

*Ilona Kiszkiel, Marta Hryniewicka*

## EKSTRAKCJA MICELARNA JAKO ALTERNATYWNA TECHNIKA PRZYGOTOWANIA PRÓBEK DO ANALIZY CHEMICZNEJ

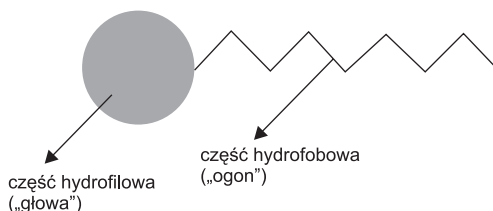
Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej Uniwersytetu w Białymstoku  
Kierownik: dr hab. *B. Starczewska* prof. UB

Hasła kluczowe: ekstrakcja micelarna, surfaktanty, krytyczne stężenie micelizacji, jony metali, związki organiczne.

Key words: micellar extraction, surfactants, critical micelle concentration, ion metals, organic compounds.

### OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA EKSTRAKCJI MICELARNEJ

Ekstrakcja micelarna (CPE) przebiega z udziałem związków powierzchniowo czynnych (ZPC), czyli surfaktantów (1). Substancje te składają się z części hydrofilowej oraz hydrofobowej, nazywanych odpowiednio: „głową” i „ogonem” (ryc. 1).



Ryc. 1. Schemat budowy cząsteczki związku powierzchniowo czynnego (2).

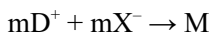
Fig. 1.

Cząsteczki surfaktantów, przy niskich stężeniach występują w roztworach wodnych w postaci monomerycznej, niekiedy również jako dimery oraz trimery. Wraz ze wzrostem stężenia, monomery związków powierzchniowo czynnych kumulują się tworząc, powyżej granicy, zwanej krytycznym stężeniem micelizacji (CMC), skupiska o koloidalnych rozmiarach, czyli micelle. Niezależnie od ich kształtu i rozmiaru, cząsteczki surfaktantów ukierunkowują się częścią hydrofobową do centrum tworzenia agregatów (3).

Micelle kuliste, cylindryczne i niesferyczne są najbardziej typowymi formami powstających asocjatyw. Na skutek omawianego zjawiska, obserwowanego jako mętnienie badanego układu, uzyskuje się rozdział dwóch faz (wodnej oraz micelarnej). W przypadku roztworów niejonowych związków powierzchniowo czynnych, podczas tego procesu, poza krytycznym stężeniem micelizacji, szczególną rolę od-

grywa także temperatura. W miarę jej podwyższania, następuje wzrost wielkości pojedynczych micel, na skutek większej liczby agregacji monomerów. Inne teorie dotyczące zjawisk mętnienia roztworów surfaktantów wraz ze wzrostem temperatury, wskazują na wtórną asocjację małych micel (2), czy też na proces dehydratacji w zewnętrznych warstwach agregatów micelarnych (4). Badania dowodzą, że rozdział faz jest uzyskiwany w wyniku współzawodnictwa pomiędzy entropią, która sprzyja mieszalności micel w wodzie, a entalpią, preferującą rozdzielanie (3).

Z termodynamicznego punktu widzenia, proces asocjacji micelarnej, jest opisywany przez tzw. model pseudofazowy (jeden spośród najczęściej używanych). Agregaty (m) jonów surfaktantu ( $D^+$ ), otaczane są równoważną liczbą przeciwjonów ( $X^-$ ), tworząc micelę (M), którą traktuje się jako oddzielną fazę.



Wartość standardowej entalpii swobodnej, odpowiadająca temu modelowi określa następujące równanie:

$$\Delta G^0 = 2RT \ln X_{\text{CMC}}$$

gdzie:  $X_{\text{CMC}}$  – ułamek molowy surfaktantu w roztworze, R – stała gazowa, T – temperatura.

Modele tzw. naładowanej pseudofazy, pojedynczej równowagi oraz najbardziej prawdopodobnego rozmiaru micel, są często stosowane do opisu procesu asocjacji monomerów surfaktantu (2).

Technika ekstrakcji micelarnej, wykorzystuje zdolność solubilizacji poprzez powstające agregaty. Badane anality (najczęściej hydrofobowe), obecne w roztworze wodnym, są zdolne do podziału oraz przejścia w kierunku niepolarnego rdzenia miceli, utworzonego przez skupiające się ze sobą monomery surfaktantów, powyżej krytycznego stężenia micelizacji (CMC) oraz po osiągnięciu temperatury zmętnienia ( $T_z$ ) (1). Solubilizacja analitów przez utworzone asocjaty cząsteczek związku powierzchniowo czynnego, jest wynikiem oddziaływań hydrofobowych i elektrostatycznych (5). Rozdział faz uzyskuje się podczas procesu wirowania. Warstwa micelarna odznacza się mniejszą objętością (100  $\mu\text{L}$ ) w stosunku do wodnej (10 mL). W celu ułatwienia rozdzielania omawianych faz, przeprowadza się także proces chłodzenia w łaźni lodowej. Warstwa micelarna mocniej przylega do dna i ścianek próbówki, gdyż wzrasta lepkość utworzonych agregatów. Po usunięciu fazy wodnej (najczęściej za pomocą pipety *Pasteura*), przed końcowym oznaczeniem, badana warstwa organiczna, zawierająca oznaczany analit w hydrofobowym rdzeniu miceli, rozpuszczana jest w odpowiednim rozpuszczalniku, zazwyczaj stosuje się do tego celu alkohole alifatyczne (metanol, etanol) oraz acetonitryl (3).

Stała micelarnej solubilizacji dla roztworów surfaktantów wyraża się następującym wzorem:

$$K = X / C_w \quad \text{gdzie: } X = C_m / (C_m + C_s) \quad (6)$$

X – molowy współczynnik podziału analitu pomiędzy fazę wodną i organiczną,

$C_w$  – stężenie analitu w fazie wodnej,

$C_m$  – stężenie analitu w warstwie surfaktantu (w utworzonych micelach),

$C_s$  – stężenie surfaktantu tworzącego agregaty micelarne.

Im wartość stałej podziału ( $K$ ) jest wyższa, tym większa ilość badanego analitu została związana przez cząsteczki związku powierzchniowo czynnego w hydrofobowym rdzeniu powstających micel.

## CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA WYDAJNOŚĆ EKSTRAKЦИИ MICELARNEJ

Podczas przeprowadzania procesu wydzielania analitu techniką ekstrakcji micelarnej, na stopień wiązania analitu w micelle (solubilizacji) wpływa: rodzaj i stężenie surfaktantu, pH badanej próbki, siła jonowa roztworu, temperatura oraz czas wytrząsania i wirowania próbki. Wykorzystując tę technikę, jako metodę przygotowania próbki do analizy jonów metali, należy pamiętać, że na wydajność procesu wpływa także rodzaj odczynnika chelatującego.

### Rodzaj i stężenie surfaktantu

Wybór związku powierzchniowo czynnego do przeprowadzenia ekstrakcji micelarnej, uzależniony jest od rodzaju badanej substancji. Struktura stosowanego surfaktantu powinna umożliwiać jego połączenie z oznaczanym analitem. Wykorzystuje się do tego celu niejonowe, kationowe, anionowe oraz amfoteryczne związki powierzchniowo czynne. Cząsteczki tych substancji po przekroczeniu krytycznego stężenia micelizacji (CMC), a w przypadku niejonowych surfaktantów, także przy osiągnięciu temperatury zmętnienia, tworzą micelle, łączące się z badanym analitem. Dlatego stężenie surfaktantu, używanego do przeprowadzenia ekstrakcji nie powinno być niższe od jego wartości CMC. Budowa cząsteczek ZPC wpływa na ich temperaturę zmętnienia oraz krytyczne stężenie micelizacji. Wraz ze zwiększającą się liczbą atomów węgla w łańcuchu alkiłowym (tzw. „ogonie”) oraz grup niepolarnych w strukturze hydrofilowej „głowy”, wartość CMC oraz  $T_z$  maleje. W przypadku surfaktantów kationowych, na krytyczne stężenie micelizacji, wywiera wpływ rodzaj przeciwnionu (najczęściej halogenku), dołączonego do części hydrofilowej. Proces hydratacji w roztworach wodnych maleje wzdłuż szeregu jonów z grupy fluorowców, dlatego wartość CMC dla surfaktantu zawierającego jon chlorkowy jest wyższa, aniżeli w obecności jonu bromkowego czy też jodkowego, co obrazuje tab. I (1, 2). Podczas przeprowadzania ekstrakcji micelarnej, należy dobrać odpowiednio stężenie wykorzystywanego surfaktantu (powyżej jego wartości CMC) by zapewnić możliwie łatwy rozdział faz oraz najwyższą wydajność procesu (3).

### pH badanej próbki

Bardzo ważnym czynnikiem, regulującym przejście badanych analitów do fazy micelarnej, podczas zastosowania omawianej techniki, jest dobór odpowiedniego stężenia jonów wodorowych w przygotowywanej do oznaczenia próbce. Podczas ekstrakcji substancji, posiadających zdolność wymiany jonów, największą wydajność procesu osiąga się przy wartościach pH roztworu, w których przeważają pozabawione ładunku formy badanego analitu (3). Gdy ekstrahowane są kationy me-

Tabela I. Podział surfaktantów ze względu na budowę chemiczną oraz wartości krytycznego stężenia micelizacji  
 Table I. Classification of the surfactants according to their chemical structure and the values of the critical micelle concentration

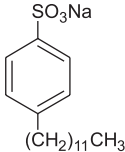
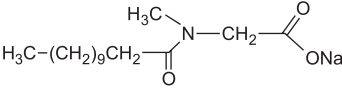
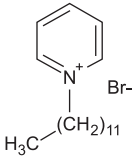
Nazwa surfaktantu	Skrót	Wzór strukturalny	CMC (mol/dm <sup>3</sup> )	Piśm.
<b>surfaktanty anionowe</b>				
Dodecylobenzenosiarczan (IV) sodu	SDBS		$4,3 \cdot 10^{-4}$	(8)
Dodecylosiarczan (VI) sodu	SDS	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2\text{ONa}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	(9)
N-dodekanoyl-N-metyloglicynian sodu	DMGS		$1,5 \cdot 10^{-2}$	(10)
<b>surfaktanty kationowe</b>				
Bromek dodecylotrimetyloamoniowy	DTAB	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{ Br}^-$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	(11)
Bromek tetradecylotrimetyloamoniowy	TTAB	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{13}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{ Br}^-$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	(11)
Bromek cetylotrimetyloamoniowy	CTAB	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{ Br}^-$	$9,2 \cdot 10^{-4}$	(11)
Chlorek cetylotrimetyloamoniowy	CTAC	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{ Cl}^-$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	(12)
Bromek dodecylopyrydyniowy	DPB		$1,2 \cdot 10^{-2}$	(13)
Bromek tetraoktyloamoniowy	TOAB	$\text{H}_{17}\text{C}_8-\text{N}^+(\text{C}_8\text{H}_{17})_3 \text{ Br}^-$	-	(2)

Tabela I. (cd.)

Table I. (cont.)

Nazwa surfaktantu	Skrót	Wzór strukturalny	CMC (mol/dm <sup>3</sup> )	Piśm.
<b>surfaktanty amfoteryczne</b>				
Dodecyl-betaína	DB	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{11} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}} - \text{CH}_2\text{COO}^-$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	(14)
P-tlenek nonylo-dimetylofosfiny	NDF	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_8 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{P}}} \rightarrow \text{O}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	(15)
<b>surfaktanty niejonowe</b>				
Etery t-oktylofenylopolioksyetylenowe	Triton X-114	$\text{H}_3\text{C} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{7,5} - \text{OH}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	(4)
	Triton X-100	$\text{H}_3\text{C} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{9,5} - \text{OH}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	
	Triton X-45	$\text{H}_3\text{C} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4,5} - \text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	
Etery nonylofenylopolioksyetylenowe	PONPE 7.5	$\text{H}_{19}\text{C}_9 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{7,5}\text{H}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	(16)
	PONPE 10.0	$\text{H}_{19}\text{C}_9 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	
Etery dodecylpolioksyetylenowe	Brij 30	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{11} - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	
	Brij 35	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{11} - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}\text{H}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	
Etery tridecylpolioksyetylenowe	Genapol X-080	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{12} - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	(17)

tali w postaci kompleksu z odczynnikiem chelatującym, proces rozdzielania powinien przebiegać przy stężeniu jonów wodorowych, sprzyjającym reakcji tworzenia związku kompleksowego (1). pH przygotowywanej próbki nie wpływa na wydajność ekstrakcji substancji, nie występujących w formie jonowej, które silnie oddziałują z agregatami micelnymi (5).

### Dodatek elektrolitu

Udział soli o odczynie obojętnym (np. NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), w procesie ekstrakcji micelarnej, wpływa na krytyczne stężenie micelizacji. W przypadku surfaktantów niejonowych, CMC zmniejsza się, wraz ze wzrostem stężenia dodawanego elektrolitu. Ta wartość obniżenia dla jonowych związków powierzchniowo czynnych jest znacznie większa (2). Podczas przeprowadzania omawianej techniki ekstrakcji z dodatkiem soli, zwiększa się liczba agregacji oraz rozmiary powstających micel. Wzrastająca siła jonowa roztworu, sprzyja rozdzieleniu dwóch faz (micelarnej oraz wodnej), na skutek zwiększenia gęstości warstwy wody. Dodatek elektrolitów poprawia wydajność ekstrakcji substancji bardziej polarnych, w porównaniu do związków hydrofobowych (5). Obecność soli nieorganicznych powoduje obniżenie wartości temperatury zmętnienia, poprawia oddziaływanie o charakterze hydrofobowym pomiędzy surfaktantem a oznaczanym analitem, co sprzyja jego wiązaniu poprzez wytworzone agregaty micelarne (1). Omawiany czynnik jest wykorzystywany zwłaszcza podczas ekstrakcji analitów ze złożonych matryc, na przykład z próbek środowiskowych (3).

### Czas wytrząsania, ogrzewania i wirowania

Czas wytrząsania składników próbki oraz ich odwirowania po zakończonej ekstrakcji, także wpływają na procent jej wydajności. Szczególną rolę pełni czas ogrzewania próbki w określonej temperaturze, w której zachodzi proces rozdzielania badanych analitów. Probówki, zawierające dodane składniki, ogrzewane są zazwyczaj w czasie 20 min na łaźni wodnej w temp. ok. 70°C. Podwyższona temperatura sprzyja dehydratacji micel na skutek rozrywania wiązań wodorowych, zatem maleje liczba cząsteczek wody w warstwie micelarnej. Dla danego układu, wydajność procesu ekstrakcji wzrasta pod wpływem rosnącej stopniowo temperatury ogrzewania, powyżej wartości  $T_z$ . Jednak dla jonów metali, ekstrahowanych w połączeniu z odczynnikami chelatującymi, istnieje ryzyko w podwyższonej temperaturze, dekompozycji powstającego kompleksu, a tym samym spadku wydajności procesu. Podczas przeprowadzania omawianej techniki wydzielania analitów, na końcu procesu istotny jest również czas wirowania próbki. Wynosi on zazwyczaj 5 – 10 min i skutecznie przyspiesza rozdział obydwu faz (3, 5).

### Rodzaj odczynnika chelatującego

Najczęściej wykorzystywanymi odczynnikami chelatującymi do ekstrakcji micelarnej jonów metali są karbaminiany, dietyloditiofosforany, pirydylazowe pochodne chinoliny oraz naftolu. Powstający kompleks powinien tworzyć się dosyć szybko i być hydrofobowy. Na wydajność ekstrakcji jonów metali w połączeniu z odczynnikami chelatującymi, w dużej mierze wpływa termodynamika i kinetyka reakcji tworzenia związku kompleksowego oraz możliwość jego przejścia do fazy micelarnej (3).

## KLASYFIKACJA ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH

Ogromna różnorodność związków powierzchniowo czynnych sprawia, iż słuszne wydaje się dokonanie podziału tych substancji na odpowiednie grupy. W zależności

od przyjętego kryterium surfaktanty można sklasyfikować pod względem: budowy chemicznej (anionowe, kationowe, amfoteryczne i niejonowe) (tab. I), oddziaływania na środowisko (chemodegradowalne, biodegradowalne, trudnodegradowalne i nieodegradowalne), właściwości użytkowych (związki pieniące, zwilżające, piorące, dyspergujące, emulgatory, antyemulgatory, solubilizatory), źródła surowców (produkty oparte na surowcach ze źródeł odnawialnych lub nieodnawialnych). Budowa chemiczna cząsteczki surfaktantu stanowi o właściwościach fizycznych i użytkowych tych substancji, w związku z tym jest najważniejszym kryterium ich podziału.

Anionowe związki powierzchniowo czynne to substancje, których częścią hydrofilową jest anion bezpośrednio połączony z łańcuchem hydrofobowym. Najważniejszymi ugrupowaniami hydrofilowymi, mającymi powinowactwo do wody, są grupy karboksylowe, siarczanowe, sulfonowe, fosforanowe. Częścią hydrofobową jest najczęściej długi łańcuch alifatyczny, rzadziej ugrupowania aromatyczne. Anionowe surfaktanty stanowią największy udział światowej produkcji ZPC (60%). Główne gałęzie przemysłu, w których anionowe związki powierzchniowo czynne znalazły zastosowanie to kosmetologia, produkcja środków czyszczących i piorących (7).

Charakterystycznym elementem budowy kationowych związków powierzchniowo czynnych jest obecność w części hydrofilowej kationu, którym najczęściej jest jon amoniowy. W dalszej kolejności znaczną część kationowych ZPC stanowią sole pirydyniowe oraz sole imidazoliniowe. Wykazywana przez wodne roztwory kationowych surfaktantów wysoka aktywność bakteriobójcza i grzybobójcza spowodowała zastosowanie tych związków jako środków dezynfekcyjnych. Ponadto, znane są także jako substancje kondycjonujące w szamponach i odżywkach do włosów. Kationowe związki powierzchniowo czynne stanowią nową generację chemicznych środków ochrony drewna przed niszczącym działaniem drobnoustrojów.

Cechą odróżniającą surfaktanty amfoteryczne od pozostałych związków powierzchniowo czynnych jest część hydrofobowa związana przynajmniej z dwiema grupami funkcyjnymi, z których w zależności od pH roztworu wodnego jedna może tworzyć w nim anion, a druga kation. Do związków zawierających grupy aminowe i karboksylowe należą związki typu betain. Sulfobetainy to związki, które mają w swojej budowie ugrupowania aminowe i sulfonowe – surfaktanty te wykazują wyższą aktywność w porównaniu do pochodnych betain.

Związki powierzchniowo czynne, które posiadają nieulegające dysocjacji ugrupowania polarne, nazywane są niejonowymi surfaktantami. Do najczęściej spotykanych części hydrofilowych tego rodzaju należą grupy eterowe i alkoholowe. Z uwagi na fakt, że związki te działają w szerokim zakresie pH środowiska (za wyjątkiem silnie kwasowego i silnie zasadowego) są one bardzo często i chętnie wykorzystywane w analizach chemicznych. W ostatnich latach zaobserwowano znaczny wzrost w produkcji światowej tej grupy surfaktantów. Ważną informacją odróżniającą tę grupę od jonowych związków powierzchniowo czynnych jest ich rozpuszczalność w wodzie, która zależy odwrotnie proporcjonalnie od temperatury, podczas gdy wzrost temperatury jonowych ZPC sprzyja ich rozpuszczalności.

## ZASTOSOWANIE TECHNIKI EKSTRAKЦИИ MICELARNEJ W OZNACZANIU RÓŻNEGO RODZAJU ANALITÓW

Duża różnorodność dostępnych związków powierzchniowo czynnych, jak również zalety wynikające z samego procesu ekstrakcji micelarnej pozwalają wykorzystać tę technikę do wydzielania i zateżenia szerokiej gamy związków chemicznych. Pierwsze doniesienia literaturowe wykorzystujące CPE jako alternatywną metodę w porównaniu do innych technik ekstrakcyjnych pochodzą z 1976 r. *Watanabe* i współpr. (18) zastosowali niejonowy surfaktant PONPE 7.5 do wydzielania jonów cynku Zn (II) za pomocą chelatującego odczynnika 1-(2-pirydylo)naftolu (PAN). Japoński uczony zapoczątkował nowy nurt w selektywnym wydzielaniu analitów z rozmaitych matryc. Omawiana technika znajduje szerokie zastosowanie w ekstrakcji jonów metali z próbek wodnych, biologicznych czy też geologicznych (tab. II). Podczas przeprowadzania ekstrakcji micelarnej w celu wydzielania jonów meta-

Tabela II. Przykłady zastosowań ekstrakcji micelarnej do wydzielania jonów metali z różnych matryc i ich oznaczania

Table II. Examples of application of micellar extraction to separate metal ions from different matrices and determine them

Jony metali	Użyty surfaktant	Matryca	Metoda oznaczenia	Granica wykrywalności ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )	Piśm.
Cd (II) Pb (II) Pd (II)	Triton X-114	kw	EAAS	0,020 0,080 0,014	(3)
Ag (I) Au (II)	Triton X-114	próbka geologiczna	FAAS	0,45 0,53	
Co (II)	Triton X-114	mocz	FAAS	0,38	
Mn (II)	Triton X-114	woda	FAAS	0,28	
Cd (II) Pb (II)	Triton X-114	włosy	FAAS	0,62 2,86	
V (V)	PONPE 5.0	próbka biologiczna	ICP – OES	0,016	
Hg (II)	PONPE 5.0	woda	ICP – OES	0,004	
Al (III)	PONPE 7.5	woda	ICP – OES	0,250	
Fe (II) Fe (III)	Triton X-100: Triton X-45	woda	FAAS	7,00	
U (VI)	CTAB: Triton X-114	woda	spektrofotometria VIS	0,06	
Bi (III)	Triton X-114	mocz	VIS	2,00	(24)
As (V)	Triton X-114	włosy, paznokcie	EAAS	0,01	(1)
Sn (II)	Triton X-114	woda	EAAS	0,012	

EAAS – elektrotermiczna atomowa spektrometria absorpcyjna; FAAS – płomieniowa atomowa spektrometria absorpcyjna; ICP – OES – optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym.



li, zazwyczaj wykorzystywano niejonowe związki powierzchniowo czynne, najczęściej z grupy eterów t-oktylofenylopolioksyetylenowych (Triton X-114, Triton X-100, Triton X-45) oraz nonylofenylopolioksyetylenowych (PONPE 5.0, PONPE 7.5).

Zastosowanie CPE umożliwia selektywne wydzielenie i izolację szerokiej gamy związków chemicznych o różnej strukturze, polarności, masie cząsteczkowej i właściwościach fizykochemicznych. Istnieje wiele doniesień literaturowych opisujących wykorzystanie ekstrakcji do punktu zmętnienia jako etapu wstępnego do oznaczania jonów metali.

W celu spektrofotometrycznego oznaczenia U (VI) w próbkach wodnych, podczas przeprowadzania ekstrakcji micelarnej zastosowano, obok Tritonu X-114, kationowy surfaktant – bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB). Jony metali wyizolowane z próbek z wykorzystaniem omawianej techniki wydzielenia i zateżnienia oznaczano najczęściej metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS), optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP – OES) oraz spektrofotometrycznie w zakresie UV-VIS na niskim poziomie stężeń ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  oraz  $\text{ng}/\text{dm}^3$ ).

Wraz z upływem lat pogłębiała się znajomość techniki ekstrakcji micelarnej i zaczęto stosować ją do wydzielenia szerszej gamy substancji chemicznych. Opracowano procedury oznaczania związków organicznych: leków, witamin, estrogenów, pestycydów, policyklicznych węglowodorów aromatycznych i in. (tab. III i IV). Związki biologicznie czynne wydzielano ze złożonych matryc (osocze, krew, mocz, włosy), a także z próbek roślinnych i komercyjnych preparatów farmaceutycznych. Najczęściej stosowanymi w tym celu surfaktantami były niejonowe związki powierzchniowo czynne (Triton X-114, Triton X-100, PONPE 5.0, Genapol X-080). Inne związki organiczne (pestycydy, fungicydy, PAHs, PCBs, PCDFs, DDT, ami-

Tab e l a III. Przykłady zastosowań ekstrakcji micelarnej do wydzielenia związków organicznych z próbek wody i ich oznaczania

Tab l e III. Examples of application of micellar extraction to separate organic compounds from water samples and determine them

Związki organiczne	Użyty surfaktant	Metoda oznaczenia	Granica wykrywalności	Piśm.
PAHs	SDS	HPLC – UV	0,1–7,9 $\text{ng}/\text{dm}^3$	(4)
PAHs	Genapol X-80	HPLC – UV	2,6–6,8 $\text{ng}/\text{dm}^3$	
PCBs	Brij 30	HPLC – UV	1,5–16,3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	
PCDFs	Genapol X-080	HPLC – UV	0,5–27,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	
Pestycydy fosforoorganiczne	Triton X-114	HPLC – UV	0,03–0,08 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	
Fungicydy	Triton X-114	HPLC – UV	4–6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	
Aminy aromatyczne	Triton X-114	HPLC – UV	0,1–1,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	
Estrogeny	Triton X-114	HPLC – UV	0,23 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	(19)
Benzofenon	Triton X-114	GC – MS	6,2 $\text{ng}/\text{dm}^3$	(25)

PAHs – policykliczne węglowodory aromatyczne; PCBs – polichlorowane bifenyle; PCDFs – polichlorowane dibenzofurany.

Tabela IV. Wykorzystanie ekstrakcji micelarnej do wydzielenia związków organicznych z różnych matryc i ich oznaczania

Table IV. Micellar extraction applied to separate organic compounds from various matrices and determine them

Związek organiczny	Matryca	Surfaktant	Metoda oznaczenia	Piśm.
PAHs	osady ściekowe	SDS	HPLC – UV	(4)
PAHs	popiół drzewny	Triton X-114	HPLC – UV	
PAHs	dym papierosowy	Triton X-114	HPLC – UV	
PAHs PCDDs	osocze	Triton X-100	HPLC – UV	
DDT	gleba	Igepal ICO-630 : Triton X-114	HPLC – UV	
Wit. A i E	osocze	Genapol X-80	HPLC – UV	
Aromatyczne aminy	barwniki	Triton X-114	HPLC – UV	
Wit. B <sub>1</sub> (tiamina)	mocz	Triton X-114	Spektrofluorymetria	(26)
Hydrazyna	woda osocze mocz	SDS i Triton X-114	Spektrofotometria	(27)
Kwas glicyryzynowy, likwirytna	korzeń lukrecji	Triton X-100	HPLC – UV	(28)
Arbidol	osocze szczura	Triton X-114	HPLC – UV	(9)
Flurbiprofen	osocze szczura	Genapol X-080	HPLC – UV	(30)
Terazosyna	mocz, preparaty farmaceutyczne	PONPE 7.5	Fluorymetria	(31)
Glukozydy	roślina <i>Cortex fraxini</i>	Genapol X-080	HPLC – UV	(32)
Karbamazapina	krew	Triton X-114	HPLC – UV	(33)
Morfina, kodeina, metadon	włosy	Triton X-100	HPLC – UV	(34)

ny aromatyczne) tworzyły układy micelarne przeważnie z niejonowymi surfaktantami jak również z anionowym dodecylosiarczanem (VI) sodu. Na uwagę zasługuje fakt, iż istnieje bogata różnorodność matryc, z jakich zostały wydzielane wymienione grupy związków. Oprócz próbek wody rzecznej czy wodociągowej, badaniom poddano także dym papierosowy, osady ściekowe, popiół drzewny oraz glebę. Z umieszczonych w tabelach przykładach zastosowania ekstrakcji micelarnej do przygotowania próbek wynika, że najbardziej popularną metodą oznaczania, na poziomie stężeń  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  oraz  $\text{ng}/\text{dm}^3$ , jest wysokosprawna chromatografia cieczowa z detekcją w nadfiolecie. Wang i współpr. opracowali procedurę wydzielenia estrogenów (estriol, estradiol, estron oraz progesteron) (19). W tym celu zastosowali 0,25% roztwór niejonowego surfaktantu Tritonu X-114, natomiast jako elektrolit został użyty roztwór siarczanu (VI) sodu o stęż.  $0,4 \text{ mol}/\text{dm}^3$ . Estrogeny, będące żeńskimi hormonami płciowymi, występujące w środowisku wodnym w podwyższonych stężeniach mogą powodować mutagenne działanie na organizmy

żywe, dlatego też opracowaną procedurę użyto w celu oznaczania tych związków w próbkach wody za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją w nadfiolecie.

Innym ważnym aspektem zastosowania techniki ekstrakcji micelarnej w chemii analitycznej jest analiza specjacyjna jonów metali, takich, jak: Cr (VI) i Cr (III) czy też As (V) i As (III). Stopień utlenienia jonów metali determinuje ich właściwości fizykochemiczne, jak również wpływa na ich toksyczność. Słuszne więc wydaje się prowadzenie badań mających na celu ich rozdział, identyfikację oraz ocenę wpływu na organizmy żywe. W analizie jonów metali najczęściej stosowane są wodne roztwory odczynników chelatowych. Zastosowanie związków powierzchniowo czynnych wpływa na szybkość powstawania kompleksu – mianowicie jony metali, które w wodnych roztworach wykazywały bierność w formowaniu kompleksu, w roztworze surfaktantu bardzo chętnie tworzą takie połączenia. Zjawisko to zostało zaobserwowane na przykładzie jonów Cr (III), które reagowały z 8-hydroksychinoliną w roztworze niejonowego surfaktantu w pierwszej kolejności, podczas gdy uwodnione jony chromu  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$  wykazywały zdecydowanie większą bierność (20). Na uwagę zasługuje fakt, iż surfaktanty znalazły zastosowanie jako rozpuszczalniki substancji wielkocząsteczkowych. Wiele takich związków wykazuje małą rozpuszczalność w roztworach wodnych stąd istnieje trudność w dalszym oznaczeniu. *Ramakanth* (21) zastosował roztwór niejonowego surfaktantu Tritonu X-100 jako rozpuszczalnika monomerów cząsteczek fullerenów  $\text{C}_{60}$ .

Technika wydzielenia analitów za pomocą ekstrakcji micelarnej, znalazła zastosowanie nie tylko do wiązania kationów, ale także i anionów (22). Proces ekstrakcji micelarnej jonów fosforanowych (V) z użyciem Tritonu X-114 opierał się na barwnej reakcji z jonami molibdenowymi w środowisku kwasowym w obecności jonów antymonu Sb (III) i kwasu askorbowego. Granica wykrywalności jonów fosforanowych (V) wynosiła  $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

## PODSUMOWANIE

Technika ekstrakcji micelarnej z uwagi na fakt, że posiada wiele zalet i korzyści w porównaniu z innymi technikami ekstrakcyjnymi, staje się coraz bardziej popularną metodą wydzielenia analitów ze złożonych matryc. Jedną z głównych jej zalet jest ograniczenie zużycia rozpuszczalników organicznych, a tym samym wykluczenie konieczności ich utylizacji, co bezpośrednio zmniejsza koszty całego procesu. Jednocześnie spełniony zostaje jeden z ważniejszych warunków „Zielonej Chemii”, który nakazuje ograniczenie zużycia substancji toksycznych dla organizmów żywych i środowiska. Zamiast stosowania organicznych rozpuszczalników stosowane są roztwory związków powierzchniowo czynnych, których produkty biodegradacji nie są szkodliwe dla człowieka oraz ekosystemów wodnych.

Główne parametry odróżniające technikę ekstrakcji micelarnej od pozostałych metod ekstrakcyjnych to szybkość procesu i prostota jego wykonania. Ekstrakcja CPE trwa ok. 20 min, podczas gdy zastosowanie ekstrakcji cieczowej wydłużyłoby ten czas nawet do 24 godz. Wykorzystanie właściwości surfaktantów do wydzielenia analitów pozwala także wyeliminować problem niecałkowitego zatrzymania po-

larnych mieszanin na kolumnach sorpcyjnych podczas przeprowadzania ekstrakcji do fazy stałej.

Rozwój badań dotyczących zastosowania ekstrakcji micelarnej w analizie chemicznej związany jest z wydzielaniem związków organicznych w tym leków i ich metabolitów, a także hydrofobowych protein, w oznaczaniu których można stosować wodne roztwory polimerów. Wciąż istnieje także nieznaczna ilość publikacji naukowych dotyczących izolacji i oznaczania anionów z użyciem ZPC – jest to nowy nurt, który wymaga dalszego zainteresowania – zdecydowanie więcej jest prac poświęconych analizie jonów metali.

I. Kiszkiel, M. Hryniewicka

#### MICELLAR EXTRACTION AS AN ALTERNATIVE METHOD TO PREPARE SAMPLES FOR CHEMICAL ANALYSIS

#### PIŚMIENNICTWO

1. *Silva M. F., Cerutti E. S., Martinez L.D.*: Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis. *Microchim. Acta*, 2006; 155: 349-364.– 2. *Zieliński R.*: Surfaktanty – towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania. Akademia Ekonomiczna w Poznaniu, Poznań, 2000.– 3. *Paleologos E.K., Giokas D.L., Karayannis M.I.*: Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. *Trends in Anal. Chem.*, 2005; 24: 426-436.– 4. *Carabias-Martinez R., Rodriguez-Gonzalo E., Moreno-Cordero B., Perez-Pavon J.L., Garcia-Pinto C., Laespada E.F.*: Surfactant cloud point extraction and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A*, 2000; 902: 251-265.– 5. *Ferrera Z.S., Sanz C.P., Santana C.M., Rodriguez J.S.*: The use of micellar systems in the extraction and pre-concentration of organic pollutants in environmental samples. *Trends in Anal. Chem.*, 2004; 23: 469-479.– 6. *Wang Z., Zhao F., Li D.*: Determination of solubilization of phenol at coacervate phase of cloud point extraction. *Colloids and Surfaces A*, 2003; 216: 207-214.– 7. *Przondo J.*: Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie w produktach chemii gospodarczej, Politechnika Radomska, Wydawnictwo Radom, 2004.– 8. *Weiss E., Groenen-Serrano K., Savall A.*: Electrochemical mineralization of sodium dodecylbenzenesulfonate at boron doped diamond anodes. *J. Applied Electrochem.*, 2007; 37: 1337-1344.– 9. *Patist A., Axelbert T., Shah D.O.*: Effect of long chain alcohols on micellar relaxation time and foaming properties of sodium dodecyl sulfate solutions. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1998; 208: 259-265.– 10. Fluka, karta charakterystyki 61743/61744 N-Lauroylsarcosine sodium salt.
11. *Borrego E., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D.*: The mixed aggregate method: a useful approach for the determination of amphiphilic substances. *Trend in Anal. Chem.*, 2001; 20: 241-254.– 12. *Zhang Q. S., Zhang H.M., Guo B.N.*: Novel piperazine-based Gemini and bola surfactants. *Chinese Chemical Letters*, 2006; 17: 621-624.– 13. *Gao Y., Au-Yeung S., Zhou S., Wu Ch.*: NMR evidence of the formation of surfactant micelles inside spherical poly(N-isopropylacrylamide) microgels. *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1997; 3: 417-422.– 14. *Ren X.Z., Li G.Z., Wang H.L., Xu X.H.*: Study of betaine solutions by fluorescent probes of pyrene and pyrene-3-carboxaldehyde. *Colloids and Surfaces A*, 1995; 100: 165-172.– 15. *Kresheck G.C.*: The temperature dependence of the heat capacity change for micellization of nonionic surfactants. *J. Colloid and Interface Sci.*, 2006; 298: 432-440.– 16. *Wang Z.*: The potential of cloud point system as a novel two-phase partitioning system for biotransformation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2007; 75: 1-10.– 17. *Han F., Yin R., Shi X., Jia Q., Liu H., Yao H., Xu L., Li S.*: Cloud point extraction-HPLC method for determination and pharmacokinetic study of flurbiprofen in rat plasma after oral and transdermal administration. *J. Chromatogr. B*, 2008; 868: 64-69.– 18. *Miura J., Ishii H., Watanabe H.*: Bunseki Kagaku, 1976; 25: 808.– 19. *Wang L., Cai Y., He B., Yuan C., Shen D., Shao J., Jiang G.*: Determination of estrogens in water by HPLC-UV using cloud point extraction. *Talanta*, 2006; 70: 47-51.– 20. *Paleologos E.K., Stalikas C.D., Tzouwara-Karayanni S.M., Karayannis M.I.*: Selective speciation of trace chromium through micelle-mediated preconcentration, coupled with micellar flow injection analysis-spectrofluorimetry. *Anal. Chim. Acta*, 2001; 436: 49-57.

21. *Ramakanth I., Patnaik A.*: Characteristics of solubilization and encapsulation of fullerene C<sub>60</sub> in non-ionic Triton X-100 micelles. *Karbon*, 2008; 46: 692-698.– 22. *Afkhami A., Norooz-Asl R.*: Cloud point extraction for the spectrophotometric determination of phosphorus (V) in water samples. *J. Hazard. Mater.*, 2009; 167: 752-755.– 23. *Madrakian T., Afkhami A., Mousavi A.*: Spectrophotometric determination of trace amounts of uranium (VI) in water samples after mixed micelle-mediated extraction. *Talanta*, 2007; 71: 610-614.– 24. *Afkhami A., Madrakian T., Siampour H.*: Cloud point extraction spectrophotometric determination of trace quantities of bismuth in urine. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2006; 17: 797-802.– 25. *Giokas D.L., Sakkas V.A., Albanis T.A., Lampropoulou D.A.*: Determination of UV-filter residues in bathing waters by liquid chromatography UV-diode array and gas chromatography-mass spectrometry after micelle mediated extraction-solvent back extraction. *J. Chromatogr. A*, 2005; 1077: 19-27.– 26. *Tabrizi A.B.*: A cloud point extraction-spectrofluorimetric method for determination of thiamine in urine. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2006; 27: 1604-1608.– 27. *Zarei A.R.*: Cloud point formation based on mixed micelle in the presence of electrolyte for extraction, preconcentration, and spectrophotometric determination of trace amounts of hydrazine in water and biological samples. *Anal. Biochem.*, 2007; 369: 161-167.– 28. *Sun C., Xie Y., Tian Q., Liu H.*: Separation of glycyrrhizic acid and liquiritin from licorice root by aqueous nonionic surfactant mediated extraction. *Colloids and Surfaces A*, 2007; 305: 42-47.– 29. *Liu X., Chen X.H., Zhang Y.Y., Liu W.T., Bi K.S.*: Determination of arbidol in rat plasma by HPLC-UV using cloud-point extraction. *J. Chromatogr. B*, 2007; 856: 273-277.– 30. *Han F., Yin R., Shi X., Jia Q., Liu H., Yao H., Xu L., Li S.*: Cloud point extraction-HPLC method for determination and pharmacokinetic study of flurbiprofen in rat plasma after oral and transdermal administration. *J. Chromatogr. B*, 2007; 868: 64-69.
31. *Wang Ch., Luconi M.O., Masi A.N., Fernandez L.*: Determination of terazosin by cloud point extraction-fluorimetric combined methodology. *Talanta*, 2007; 72: 1779-1785.– 32. *Shi Z., Zhu X., Zhang H.*: Micelle-mediated extraction and cloud point preconcentration for the analysis of aesculin and aesculetin in *Cortex fraxini* by HPLC. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2007; 44: 867-873.– 33. *Rukhadze M.D., Tsagareli S.K., Sidamonidze N.S., Meyer V.R.*: Cloud-point extraction for the determination of the free fraction of antiepileptic drugs in blood plasma and saliva. *Anal. Biochem.*, 2000; 287: 279-283.– 34. *Yazdi A.S., Es'haghi Z.*: Surfactant enhanced liquid-phase microextraction of basic drugs of abuse in hair combined with high performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*, 2005; 1094: 1-8.

Adres: 15-399 Białystok, ul. Hurtowa 1.