pozostaje również skuteczny recykling zużytych ILs. Stąd, nierzadko słuszne wątpliwości dotyczące traktowania wszystkich cieczy jonowych jako nowych, w pełni ekologicznych mediów reakcyjnych [16].

#### **2.2.4 Zastosowanie cieczy jonowych**

Na przestrzeni poprzednich dwóch dekad zakres badań nad zastosowaniem ILs prawie w całości obejmował stosowanie imidazoliowych i pirydyniowych cieczy jonowych [17,18]. Później, obok klasycznych, aprotycznych ILs, uwagę zwróciły również te protyczne [19,20] i mniej toksyczne [21–23].

Zastosowanie cieczy jonowych dotyczy przede wszystkim zastąpienia rozpuszczalników organicznych i klasycznych płynnych kwasów w syntezie organicznej [24, 25], katalizie [26-30], biokatalizie [31,32], procesach rozpuszczania [33,34], syntezie nanomateriałów [35], reakcjach polimeryzacji [36], elektrochemii [37 - 39], a także procesach wydzielania [40] i ekstrakcji [41,42]. Wszechstronność zastosowania cieczy jonowych obrazuje kilka wybranych przykładów:

- Biokataliza

Zastosowanie cieczy jonowych jako środowiska reakcji biokatalitycznych okazało się dawać niezwykle dobre wyniki [43 - 45]. Związane jest to najprawdopodobniej z tym, że stabilność enzymów jest zwykle znacznie wyższa w roztworach organicznych niż w środowisku wodnym, a ciecze jonowe organiczny wykazują [46]. Ponadto, porównanie wyników badań nad biokatalizą prowadzonych w konwencjonalnych rozpuszczalnikach organicznych i cieczach jonowych ujawniło, że w tych drugich enzymy wykazują wzmoczoną aktywność, stabilność i selektywność. Dodatkowo, wysoka polarność cieczy jonowych

ułatwia zajście reakcji, w których udział biorą związki silnie polarne. Przykładem mogą być węglowodany i aminokwasy trudno rozpuszczalne w typowych rozpuszczalnikach organicznych [47].

- HPLC (*High - Performance Liquid Chromatography*) i GC (*Gas Chromatography*)

Poole i współautorzy [48, 49] badali właściwości cieczy jonowych typu azotanu i tiocyjanianu tetraalkiloamonowego w chromatografii gazowej i cieczonej. Sole te nadają się doskonale do pracy w zakresie temperatur od pokojowej do 150 – 180°C, a ich lepkością można sterować przez rozcieńczenie współrozpuszczalnikiem.

Armstrong i współpracownicy [50] wykazali, że RTILs mogą zachowywać się jak niepolarna faza stacjonarna w chromatografii gazowej, rozdzielając lotne, niepolarne związki takie jak n-alkany. Związki polarne będące akceptorami lub donorami protonu, zostały rozdzielone w kolumnie GC RTIL w sposób podobny do klasycznej stacjonarnej apolarnej fazy GC. Zaskakującym okazało się to, że sama RTIL, jako faza stacjonarna, jest również w stanie oddzielić polarne cząsteczki zawierające kwaśne lub zasadowe grupy funkcyjne.

- Elektroforeza kapilarna

W niektórych badaniach nad elektroforezą kapilarną (CE - *Capillary Electrophoresis*) sole alkiloamoniowe zostały wykorzystane jako modyfikatory w elektroosmozie (EOF - *electro-osmotic flow*) [51 – 53]. Yanes i współautorzy [54] opisali użycie elektroforezy kapilarnej jako metody do wyodrębnienia polifenoli znalezionych w pestkach winogron, gdzie użyto tetrafluoroboranu tetraetyloamoniowego (TEA-BF<sub>4</sub>). Wykazano, że kation nie tylko działał jako modyfikator EOF, ale również odgrywał aktywną rolę poprzez asocjacje z polifenolami.

- MALDI-TOF MS (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization – Time Of Flight Mass Spectroscopy*)

W spektrometrii mas z użyciem techniki MALDI i analizatora czasu przelotu, rola macierzy polega na silnym absorbowaniu światła UV lasera i przekształcaniu go w wystarczającą ilość ciepła, potrzebną do odparowania i jonizacji substancji rozpuszczonej, by mogła poruszać się w polu elektrycznym. Technika MALDI dotyczy procesów desorpcji, dysocjacji i jonizacji analitu pod wpływem energii lasera o dużej gęstości mocy. Matryca nie powinna być lotna, rozpuszczać się ani współkryształizować z próbką. Powinna protonować substancję rozpuszczoną, powstrzymać zarówno chemiczny jak i termiczny rozkład próbki i tworzyć z nią jednorodne mieszaniny. Ciecze jonowe stanowią potencjalną matrycę w technice MALDI [55], gdyż doskonale spełniają stawiane im wymagania.

- Ekstrakcja

Podobnie jak w klasycznej ekstrakcji ciecz-ciecz, również ta z zastosowaniem cieczy jonowych odbywa się w układzie dwufazowym: nie mieszających się lub nieznacznie mieszających rozpuszczalników. Wykorzystuje ona podział substancji rozpuszczonej między tymi fazami. Przewaga cieczy jonowych w stosunku do klasycznych rozpuszczalników organicznych polega głównie na tym, że bardzo efektywne zagęszczenie i wydzielenie substancji ekstrahowanej zachodzi najczęściej jednoetapowo oraz przy użyciu niewielkiej ilości czynnika ekstrahującego [56] Ekstrakcja z zastosowaniem cieczy jonowych stanowi istotę zainteresowania i temat niniejszej rozprawy. Dlatego szczegółowe jej zastosowania przedstawione zostaną w dalszej części (rozdział 2.3).

Liczba przemysłowych zastosowań cieczy jonowych stale rośnie. Zakres wykorzystania komercyjnego wzrasta nie tylko w sensie ilościowym, ale również w znaczeniu dużej różnorodności, wynikającej z bliskiej współpracy nauki z przemysłem. Zastosowanie cieczy jonowych wydaje się być ograniczone jedynie problemem z ich utylizacją. Wymaga to nadal sprawnego projektowania i modyfikacji ich właściwości. Niemniej jednak, przewiduje się [57] że ciecze jonowe będą wykorzystywane komercyjnie we wszystkich zastosowaniach przedstawionych na rysunku 5.

## zastosowanie cieczy jonowych

### W ANALIZIE

- Matryce w spektrometrii mas
- Wypełnienia kolumn w chromatografii gazowej
- Fazy stacjonarne w HPLC

### W ELEKTROCHEMII

- Elektrolity w bateriach
- Panele słoneczne
- Ogniwa paliwowe
- Elektrooptyka

### W INŻYNIERII

- Smary
- Środki dyspergujące
- Pokrycia powierzchni

### ZASTOSOWANIE BIOLOGICZNE

- Kosmetyka
- Mumifikacja
- Biocydy
- Produkcja leków

### JAKO ROZPUSZCZALNIKI

- W syntezie
- W katalizie
- W nanochemii
- W ekstrakcji

Rysunek 5. Schemat przedstawiający obecne i potencjalne zastosowania cieczy jonowych

### 2.3 Zastosowania cieczy jonowych w wybranych metodach ekstrakcji

Ciecze jonowe doskonale sprawdzają się w roli rozpuszczalników w procesach ekstrakcyjnych. Właściwości starannie dobranych cieczy jonowych pozwalają osiągać wyniki pod wieloma względami lepsze od tych otrzymywanych przy użyciu klasycznych rozpuszczalników organicznych używanych w ekstrakcji cieczowej. Dotyczy to przede

wszystkim zmiany skali procesu. Użycie cieczy jonowych pozwala zasadniczo zmniejszyć ilość rozpuszczalnika potrzebną do wydzielenia ekstraktu oraz uzyskać bardzo wysoki odzysk podczas pojedynczej ekstrakcji. Projektowanie właściwości cieczy jonowych może dotyczyć stanu skupienia, gęstości, temperatury topnienia, rozpuszczalności w wodzie i innych rozpuszczalnikach, a przede wszystkim zachowań fazowych w kontakcie z innymi rozpuszczalnikami i próbkami stałymi. Różne ciecze jonowe wykazują zdolności rozpuszczania różnych analitów. Wiąże się to z możliwością selektywnego zagęszczania i oznaczania wielu różnych grup związków chemicznych z praktycznie dowolnych matryc. Zastosowanie cieczy jonowych w metodach ekstrakcji stanowi ciekawe i bardzo obiecujące odkrycie i rozwojową dziedzinę badawczą. Obrazują to konkretne, zestawione poniżej, przykłady.

### **2.3.1 Wykorzystanie mieszalnych z wodą cieczy jonowych, w ekstrakcji z użyciem ultradźwięków, ginsenozydów z korzenia żeń-szenia [58]**

W tej pracy przedstawiona została metoda, wykorzystująca mieszalne z wodą ciecze jonowe w ekstrakcji z użyciem ultradźwięków (ILUAE - *ionic liquid based ultrasonic assisted extraction*). Ekstrakcja dotyczyła ośmiu ginsenozydów z korzenia żeń-szenia. W procedurze zastosowano serie L-alkilo-3-metyloimidazoliowych cieczy jonowych, w skład których wchodziły różne aniony i kationy. Pozwoliło to ocenić ich wpływ na wydajność ekstrakcji.

Badania polegały na tym, że do próbek stałych dodawano rozpuszczalnika ekstrahującego i poddawano działaniu łaźni ultradźwiękowej. Ekstrakcję ośmiu ginsenozydów z korzenia żeń-szenia metodą ILUAE przeprowadzono w różnych warunkach. Różnice polegały na zmianie parametrów takich jak budowa cieczy jonowych, ich stężenie, użyty do ekstrakcji rozpuszczalnik, stosunek rozpuszczalnika do próbki stałej i czas trwania ekstrakcji. Konwencjonalna metoda UAE (*ultrasonic assisted extraction*) została zastosowana, jako metoda porównawcza ekstrakcji oznaczanych związków.

Wyniki wskazały, że metoda ILUAE pomaga poprawić wydajność ekstrakcji ginsenozydów z korzenia żeń-szenia. Ponadto, procedura ta została zoptymalizowana pod względem niektórych parametrów, takich jak: stężenie IL, stosunek rozpuszczalnika do próbki stałej i czas ekstrakcji. W porównaniu ze zwykłą metodą ekstrakcji z użyciem ultradźwięków UAE, proponowane podejście wykazywało 3,16 razy większą wydajność i o 33% krótszy czas ekstrakcji. W ten sposób wykazano, że ILUAE ma perspektywę zastosowania w przygotowaniu próbek produktów z roślin leczniczych.

### **2.3.2 Analiza specyjna arsenu w jednodmianowych gatunkach win za pomocą ciągłej dyspersyjnej mikroekstrakcji cieczowej z użyciem cieczy jonowej [59]**

Autorzy zaproponowali wysokowydajną metodę zatężania i ekstrakcji próbek arsenu. Metoda przebiega w oparciu o zastosowanie cieczy jonowej w technice mikroekstrakcji dyspersyjnej, realizowanej w systemie analizy ciągłej. Wysoce selektywne rozdzielanie arsenu trójwartościowego [As(III)] uzyskano dzięki chelatowaniu dietyloditiokarbaminianem sodu (DDTC), a następnie dyspersji w heksafluorofosforanie 1-oktylo-3-metyloimidazolu ([C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>]). Ekstrakcja analitu i oddzielenie fazy IL zostały osiągnięte przy użyciu mikropakowanej kolumny, a trójwartościowy As(III) oznaczano w roztworze eluenta metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną (ETAAS - *electrothermal atomic absorption spectrometry*).

Próbki wina umieszczano w szklanej probówce wirówkowej z niewielką ilością roztworu DDTC, naważkę [C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>] rozpuszczano w stumikrolitrowej objętości metanolu i wstrzykiwano do próbki. Następnie mieszanina wprowadzona została do kolumny, a faza IL zawierająca kompleks As(III)-DDTC została zatrzymana przez wypełnienie kolumny. Ostatecznie, zatrzymana faza cieczy jonowej, została wymyta przy użyciu metanolu z 10% kwasem azotowym. Eluent wypompowany został bezpośrednio do kuwety grafitowej ETAAS, w celu oznaczenia arsenu. Stężenie arsenu pięciowartościowego As(V) zostało

wyznaczone z różnicy pomiędzy całkowitą zawartością arsenu nieorganicznego a zawartością arsenu trójwartościowego As(III).

Wykazano, że arsen trójwartościowy As (III), w postaci kompleksu As (III)-DDTC, może być skutecznie ekstrahowany za pomocą cieczy jonowej [C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>]. W optymalnych warunkach, wydajność ekstrakcji As (III) wynosiła 100% a czynnik poprawy czułości metody wynoszący 46 otrzymano już dla 4,0 ml próbki. Opracowaną metodę charakteryzują zalety, takie jak wysoka czułość, niskie koszty i korzyści wynikające z niskich granic wykrywalności. Ponadto ciągłość retencji i wydzielania fazy IL bogatej w analit zwiększa prędkość procesu zatężenia i analizy próbek. Dodatkowo wiąże się to ze zmniejszeniem zużycia próbek oraz ryzyka ich zanieczyszczenia charakterystycznego dla procedur prowadzonych partiami. Najogólniej rzecz biorąc, opracowana została prosta metoda o wysokiej selektywności. Wykazano jej zastosowanie z dobrą dokładnością i powtarzalnością dla oznaczania arsenu, w śladowych ilościach, w próbkach jednogatunkowych win.

### **2.3.3 Oznaczanie związków organicznych w wodzie za pomocą dyspersyjnej mikroekstrakcji cieczonej [60]**

Publikacja ta przedstawia nową technikę mikroekstrakcji, nazwaną dyspersyjną mikroekstrakcją cieczową (DLLME - *dispersive liquid-liquid microextraction*). DLLME jest bardzo prostą i szybką metodą ekstrakcji i zatężania związków organicznych z próbek wodnych. W metodzie tej, odpowiednie mieszaniny rozpuszczalnika ekstrahującego (tetrachloroetylen C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) i rozpuszczalnika dyspergującego (aceton) są szybko wstrzykiwane do wodnego roztworu zawierającego analit za pomocą strzykawki. W ten sposób tworzy się mętny roztwór. Zmętnienie spowodowane jest obecnością drobnych cząstek rozpuszczalnika ekstrahującego, który jest rozproszony w fazie wodnej. Po odwirowaniu roztworu, cząstki rozpuszczalnika ekstrahującego sedymentują na dnie próbki.

Badania prowadzono nad oznaczaniem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA, PAH - *polycyclic aromatic hydrocarbons*) w próbkach wodnych. Analit

oznaczano przy użyciu chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo - jonizacyjnym (GC-FID *gas chromatography-flame ionization detection*). Zbadano wpływ niektórych parametrów, takich jak rodzaj rozpuszczalnika dyspergującego, jego objętość i czas ekstrakcji na jej efektywność.

Roztwór oznaczanych WWA przygotowano w wodzie. Do roztworu szybko wstrzykiwano aceton (rozpuszczalnik dyspergujący) zawierający niewielką ilość  $C_2Cl_4$  (rozpuszczalnik ekstrahujący). Następnie mętną mieszaninę odwirowano a osad pobrano za pomocą mikrostrzykawki i nastrzyknięto na GC.

W optymalnych warunkach odzysk wyniósł od 60,3 do 111,3%. Badano również zdolność DLLME do ekstrakcji innych związków organicznych, takich jak pestycydy chloroorganiczne, pestycydy fosforoorganiczne i podstawione pochodne benzenu (benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny) z próbek wodnych. Również w tych badaniach uzyskano zadowalające rezultaty. Zalety DLLME to przede wszystkim prostota, szybkość (kilka sekund trwania) i niski koszt procedury, w porównaniu z metodami takimi jak LPME (*liquid-phase microextraction*) i SPME (*solid-phase microextraction*). Szczególnie ważne, z analitycznego punktu widzenia, jest to, że DLLME zapewnia wysokie wartości odzysku.

#### **2.3.4 Metoda przygotowania próbek lukrecji do oznaczania IQ (isoliquiritigenin), LQ (liquiritin) i GA (glycyrrhizic acid) przy pomocy wykorzystującej cieczy jonowe ekstrakcji z użyciem ultradźwięków [61]**

Ekstrakcja z użyciem ultradźwięków wykorzystująca ciecz jonową (ILUAE) została zastosowana do skutecznej ekstrakcji IQ (isoliquiritigenin), LQ (liquiritin) oraz GA (glycyrrhizic acid - kwas lukrecjowy) z lukrecji. W badaniach przetestowano cieczy jonowe złożone z różnych kationów i anionów, a ostatecznie do roli rozpuszczalnika ekstrahującego wybrano roztwór bromku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego.

Suchą próbkę lukrecji mieszano z poszczególnymi wodnymi roztworami cieczy jonowych. Mieszaniny poddawano działaniu ultradźwięków. Podczas optymalizacji metody

badano wpływ rodzaju anionu i kationu, stężenia wybranych cieczy jonowych, czasu, stosunku ilości rozpuszczalnika do próbki stałej i mocy łaźni ultradźwiękowej. Wydajność ekstrakcji przedstawiono w oparciu o obserwowane wartości sygnałów, pochodzących z analizy przy użyciu wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

W porównaniu z konwencjonalną ekstrakcją rozpuszczalnikową, proponowane podejście wykazywało wyższą sprawność, co świadczy o skuteczności ILUAE jako szybkiej i prostej technice przygotowania próbek. W optymalnych warunkach prowadzenia procedury nie stwierdzono ubytku analitu. Proponowana metoda okazała się charakteryzować wysoką powtarzalnością i być przyjazną środowisku.



### 3. ZAKRES I CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Wśród dających najlepsze efekty nowych i praktykowanych metod rozdziału substancji wymienić należy ekstrakcję z użyciem płynów w stanie nadkrytycznym (SCFE), ekstrakcję w punkcie zmętnienia (CPE) i próby ekstrakcji z użyciem cieczy jonowej (ILE). Są to jednak metody, pod pewnymi względami, problematyczne. Głównymi wadami tych metod są: konieczność instalowania aparatury wysokociśnieniowej i ponoszenia znacznych nakładów energii na sprężenie rozpuszczalnika (SCFE), konieczność termostatowania próbek podczas procedury, ze względu na konieczność osiągnięcia temperatury zmętnienia i odwracalność procesu rozdziału faz w funkcji temperatury (CPE) oraz konieczność rozproszenia w objętości roztworu trudnorozpuszczalnej cieczy jonowej, stanowiącej ekstrahujący rozpuszczalnik (ILE).

Próba wyboru, nie tyle najlepszej metody, co dającego największe możliwości rozpuszczalnika, skłania ku wyróżnieniu zastosowania cieczy jonowych w ekstrakcji i stworzeniu metody z ich użyciem. Dlatego za **cel pracy** przyjąłam opracowanie i optymalizację metody spełniającej założenia o:

- sprawnej, szybkiej i wydajnej ekstrakcji analitu z próbek wodnych
- procedurze nie wymagającej termostatowania, kosztownej aparatury, umożliwiającej przygotowywanie kilku próbek jednocześnie
- ekstrakcji przebiegającej dzięki dyfuzji analitu z fazy wodnej do cieczy jonowej  
ponadto, co najważniejsze, kluczowe i innowacyjne: ciecz jonowa tworzona ma być w środowisku próbki

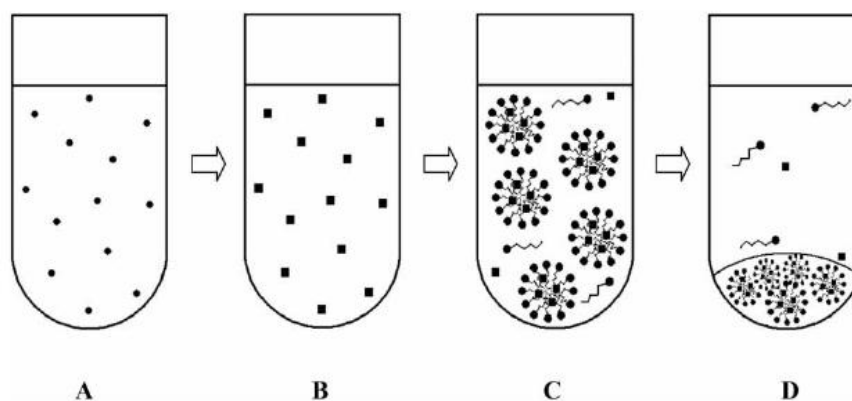
**Zakres** niniejszej rozprawy obejmuje tematykę ekstrakcji wybranych jonów metali oraz wybranych związków organicznych z próbek wodnych oraz ich ilościowego oznaczania.



## 4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 4.1 GENEZA

Badania nad szeroko pojętą ekstrakcją chemiczną rozpoczęłam w roku 2009. Szybko jednak spektrum mojego zainteresowania zawęziłam do metod nowoczesnych, idących w kierunku „zielonej” (ekologicznej) chemii. Z racji osobistych przekonań, kierunek ten wydał mi się szalenie ważny i tym istotniejszą była możliwość poszukiwania rozwiązań mogących w jakimkolwiek stopniu odciążać środowisko naturalne. Wiele uwagi poświęcano wówczas procedurom mającym wykorzystywać nietłoczne i niepalne związki chemiczne. Moją uwagę zwróciła ekstrakcja jonów metali z próbek wodnych, którą prowadzono metodą nazwaną ekstrakcją w punkcie zmętnienia CPE (*cloud point extraction*) (rozdział 2.1.3.2). Metoda ta, w dużym skrócie, polega na wytrąceniu fazy surfaktantowej z wodnego roztworu surfaktanta niejonowego pod wpływem stosunkowo wysokiej temperatury. Powstała w ten sposób faza surfaktantowa zdolna jest do ekstrakcji skompleksowanych jonów metali będących w tym samym roztworze. Efektem jest bardzo wydajne zagęszczenie analitu i możliwość oznaczenia go w otrzymanej, organicznej fazie (rysunek 6).



**Rysunek 6. Schematyczne przedstawienie CPE dla oznaczania jonów metali. (A) roztwór pierwotny zawierający jony metali, (B) jony metali w postaci związku kompleksowego po dodaniu czynnika chelatującego, (C) micelle z rozpuszczonym w rdzeniach analitem, (D) rozwarstwienie faz w punkcie zmętnienia**

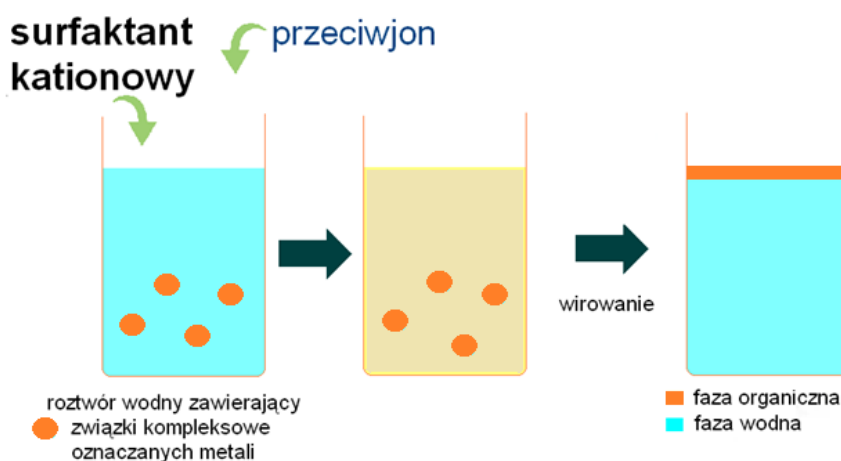
Ważnym dla metody jest, aby stężenie surfaktanta w roztworze przekraczało punkt po którym, w warunkach normalnych tworzą się struktury micelarne. Utrudnienie natomiast stanowi fakt, że zjawisko wytrącenia fazy surfaktantowej jest, w funkcji temperatury, odwracalne. **Stąd, początkowo przedmiotem pracy było zaproponowanie modyfikacji, omijającej etap ogrzewania roztworu, dającej permanentny efekt wytrącenia fazy ekstrahującej.** Myśl ta ukształtowała podwaliny pod trwające kolejne lata badania.

Dla wyeksponowania przekazu oraz wyeliminowania osobistego zabarwienia opisu, pozwolę sobie kontynuować niniejszą rozprawę w formie bezosobowej.

## **4.2 Podstawy metody**

Badania nad ulepszeniem metody ekstrakcji przy pomocy związków powierzchniowo czynnych rozpoczęto od zwrócenia uwagi na same surfaktanty. Obserwacje roztworów surfaktantów jonowych i ich zachowań w różnych warunkach doprowadziły do stworzenia modelu pewnego prostego procesu: roztwór surfaktanta kationowego pod wpływem

dotychczasowych odpowiednich przeciwjonów mętnieje w sposób analogiczny do efektu obserwowanego w metodzie CPE. Oznaczało to, że przy zamianie (charakterystycznego dla oryginalnej metody) niejonowego związku powierzchniowo czynnego na kationowy, istnieje łatwy do wygenerowania czynnik (przeciwjon) dający analogiczny efekt. Niemniej jednak tak pojęte zastąpienie temperatury innym czynnikiem powodującym „chmurzenie roztworu”, nie mówiło nic o możliwościach ekstrakcyjnych powstającej w tym procesie fazy. Przygotowano więc barwny, żółto-pomarańczowy roztwór związku kompleksowego jonów bizmutu z bizmutiolem II ( $\text{Bi}[\text{bizII}]_3$ ), dodano do niego roztwór chlorku didecyldimetyloamoniowego (DDAC) i następnie wprowadzono niewielką ilość  $1 \text{ [mol dm}^{-3}] \text{ NaNO}_3$  (rysunek 7).



**Rysunek 7. Schematyczne przedstawienie przeprowadzonego doświadczenia. Po wprowadzeniu do roztworu analitu, surfaktanta kationowego i przeciwjonu pojawia się charakterystyczna „chmura”. Po odwirowaniu następuje wyraźny podział faz**

Zaobserwowano zmętnienie roztworu, a po odwirowaniu, istnienie osobnej fazy surfaktantowej, w dodatku intensywnie zabarwionej, co dowodziło przejścia związku kompleksowego (analitu) do powstałego medium ekstrahującego. Dawało to podstawy do opracowania zupełnie nowej metody ekstrakcji.

Po takiej obserwacji, należało ustalić faktyczny podział analitu między fazy, zbadać sam proces powstawania i charakter fazy organicznej oraz znaleźć optymalne warunki takiej ekstrakcji.

### 4.3 Dobór przeciwjonu

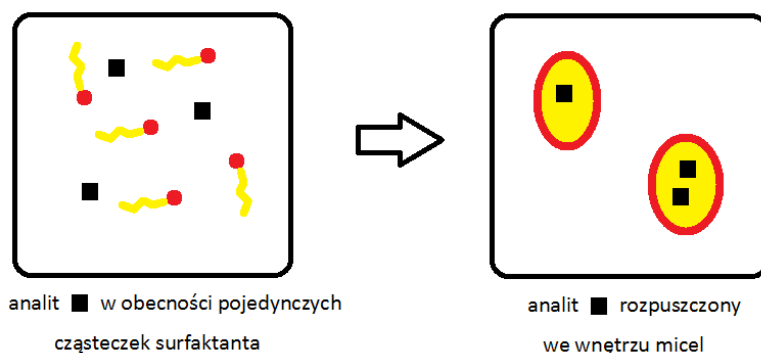
Pierwszą istotną informacją, którą należało pozyskać było to, jakie przeciwjony najlepiej nadają się do „strącania” fazy organicznej. Roztwory różnych soli (zawierających jony umieszczone w tabeli), wszystkie w tym samym stężeniu ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), wprowadzano kolejno do roztworów DDAC o stężeniu około  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ .

przeciwjon	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{BF}_4^-$	$\text{PO}_4^{3-}$
efekt	+	+/-	-	-	+	+	-

Za dobry efekt uznawano natychmiastowe i silne „chmurzenie” roztworu. Pożądaną reakcję zaobserwowano dla jonów  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , jednak najlepszym okazał się  $\text{ClO}_4^-$  i dlatego użyto go do dalszych badań.

### 4.4 Wyznaczenie krytycznego stężenia micelizacji DDAC

Szczegółowe wytłumaczenie zaistniałego procesu wymagało zbadania go w kilku etapach. Przede wszystkim należało ustalić, czy poprzez hipotetyczną analogię do metody CPE, można domniemywać, że analit rozpuszcza się w rdzeniach struktur micelarnych fazy ekstrahującej (rysunek 8).



**Rysunek 8. Schemat „zamykania” analitu we wnętrzach struktur micelarnych powyżej CMC surfaktanta**

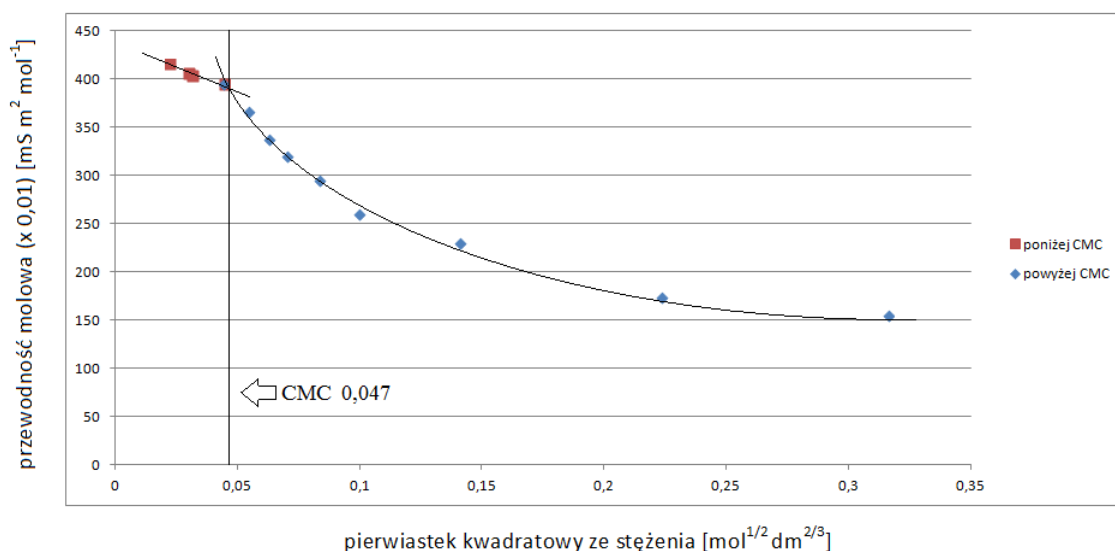
W takiej sytuacji, koniecznym do przeprowadzenia ekstrakcji jest stężenie surfaktanta w próbce powyżej jego krytycznego stężenia micelnego (CMC – *critical micelle concentration*), czyli po tym jak utworzą się w roztworze struktury micelarne. Byłyby one dopiero wtedy zdolne do „zamykania” w swoim wnętrzu związków stanowiących analit. Dlatego, w pierwszym etapie wyznaczono CMC używanego surfaktanta kationowego.

Do wyznaczenia krytycznego stężenia micelizacji DDAC, przygotowano serię roztworów o stężeniach rosnących według tabeli 3.

**Tabela 3. Charakterystyka roztworów DDAC przygotowanych do wyznaczenia CMC surfaktanta**

pomiar	Stężenie molowe [mol dm <sup>-3</sup> ]	Pierwiastek kwadratowy ze stężenia molowego [mol <sup>1/2</sup> dm <sup>2/3</sup> ]	Przewodność właściwa [S m <sup>-1</sup> ]	Przewodność molowa [mS m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ]
1	0,0005	0,0224	0,2081	4,1621
2	0,0009	0,0300	0,3662	4,0692
3	0,0010	0,0316	0,4038	4,0380
4	0,0020	0,0447	0,7900	3,9500
5	0,0030	0,0547	1,1010	3,6700
6	0,0040	0,0632	1,3500	3,3750
7	0,0050	0,0707	1,6000	3,2000
8	0,0070	0,0836	2,0699	2,9570
9	0,0100	0,1000	2,6000	2,6000
10	0,0200	0,1410	4,6000	2,3000
11	0,0500	0,2236	8,7000	1,7400
12	0,1000	0,3162	15,5000	1,5500

Następnie przeprowadzono pomiary ich przewodności właściwych. W prostej proporcjonalności przewodności właściwej od stężenia molowego, punkt krytycznego stężenia micelizacji surfaktanta powinien być widoczny w momencie zmiany nachylenia krzywej. Początkowo, wzrastająca liczba cząsteczek surfaktanta (zachowując się jak prosty elektrolit) powoduje duży wzrost przewodności, natomiast po utworzeniu struktur micelarnych, przyrost ten znacząco spada. Dokładne wyznaczenie CMC ułatwia przekształcenie zależności przewodności właściwej od stężenia molowego do układu, gdzie przewodność molową odnosi się do pierwiastka kwadratowego ze stężenia molowego. W takim układzie współrzędnych otrzymany wykres przedstawia dwie krzywe, przecinające się punkcie odpowiadającym stężeniu przy wartości CMC (wykres 1). Wyznaczona doświadczalnie wartość CMC wyniosła:  $0,047^2 = 2,21 \cdot 10^{-3} \pm 0,13 \cdot 10^{-3} \text{ [mol dm}^{-3}\text{]}$ .



**Wykres 1. Wyznaczanie krytycznego punktu micelizacji DDAC**

#### 4.5 Optymalizacja stężenia surfaktanta

W następnym kroku należało sprawdzić, czy lub w jakim sensie i stopniu stężenie kationu didecyldimetyloamoniowego wpływa na proces ekstrakcji. Przygotowano serię roztworów poniżej i powyżej jego CMC i przeprowadzono analizy według następującego schematu:

- *Objętość próbki wodnej*

100 mL

- *Analit*

związek kompleksowy jonów bizmutu z bizmutiolem II: **Bi[bizII]<sub>3</sub>**

stężenie:  $10^{-4}$  [mol dm<sup>-3</sup>] w każdej próbce

masa bizmutu: 2,09 mg w każdej próbce

- *Surfaktant*

chlerek didecyldimetyloamoniowy (DDAC)

stężenia:

próbka	1	2	3	4	5	6
[mol dm <sup>-3</sup> ]	0,0005	0,001	0,002 (CMC)	0,003	0,004	0,005

- *Przeciwjon*

anion chloranowy (VI) pochodzący od soli NaClO<sub>4</sub>

stężenia (10-krotny nadmiar w stosunku do surfaktanta):

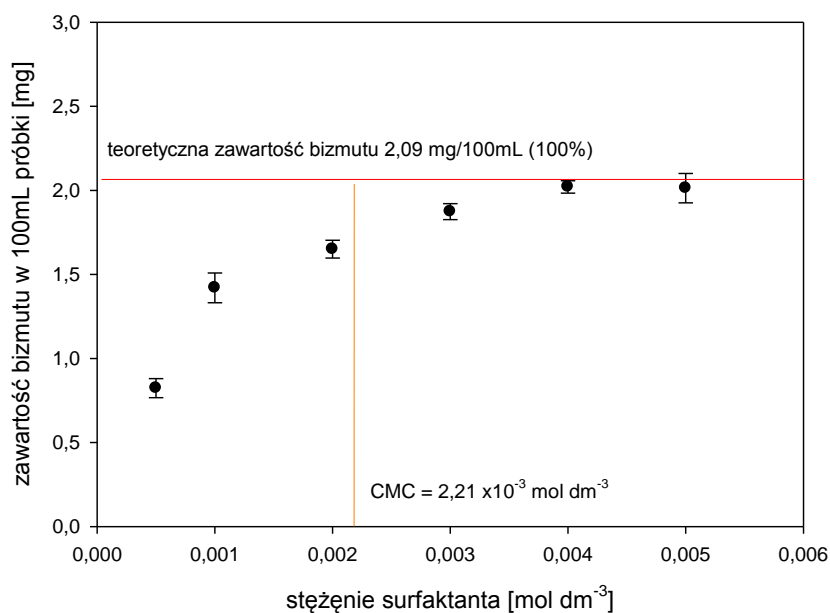
próbka	1	2	3	4	5	6
[mol dm <sup>-3</sup> ]	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05

- *Analiza*

Spektroskopia emisyjna za wzbudzeniem plazmowym (ICP – OES)

Wyniki odniesione do teoretycznej zawartości bizmutu w próbce

Wyniki tych badań przedstawia wykres 2:



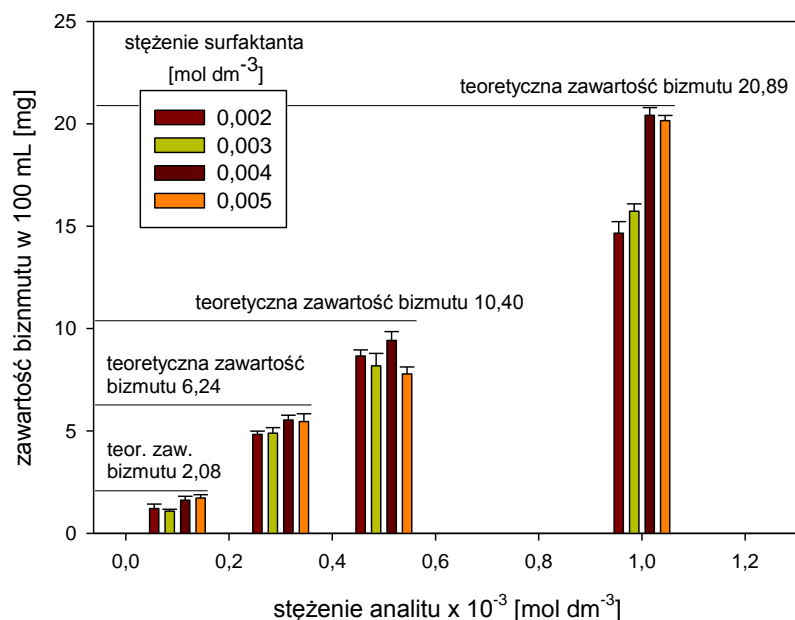
**Wykres 2. Odzysk bizmutu dla próbek przy stężeniach surfaktanta poniżej i powyżej jego CMC**

Z otrzymanych danych można było przede wszystkim wywnioskować, że ekstrakcja analitu zachodzi już poniżej krytycznego stężenia micelizacji surfaktanta, będącego podstawą fazy ekstrahującej. Świadczy to o tym, że tworzenie struktur micelarnych w roztworze nie jest konieczne do przeprowadzenia ekstrakcji. Niemniej jednak ewidentnie nie należało liczyć na powodzenie metody przy niskich stężeniach DDAC i prowadzić dalsze badania powyżej 0,002 [mol dm<sup>-3</sup>]. Dla lepszego rozeznania zbadano jeszcze jak, w analogicznym doświadczeniu, przedstawiały się wyniki dla próbek o wzrastającym stężeniu analitu. W tym celu odniesiono stężenie analitu (w założeniu: dowolnego) jako cechę charakteryzującą konkretną próbkę, do mierzalnej zawartości bizmutu, pozwalającej precyzyjnie obliczyć odzysk analitu. Eksperyment przygotowano według danych zawartych w tabeli 4.

Tabela 4. Przygotowanie próbek przy wzrastającym stężeniu surfaktanta. Optymalizacja stężenia surfaktanta

próbka	stężenie analitu $\text{Bi}(\text{bizzl})_3$ $\times 10^{-4}$ [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]	stężenie surfaktanta $\times 10^{-4}$ [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]
1	0,01	20
2	0,01	30
3	0,01	40
4	0,01	50
5	0,03	20
6	0,03	30
7	0,03	40
8	0,03	50
9	0,05	20
10	0,05	30
11	0,05	40
12	0,05	50
13	0,1	20
14	0,1	30
15	0,1	0,004
16	0,1	0,005

Wyniki (wykres 3) pozwoliły przyjąć, że proponowana metoda sprawdza się najlepiej dla stężenia surfaktanta  $c = 0,004$  [ $\text{mol dm}^{-3}$ ] i dlatego wartość tę uznano za optymalną.



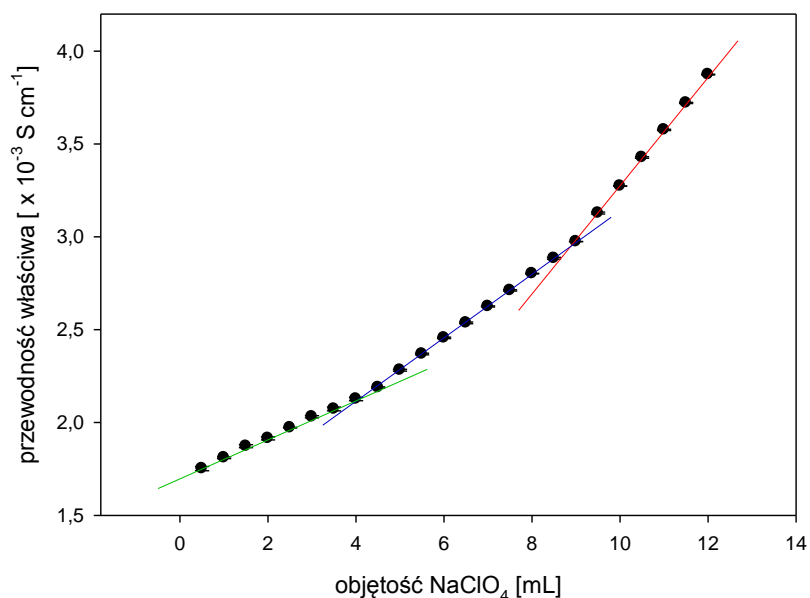
Wykres 3. Wyznaczanie optymalnego stężenia surfaktanta przy różnej zawartości bizmutu w próbkach

#### 4.6 Budowa fazy surfaktantowej. Model tworzenia w środowisku próbki trudnorozpuszczalnej cieczy jonowej

Dotychczasowe wyniki przyniosły pewność że istotą mechanizmu ekstrakcji nie jest powstawanie struktur micelarnych w tym sensie, że nie jest ono dla samej ekstrakcji konieczne. Niemniej jednak zauważono istotny spadek wydajności ekstrakcji przy bardzo niskich stężeniach. Pojawiło się pytanie, na jakiej zasadzie przebiega obserwowana ekstrakcja i jaka jest natura zachodzącego procesu. Istotną stała się budowa i właściwości powstającej fazy organicznej.

Zmiareczkowano więc konduktometrycznie wodny roztwór DDAC jonami  $\text{ClO}_4^-$ , aby sprawdzić zachowanie cząsteczek surfaktanta wobec przeciwjonu. Uproszczony model przeprowadzonego doświadczenia przedstawia schemat:

- Stężenie roztworu DDAC:  $8 \cdot 10^{-3} \text{ [mol dm}^{-3}\text{]}$
- Roztwór miareczkujący:  $1 \text{ [mol dm}^{-3}\text{]} \text{ NaClO}_4$
- Mierzenie przewodności właściwej  $[\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$  co 0,5 mL roztworu miareczkującego

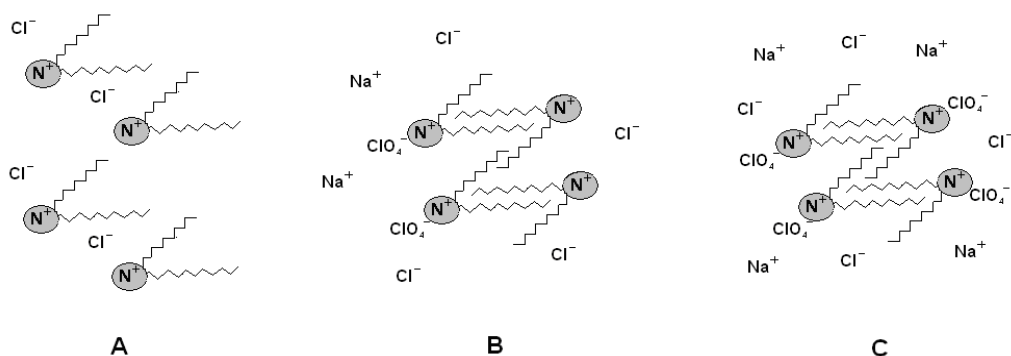


Wykres 4. Miareczkowanie konduktometryczne roztworu DDAC jonami  $\text{ClO}_4^-$

Wyniki tak przeprowadzonego miareczkowania zobrazował wykres 4, na którym zaobserwować można dwa punkty na krzywej, po których wyraźnie zwiększa się jej nachylenie. Punkty te przypadają na stosunek stechiometryczny anionu  $[\text{ClO}_4]^-$  do kationu  $[\text{DDA}]^+$  jak 1:2 i 1:1. Powtarzalność tego wyniku (w identycznych warunkach i w warunkach zmiennego stężenia DDAC: poniżej i powyżej CMC) oznaczała, że w roztworze obecne są struktury, w jakimś sensie „podwójne”, w swym charakterze ściśle związane z budową samego związku je tworzącego.

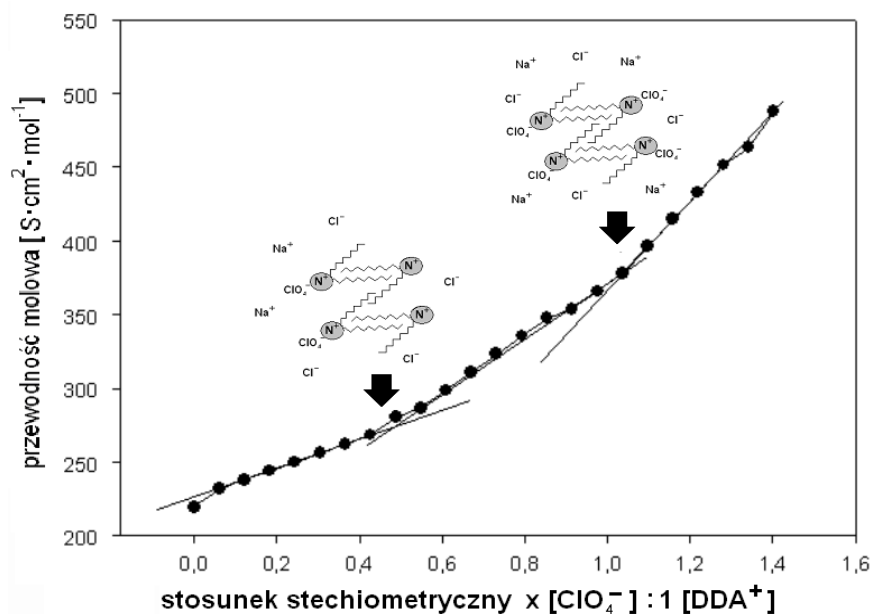
**Od tej pory zasadniczo zmieniło się podejście do samej idei zjawiska powstawania charakterystycznej „chmury” w roztworze surfaktanta pod wpływem przeciwjonu. Po wstępnej koncepcji „strącania fazy surfaktantowej” przyjęto prostszy i dużo bardziej oczywisty model tworzenia w środowisku próbki trudnorozpuszczalnej cieczy jonowej (potencjalnie zdolnej do ekstrakcji analitu).**

Z wyników przeprowadzonych miareczkowań konduktometrycznych wnioskować można było bardziej szczegółowo o budowie powstającej cieczy jonowej  $[\text{DDA}][\text{ClO}_4]$ . Przy interpretacji wyników sięgnięto do literatury. Binnemans [61] badając struktury krystaliczne związków o budowie zbliżonej do DDAC stwierdza, że mają one tendencję do tworzenia fazy organicznej o budowie lamelarniej. Niezależnie, Warr i współpracownicy [62] zaobserwowali, że zachowanie agregacyjne surfaktantów posiadających symetryczne lub prawie symetryczne łańcuchy alkilowe, prowadzi do tworzenia lameli. Przy czym, z badań Bowers i współpracowników [63] wynika, że zachowanie agregacyjne prezentowane przez surfaktanty kationowe może być również prezentowane przez tworzone z nich cieczy jonowe. Analiza tych spostrzeżeń prowadzi do wniosku o charakterystycznej budowie  $[\text{DDA}][\text{ClO}_4]$ , opartej na strukturach warstwowych  $[\text{DDA}]^+$ , reagujących dwustopniowo z przeciwjonami (rysunek 9).



**Rysunek 9. Schemat form strukturalnych [DDA][ClO<sub>4</sub>], powstających podczas miareczkowania DDAC przy pomocy NaClO<sub>4</sub> dla wyjściowego stężenia surfaktanta poniżej CMC. (A) Pojedyncze cząsteczki surfaktanta w roztworze wodnym, zachowujące się jak prosty elektrolit. (B) Pierwszy punkt końcowy miareczkowania – stechiometria ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> do DDA<sup>+</sup> jak 1:2. (C) drugi punkt końcowy miareczkowania – stechiometria ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> do DDA<sup>+</sup> jak 1:1.**

Początkowo, aniony przyłączają się z jednej strony podwójnej struktury fazy surfaktantowej. Przyłączone aniony wypychają ładunek ujemny w cząsteczce w stronę przeciwległego atomu azotu. Koniec tego procesu obserwowany jest jako pierwszy punkt załamania na krzywej miareczkowania. Następnie aniony łączą się z drugą częścią warstwowej struktury, aż do wyczerpania dostępnych ładunków dodatnich. Ten proces kończy drugi punkt załamania na krzywej. Powyżej tego punktu, obserwowany jest wzrost przewodności proporcjonalny do nadmiaru jonów pochodzących od dodawanej soli (rysunek 10).



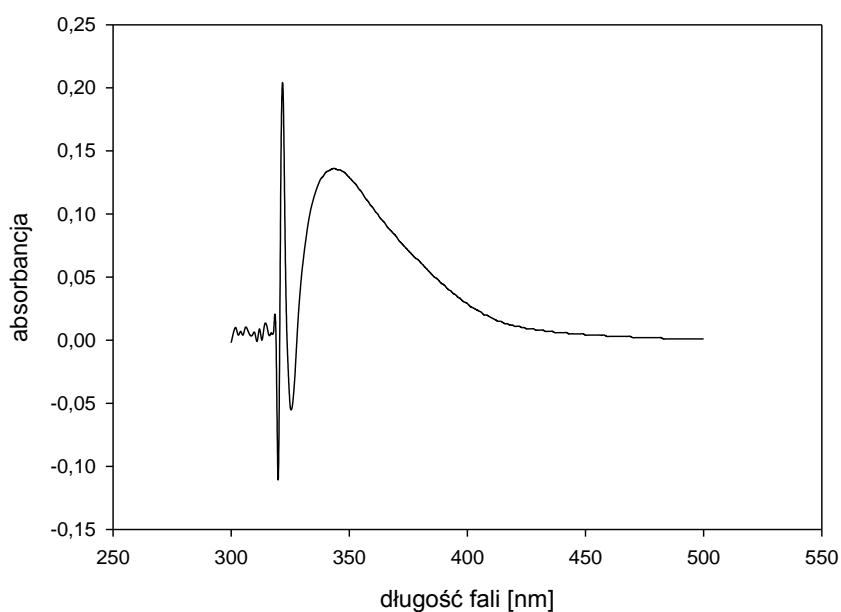
Rysunek 10. Interpretacja graficzna mechanizmu tworzenia cieczy jonowej w roztworze wodnym

#### 4.7 Wprowadzenie analizy z wykorzystaniem spektrofotometrii UV-Vis

Proces optymalizacji proponowanej metody polegał na przemyślnym wprowadzaniu do niej zmian, oraz wyciąganiu wniosków z efektów jakie przynosiły. Oznaczało to wielokrotne powtarzanie procedury aż do otrzymania wyniku mówiącego o zawartości analitu w fazie cieczy jonowej. **Dlatego zdecydowano się stosowaną dotychczas spektroskopową analizę emisyjną ze wzbudzeniem plazmowym zastąpić tańszą, szybszą i łatwiej dostępną analizą spektrofotometryczną UV-Vis.** Jako że analiza dotyczyła barwnego związku kompleksowego nie nastąpiło to żadnych problemów. Należało w tym celu wyznaczyć analityczną długość fali dla czystego analitu oraz wykreślić krzywą kalibracyjną zabezpieczającą badany zakres stężeń. Bardzo ważnym było również sprawdzenie jaki wpływ na analityczną długość fali ma obecność cieczy jonowej oraz jak zmienia się czułość metody pod jej wpływem.

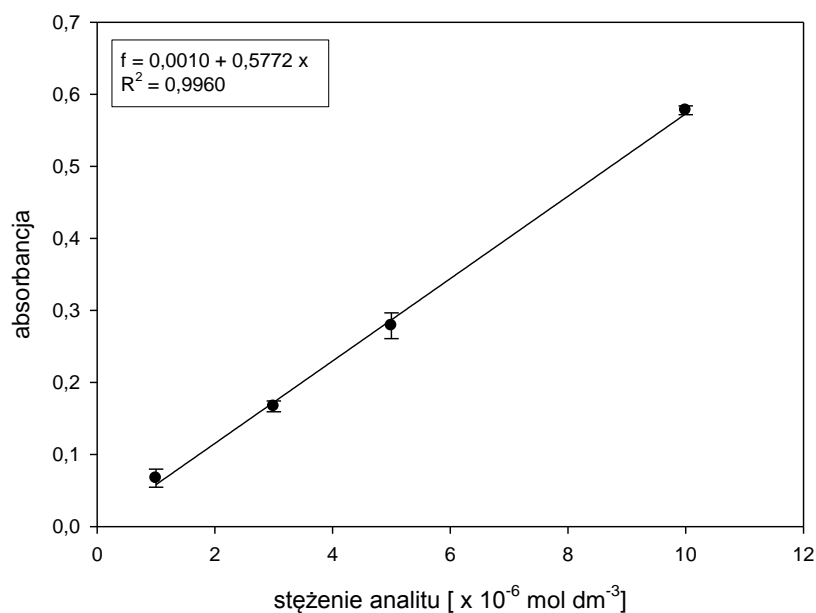
Podjęto następujące działania:

- Analityczną długość fali dla związku kompleksowego  $\text{Bi}[\text{bizII}]_3$  wyznaczono na podstawie widma  $25 \cdot 10^{-7} [\text{mol dm}^{-3}]$  roztworu (wykres 5). Analityczna długość fali wyniosła **340 nm**.



**Wykres 5. Widmo UV-Vis związku kompleksowego  $\text{Bi}[\text{bizII}]_3$**

- Krzywą kalibracyjną wykreślono na podstawie wyników otrzymanych dla wodnych roztworów analitu o stężeniach  $10^{-6} [\text{mol dm}^{-3}]$ ,  $3 \cdot 10^{-6} [\text{mol dm}^{-3}]$ ,  $5 \cdot 10^{-6} [\text{mol dm}^{-3}]$  oraz  $10^{-5} [\text{mol dm}^{-3}]$  (wykres 6).



**Wykres 6. Krzywa kalibracyjna związku kompleksowego Bi[bizII]<sub>3</sub>**

- Na podstawie otrzymanych danych wyliczono molowy współczynnik absorbancji analitu. Zgodnie z założeniami prawa Lamberta-Beer'a:

$$A = \varepsilon l c \quad (2)$$

$$\varepsilon = A / l c \quad (3)$$

gdzie

A – absorbancja

$\varepsilon$  – molowy współczynnik absorbancji [ $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]

l – grubość warstwy absorbującej [cm]

c – stężenie molowe roztworu [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]

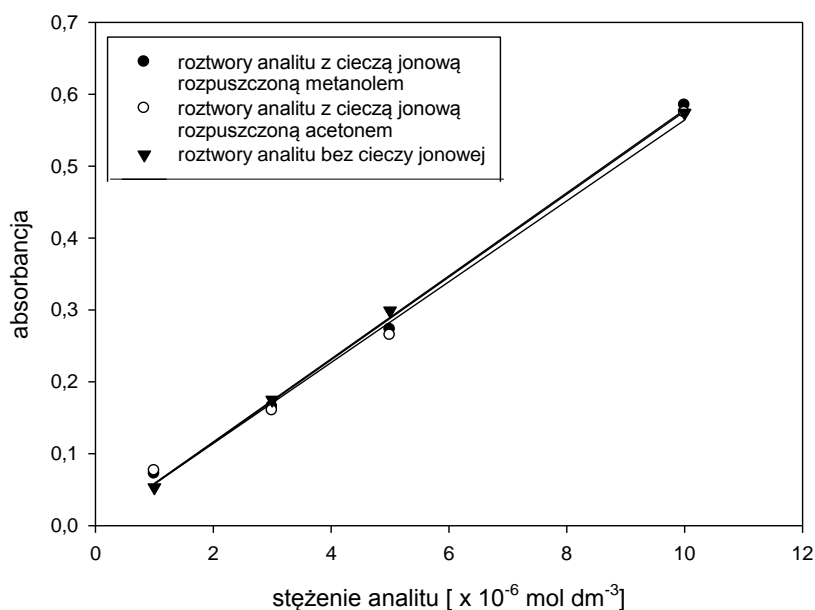
Molowy współczynnik absorbancji badanego związku kompleksowego wyniósł  $5,52 \cdot 10^4 \pm 0,04 \cdot 10^4 \text{ [dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{]}$ .

Przeprowadzono procedury polegające na utworzeniu cieczy jonowej w roztworach o zawartościach analitu analogicznych do tych, których użyto do wykreślenia krzywej kalibracyjnej. Aby jednak wykluczyć możliwość wpływu wydajności ekstrakcji na wyniki

badania (dotyczących w tym momencie wpływu cieczy jonowej na sygnał analityczny), nie rozdzielono powstałych faz, lecz odparowano wodę, zachowując w ten sposób całość analitu w spreparowanej próbce. Otrzymaną fazę organiczną należało, przed samą analizą spektrofotometryczną UV-Vis, rozpuścić. Odpowiedni rozpuszczalnik musiał w łatwy i całkowity sposób rozpuszczać ciecz jonową. Jednocześnie nie mógł dawać widma UV-Vis w okolicy analitycznej długości fali analitu. Z wymienionych względów zdecydowano się użyć acetonu i metanolu.

rozpuszczalnik	najmniejsza długość fali w zakresie UV-Vis, pozwalająca na pomiar z użyciem tego rozpuszczalnika	analityczna długość fali
aceton	320 nm	340 nm
metanol	205 nm	

Wyniki pozwoliły jednoznacznie stwierdzić brak wpływu obecności cieczy jonowej na wysokość sygnału analitycznego oraz na nachylenie krzywej kalibracyjnej (wykres 7).

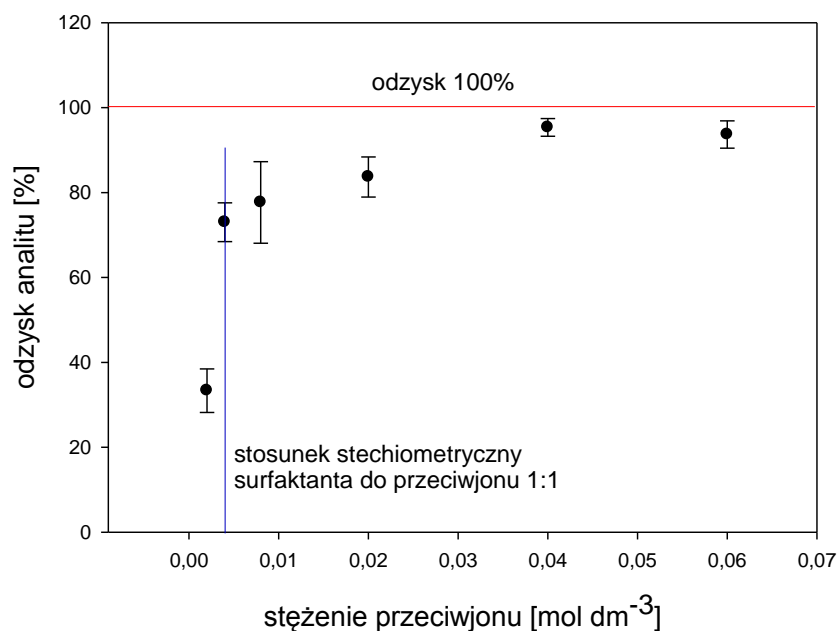


**Wykres 7. Porównanie krzywych kalibracyjnych związku kompleksowego Bi[bizII]<sub>3</sub> przygotowanych z użyciem cieczy jonowej (rozpuszczonej acetonem i metanolem) oraz bez użycia cieczy jonowej**

Dobre wyniki uzyskano zarówno dla acetonu jak i metanolu. Jednak z racji obserwowanej nieco szybszej rozpuszczalności cieczy jonowej w acetonie, dalsze badania prowadzono przy użyciu tego rozpuszczalnika.

#### **4.8 Optymalizacja nadmiaru przeciwjonu w stosunku do surfaktanta**

Postanowiono sprawdzić (do tej pory prowadzono analizę przy 10 – krotnym nadmiarze przeciwjonu w stosunku do surfaktanta) jaki wpływ na jakość analizy ma stosunek surfaktanta do przeciwjonu oraz jaki stosunek surfaktanta do przeciwjonu jest optymalny. Eksperyment potwierdzić miał, czy - na podstawie badań konduktometrycznych - można wnioskować o „dimerowej” - „dwustronnej” budowie powstającej fazy i uznać, że powstająca faza dopiero od stosunku stechiometrycznego 1:1 dawać zacznie zadowalające wyniki. W tym celu przeprowadzono serię pomiarów z różnym stosunkiem surfaktanta do przeciwjonu. Wyniki (wykres 8) otrzymane dla stężenia DDAC 0,004 [mol dm<sup>-3</sup>] potwierdziły przypuszczenie, że przy niedomiarze przeciwjonu odzysk analitu po ekstrakcji jest wyraźnie zaniżony, podczas gdy nadmiar 2, 5, 10, 15 krotny, nie zmienia zasadniczo odzysku. Za optymalny uznano 10 krotny nadmiar przeciwjonu w stosunku do surfaktanta.



Wykres 8. Zależność odzysku analitu po ekstrakcji od stężenia przeciwjonu w roztworze próbki

#### 4.9 Badanie właściwości [DDA][ClO<sub>4</sub>]

Wśród istotnych założeń metody znalazły się postulaty, żeby była ona tania i możliwie ekologiczna. W praktyce oznacza to, między innymi, wykorzystywanie minimalnej ilości odczynników chemicznych. Dlatego następnym krokiem prowadzącym do jej optymalizacji było określenie minimalnej ilości cieczy jonowej zdolnej do ekstrakcji możliwie dużej ilości analitu. W tym celu postanowiono zbadać rozpuszczalność w wodzie [DDA][ClO<sub>4</sub>], i określić minimalną ilość, jaką można utworzyć w środowisku próbki.

Do obliczenia rozpuszczalności cieczy jonowej w wodzie wykorzystano zależność:

$$c_s = \kappa_s / \Lambda_0 \quad (4)$$

gdzie

$c_s$  – rozpuszczalność [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]

$\kappa_s$  – przewodność właściwa roztworu nasyconego [ $\text{S cm}^{-1}$ ]

$\Lambda_0$  – graniczna przewodność molowa [ $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ]

Należało zatem otrzymać czystą ciecz jonową, przygotować jej nasycony roztwór i zmierzyć jego przewodność właściwą. [DDA][ClO<sub>4</sub>] otrzymano na drodze prostej reakcji DDAC z NaClO<sub>4</sub> w środowisku wodnym. Powstałą ciecz jonową odsączono, przemyto kilkakrotnie wodą i suszono dobę w temperaturze 120 °C. Czystość otrzymanego związku sprawdzono przy pomocy analizy elementarnej. Wyniki przedstawia tabela 5.

**Tabela 5. Wyniki analizy elementarnej [DDA][ClO<sub>4</sub>] (n=2)**

<b>zawartość</b>	<b>N [%]</b>	<b>C [%]</b>	<b>H [%]</b>
wartość teoretyczna	3,29	62,04	11,28
wartość otrzymana	3,05 ± 0,04	62,00 ± 0,06	11,53 ± 0,10
<b>czystość [%]</b>	<b>92,7 ± 1,2</b>	<b>99,9 ± 0,1</b>	<b>102,2 ± 0,9</b>

W oparciu o uzyskane wyniki, można było wnioskować o dużej czystości otrzymanej cieczy jonowej. Nasycony roztwór tej soli poddano analizie konduktometrycznej.

- wartość przewodności właściwej roztworu nasyconego [DDA][ClO<sub>4</sub>]

$$\kappa_s = 199,97 \cdot 10^{-5} \pm 0,74 \cdot 10^{-5} [\text{S cm}^{-1}]$$

Koniecznym było również obliczenie granicznej przewodności molowej [DDA][ClO<sub>4</sub>] z równania:

$$\Lambda_0 = \Lambda_0^+ + \Lambda_0^- \quad (5)$$

gdzie:

$\Lambda_0$  – graniczna przewodność molowa związku [S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>]

$\Lambda_0^+$  - graniczna przewodność molowa kationu [S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>]

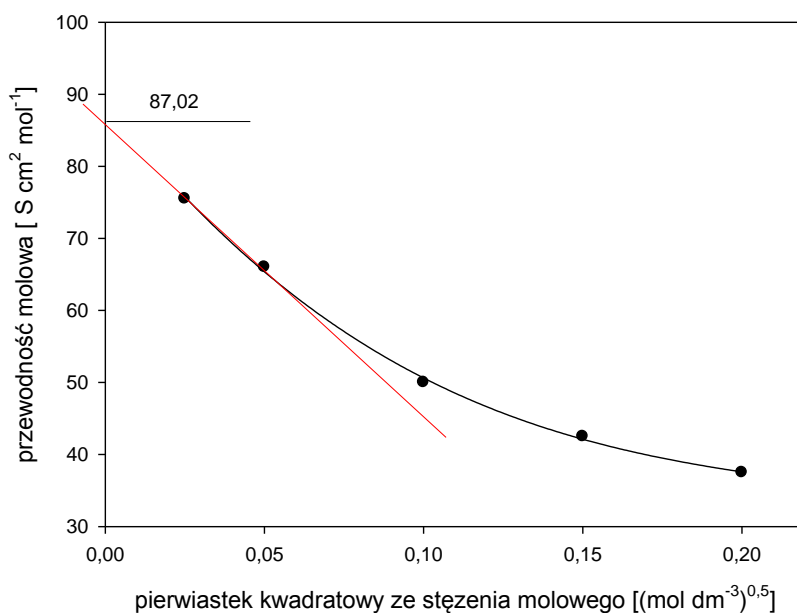
$\Lambda_0^-$  - graniczna przewodność molowa anionu [S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>]

Graniczne przewodności molowe kationu [DDA]<sup>+</sup> wyznaczono na podstawie wykresu zależności przewodności molowych roztworów jego dobrze rozpuszczalnego związku (DDAC) od pierwiastka kwadratowego z ich stężeń molowych. Roztwory przygotowano według danych zawartych w tabeli 6.

**Tabela 6. Przygotowanie roztworów DDAC do badania jego granicznej przewodności molowej**

stężenie molowe x 10 <sup>-3</sup> [mol dm <sup>-3</sup> ]	pierwiastek kwadratowy ze stężenia molowego [mol <sup>1/2</sup> dm <sup>-3/2</sup> ]
0,625	0,025
2,500	0,050
10,000	0,100
22,500	0,150
40,000	0,200

Wykres 8 ilustruje wyznaczanie granicznej przewodności molowej dla DDAC.



**Wykres 8. Wyznaczenie granicznej przewodności molowej DDAC**

Wykonano trzy analogiczne serie pomiarów i na tej podstawie obliczono wartość granicznej przewodności molowej DDAC. Wyniki przedstawia tabela 7.

**Tabela 7. Wynik pomiarów granicznej przewodności molowej DDAC**

pomiar 1	87,02 $[\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}]$
pomiar 2	89,12 $[\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}]$
pomiar 3	85,07 $[\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}]$
<b>wynik</b>	<b>87,07 ± 2,02 <math>[\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}]</math></b>

Na podstawie otrzymanych wyników przeprowadzono szereg obliczeń. Od otrzymanego wyniku granicznej przewodności molowej dla DDAC odjęto teoretyczną wartość granicznej przewodności molowej  $[\text{Cl}]^-$ .

Do dalszych obliczeń użyto również teoretycznej wartości granicznej przewodności molowej  $[\text{ClO}_4]^-$ .

- wyznaczona wartość granicznej przewodności molowej  $[\text{DDA}][\text{Cl}]$

$$\Lambda_{0[\text{DDA}][\text{Cl}]} = 87,07 \pm 2,02 [\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}]$$

- teoretyczna wartość granicznej przewodności molowej [Cl]<sup>-</sup>  
 $\Lambda_{o[Cl]^-} = 76,35 \text{ [S cm}^2 \text{ mol}^{-1}]$
- obliczona wartość granicznej przewodności molowej [DDA]<sup>+</sup>  
 $\Lambda_{o[DDA][Cl]^-} - \Lambda_{o[Cl]^-} = \Lambda_{o[DDA]^+}$   
 $87,07 \pm 2,02 \text{ [S cm}^2 \text{ mol}^{-1}] - 76,35 \text{ [S cm}^2 \text{ mol}^{-1}] = \mathbf{10,72 \pm 2,02 \text{ [S cm}^2 \text{ mol}^{-1}]}$
- teoretyczna wartość granicznej przewodności molowej [ClO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>  
 $\Lambda_{o[ClO_4]^-} = 60,70 \text{ [S cm}^2 \text{ mol}^{-1}]$
- obliczona wartość granicznej przewodności molowej [DDA][ClO<sub>4</sub>]  
 $\Lambda_{o[DDA]^+} + \Lambda_{o[ClO_4]^-} = \Lambda_{o[DDA][ClO_4]}$   
 $10,72 \pm 2,02 \text{ [S cm}^2 \text{ mol}^{-1}] + 60,70 \text{ [S cm}^2 \text{ mol}^{-1}] = \mathbf{71,42 \pm 2,02 \text{ [S cm}^2 \text{ mol}^{-1}]}$
- rozpuszczalność [DDA][ClO<sub>4</sub>] w wodzie  
 $c_s = \kappa_s / \Lambda_o$   
 $c_s = 199,97 \cdot 10^{-5} \pm 0,74 \cdot 10^{-5} \text{ [S cm}^{-1}] / 71,42 \pm 2,02 \text{ [S cm}^2 \text{ mol}^{-1}] =$   
 $\mathbf{2,80 \cdot 10^{-5} \pm 0,36 \cdot 10^{-5} \text{ [mol dm}^{-3}]}$

Rozpuszczalność w wodzie uznano za bardzo ważną właściwość konkretnej cieczy jonowej, mogącej przesądzać o jej zastosowaniu w opracowywanej procedurze ekstrakcyjnej. Logicznym było przypuszczenie, że mała rozpuszczalność prowadzi będzie do lepszych wyników.

W celu skompletowania możliwie wielu istotnych z punktu widzenia procedury ekstrakcji właściwości omawianej cieczy jonowej, zbadano jej gęstość i temperaturę topnienia oraz poddano ją analizie termograwimetrycznej (tabela 8).

**Tabela 8. Wybrane właściwości [DDA][ClO<sub>4</sub>]**

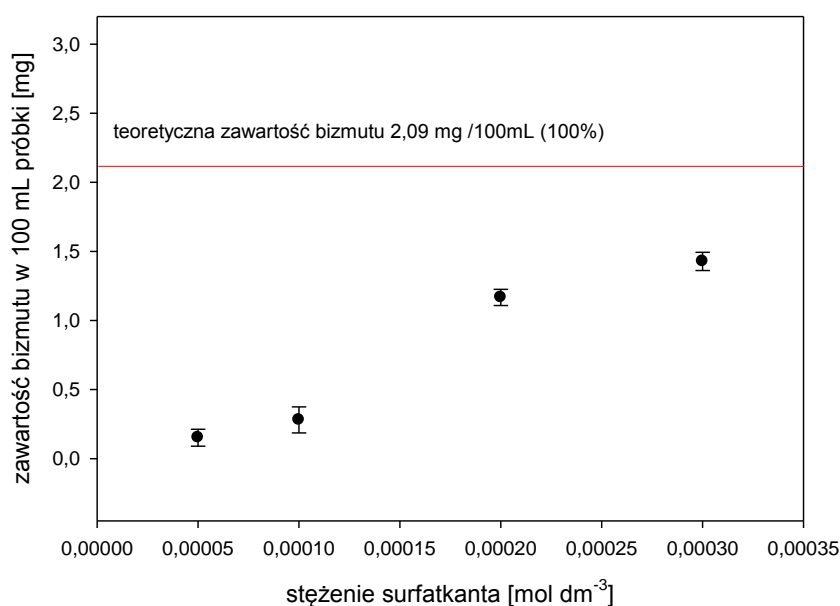
temperatura topnienia [°C]	gęstość [g cm <sup>-3</sup> ]	temperatura rozpadu [°C]	rozpuszczalność w wodzie [g/100g H <sub>2</sub> O]
32 ± 0	0,88 ± 0,02	259,8 ± 0,3	1,20 · 10 <sup>-3</sup> ± 0,15 · 10 <sup>-3</sup>

Następnie należało przeprowadzić badania z użyciem ilości cieczy jonowej nieznacznie przekraczających jej rozpuszczalność. Przygotowano próbki według tabeli 9.

Tabela 9. Przygotowanie roztworów bizmutu przy stężeniach cieczy jonowej nieznacznie przekraczających jej rozpuszczalność

pomiar	teoretyczna zawartość bizmutu w 100 mL próbki [mg]	stężenie cieczy jonowej $\times 10^{-3}$ [mol dm <sup>-3</sup> ]
1	2,09	0,05
2	2,09	0,1
3	2,09	0,2
4	2,09	0,3

Uzyskane wyniki przedstawia wykres 9.



Wykres 9. Wyniki ekstrakcji jonów bizmutu przeprowadzonej przy stężeniach cieczy jonowej nieznacznie przekraczających jej rozpuszczalność

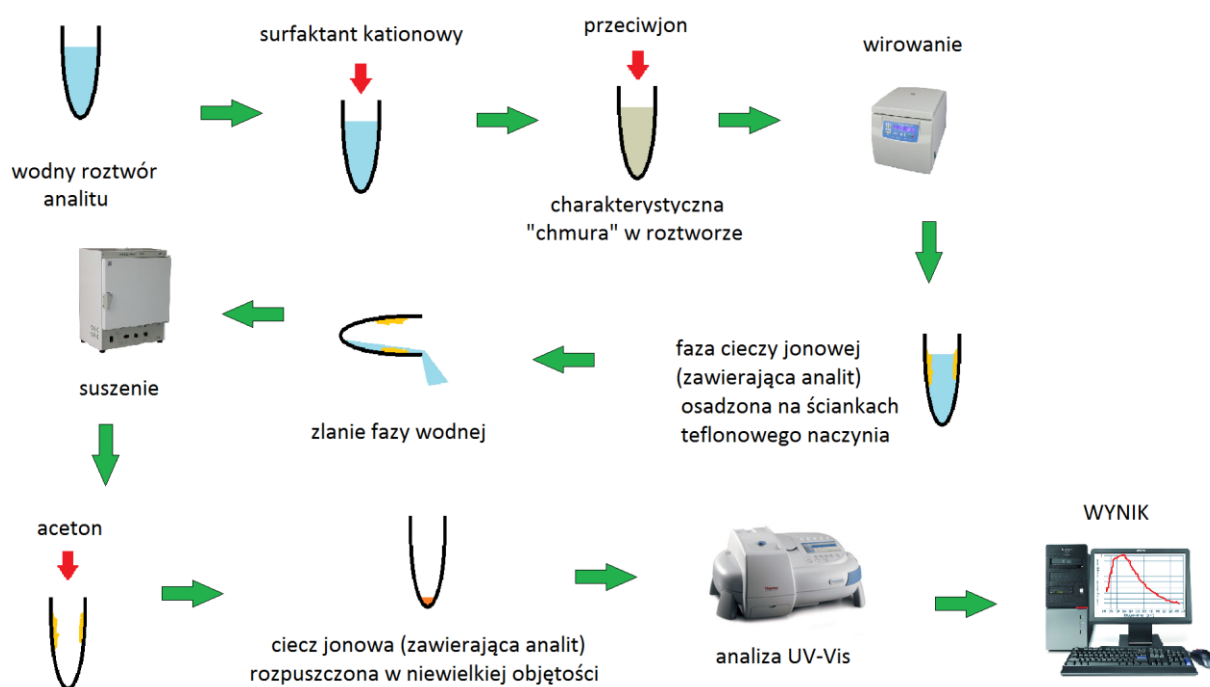
Na podstawie tych wyników (oraz poprzednich – rozdział 4.5) uznano, że optymalne stężenie cieczy jonowej przekracza w przybliżeniu stukrotnie jej rozpuszczalność. Wnioski te potwierdziły również badania nad innymi cieczami jonowymi (rozdział 4.13).

#### 4.10 Sprecyzowanie metody

Wyniki dotychczasowych badań i płynące z nich istotne informacje dotyczące optymalnych warunków prowadzenia proponowanej metody ekstrakcji pozwoliły uznać ją za skuteczną i zgodną ze stawianymi na początku założeniami. Umożliwiły również ustalenie ostatecznego, szczegółowego i pełnego opisu opracowanej metody. Potwierdzono skuteczność metody w celu oznaczenia konkretnego analitu, którego użyto do badań. Można było również oczekiwać dobrych efektów od analogicznych procesów, prowadzonych na innych analitach, przy użyciu innych cieczy jonowych. Opracowano więc procedurę ekstrakcji analitów (potencjalnie jonów metali oraz różnych analitów organicznych) z fazy wodnej, używając w tym celu cieczy jonowych (co najmniej kilku). Niemniej jednak opis i proces walidacyjny ograniczono do **metody oznaczania jonów bizmutu, kompleksowanych bizmutiolem II, w próbkach wodnych przy pomocy ekstrakcji z użyciem cieczy jonowej [DDA][ClO<sub>4</sub>]**. Zagadnienie poszerzenia możliwości ekstrakcyjnych metody poruszono w dalszej części pracy (rozdziały 4.12 i 4.13).

#### 4.11 Walidacja metody oznaczania jonów bizmutu, kompleksowanych bizmutiolem II, w próbkach wodnych przy pomocy ekstrakcji z użyciem cieczy jonowej [DDA][ClO<sub>4</sub>]

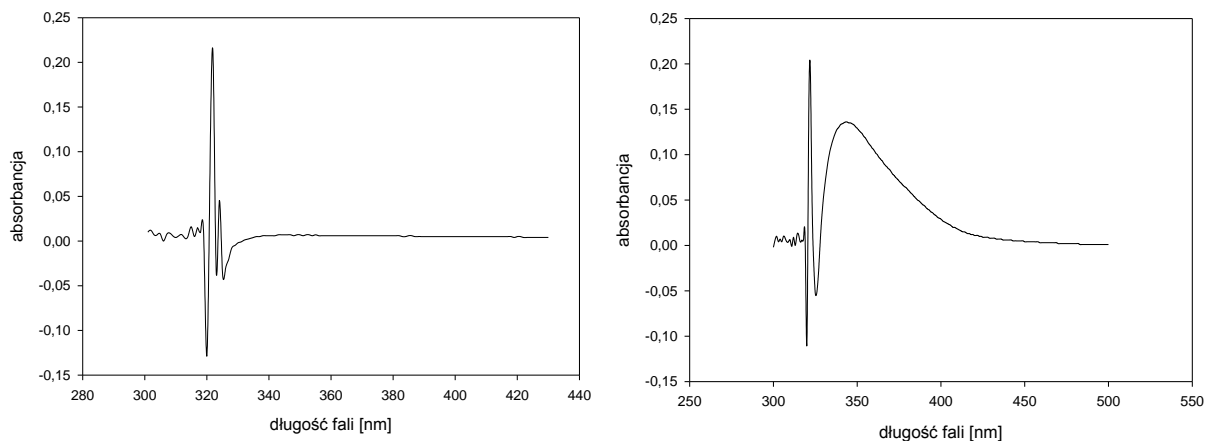
##### CHARAKTERYSTYKA METODY



Walidację metody przeprowadzono w kilku etapach:

##### *Sygnal analityczny*

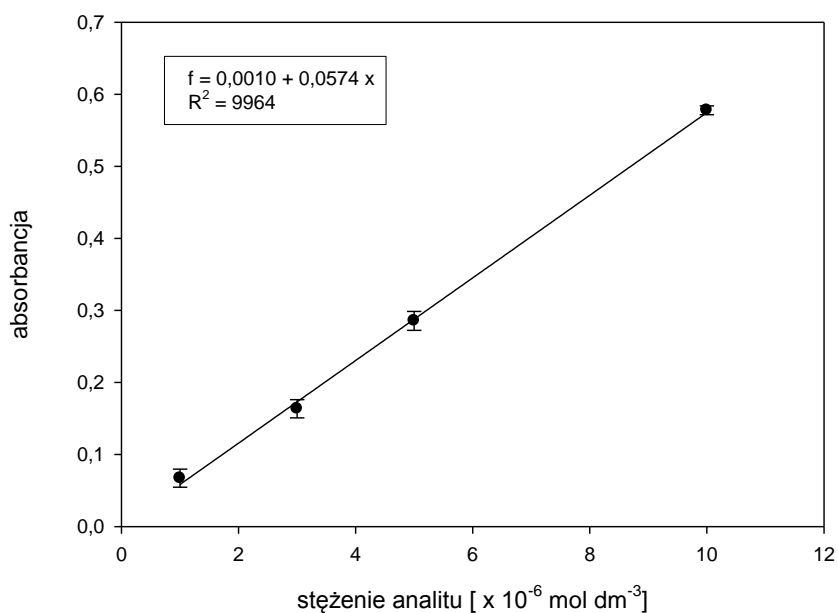
W celu zidentyfikowania i zdefiniowania sygnału pochodzącego od analitu w przygotowywanych próbkach porównano widma, z których jedno otrzymano dla ślepej próby, drugie dla próby zawierającej kompleks  $\text{Bi}[\text{bizII}]_3$  w stężeniu  $2,5 \cdot 10^{-6}$   $[\text{mol dm}^{-3}]$  (rysunek 11).



**Rysunek 11. Identyfikacja sygnału analitycznego dla Bi[bizII]<sub>3</sub>**

#### *Krzywa kalibracyjna, liniowość krzywej*

Dla pełnej zgodności, w celach walidacyjnych, krzywą kalibracyjną wykreślono raz jeszcze z użyciem roztworów acetonowych analitu. Zgodnie z oczekiwaniami, nie wpłynęło to na przebieg krzywej. Liniowość krzywej (wykres 10) nie wzbudziła żadnych wątpliwości w pełnym analizowanym zakresie stężenia analitu od  $10^{-6}$  [mol dm<sup>-3</sup>] do  $10^{-5}$  [mol dm<sup>-3</sup>].



**Wykres 10. Krzywa kalibracyjna Bi[bizII]<sub>3</sub>**

### *Dokładność i precyzja*

Dokładność metody wyznaczono na podstawie odzysku, który obliczono zestawiając znaną zawartość analitu w próbce (faktycznie dodaną) z wartością wyliczoną z równania krzywej kalibracyjnej po ekstrakcji. Ponadto, wyniki otrzymane metodą z zastosowaniem spektrofotometrii UV–Vis porównano z wynikami uzyskanymi przy użyciu ICP-OES (tabela 9).

Precyzję metody najczęściej udowadnia się na podstawie odchylenia standardowego z  $n$  wyników danego pomiaru. Przeprowadzono trzy procedury ekstrakcji według charakterystyki metody (tabela 9).

Tabela 9. Wyniki badań dokładności i precyzji metody (n=3)

faktyczna zawartość analitu w próbce [mol dm <sup>-3</sup> ]	wyniki uzyskane z użyciem UV-Vis [mol dm <sup>-3</sup> ]	wyniki uzyskane z użyciem ICP-OES [mol dm <sup>-3</sup> ]	odzysk względem faktycznej zawartości analitu w próbce [%]	odzysk względem wyniku uzyskanego z użyciem ICP-OES [%]
1 · 10 <sup>-6</sup>	0,96 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,05 · 10 <sup>-6</sup>	0,98 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,09 · 10 <sup>-6</sup>	95,5 ± 5,0	97,2 ± 9,1
3 · 10 <sup>-6</sup>	2,83 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,14 · 10 <sup>-6</sup>	2,88 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,15 · 10 <sup>-6</sup>	94,4 ± 4,7	98,1 ± 4,9
5 · 10 <sup>-6</sup>	4,71 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,24 · 10 <sup>-6</sup>	4,74 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,25 · 10 <sup>-6</sup>	94,2 ± 4,8	99,2 ± 5,0
10 · 10 <sup>-6</sup>	9,65 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,20 · 10 <sup>-6</sup>	9,69 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,34 · 10 <sup>-6</sup>	96,6 ± 2,0	99,3 ± 3,4

*Granica wykrywalności LOD (limit of detection)*

Najprostszym sposobem wyznaczania limitu detekcji danej metody jest bezpośredni odczyt sygnału i szumów w jego bezpośredniej okolicy, otrzymanych dla bardzo rozcieńczonej próbki oraz zestawienie ich w stosunku sygnał/szum = 3. Przeliczenie tak otrzymanej zależności na stężenie analitu w próbce skutkuje wyznaczeniem LOD. Dla analizy UV-Vis sprecyzowanie szumów nie jest tak jednoznaczne jak w przypadku technik chromatograficznych, w związku z czym wyznaczenie LOD przeprowadzono analizując 10 próbek o stężeniu szacowanej granicy wykrywalności (około 5 · 10<sup>-8</sup> [mol dm<sup>-3</sup>]). Dla otrzymanych sygnałów obliczono odchylenie standardowe (SD), a granicę oznaczalności obliczono z zależności: sygnał LOD = 0 + 3 SD.

- wartość średnia z 10 pomiarów absorbancji dla próbek o stężeniu 5 · 10<sup>-8</sup> [mol dm<sup>-3</sup>]: **0,0035**
- wartość SD z pomiarów absorbancji 10 próbek o stężeniu 5 · 10<sup>-8</sup> [mol dm<sup>-3</sup>]: **0,0011**
- **LOD odpowiada sygnałowi: 3 · SD = 3 · 0,0011 = 0,0033**
- **LOD = 4,7 · 10<sup>-8</sup> [mol dm<sup>-3</sup>]**

### Granica oznaczalności LOQ (limit of quantification)

Wartość LOQ najłatwiej wyznaczyć stosując zależność:  $LOQ = 3 \cdot LOD$ .

- $LOQ = 3 \cdot 4,7 \cdot 10^{-8} [\text{mol dm}^{-3}] = 1,4 \cdot 10^{-7} [\text{mol dm}^{-3}]$

Tabela 10. Parametry metody

PARAMETRY METODY	
<b>Przygotowanie próbki</b>	
Zawartość analitu	od $10^{-6} [\text{mol dm}^{-3}]$ do $10^{-5} [\text{mol dm}^{-3}]$
Stężenie surfaktanta kationowego	$4 \cdot 10^{-3} [\text{mol dm}^{-3}]$
Stężenie przeciwjonu	$8 \cdot 10^{-3} [\text{mol dm}^{-3}]$
Granica wykrywalności	$4,7 \cdot 10^{-8} [\text{mol dm}^{-3}]$
Granica oznaczalności	$1,4 \cdot 10^{-7} [\text{mol dm}^{-3}]$
<b>Analiza</b>	
Zakres analityczny UV-Vis	wymagany od 320 nm do 500 nm
Zakres krzywej kalibracyjnej	od $10^{-6} [\text{mol dm}^{-3}]$ do $10^{-5} [\text{mol dm}^{-3}]$
Interpretacja wyników	wyniki otrzymywane na podstawie krzywej kalibracyjnej dla analitu z zakresu stężeń od $10^{-6} [\text{mol dm}^{-3}]$ do $10^{-5} [\text{mol dm}^{-3}]$

#### 4.12 Analiza jonów Cd, Cu i Pb, heminy oraz dutasterydu

Dobre wyniki oznaczania jonów bizmutu metodą z użyciem chloranu (VII) didecylodimetyloamoniowego przyniosły pomysł na oznaczanie innych analitów. I tak, do dalszych badań, rozwijających zastosowanie opracowanej metody, użyto skompleksowanych jonów Cd, Cu i Pb oraz dwóch związków organicznych: heminy oraz dutasterydu. Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę wybranych analitów.

**Bizmut.** Znaczenie biologiczne – brak lub nieznane. Występuje naturalnie w kościach i krwi (ok. 0,2 ppm), ale nie odgrywa tam żadnej roli. Jego sole i tlenki są nietoksyczne, mimo że jest metalem ciężkim. Sole bizmutu stosowane są w leczeniu wrzodów żołądka spowodowanych zakażeniem *Helicobacter pylori*.

**Kadm** jest pierwiastkiem toksycznym. Uszkadza kłębuszki i kanaliki nerkowe, powoduje anemię, choroby kostne, zaburzenia powonienia, białkomocz. Ponadto zmniejsza wydzielanie insuliny. Wpływa niekorzystnie na układ krążenia.

**Miedź** jest mikroelementem występującym w centrach aktywnych wielu enzymów. Potrzebna jest do tworzenia się krwinek czerwonych, wchodzi w skład hemocyjaniny, bierze udział w przesyłaniu impulsów nerwowych. Spożywanie nadmiaru miedzi prowadzić może do zaburzeń pokarmowych i uszkodzenia wątroby.

**Ołów.** Sole i tlenki tego pierwiastka są trucizną kumulującą się w organizmie. Toksyczne skutki działania ołowiu na organizm ludzki określa się nazwą ołowica. Skutkami toksyczności ołowiu są: zaburzenia tworzenia krwi, nadciśnienie tętnicze, neuropatia, a także uszkodzenia mózgu.

**Hemina.**  $C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3$  - chlorowodorek hematyny, jest to pochodna hemu zawierająca trójwartościowy atom żelaza  $Fe^{3+}$ . Powstaje z hemu lub hemoglobiny pod wpływem działania silnych związków utleniających. Nie ma możliwości wiązania tlenu i uczestniczenia w jego transporcie. Jest używana w medycynie sądowej do rozpoznania krwi.

**Dutasteryd.** (5 $\alpha$ ,17 $\beta$ )-*N*-{2,5-Bis(trifluorometylo)fenylo}-3-okso-4-azaandrost-1-ene-17-karboksyamid. Należy do grupy leków zwanych inhibitorami 5- $\alpha$  reduktazy. Hamują one wpływ testosteronu na gruczoł krokowy. Zapobiegają powstawaniu dihydrotestosteronu (DHT), bardziej aktywnej formy hormonu, który uważa się za odpowiedzialny za przerost prostaty.

### Przygotowanie Analizy

#### ***Jony metali***

Jony **kadm**, **miedzi** i **ołowiu** analizowano w postaci związków kompleksowych z użyciem tego samego liganda (**bizmutiol II**), co w przypadku jonów bizmutu. Dla uproszczenia, otrzymane w ten sposób związki oznaczono symbolami, odpowiednio: **Cd[bizII]<sub>2</sub>**, **Cu[bizII]<sub>2</sub>**, **Pb[bizII]<sub>2</sub>**. Krzywe kalibracyjne dla tych związków sporządzono w sposób analogiczny do krzywej kalibracyjnej otrzymanej dla Bi[bizII]<sub>3</sub>. Acetonowe roztwory analitów w stężeniach od 10<sup>-6</sup> do 10<sup>-5</sup> [mol dm<sup>-3</sup>] poddano analizie UV-Vis przy analitycznych długościach fali (Cd[bizII]<sub>2</sub>: 340nm, Cu[bizII]<sub>2</sub>: 356nm, Pb[bizII]<sub>2</sub>: 360nm).

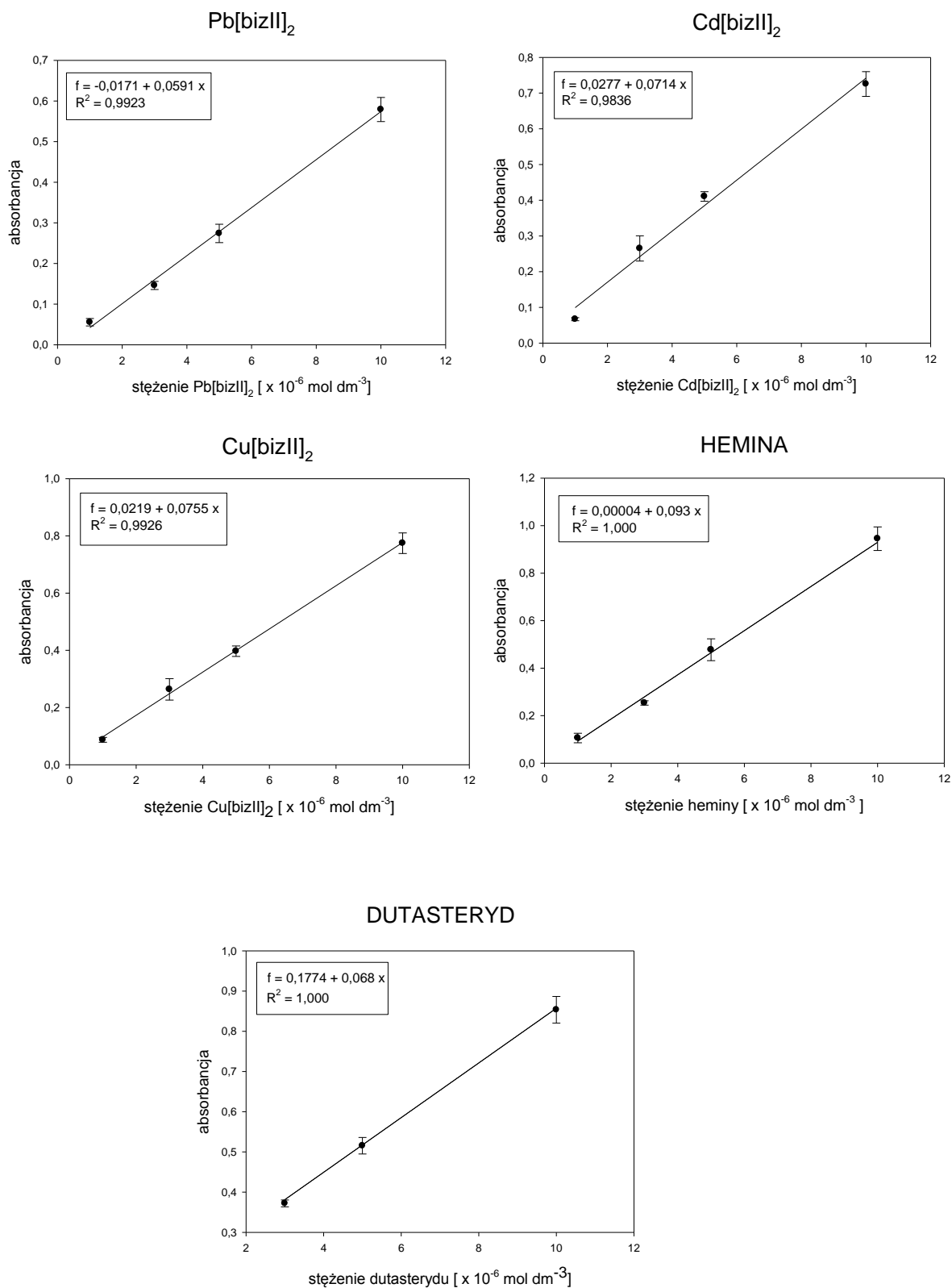
#### ***Hemina***

**Heminę** rozpuszczono w ultraczystym DMSO (dimetylosulfotlenek). Roztwory w stężeniach od 10<sup>-6</sup> do 10<sup>-5</sup> [mol dm<sup>-3</sup>] poddano analizie UV-Vis przy analitycznej długości fali 402 nm.

#### ***Dutasteryd***

Acetonowe roztwory **dutasterydu** w stężeniach od 3 · 10<sup>-6</sup> do 10<sup>-5</sup> [mol dm<sup>-3</sup>] poddano analizie UV-Vis przy analitycznej długości fali 330 nm.

Wykresy krzywych kalibracyjnych wszystkich analitów przedstawiono poniżej.



Wykres 11. Krzywe kalibracyjne dla poszczególnych analitów

Przygotowanie próbek do ekstrakcji (analogiczne do Bi[bizII]<sub>3</sub>, rozdział 4.11) oraz wyniki otrzymane dla poszczególnych analitów przedstawia tabela 11.

**Tabela 11. Przygotowanie oraz wyniki ekstrakcji dla poszczególnych analitów (n=3)**

analit	stężenie analitu [mol dm <sup>-3</sup> ]	stężenie cieczy jonowej [mol dm <sup>-3</sup> ]	wynik [mol dm <sup>-3</sup> ]	odzysk analitu [%]
Cu[bizII] <sub>2</sub>	1 · 10 <sup>-6</sup>	4 · 10 <sup>-3</sup>	0,60 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,09	60,4 ± 9,0
	3 · 10 <sup>-6</sup>		1,99 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,11	66,5 ± 3,6
	5 · 10 <sup>-6</sup>		4,17 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,31	83,5 ± 6,2
	10 · 10 <sup>-6</sup>		7,93 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,51	79,3 ± 5,1
Pb[bizII] <sub>2</sub>	1 · 10 <sup>-6</sup>	4 · 10 <sup>-3</sup>	0,78 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,05	78,1 ± 5,0
	3 · 10 <sup>-6</sup>		1,91 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,09	63,7 ± 3,0
	5 · 10 <sup>-6</sup>		3,81 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,25	76,3 ± 5,0
	10 · 10 <sup>-6</sup>		7,16 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,68	71,6 ± 6,8
Cd[bizII] <sub>2</sub>	1 · 10 <sup>-6</sup>	4 · 10 <sup>-3</sup>	0,71 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,04	71,4 ± 4,0
	3 · 10 <sup>-6</sup>		2,56 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,16	85,6 ± 5,3
	5 · 10 <sup>-6</sup>		3,58 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,13	71,7 ± 2,6
	10 · 10 <sup>-6</sup>		7,02 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,30	70,2 ± 3,0
Hemina	1 · 10 <sup>-6</sup>	4 · 10 <sup>-3</sup>	0,92 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,02	92,3 ± 2,0
	3 · 10 <sup>-6</sup>		2,72 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,08	90,7 ± 2,6
	5 · 10 <sup>-6</sup>		4,84 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,31	96,9 ± 6,2
	10 · 10 <sup>-6</sup>		9,71 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,19	97,1 ± 1,9
Dutasteryd	3 · 10 <sup>-6</sup>	4 · 10 <sup>-3</sup>	2,55 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,05	85,1 ± 1,6
	5 · 10 <sup>-6</sup>		4,51 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,03	90,2 ± 0,6
	10 · 10 <sup>-6</sup>		9,53 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,24	95,3 ± 2,4

#### 4.13 Właściwości wybranych cieczy jonowych. Analiza z ich użyciem.

Interesujące wyniki dla różnych analitów spowodowały rozszerzenie badań inne cieczy jonowe. Podobnie jak w przypadku [DDA][ClO<sub>4</sub>] (rozdział 4.9), na drodze prostej wymiany jonów, przygotowano następujące związki:

**Tabela 12. Skrót i nazwy wybranych cieczy jonowych**

ciecz jonowa	nazwa
[BDTA][ClO <sub>4</sub> ]	chloran (VII) benzylodimetylotetradecyloamoniowy
[ODA][ClO <sub>4</sub> ]	chloran (VII) dioktylodimetyloamoniowy
[BDA][ClO <sub>4</sub> ]	chloran (VII) benzylodimetyloalkiloamoniowy
[DDA][BF <sub>4</sub> ]	tetrafluoroboran didecylo-dimetyloamoniowy
[BDTA][BF <sub>4</sub> ]	tetrafluoroboran benzylodimetylotetradecyloamoniowy
[ODA][BF <sub>4</sub> ]	tetrafluoroboran dioktylodimetyloamoniowy
[BDA][BF <sub>4</sub> ]	tetrafluoroboran benzylodimetyloalkiloamoniowy
[DDA][NO <sub>3</sub> ]	azotan (V) didecylo-dimetyloamoniowy
[BDTA][NO <sub>3</sub> ]	azotan (V) benzylodimetylotetradecyloamoniowy
[ODA][NO <sub>3</sub> ]	azotan (V) benzylodimetylotetradecyloamoniowy
[BDA][NO <sub>3</sub> ]	azotan (V) benzylodimetyloalkiloamoniowy

W analogiczny do [DDA][ClO<sub>4</sub>] sposób (rozdział 4.9) wyznaczono ich czystości i właściwości (tabela 13).

**Tabela 13. Wyniki analizy elementarnej dla poszczególnych cieczy jonowych**

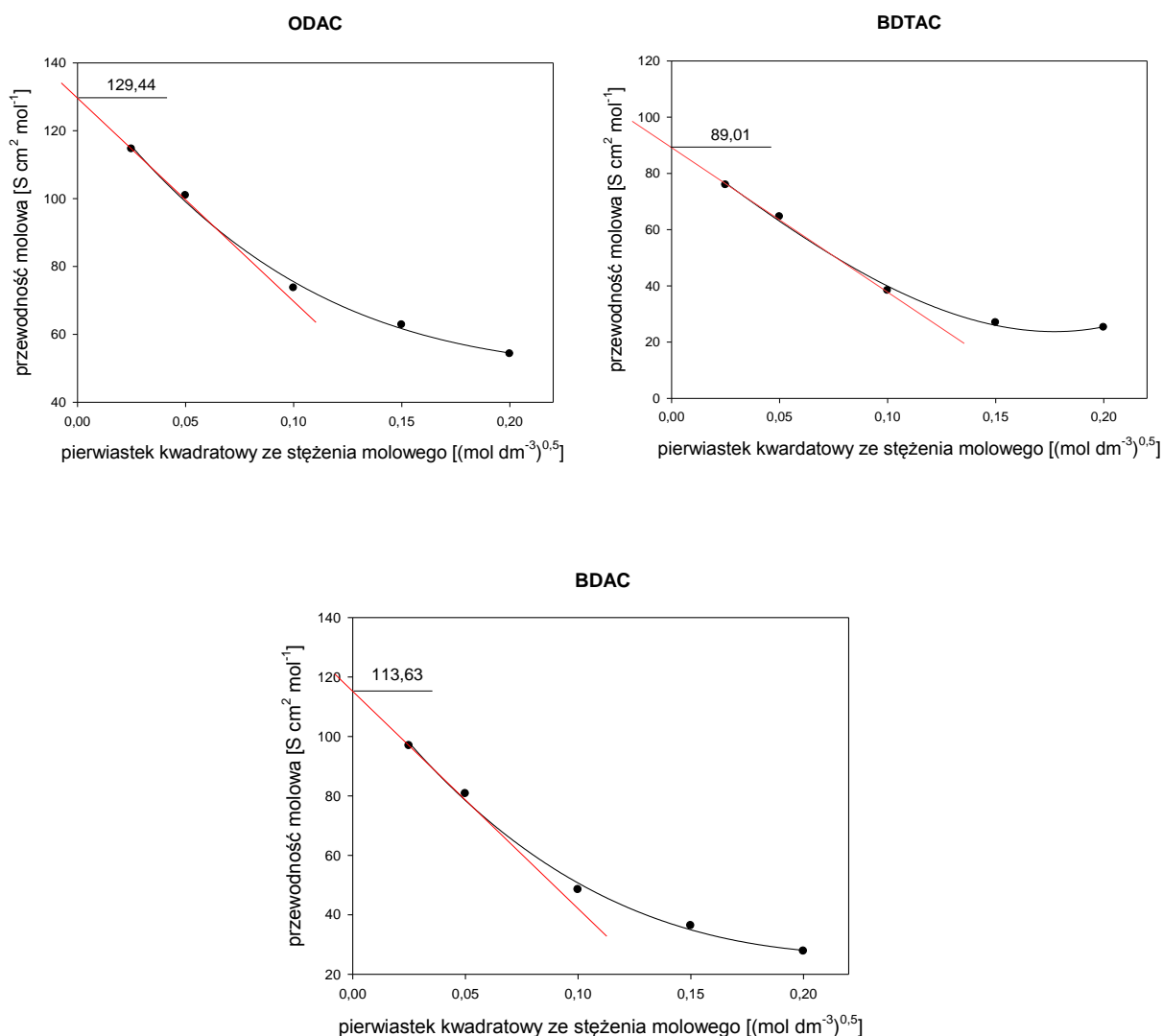
ciecz jonowa	zawartość teoretyczna [%]			wyniki analizy elementarnej [%]			czystość [%]		
	N	C	H	N	C	H	N	C	H
[BDTA][ClO <sub>4</sub> ]	3,24	63,93	9,80	2,95	61,14	9,86	91,04	95,63	100,61
[ODA][ClO <sub>4</sub> ]	3,79	58,43	10,90	3,46	57,50	11,62	91,29	98,40	106,60
[BDA][ClO <sub>4</sub> ]	3,36	63,29	9,66	3,13	61,16	10,18	93,15	96,63	105,38
[BDTA][BF <sub>4</sub> ]	3,34	65,87	10,10	2,83	61,38	9,22	84,73	93,18	91,28
[ODA][BF <sub>4</sub> ]	3,92	60,50	11,28	3,76	60,47	11,47	95,91	99,95	101,68
[BDA][BF <sub>4</sub> ]	3,46	65,27	9,96	3,17	63,29	10,60	91,61	96,96	106,42
[BDTA][NO <sub>3</sub> ]	7,10	70,01	10,73	7,05	69,05	11,54	99,29	98,62	107,54
[ODA][NO <sub>3</sub> ]	8,43	65,02	12,13	8,05	63,12	14,02	95,49	97,07	107,33
[BDA][NO <sub>3</sub> ]	7,37	69,63	10,61	7,08	68,17	11,11	96,06	97,90	104,71

Graniczne przewodności molowe trzech kationów wchodzących w skład tych związków ([TDBA]<sup>+</sup>, [BDA]<sup>+</sup>, [ADBA]<sup>+</sup>) wyznaczono na podstawie wykresów zależności przewodności molowych roztworów dobrze rozpuszczalnych chlorków od pierwiastków kwadratowych z ich stężeń molowych. Roztwory każdego z nich przygotowano według danych zawartych w tabeli 14.

Tabela 14. Przygotowanie roztworów cieczy jonowych do badań ich granicznych przewodności molowych

stężenie molowe $\times 10^{-3}$ [mol dm <sup>-3</sup> ]	pierwiastek kwadratowy ze stężenia molowego [mol <sup>1/2</sup> dm <sup>-3/2</sup> ]
0,625	0,025
2,500	0,050
10,000	0,100
22,500	0,150
40,000	0,200

Wykresy ilustrujące wyznaczanie granicznej przewodności molowych poszczególnych związków (wykres 12).



Wykres 12. Wyznaczanie granicznych przewodności molowych dla poszczególnych cieczy jonowych

Wykonano po trzy analogiczne serie pomiarów i na tej podstawie obliczono wartości granicznych przewodności molowych. Wyniki przedstawiono w tabeli 15.

**Tabela 15. Wyniki pomiarów granicznych przewodności molowych poszczególnych cieczy jonowych**

pomiary	przewodność molowa ODAC [S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ]	przewodność molowa BDTAC [S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ]	przewodność molowa BDAC [S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ]
pomiar 1	129,44	89,01	113,63
pomiar 2	130,43	92,34	110,05
pomiar 3	124,55	87,39	115,02
<b>wynik</b>	<b>128,14 ± 3,15</b>	<b>89,58 ± 2,52</b>	<b>112,90 ± 2,56</b>

Na podstawie uzyskanych wyników przeprowadzono obliczenia, które pozwoliły otrzymać wartości granicznych przewodności molowych poszczególnych kationów (tabela 16) i cieczy jonowych (tabela 17).

**Tabela 16. Obliczenia i wartości granicznych przewodności molowych poszczególnych jonów**

wyznaczona wartość granicznej przewodności molowej $\Lambda_o$ [S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ]	tablicowa wartość granicznej przewodności molowej anionu $\Lambda_o^-$ [S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ]	obliczona wartość granicznej przewodności molowej kationu $\Lambda_o - \Lambda_o^- = \Lambda_o^+$ [S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ]
[DDA][Cl] 87,07 ± 2,02	[Cl] <sup>-</sup> 76,35	10,72 ± 2,02
[BDTA][Cl] 89,58 ± 2,52		13,23 ± 2,52
[ODA][Cl] 128,14 ± 3,15		51,79 ± 3,15
[BDA][Cl] 112,90 ± 2,56		36,55 ± 2,56

Tabela 17. Obliczenia i wartości granicznych przewodności molowych poszczególnych cieczy jonowych

obliczona wartość granicznej przewodności molowej kationu $\Lambda_o^+ [S\ cm^2\ mol^{-1}]$	tablicowa wartość granicznej przewodności molowej anionu $\Lambda_o^- [S\ cm^2\ mol^{-1}]$	obliczona wartość granicznej przewodności molowej $\Lambda_o = \Lambda_o^+ + \Lambda_o^- [S\ cm^2\ mol^{-1}]$
[BDTA] <sup>+</sup> 13,23 ± 2,52	[ClO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> 60,70	[BDTA][ClO <sub>4</sub> ] 73,93 ± 2,52
[ODA] <sup>+</sup> 51,79 ± 3,15		[ODA][ClO <sub>4</sub> ] 112,49 ± 3,15
[BDA] <sup>+</sup> 36,55 ± 2,56		[BDA][ClO <sub>4</sub> ] 97,25 ± 2,56
[DDA] <sup>+</sup> 10,72 ± 2,02	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> 115,80	[DDA][BF <sub>4</sub> ] 126,52 ± 2,02
[BDTA] <sup>+</sup> 13,23 ± 2,52		[BDTA][BF <sub>4</sub> ] 129,03 ± 2,52
[ODA] <sup>+</sup> 51,79 ± 3,15		[ODA][BF <sub>4</sub> ] 167,59 ± 3,15
[BDA] <sup>+</sup> 36,55 ± 2,56		[BDA][BF <sub>4</sub> ] 152,35 ± 2,56
[DDA] <sup>+</sup> 10,72 ± 2,02	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> 61,60	[DDA][NO <sub>3</sub> ] 72,32 ± 2,02
[BDTA] <sup>+</sup> 13,23 ± 2,52		[BDTA][NO <sub>3</sub> ] 74,83 ± 2,52
[ODA] <sup>+</sup> 51,79 ± 3,15		[ODA][NO <sub>3</sub> ] 113,39 ± 3,15
[BDA] <sup>+</sup> 36,55 ± 2,56		[BDA][NO <sub>3</sub> ] 98,15 ± 2,56

Na podstawie wyznaczonych granicznych przewodności molowych, przewodności właściwych roztworów nasyconych oraz równania (4) (rozdział 4.9) obliczono rozpuszczalności w wodzie poszczególnych cieczy jonowych (tabela 18).

Tabela 18. Wartości wyznaczonych granicznych przewodności molowych, przewodności właściwych roztworów nasyconych oraz rozpuszczalności w wodzie poszczególnych cieczy jonowych

ciecz jonowa	przewodność właściwa roztworu nasyconego $\kappa_s [S\ cm^{-1}]$	rozpuszczalność w wodzie $c_s = \kappa_s / \Lambda_o [mol\ dm^{-3}]$
[BDTA][ClO <sub>4</sub> ] 73,93 ± 2,52	$221,52 \cdot 10^{-4} \pm 0,23 \cdot 10^{-4}$	$2,99 \cdot 10^{-4} \pm 0,19 \cdot 10^{-4}$
[ODA][ClO <sub>4</sub> ] 112,49 ± 3,15	$513,21 \cdot 10^{-4} \pm 0,14 \cdot 10^{-4}$	$4,56 \cdot 10^{-4} \pm 0,08 \cdot 10^{-4}$
[BDA][ClO <sub>4</sub> ] 97,25 ± 2,56	$124,14 \cdot 10^{-4} \pm 0,04 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-4} \pm 0,16 \cdot 10^{-4}$
[DDA][BF <sub>4</sub> ] 126,52 ± 2,02	$474,62 \cdot 10^{-5} \pm 0,02 \cdot 10^{-5}$	$3,75 \cdot 10^{-5} \pm 0,02 \cdot 10^{-5}$
[BDTA][BF <sub>4</sub> ] 129,03 ± 2,52	$113,10 \cdot 10^{-4} \pm 1,12 \cdot 10^{-4}$	$8,76 \cdot 10^{-5} \pm 0,71 \cdot 10^{-5}$
[ODA][BF <sub>4</sub> ] 167,59 ± 3,15	$113,18 \cdot 10^{-3} \pm 0,25 \cdot 10^{-3}$	$6,75 \cdot 10^{-4} \pm 0,13 \cdot 10^{-4}$
[BDA][BF <sub>4</sub> ] 152,35 ± 2,56	$438,2 \cdot 10^{-4} \pm 0,20 \cdot 10^{-4}$	$2,87 \cdot 10^{-4} \pm 0,17 \cdot 10^{-4}$
[DDA][NO <sub>3</sub> ] 72,32 ± 2,02	$532,24 \cdot 10^{-3} \pm 0,08 \cdot 10^{-3}$	$7,35 \cdot 10^{-3} \pm 0,06 \cdot 10^{-3}$
[BDTA][NO <sub>3</sub> ] 74,83 ± 2,52	$472,47 \cdot 10^{-3} \pm 0,03 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{-3} \pm 0,21 \cdot 10^{-3}$
[ODA][NO <sub>3</sub> ] 113,39 ± 3,15	$409,33 \cdot 10^{-3} \pm 0,10 \cdot 10^{-3}$	$3,61 \cdot 10^{-3} \pm 0,06 \cdot 10^{-3}$
[BDA][NO <sub>3</sub> ] 98,15 ± 2,56	$461,14 \cdot 10^{-3} \pm 0,01 \cdot 10^{-3}$	$4,69 \cdot 10^{-3} \pm 0,01 \cdot 10^{-3}$

Ponadto, podobnie jak w przypadku [DDA][ClO<sub>4</sub>] zbadano gęstości, temperatury topnienia oraz przeprowadzono analizy termogravimetryczne otrzymanych cieczy jonowych (tabela 19).

**Tabela 19. Wybrane właściwości poszczególnych cieczy jonowych**

ciecz jonowa	temperatura topnienia [°C]	gęstość [g cm <sup>-3</sup> ]	temperatura rozpadu [°C]	rozpuszczalność w wodzie [g/100g H <sub>2</sub> O]
[BDTA][ClO <sub>4</sub> ]	68 ± 0	1,25 ± 0,03	266	12,91 · 10 <sup>-3</sup> ± 0,74 · 10 <sup>-3</sup>
[ODA][ClO <sub>4</sub> ]	12 ± 0	1,52 ± 0,01	265	16,87 · 10 <sup>-3</sup> ± 0,33 · 10 <sup>-3</sup>
[BDA][ClO <sub>4</sub> ]	34 ± 0	0,89 ± 0,01	272	5,30 · 10 <sup>-3</sup> ± 0,67 · 10 <sup>-3</sup>
[DDA][BF <sub>4</sub> ]	59 ± 0	0,59 ± 0,04	N/A	1,56 · 10 <sup>-3</sup> ± 0,08 · 10 <sup>-3</sup>
[BDTA][BF <sub>4</sub> ]	68 ± 0	1,44 ± 0,02	255	3,67 · 10 <sup>-3</sup> ± 0,28 · 10 <sup>-3</sup>
[ODA][BF <sub>4</sub> ]	-3 ± 1	0,96 ± 0,01	212	24,11 · 10 <sup>-3</sup> ± 0,46 · 10 <sup>-3</sup>
[BDA][BF <sub>4</sub> ]	32 ± 0	0,77 ± 0,03	289	11,61 · 10 <sup>-3</sup> ± 0,62 · 10 <sup>-3</sup>
[DDA][NO <sub>3</sub> ]	-1 ± 1	0,81 ± 0,02	N/A	287,73 · 10 <sup>-3</sup> ± 1,99 · 10 <sup>-3</sup>
[BDTA][NO <sub>3</sub> ]	34 ± 0	1,11 ± 0,08	202	248,96 · 10 <sup>-3</sup> ± 8,50 · 10 <sup>-3</sup>
[ODA][NO <sub>3</sub> ]	-5 ± 1	0,85 ± 0,02	203	120,02 · 10 <sup>-3</sup> ± 2,50 · 10 <sup>-3</sup>
[BDA][NO <sub>3</sub> ]	35 ± 0	0,85 ± 0,01	193	178,22 · 10 <sup>-3</sup> ± 0,38 · 10 <sup>-3</sup>

N/A (*not available*) - brak danych

Następnie przeprowadzono ekstrakcje z użyciem wybranych cieczy jonowych (tabela 20). Wyboru dokonano na podstawie właściwości cieczy jonowych, przy czym za najistotniejsze kryterium uznano możliwie niską rozpuszczalność w wodzie.

Przygotowanie próbek do badań oraz wyniki przeprowadzonych ekstrakcji przedstawia tabela 20.

**Tabela 20. Przygotowanie oraz wyniki ekstrakcji przeprowadzonych z użyciem wybranych cieczy jonowych**

ciecz jonowa	stężenie analitu [mol dm <sup>-3</sup> ]	stężenie cieczy jonowej [mol dm <sup>-3</sup> ]	wynik [mol dm <sup>-3</sup> ]	odzysk [%]
[BDTA][BF <sub>4</sub> ]	1 · 10 <sup>-6</sup>	4 · 10 <sup>-3</sup>	0,98 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,03	98,32 ± 3,10
	3 · 10 <sup>-6</sup>		2,79 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,20	93,58 ± 6,90
	5 · 10 <sup>-6</sup>		4,75 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,09	95,21 ± 1,96
	10 · 10 <sup>-6</sup>		9,50 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,21	95,11 ± 2,13
[BDTA][ClO <sub>4</sub> ]	1 · 10 <sup>-6</sup>	4 · 10 <sup>-3</sup>	0,97 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,01	97,62 ± 1,50
	3 · 10 <sup>-6</sup>		2,85 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,16	95,34 ± 5,66
	5 · 10 <sup>-6</sup>		4,45 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,11	89,33 ± 2,20
	10 · 10 <sup>-6</sup>		9,80 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,31	98,24 ± 3,12
[DDA][BF <sub>4</sub> ]	1 · 10 <sup>-6</sup>	4 · 10 <sup>-3</sup>	0,92 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,01	92,65 ± 1,90
	3 · 10 <sup>-6</sup>		2,67 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,11	89,23 ± 3,68
	5 · 10 <sup>-6</sup>		4,69 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,14	93,82 ± 2,96
	10 · 10 <sup>-6</sup>		9,65 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,11	96,58 ± 1,11
[ODA][BF <sub>4</sub> ]	3 · 10 <sup>-6</sup>	4 · 10 <sup>-3</sup>	2,72 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,11	90,77 ± 3,77
	5 · 10 <sup>-6</sup>		4,27 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,12	85,46 ± 2,51
[ODA][ClO <sub>4</sub> ]	3 · 10 <sup>-6</sup>	4 · 10 <sup>-3</sup>	2,58 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,09	86,15 ± 3,11
	5 · 10 <sup>-6</sup>		4,13 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,13	82,65 ± 2,62
[BDA][BF <sub>4</sub> ]	3 · 10 <sup>-6</sup>	4 · 10 <sup>-3</sup>	2,53 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,14	84,61 ± 4,27
	5 · 10 <sup>-6</sup>		4,54 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,13	90,87 ± 2,71
[BDA][ClO <sub>4</sub> ]	3 · 10 <sup>-6</sup>	4 · 10 <sup>-3</sup>	2,37 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,15	79,23 ± 5,31
	5 · 10 <sup>-6</sup>		4,31 · 10 <sup>-6</sup> ± 0,20	86,35 ± 4,02

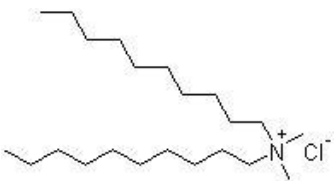
Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły uznać proponowaną metodę za skuteczną i wartą opisaną. Można stwierdzić, że w warunkach optymalnych metoda ekstrakcji z użyciem odpowiedniej cieczy jonowej, tworzonej w środowisku próbki, jest odpowiednia do oznaczania wybranych analitów.

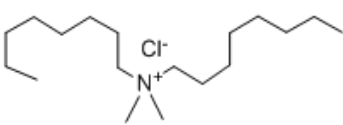


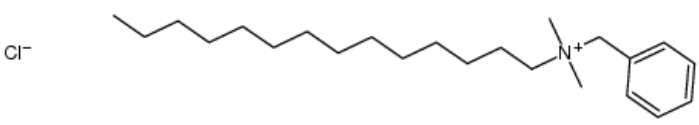
## 5. APARATURA I ODCZYNNIKI

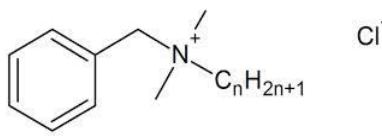
### 5.1 Odczynniki

- Ciecze jonowe  
Do syntezy cieczy jonowych użyto odczynników:

NAZWA	chlorek didecyldimetyloamoniowy
wzór sumaryczny	$C_{22}H_{48}ClN$
skrót	DDAC
masa molowa	362.08 g/mol
dystrybutor	Parchem
czystość	75%
budowa	

NAZWA	chlorek dimetylodioktyloamoniowy
wzór sumaryczny	$C_{18}H_{20}ClN$
skrót	ODAC
masa molowa	305.97 g/mol
dystrybutor	Parchem
czystość	50%
budowa	

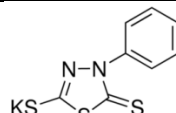
NAZWA	chlorek benzylodimetylotetradecyloamoniowy
wzór sumaryczny	$C_{23}H_{42}ClN$
skrót	BDTAC
masa molowa	368.04 g/mol
dystrybutor	Sigma- Aldrich
czystość	99%
budowa	

NAZWA	chlerek benzylodimetyloalkiloamoniowy
wzór sumaryczny	$C_9H_{13}ClNC_nH_{2n+1}$ n = 8, 10, 12, 14, 16, 18
skrót	BDAC
dystrybutor	Sigma - Aldrich
czystość	95%
budowa	 <p>n = 8, 10, 12, 14, 16, 18</p>

#### Sole zawierające przeciwjony

sól	nazwa	dystrybutor	czystość
$NaNO_3$	azotan (V) sodu	Sigma-Aldrich	>99%
$Na_2SO_4$	siarczan (VI) sodu	Sigma-Aldrich	>99%
$NaBF_4$	tetrafluoroboran sodu	Sigma-Aldrich	98%
$NaClO_4 \cdot H_2O$	chloran (VII) sodu jednowodny	Sigma-Aldrich	>99%

- Anality

analit	nazwa	dystrybutor	czystość
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	azotan (V) kadmu czterowodny	Sigma-Aldrich	98%
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	azotan (V) miedzi (II) trójwodny	Sigma-Aldrich	99%
$Pb(NO_3)_2$	azotan (V) ołowiu (II)	Sigma-Aldrich	99%
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	azotan (V) bizmutu (III) pięciowodny	Sigma-Aldrich	98%
	bizmutiol II 5-Merkapto-3-fenyl-1,3,4-tiodiazolo-2(3H)- tionian potasu	Sigma-Aldrich	99%
dutasteryd	(5 $\alpha$ ,17 $\beta$ )-N-{2,5-Bis(trifluorometylo)fenylo}- 3-okso-4-azaandrost-1-ene-17-karboksyamid	Sigma-Aldrich	reference standard
hemina	chlorowodorek hematyny	Sigma-Aldrich	90%

- Rozpuszczalniki

ropuszczalnik	nazwa	dystrybutor	czystość
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	aceton	Sigma-Aldrich	>99,9%
CH <sub>3</sub> OH	metanol	Sigma-Aldrich	>99,9%
CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub>	dimetylosulfotlenek	Sigma-Aldrich	>99,7%

## 5.2 Aparatura

- ICP-OES (*inductively coupled plasma optical emission spectrometer*)  
Spektrometr Emisyjny ze Wzbudzeniem Plazmowym. Varian VISTA-MPX
- Spektrofotometr UV-Vis. Specord Plus
- Spektrofotometr UV-Vis. Camspec - M550 Double Beam Scanning
- Konduktometr laboratoryjny N572 MERA ELWRO
- pH metr typu N517
- Waga analityczna o dokładności 0,0001g
- Wirówka laboratoryjna
- Suszarka laboratoryjna



## 6. PODSUMOWANIE

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy badań prowadzonych nad opracowaniem i optymalizacją nowoczesnej metody ekstrakcji z użyciem cieczy jonowej, tworzonej w środowisku próbki.

### *Procedura*

Uproszczony schemat procedury przedstawia się następująco:

Do roztworu zawierającego **analit**, dodano kolejno:

- **kation** (roztwór surfaktanta kationowego)
- **anion** (sól rozpuszczalna, zawierająca pożądaną przeciwjon)

W ten sposób, w środowisku próbki, tworzy się trudnorozpuszczalna **ciecz jonowa**, rozproszona w objętości fazy wodnej i co najważniejsze: zdolna do całkowitej ekstrakcji analitu. Powstałą ciecz jonową należy **oddzielić** od fazy wodnej, rozpuścić i poddać **analizie**.

### *Analizy i techniki analityczne*

Ekstrakcje prowadzone były na jonach **bizmutu, kadmu, miedzi i ołowiu**, kompleksowanych bizmutiolem II (sól potasowa 5-merkapto-3-fenyl-1,3,4-tiadiazolo-2-tionu) oraz na **heminie i dutasterydzie**. Na potrzeby tej pracy analiza ilościowa, prowadzona była przy pomocy spektrofotometrii **UV-Vis** oraz **ICP-OES**.

### *Ciecze jonowe*

Do badań nad metodą przeznaczono cztery surfaktanty kationowe: chlorek didecyldimetyloamoniowy (**DDAC**), chlorek benzylodimetylotetradecyloamoniowy (**BDTAC**), chlorek dioktyldimetyloamoniowy (**ODAC**), chlorek alkilodimetylobenzyloamoniowy (**BDAC**) oraz następujące przeciwjony: **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>**. Otrzymano 12 cieczy jonowych oraz zbadano podstawowe właściwości fizykochemiczne w celu możliwości określenia warunków prowadzenia planowanej ekstrakcji.

## **Wyniki**

Za kluczową właściwość cieczy jonowych (w kwestii dalszego zastosowania) uznano rozpuszczalność w wodzie. Ekstrakcje przeprowadzone z użyciem wszystkich cieczy jonowych, wskazują, że najlepsze z nich charakteryzują się rozpuszczalnością o dwa rzędy wielkości mniejszą od tych, które dały najgorsze wyniki ekstrakcji.

Okazało się, że ekstrakcja prowadzona przy stężeniu cieczy jonowej poniżej CMC surfaktanta kationowego, daje słaby odzysk. Niemniej jednak świadczy to o zdolności ekstrakcyjnej cieczy jonowej poniżej krytycznego stężenia micelizacji surfaktanta kationowego. Według bardziej szczegółowych wyników, ciecze jonowe wykazują zdolność ekstrakcyjną już nieco powyżej swojej rozpuszczalności. Przy obserwowanych bardzo małych wartościach tego parametru, opracowana metoda pozwala na zatężenie analitu przy niewielkich stężeniach fazy ekstrahującej (od  $0,03 \cdot 10^{-3}$  do  $7,35 \cdot 10^{-3}$  [mol dm<sup>-3</sup>] dla zbadanych cieczy jonowych). Oznacza to, że teoretycznie z objętości 10 L wody możliwa jest całkowita ekstrakcja jonów metali przy użyciu zaledwie 0,128 g [DDA][ClO<sub>4</sub>]. W praktyce jednak, minimalna ilość użytej cieczy jonowej jest zależna od stężenia analitu w roztworze. Badania dowodzą, że przy stężeniu kompleksu bizmutu z bizmutiolem II, w granicach od  $10^{-6}$  do  $10^{-5}$  [mol dm<sup>-3</sup>], uzyskać można odzysk na poziomie nawet **94%** dla stężenia [DDA][ClO<sub>4</sub>] wynoszącego  $1,5 \cdot 10^{-3}$  [mol dm<sup>-3</sup>]. W przeliczeniu na **10 L** roztworu wodnego, ekstrakcja wymaga użycia **5,51 g cieczy jonowej** do oczyszczenia fazy wodnej.

Badania pozwoliły ustalić, że optymalne stężenie cieczy jonowej użytej do ekstrakcji badanych analitów najczęściej przekracza stukrotnie jej rozpuszczalność. Ze względu na znikome rozpuszczalności badanych cieczy jonowych, stężenia te nie przekraczają tysięcznych części wartości stężeń liczonych w [mol dm<sup>-3</sup>] ( $X \cdot 10^{-3}$  [mol dm<sup>-3</sup>])

## **Wnioski**

**Ekstrakcja z użyciem cieczy jonowej tworzonej w środowisku próbki znalazła zastosowanie w ekstrakcji zaproponowanych analitów.** Poza możliwością oznaczania analitu przy pomocy ekstrakcji, proces zatężania i separacji od fazy wodnej związków chemicznych pozwala na skuteczne i wydajne oczyszczanie próbek wodnych.

Spełnione zostało założenie o sprawnej i szybkiej ekstrakcji. Opierając się na przeprowadzonych badaniach stwierdzić można szerokie spektrum zastosowań takiej procedury. Istotna jest jej prostota, stosunkowo niski koszt i niskie zużycie odczynników. Co ważne, są to odczynniki dużo bardziej bezpieczne od tych używanych w klasycznej ekstrakcji cieczowej.

Jakość ekstrakcji zależy od właściwości użytej cieczy jonowej, nie zależy zasadniczo od pH roztworu, ani obecności jonów nie wchodzących w skład cieczy jonowej (zasolenie). Do utworzenia ekstrahującej fazy cieczy jonowej nie jest konieczne stężenie surfaktanta kationowego powyżej jego CMC. Musi być jednak wystarczające, żeby możliwa była pełna solubilizacja (wchłonięcie) analitu.



## 7. SUMMARY

This research concerns development and optimization of the modern extraction method using ionic liquid formed in the volume of the analyte sample solution.

### *Procedure*

Simplified scheme of the procedure presents as follows:

Solution containing the **analyte**, is enriched with

- **cation** (cationic surfactant solution) and
- **anion** (soluble salt containing the desired counterion)

This way, the sparingly soluble **ionic liquid** is formed in the sample solution. At the moment of formation, it is dispersed in the aqueous phase volume, and most importantly, capable of the complete extraction of the analyte. Centrifuged ionic liquid must be **isolated** from the aqueous phase, dissolved and **analyzed**.

### *Analytes and analytical techniques*

The extractions were performed for **bismuth, cadmium, copper and lead** ions, complexed with bismuthiol II (the potassium salt of 5-mercapto-3-phenyl-1,3,4-thiadiazole-2-thione), **hemin** and **dutasteride**. For the purposes of this study quantitative analysis was carried out using a **UV-Vis** spectrophotometry and **ICP-OES**.

### *Ionic Liquids*

Method was developed using four cationic surfactants: didecyldimethylammonium chloride (**DDAC**) benzyldimethyltetradecylammonium chloride (**BDTAC**), dioctyldimethylammonium chloride (**ODAC**) of alkyldimethylbenzyl chloride (**DBAC**) and following counterions: **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**, **ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>**, **BF<sub>4</sub><sup>-</sup>**. This combination resulted with 12 ionic liquids, their basic physicochemical properties were tested to determine the best conditions of the planned extraction.

## **Results**

Solubility in water was found the most important, in terms of applications, ionic liquid's property. The extractions' results for considered ionic liquids show that the best of them are characterized by a solubility of about two orders of magnitude lower than those giving the least results.

Studies show that the extraction carried out at the concentrations below the CMC (critical micelle concentration) of the (ionic liquid forming) surfactant gives poor recovery. Nevertheless, it proves the extractive capacity of the ionic liquid below the critical micelle concentration of cationic surfactant. According to more specific results, ionic liquids demonstrate extracting abilities slightly above its solubility. For a very low solubility values (as observed), developed method allows for preconcentration of the analyte at very small concentrations of the extracting phase (from  $0,03 \cdot 10^{-3}$  to  $7,92 \cdot 10^{-3}$  [mol dm<sup>-3</sup>] for the investigated ionic liquids). This means that theoretically a water sample of 10L volume can be completely extracted of metal ions using only 0,128 g [DDA][ClO<sub>4</sub>]. In practice, however, the minimum amount of ionic liquid used depends on the concentration of the analyte in solution. Studies have shown that for the concentration of bismuth-bismuthiol II complex at the range of  $10^{-6}$  to  $10^{-5}$  [mol dm<sup>-3</sup>], recovery can be achieved at around **94%** for the concentration of [DDA][ClO<sub>4</sub>] amounting of  $1,5 \cdot 10^{-3}$  [mol dm<sup>-3</sup>]. This means that **10 L** extraction involves the use of **5,51 g** of the ionic liquid to completely purify the water phase.

Studies have established that the optimum concentration of the ionic liquid used for optimum extraction most frequently exceeds one hundred times its solubility.

## **Conclusions**

**New extraction method using ionic liquid formed in the volume of the sample was used for the determination of proposed analytes.** It enables determination of the analytes by extraction process for the preconcentration and separation it from the aqueous phase, and allows effective and efficient purification of the water samples.

Quick and efficient extraction method has met established features. Studies show wide range of its applications. It is characterized by easy performance, relatively low cost and low consumption of reagents. Importantly, the reagents used are the new generation

solvents (non flammable, non volatile and much less toxic than those used for the classic liquid extraction).

The quality of extraction depends on the properties of the ionic liquid used, but does not depend substantially on the pH of the solution, or ions which are not part of the ionic liquid (salinity). To form the ionic liquid extracting phase the cationic surfactant concentration above its CMC is not required. However, it must be sufficient to allow for complete solubilization (absorption) of the analyte.



## 8. LITERATURA

- [1] **Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Poznaniu**, *Raport o stanie środowiska w Wielkopolsce w roku 2013*, Biblioteka Monitoringu Środowiska (2014) ISSN 1689-5371
- [2] **Zhang X., Sun N., He X., Lu X., Zhang X.**, *Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation 2006* American Institute of Physics (2001) [DOI: 10.1063/1.2204959]
- [3] **Suojiang Z.**, *Ionic Liquids: Physicochemical Properties* (2009) 4-10
- [4] **Zhao D.**, *Environmentally Benign Petrochemical Catalytic Chemistry and Reaction Engineering, Catalysis Today, Vol. 74, Issues 1–2* (2002) 157–189
- [5] **Holbrey J., Seddon K.**, *Ionic Liquids, Clean Products and Processes 1* (1999) 223-236
- [6] **Welton T.**, *Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. Chemical reviews, 99(8)* (1999) 2071-2084
- [7] **Wasserscheid P., Keim W.**, *Ionic Liquids in synthesis. Second edition, Wiley-VCH*, (2000) Weinheim, Germany ISBN 978-3-527-31239-9
- [8] **Hagiwara, Ito**, *Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions, Journal of fluorine chemistry, Elsevier, Vol. 105, No. 2* (2000) 221-228
- [9] **Freemantle M.**, *New horizons for Ionic liquids. Chem Eng News 79* (2001) 21-25
- [10] **Earle M., Seddon K.**, *Ionic Liquids, Pure Appl. Chem. 72* (2000) 1391-1398
- [11] **Wasserscheid P., Keim W.**, *Ionic Liquids in Synthesis, second edition, Wiley-VCH* (2008) ISBN 978-3-527-31239-9, Weinheim, Germany
- [12] **Chauvin Y.**, *Chemtech 25* (1995) 26-30
- [13] **Pernak J., Czepukowicz A., Pozniak R.**, *New ionic liquids and their antielectrostatic properties. Ind.Eng.Chem.Res., 40* (2001) 2379
- [14] **Brennecke J., Maginn E.**, *Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing. AICHEJ;47* (2001) 2384–9
- [15] **Bruggeman P., Leys C.**, *J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 42* (2009) 053001-1-28

- [16] **Deetlefs M., Seddon K., Sharab M.,** *Predicting physical properties of ionic liquids.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 642–649
- [17] **Fitzwater G., Geissler W., Moulton R., Plechkova N., Robertson A., Seddon K., Swindalland J., Wan Joo K.,** *Ionic Liquids: Sources of Innovation, Q002, QUILL, Belfast,* <http://quill.qub.ac.uk/sources> (2005)
- [18] **Deetlefs M., Seddon K.,** *Chim. Oggi-Chem. Today* (2006) 24, 16-23
- [19] **Greaves T., Drummond C.,** *Protic ionic liquids: properties and applications.* *Chemical Reviews*, 108(1) (2007) 206-237
- [20] **Greaves T., Drummond C.,** *Ionic liquids as amphiphile self-assembly media.* *Chemical Society Reviews*, 37, 8 (2008) 1709-1726
- [21] **Tao G., He L., Liu W., Xu L., Xiong W., Wang T., Kou Y.,** *Preparation, characterization and application of amino acid-based green ionic liquids.* *Green Chemistry*, 8(7) (2006) 639-646
- [22] **Fukaya Y., Iizuka Y., Sekikawa K., Ohno H.,** *Bio ionic liquids: room temperature ionic liquids composed wholly of biomaterials.* *Green Chemistry*, 9(11) (2007) 1155-1157
- [23] **Zech O., Kellermeier M., Thomaier S., Maurer E., Klein R., Schreiner C., Kunz W.,** *Alkali metal oligoether carboxylates - a new class of ionic liquids.* *Chemistry – A European Journal*, 15(6) (2009) 1341-1345
- [24] **Wasserscheid P., Keim W.,** *Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH* (2004) ISBN 1 978-3-527-31239-9, Weinheim, Germany
- [25] **Martínez-Palou R.,** *Química en Microondas. (E-book).* CEM Publishing, ISBN 0972222921, Matthew, NC (2006) 131-154
- [26] **Gu Y., Li G.,** *Ionic Liquid-base Catalysis with Solids: State of the Art Adv. Synth. Catal.* 351 (2009) 817-847
- [27] **Toma S., Meciariova M., Sebesta R.,** *Are Ionic Liquids Suitable Media for Organocatalytic Reactions ?, Eur. J. Org. Chem.* (2009) 321-327
- [28] **Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D.,** *Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications.* *Appl. Catal. A.* (2010) 373, 1-56

- [29] **Pârvulescu V., Hardacre C.,** *Catalysis in ionic liquids. Chem. Rev.* (2007) 107, 6
- [30] **van Rantwijk F., Sheldon R.,** *Biocatalysis in ionic liquids. Chem. Rev.,* 107, 6 (2007) 2757-2785
- [31] **Muginova S., Galimova A., Polyakov A., Shekhovtsova T.,** *Ionic Liquids in enzymatic catalysis and biochemical methods of analysis: Capabilities and prospects. J. Anal. Chem.,* 65 (2010) 331-351
- [32] **Moniruzzaman M., Nakashima K., Kamiya N., Goto M.,** *Recent advances of enzymatic reactions in ionic liquids. Biochem. Eng. J.,* 48 (2010) 295-314
- [33] **Torimoto T., Tsuda T., Okazaki K., Kuwabata S.,** *New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquid, Adv. Mater.,* 22 (2010) 1196-1221
- [34] **Zakrzewska M., Bogel-Lukasik E., Bogel-Lukasik R.,** *Solubility of Carbohydrates in Ionic Liquids. Energy Fuels* 24 (2010) 737-745
- [35] **Li H., Ibrahim M., Agberemi I., Kobrak M.,** *The relationship between ionic structure and viscosity in room-temperature ionic liquids, Journal of Chemical Physics* (2008) 129, 124507/1-12
- [36] **Srivastava N., Tiwari T.,** *New trends in polymer electrolytes: a review. E-Polymers. Article Number: 146* (2009) ISSN 1618-7229
- [37] **McFarlane J., Ridenour W., Luo H., Hunt R, DePaoli D,** *Room temperature ionic liquids for separating organics from produced water. Sep. Sci. Technol.,* 40 (2005) 1245-1265
- [38] **Ohno H., Fukumoto K.,** *Progress in ionic liquids for electrochemical reaction matrices. Electrochemistry,* 76 (2008) 16-23
- [39] **Hapiot P., Lagrost C.,** *Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids. Chemical Reviews,* 108(7) (2008) 2238-2264
- [40] **Han D., Row K.,** *Recent Applications of Ionic Liquids in Separation Technology. Molecules,* 15 (2010) 2405-2426
- [41] **Poole C., Poole S.,** *Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids. J. Chromatog. A,* 1217 (2010) 2268-2286

- [42] **Blanchard L., Hancu D., Beckman E., Brennecke E.,** *Green processing using ionic liquids and CO<sub>2</sub>. Nature, 399(6731) (1999) 28-29*
- [43] **Park S., Kazlauskas R.,** *Biocatalysis in ionic liquids-advantages beyond green technology. Curr. Opin. Biotechnol., 2, 14 (2003) 432-437*
- [44] **van Rantwijk F., Lau R., Sheldon R.,** *Biocatalytic transformations in ionic liquids. Trends Biotechnol., 21 (2003) 131-138*
- [45] **Kragl U., Eckstein M., Kaftzik N.,** *Enzyme catalysis in ionic liquids. Curr. Opin. Biotechnol., 13 (2002) 565-571*
- [46] **Erbeldinger M., Mesian A., Russell A.,** *Enzymatic catalysis of formation of Z-aspartame in ionic liquid—an alternative to enzymatic catalysis in organic solvents. BiotechnolProg 16 (2000) 1129-31*
- [47] **Zhen Y., Pan W.,** *Ionic liquids: Green solvents for nonaqueous biocatalyst, Enzyme and Microbial Technology 37(1) (2005) 19-28*
- [48] **Poole C., Kersten B., Ho S., Coddens M., Furton K.,** *J. Chromatogr. 352 (1986) 407-42*
- [49] **Poole S. Shetty K., Poole C.** *Anal. Chim. Acta 218 (1989) 241-264*
- [50] **Armstrong D, He L., Liu Y-S.,** *Anal. Chem. 71 (1999) 3873-3876*
- [51] **Huang X., Luckey J., Gordon M., Zare R.,** *Anal. Chem. 61 (1989) 766-770*
- [52] **Harrold M., Wojtusik M., Riviello J., Henson P.,** *J. Chromatogr. 640 (1993) 463-471*
- [53] **Quang C., Khaledi M.,** *Anal. Chem. 65 (1993) 3354-3358*
- [54] **Yanes E., Gratz S., Stalcup A.,** *Analyst 125 (2000) 1919-1923*
- [55] **Berthod A., Carda-Broch S.,** *Use of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in countercurrent chromatography. Analytical and Bioanalytical Chemistry 380(1) (2003) 168-77*
- [56] **Carda-Broch S., Berthod A., Armstrong D.,** *Anal. Bioanal. Chem. 375 (2003) 191-199*
- [57] **Plechkova N., Seddon K.,** *Applications of ionic liquids in the chemical industry Chem.Soc.Rev. 37 (2008)123-150*

- [58] **Lin H., Zhang Y., Han M., Yang L.** *Aqueous ionic liquid based ultrasonic assisted extraction of eight ginsenosides from ginseng root. Ultrasonic Sonochemistry.* 20 (2013) 680-684
- [59] **Esceduro L., Martinis E., Olsina R., Wuilloud R.** *Arsenic speciation analysis in mono-varietal wines by on-line ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction. Food Chemistry.* 138 (2013) 484-490
- [60] **Rezaee M., Assadi Y., Milani Hosseini M., Aghaee E., Ahmadi F., Berijani S.** *Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. J. Chromatogr. A.* 1116 (2006) 1-9
- [61] **Yang L., Li L., Liu T., Zu Y., Yang F., Zhao C., Zhang L., Chen X., Zhang Z.** *Development of sample preparation method for isoliquiritigenin, liquiritin, and glycyrrhizic acid analysis in licorice by ionic liquids – ultrasound based extraction and high – performance liquid chromatography detection. Food Chemistry.* 138 (2013) 173-179



## 9. SPIS TABEL

**Tabela 1.** Temperatuty topnienia przykładowych cieczy jonowych

**Tabela 2.** Wybrane właściwości cieczy jonowych

**Tabela 3.** Charakterystyka roztworów DDAC przygotowanych do wyznaczenia CMC surfaktanta

**Tabela 4.** Przygotowanie próbek przy wzrastającym stężeniu surfaktanta.  
Optymalizacja stężenia surfaktanta

**Tabela 5.** Wyniki analizy elementarnej [DDA][ClO<sub>4</sub>] (n=2)

**Tabela 6.** Przygotowanie roztworów [DDA][Cl] do badania jego granicznej przewodności molowej

**Tabela 7.** Wynik pomiarów granicznej przewodności molowej [DDA][Cl]

**Tabela 8.** Wybrane właściwości [DDA][ClO<sub>4</sub>]

**Tabela 9.** Wyniki badań dokładności i precyzji metody (n=3)

**Tabela 10.** Parametry metody

**Tabela 11.** Przygotowanie oraz wyniki ekstrakcji dla poszczególnych analitów

**Tabela 12.** Skróty i nazwy wybranych cieczy jonowych

**Tabela 13.** Wyniki analizy elementarnej dla poszczególnych cieczy jonowych

**Tabela 14.** Przygotowanie roztworów cieczy jonowych do badań ich granicznych przewodności molowych

**Tabela 15.** Wyniki pomiarów granicznych przewodności molowych poszczególnych cieczy jonowych

**Tabela 16.** Obliczenia i wartości granicznych przewodności molowych poszczególnych jonów

**Tabela 17.** Obliczenia i wartości granicznych przewodności molowych poszczególnych cieczy jonowych

**Tabela 18.** Wartości wyznaczonych granicznych przewodności molowych, przewodności właściwych roztworów nasyconych oraz rozpuszczalności w wodzie poszczególnych cieczy jonowych

**Tabela 19.** Wybrane właściwości poszczególnych cieczy jonowych

**Tabela 20.** Przygotowanie oraz wyniki ekstrakcji przeprowadzonych z użyciem wybranych cieczy jonowych

## 10. SPIS RYSUNKÓW

- Rysunek 1.** Uproszczony schemat rozdziału mieszaniny składników I, II i III między matrycę pierwotną a fazę dobrze rozpuszczającą składnik I
- Rysunek 2.** Graficzna interpretacja podziału (a) i adsorpcji (b) analitu, gdy faza I jest matrycą pierwotną, a faza II matrycą wtórną układu
- Rysunek 3.** Typy ekstrakcji
- Rysunek 4.** Wybrane jony, najczęściej wchodzące w skład cieczy jonowych
- Rysunek 5.** Schemat przedstawiający obecne i potencjalne zastosowania cieczy jonowych
- Rysunek 6.** Schematyczne przedstawienie CPE dla oznaczania jonów metali. (A) roztwór pierwotny zawierający jony metali, (B) jony metali w postaci związku kompleksowego po dodaniu czynnika chelatującego, (C) micelle z rozpuszczonym w rdzeniach analitem, (D) rozwarstwienie faz w punkcie zmętnienia
- Rysunek 7.** Schematyczne przedstawienie przeprowadzonego doświadczenia. Po wprowadzeniu do roztworu analitu, surfaktanta kationowego i przeciwjonu pojawia się charakterystyczna „chmura”. Po odwirowaniu następuje wyraźny podział faz
- Rysunek 8.** Schemat „zamykania” analitu we wnętrzach struktur micelarnych powyżej CMC surfaktanta
- Rysunek 9.** Schemat form strukturalnych  $[DDA][ClO_4]$ , powstających podczas miareczkowania DDAC przy pomocy  $NaClO_4$  dla wyjściowego stężenia surfaktanta poniżej CMC. (A) Pojedyncze cząsteczki surfaktanta w roztworze wodnym, zachowujące się jak prosty elektrolit. (B) Pierwszy punkt końcowy miareczkowania – stechiometria  $ClO_4^-$  do  $DDA^+$  jak 1:2. (C) drugi punkt końcowy miareczkowania – stechiometria  $ClO_4^-$  do  $DDA^+$  jak 1:1

**Rysunek 10.** Interpretacja graficzna mechanizmu tworzenia cieczy jonowej w roztworze wodnym

**Rysunek 11.** Identyfikacja sygnału analitycznego dla  $\text{Bi}[\text{bizII}]_3$

## 11. SPIS WYKRESÓW

**Wykres 1.** Wyznaczanie krytycznego punktu micelizacji CMC

**Wykres 2.** Odzysk bizmutu dla próbek przy stężeniach surfaktanta w stężeniach poniżej i powyżej jego CMC

**Wykres 3.** Wyznaczanie optymalnego stężenia surfaktanta przy różnej zawartości bizmutu w próbkach

**Wykres 4.** Miareczkowanie konduktometryczne roztworu DDAC jonami  $\text{ClO}_4^-$

**Wykres 5.** Widmo UV-Vis związku kompleksowego  $\text{Bi}[\text{bizII}]_3$

**Wykres 6.** Krzywa kalibracyjna związku kompleksowego  $\text{Bi}[\text{bizII}]_3$

**Wykres 7.** Porównanie krzywych kalibracyjnych związku kompleksowego  $\text{Bi}[\text{bizII}]_3$  przygotowanych z użyciem cieczy jonowej (rozpuszczonej acetonem i metanolem) oraz bez użycia cieczy jonowej

**Wykres 8.** Wyznaczanie granicznej przewodności molowej  $[\text{DDA}][\text{Cl}]$

**Wykres 9.** Wyniki ekstrakcji jonów bizmutu przeprowadzonej przy stężeniach cieczy jonowej nieznacznie przekraczających jej rozpuszczalność

**Wykres 10.** Krzywa kalibracyjna  $\text{Bi}[\text{bizII}]_3$

**Wykres 11.** Krzywe kalibracyjna dla poszczególnych analitów

**Wykres 12.** Wyznaczanie granicznych przewodności molowych dla poszczególnych cieczy jonowych



## 12. DOROBEK NAUKOWY

- **Properties and analytical application of Ionic Liquids based on Didecyldimethylammonium cation.** *39th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering*, Tatranské Matliare, Slovak Republic, p. 444-449, 2012
- **Use of selected ionic liquids in modern extraction technique.** *40th International SSCHE Conference*, p. 113 - 118, 2013
- **Zastosowanie chloranu(VII) didecyldimetyloamoniowego w nowej metodzie ekstrakcji z użyciem cieczy jonowej.** *Wpływ młodych naukowców na osiągnięcia polskiej nauki*. Vol. 2, p 145 - 151, 2012
- **Czwartorzędowe sole amoniowe w analizie ekstrakcyjnej – innowacyjne zastosowanie związków powierzchniowo czynnych.** *Młodzi naukowcy dla Polskiej nauki*, Vol. 4, p. 204-209, 2012
- **Charakterystyka i nowoczesne zastosowania cieczy jonowych.** *Nowe trendy w naukach przyrodniczych. Monografia*. Vol 2, p. 197-205, 2012
- **Zastosowanie cieczy jonowych w nowoczesnych metodach ekstrakcji.** *Nowe trendy w naukach przyrodniczych. Monografia*. Vol. 3, p. 191-197, 2012
- **Zatężanie i separacja śladowych ilości metali z roztworów wodnych techniką ekstrakcji z zastosowaniem cieczy jonowej.** *Konferencja młodych naukowców. II edycja. „Wpływ młodych naukowców na osiągnięcia polskiej nauki”*. Kwiecień 21, 2012. Gdańsk
- **Analityczne zastosowanie kationu didecylocimetyloamoniowego w ekstrakcyjnej metodzie oznaczania śladowych ilości metali.** *XXI Poznańskie Konwersatorium Analityczne. „Nowoczesne metody przygotowania próbek i oznaczania śladowych ilości pierwiastków”*. Kwiecień 12-13, 2012. Poznań
- **Synteza i właściwości wybranych cieczy jonowych.** *XXII Poznańskie Konwersatorium Analityczne*. Kwiecień 4-5, 2013. Poznań
- **„Zatężanie i separacja analitów techniką ekstrakcji micelarnej z zastosowaniem cieczy jonowej” XII Zjazd Polskiego Towarzystwa Magnezologicznego w Poznaniu**, Wrzesień 2-4, 2010



### 13. WYJAŚNIENIA SKRÓTÓW I NAZW ZWYCZAJOWYCH

#### Typy ekstrakcji

**CPE** (*cloud point extraction*) – ekstrakcja w punkcie zmętnienia

**DI-SDME** (*direct immersion single drop microextraction*) – bezpośrednia mikroekstrakcja do pojedynczej kropli

**DI-SPME** (*direct immersion solid phase microextraction*) – mikroekstrakcja z fazy ciekłej do fazy stałej

**DLLME** (*dispersive liquid - liquid microextraction*) – dyspersyjna mikroekstrakcja cieczowa

**GLE** (*gas - liquid extraction*) – ekstrakcja gaz – ciecz

**HLLME** (*homogeneous liquid – liquid microextraction*) – homogeniczna mikroekstrakcja cieczowa

**HS-SDME** (*head space single drop microextraction*) – mikroekstrakcja do pojedynczej kropli

**HS-SPME** (*head space solid phase microextraction*) – mikroekstrakcja do fazy stałej

**ILUAE** (*ionic liquid based ultrasonic assisted extraction*) – ekstrakcja z użyciem cieczy jonowej wspomagana ultradźwiękami

**LLE** (*liquid - liquid extraction*) – ekstrakcja ciecz - ciecz

**LLME** (*liquid - liquid microextraction*) – mikroekstrakcja ciecz - ciecz

**LPME** (*liquid-phase microextraction*) – mikroekstrakcja do fazy ciekłej

**MAE** (*microwave assisted extraction*) – ekstrakcja wspomagana mikrofalami

**SFE** (*supercritical fluid extraction*) – ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym

**SPE** (*solid phase extraction*) – ekstrakcja do fazy stałej

**SPME** (*solid-phase microextraction*) – mikroekstrakcja do fazy stałej

**UAE** (*ultrasound assisted extraction*) – ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami

## Związki chemiczne

**[BDA][BF<sub>4</sub>]** – tetrafluoroboran benzyldimetyloalkiloamoniowy

**BDAC** – chlorek benzyldimetyloalkiloamoniowy

**[BDA][ClO<sub>4</sub>]** – chloran (VII) benzyldimetyloalkiloamoniowy

**[BDA][NO<sub>3</sub>]** – azotan (V) benzyldimetyloalkiloamoniowy

**[BDTA][BF<sub>4</sub>]** – tetrafluoroboran benzyldimetylotetradecyloamoniowy

**BDTAC** – chlorek benzyldimetylotetradecyloamoniowy

**[BDTA][ClO<sub>4</sub>]** – chloran (VII) benzyldimetylotetradecyloamoniowy

**[BDTA][NO<sub>3</sub>]** – azotan (V) benzyldimetylotetradecyloamoniowy

**[DDA][BF<sub>4</sub>]** – tetrafluoroboran didecyldimetyloamoniowy

**DDAC** – chlorek didecyldimetyloamoniowy

**[DDA][ClO<sub>4</sub>]** – chloran (VII) didecyldimetyloamoniowy

**[DDA][NO<sub>3</sub>]** – azotan (V) didecyldimetyloamoniowy

**[ODA][BF<sub>4</sub>]** – tetrafluoroboran dioktyldimetyloamoniowy

**ODAC** – chlorek dioktyldimetyloamoniowy

**[ODA][ClO<sub>4</sub>]** – chloran (VII) benzyldimetylotetradecyloamoniowy

**[ODA][NO<sub>3</sub>]** – azotan (V) benzyldimetylotetradecyloamoniowy

**Bizmutiol II** – 5-merkapto-3-fenyl-1,3,4-tiodiazolo-2(3H)-tionian potasu

**Bi[bizII]<sub>3</sub>** – związek kompleksowy jonów bizmutu z bizmutiolem II

**Cd[bizII]<sub>2</sub>** – związek kompleksowy jonów kadmu z bizmutiolem II

**Cu[bizII]<sub>2</sub>** – związek kompleksowy jonów miedzi z bizmutiolem II

**Pb[bizII]<sub>2</sub>** – związek kompleksowy jonów ołowiu z bizmutiolem II

## **Pozostałe**

**CE** (*capillary electrophoresis*) – elektroforeza kapilarna

**CMC** (*critical micelle concentration*) – krytyczne stężenie micelizacji

**EOF** (*electro-osmotic flow*) – elektroosmoza

**ETAAS** (*electrothermal atomic absorption spectrometry*) – atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną

**GC** (*Gas Chromatography*) – chromatografia gazowa

**HPLC** (*High - Performance Liquid Chromatography*) – wysokosprawna chromatografia cieczowa

**ICP – OES** (*Inductively Coupled Plasma - Optic Emission Spectroscopy*) – spektroskopia emisyjna za wzbudzeniem plazmowym

**ILs** (*Ionic Liquids*) – ciecze jonowe

**LOD** (*limit of detection*) – limit detekcji

**LOQ** (*limit of quantification*) – limit oznaczalności

**MALDI-TOF MS** (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization – Time Of Flight Mass Spectroscopy*) – spektroskopia mas z użyciem techniki MALDI (jonizacja przez desorpcję laserową w matrycy) i analizatora czasu przelotu

**PAH** (*polycyclic aromatic hydrocarbons*) – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

**RTILs** (*Room Temperature Ionic Liquids*) – niskotemperaturowe ciecze jonowe

**SD** (*standard deviation*) – odchylenie standardowe