

Využitie neiónových tenzidov v extrakčných postupoch na separáciu, prekoncentráciu a špeciáciu iónových analytov v prírodných vodách

INGRID HAGAROVÁ

Prírodovedecká fakulta UK, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov,
Mlynská dolina 1, 842 15 Bratislava

Non-ionic surfactants used in extraction procedures for separation, preconcentration and speciation of ionic analytes in natural waters

Cloud point extraction (CPE) has recently become an attractive technique used for separation and preconcentration of (ultra)trace metals from natural waters. In the CPE procedures, aqueous solutions of non-ionic surfactants become turbid over a certain temperature. In this case, the nano-aggregates-so-called micelles are created. Micelles are capable to capture hydrophobic or non-polar compounds in their non-polar micellar core. This phenomenon can be used for separation and preconcentration of metal ions after formation of their hydrophobic complexes. The aim of the lecture will be an explanation of phase separation behaviour, a description of the most important experimental parameters and a demonstration of some applications used for the determination of (ultra)trace metals in natural waters.

Key words: non-ionic surfactants, cloud point extraction, (ultra)trace metals, spectrometric methods, natural waters

Úvod

Spájanie separačných techník s detekčnými metódami predstavuje neodmysliteľnú súčasť postupov v stopovej analýze rôznych analytov. Je to spôsobené jednak z dôvodu často až ultrastopovej koncentrácie niektorých sledovaných analytov nachádzajúcich sa v environmentálnych a biologických vzorkách (pri ktorých sú kvantifikačné limity dostupných detekčných metód nepostačujúce), ale aj z dôvodu vysokej koncentrácie doprevádzajúcich zložiek, ktoré znemožňujú priame stanovenie analytov nachádzajúcich sa na stopovej až ultrastopovej koncentračnej úrovni.

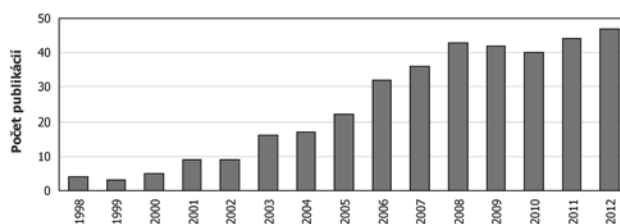
Z mnohých separačných techník je v súčasnosti stále vyšší záujem venovaný technikám, ktoré využívajú rôzne micelárne roztoky tvorené z jedného tenzidu alebo určitej zmesi neutrálnych tenzidov (neiónových alebo amfotérnych). Tenzidy sú povrchovo aktívne činidlá, ktorých molekuly majú amfifilnú štruktúru. Vo vodnom prostredí to znamená, že sa skladajú z hydrofilných a hydrofóbných častí. Bývajú to vo väčšine prípadov polárne (alebo iónové) skupiny spojené dlhými uhľovodíkovými reťazcami. Uhľovodíkové reťazce sú tvorené najčastejšie z 8 – 18 atómov uhlíka, môžu byť alifatické lineárne alebo rozvetvené, nasýtené, ale aj nenasýtené, môžu obsahovať aromatické kruhy, ale môžu byť aj zmiešané alifaticko-aromatické. Tenzidy delíme podľa schopnosti disociovať vo vodnom prostredí na iónové a neiónové. Iónové sa delia na kationové, aniónové a amfotérne. Neiónové tenzidy nemajú výrazne lokalizovaný náboj hydrofilnej skupiny, jej

polárna časť je tvorená napr. väčším počtom kyslíkových atómov v molekule.

V analytickej chémii sa možno s neiónovými tenzidmi stretnúť v extrakčných postupoch využívajúcich teplotu zákalu micelárnych roztokov (angl. cloud point extraction – CPE). Uvedené extrakcie sú využívané na separáciu a prekoncentráciu rôznych iónov kovov vo forme ich hydrofóbných komplexov od svojho uvedenia v roku 1977 (Goto et al., 1977), no postupne boli vypracované aj postupy vhodné na purifikáciu proteínov a separáciu rôznych organických polutantov. Počty publikácií venované využitiu CPE pri analýze rôznych kovov vydávané v rokoch 2000 – 2012 sú uvedené na obr. 1.

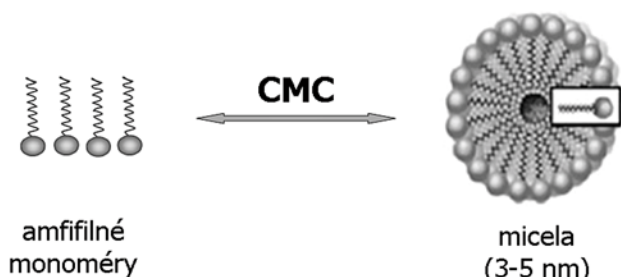
Princíp CPE

Vo vodných roztokoch, v ktorých sa nachádzajú tenzidy s veľmi nízkou koncentráciou, sa ich molekuly



Obr. 1. Počty publikácií venované využitiu CPE pri stanovení kovov (roky 2000 – 2012).

Fig. 1. Number of publications dedicated to CPE for determination of metals, appeared in the past 13 years.



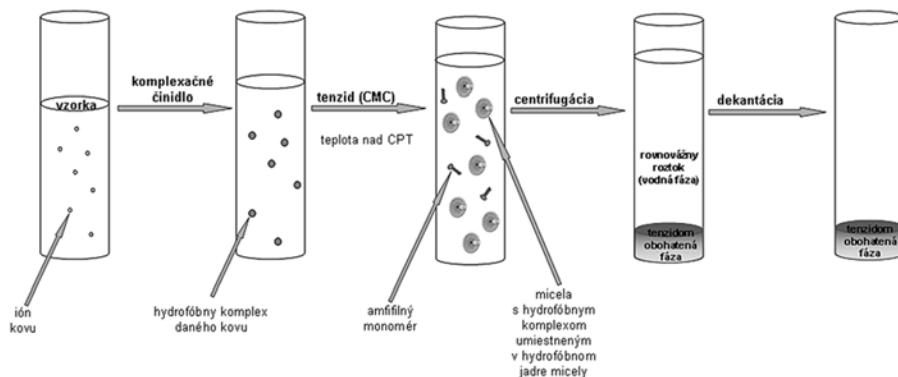
Obr. 2. Schematické znázornenie vzniku micely.

Fig. 2. Schematic representation of a micelle formation.

vyskytujú predovšetkým vo forme monomérov. Keď ich koncentrácia vzrastie nad určitú hranicu, ktorá sa nazýva kritická micelárna koncentrácia (angl. critical micellar concentration – CMC), monoméry tenzidu sa spontánne zhromaždia a vytvoria koloidný klastor nazývaný micela (znázornené na obr. 2). Po následnom zahriatí nad určitú teplotu, ktorá je charakteristická pre každý tenzid (angl. cloud point temperature – CPT), sa takýto roztok stáva zakaleným v dôsledku preskupenia micelotvorných zložiek a vzniku ďalšej fázy. Takto je možné získať dve fázy; jednu, obohatenú tenzidom (angl. surfactant rich phase – SRP), ktorá obsahuje hydrofóbnne a nepolárne zlúčeniny zachytené v nepolárnych jadrách micel, a druhú, vodnú fázu s koncentráciou tenzidu blízku CMC. Schematické znázornenie fázovej separácie spolu so základnými krokmi pri CPE postupe pre ióny kovov je uvedené na obr. 3.

Postup CPE na separáciu, prekoncentráciu a špeciáciu kovov

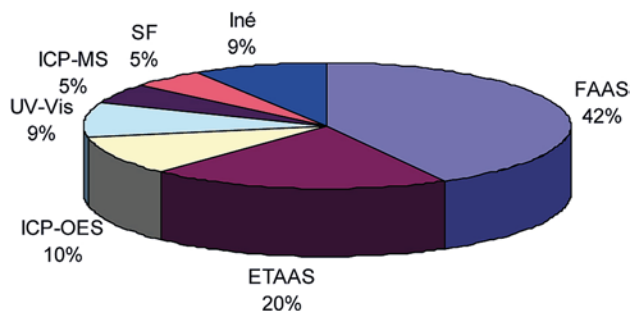
Pri separácii, prekoncentracii a špeciácii kovov s využitím CPE je prvým krokom vytvorenie vhodného hydrofóbného komplexu, ktorý môže byť následne zachytený v hydrofóbnom jadre micely. S tým súvisí výber vhodného komplexotvorného činidla. Po pridaní zvoleného komplexotvorného činidla sa ku kvapalnej vzorke pridá vhodný tenzid. Po dôkladnom premiešaní sa roztok zahreje nad CPT (najčastejšie v termostatovanom vodnom kúpeli). Po určitom inkubačnom čase nasleduje separácia fáz (najčastejšie urýchlená centrifugáciou). Hydrofóbnne a nepolárne zlúčeniny zachytené v nepolárnych jadrách



Obr. 3. Schematické znázornenie CPE postupu na separáciu a prekoncentráciu iónov kovov.

Fig. 3. Schematic representation of CPE for separation and preconcentration of metal ions.

micel sa nachádzajú v tenzidom obohatenej fáze (SRP), ktorej objem sa najčastejšie pohybuje v stovkách mikrolitrov (čím dochádza k nakoncentrovaniu sledovaného analytu). Pred odstránením vodnej fázy sa odporúča ešte viac zvýšiť viskozitu už aj tak vysoko viskózne SRP (najčastejšie s využitím ľadového kúpeľa). Po ľadovom kúpeli nasleduje odstránenie vodnej fázy (najčastejšie dekantáciou, pričom SRP zostáva na dne nádoby použitej pri CPE). Na zníženie viskozity SRP a umožnenie bezproblémového dávkovania vzorky do použitého prístroja je ďalším dôležitým krokom výber vhodného činidla na riedenie SRP. Tento výber závisí od použitého tenzidu, stanovovaného analytu a použitej detekcie. K najčastejšie využívaným metódam na stanovenie (ultra)stopovej koncentrácie kovov po CPE separácii a prekoncentracii patria spektrometrické metódy, a to predovšetkým atómová absorpčná spektrometria s plameňovou atomizáciou (FAAS), atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS) a optická emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-OES) (Hagarová, 2009). Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) je využívaná v spojení s CPE separáciou analytu zriedkavejšie. V prípade AAS detekcie (FAAS a ETAAS) sú najčastejšie používanými činidlami na riedenie SRP metanolicke alebo etanolicke roztoky minerálnych kyselín (najčastejšie HNO_3), v prípade použitia ICP-OES a ICP-MS sa najčastejšie SRP riedi priamo koncentrovanými minerálnymi kyselinami (najčastejšie HNO_3 alebo HCl). Percentuálne zastúpenie spektrometrických metód, ktoré sú využívané po CPE separácii a prekoncentracii v období rokov 2000 – 2012, je uvedené na obr. 4.



Obr. 4. CPE a využívané spektrometrické metódy (roky 2000 – 2012).

Fig. 4. CPE and spectrometric methods used in the past 13 years.

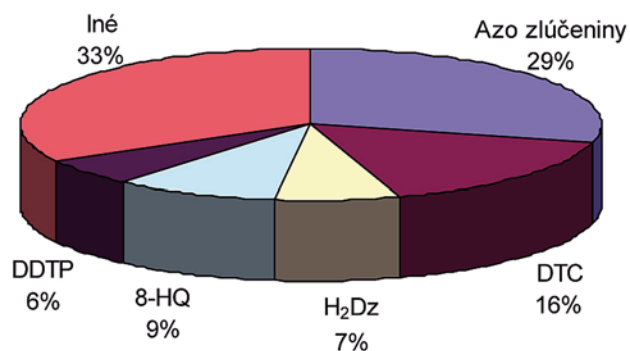
V prípade špeciálnej analýzy, keď má byť vypracovaný postup vhodný na selektívne stanovenie jednej z iónových foriem sledovaného kovu, je potrebné zvoliť také komplexotvorné činidlo, ktoré spoľahlivo a rýchlo vytvorí komplex so sledovanou iónovou formou daného kovu. V prípade, ak so zvoleným komplexotvorným činidlom tvoria komplex viaceré iónové formy kovu, je potrebné optimalizovať experimentálne podmienky tak, aby takýto komplex tvorila iba jedna z iónových foriem sledovaného kovu.

Z doteraz uvedeného je zrejmé, že na kvantitatívnu separáciu a vysoké prekoncentračné faktory je nutné zvoliť vhodné komplexotvorné činidlo a tenzid a následne optimalizovať všetky experimentálne parametre, a to: koncentráciu komplexotvorného činidla a tenzidu, pH, prídavky pomocných činidiel, teplotu a čas inkubácie, rýchlosť a čas centrifugácie, výber činidla na riedenie SRP. V prípade iónov kovov a neiónových tenzidov bude hlavná pozornosť venovaná výberu vhodných komplexotvorných činidiel a výberu vhodného tenzidu.

Výber komplexotvorného činidla

Výber vhodného komplexotvorného činidla, ktoré vytvorí hydrofóbny komplex s iónovým analytom, je jedným z hlavných faktorov, ktorý ovplyvňuje účinnosť separácie týchto analytov. K najčastejšie využívaným činidlám patria pyridylazo- zlúčeniny (1-(2-pyridylazo)-2-naftol, PAN; 4-(2-pyridylazo)rezorcinol, PAR; 2-(5-brómo-2-pyridylazo)-5-dietylaminofenol, 5-Br-PADAP), tiazolylazo- zlúčeniny (1-(2-tiazolylazo)-2-naftol, TAN; 2-(2-tiazolylazo)-*p*-krezol, TAC; 4-(2-tiazolylazo)rezorcinol, TAR), ditiokarbamáty (amónium pyrolidín ditiokarbamát, APDC; dietylamiórium-N,N'-dietylditiokarbamát, DDTC), ditizón (difenyلكarbazón, H₂Dz) a jeho deriváty, 8-hydroxychinolín (oxín, 8-HQ) a jeho deriváty, amónium O,O'-dietyl-ditiofosfát (DDTP) (Pytlakowska et al., 2013). Percentuálne zastúpenie využívaných komplexotvorných činidiel v CPE postupoch na separáciu a prekoncentráciu iónov kovov v rokoch 2000 – 2012 je uvedené na obr. 5.

Výber činidla súvisí s požiadavkou vzniku dostatočne hydrofóbného komplexu, ktorý má vysoký rozdeľovací koeficient, vzniká rýchlo a kvantitatívne. V tomto prípade termodynamické parametre (konštanta vzniku komplexu, K_f)



Obr. 5. CPE a využívané komplexotvorné činidlá (roky 2000 – 2012).

Fig. 5. CPE and complexing agents used in the past 13 years.

spolu s kinetickými parametrami vzniku komplexu a presunu do micelárnej fázy ovplyvňujú celý postup v zásadnej miere a parametre ovplyvňujúce vznik micel možno považovať za menej dôležité (Paleologos et al., 2005).

Výber a koncentrácia tenzidu

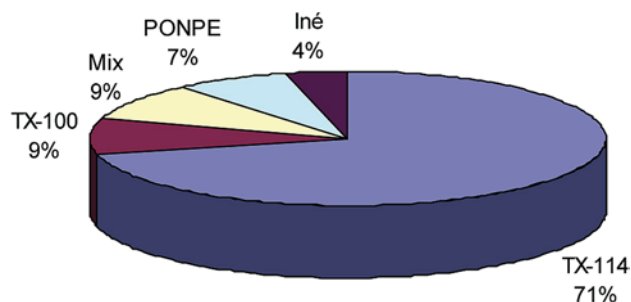
Vo väčšine publikovaných prác sa v CPE postupoch pri analýze kovov využívajú poly(oxyetylén)ové alkyľfenoly (zo sérií Triton X- a PONPE). Z nich menovite Triton X-114 (polyoxyetylén-7,5-oktyľfenoxy éter), ktorému patrí prvé miesto; nasleduje Triton X-100 (polyoxyetylén-9,5-oktyľfenoxy éter). Z neiónových tenzidov možno ešte spomenúť PONPE-5.0 (polyoxyetylén-5.0 nonyl fenyl éter) a PONPE-7.5 (polyoxyetylén-7.5 nonyl fenyl éter). V niektorých prácach sú využívané zmesi neiónových a iónových (či už katiónových alebo aniónových) tenzidov. Percentuálne zastúpenie tenzidov využívaných v CPE postupoch pri analýze kovov v rokoch 2000 – 2012 je znázornené na obr. 6. Vzorce najčastejšie využívaných neiónových tenzidov sú uvedené na obr. 7. Základné charakteristiky týchto tenzidov sú uvedené v tab. 1.

Na veľkosť prekoncentračného faktora a extrakčný výťažok pri použití neiónových tenzidov má vplyv dĺžka alkylového reťazca neiónového tenzidu, prítomnosť aromatickej skupiny, počet oxyetylénových jednotiek, ako aj koncentrácia tenzidu. Z uvedeného je zrejmé, že vhodný výber tenzidu je ďalším dôležitým krokom pri navrhovaní

Tab. 1
Základné charakteristiky najčastejšie využívaných neiónových tenzidov v CPE postupoch pri analýze kovov
Main characteristics of the most common used non-ionic surfactants in CPE procedures for metal analysis

Tenzid	Teplota zákalu (°C)	CMC (mmol/l)	Literatúra
Triton X-114	23 – 25	0,20 – 0,35	Quina a Hinze (1999)
Triton X-100	64 – 65	0,17 – 0,30	Quina a Hinze (1999)
PONPE-5.0	15 – 17	0,57	Hinze a Pramauro (1993)
PONPE-7.5	5 – 20*	0,085	Quina a Hinze (1999)

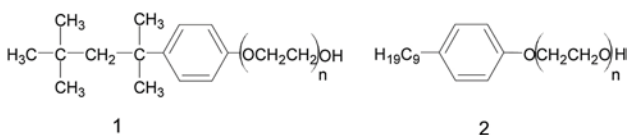
*v závislosti od použitej koncentrácie/depending on surfactant concentration; CMC – kritická micelárna koncentrácia/critical micellar concentration



Obr. 6. CPE a využívané tenzidy (roky 2000 – 2012).

Fig. 6. CPE and surfactants used in the past 13 years.

spoľahlivého CPE postupu. Vhodná koncentrácia tenzidu sa zisťuje experimentálne najčastejšie tak, že sa zostrojí závislosť extrakčného výťažku od zvyšujúcej sa koncentrácie tenzidu. V takejto závislosti extrakčný výťažok so zvyšovaním koncentrácie narastá do určitej hraničnej koncentrácie, pri ktorej je zaznamenaný maximálny extrakčný výťažok. Ďalšie zvyšovanie koncentrácie tenzidu vedie k zvyšovaniu objemu SRP, čo ovplyvňuje extrakčný výťažok aj prekonceňtrčný faktor (dochádza k ich zníženiu). Volí sa spomínaná hraničná koncentrácia, pri ktorej sa získava maximálny extrakčný výťažok (z dôvodu získania čo možno najväčšieho pomeru medzi objemom vodnej fázy a objemom SRP, čo vedie k získaniu maximálneho prekonceňtrčného faktora).



Obř. 7. Najčastejšie využívané neiónové tenzidy v CPE postupoch pri analýze kovov. 1 – Triton X-114 ($n = 7 - 8$); Triton X-100 ($n = 9 - 10$); 2 – PONPE-5.0 ($n = 5$); PONPE-7.5 ($n = 7,5$).

Fig. 7. The most often used non-ionic surfactants in CPE procedures for metal analysis. 1 – Triton X-114 ($n = 7-8$); Triton X-100 ($n = 9-10$); 2 – PONPE-5.0 ($n = 5$); PONPE-7.5 ($n = 7.5$).

Ostatné experimentálne parametre

Z ostatných parametrov, ktoré sú pre vypracovávanie CPE postupy dôležité, je potrebné spomenúť pH (súvisiace s optimálnymi hodnotami, pri ktorých vznikajú stabilné neiónové komplexy), prídavky pomocných činidiel (najčastejšie anorganické soli – napr. NaCl, KNO₃, KCl alebo organické činidlá – napr. etanol), inkubačnú teplotu a čas inkubácie, rýchlosť a čas centrifugácie, čas ľadového kúpeľa, výber vhodného činidla na riedenie SRP a jeho vhodnú koncentráciu. Optimálne hodnoty spomenutých parametrov je možné zistiť z experimentálnej závislosti extrakčnej výťažnosti od zvyšujúcej sa hodnoty sledovaného parametra.

Záver

Klasickou metódou na separáciu a prekonceňtráciu kovov z kvapalných vzoriek bola v minulosti predovšetkým extrakcia v systéme kvapalina – kvapalina (angl. liquid – liquid extraction – LLE). Táto technika je však práčna, časovo náročná, ťažko automatizovateľná, využíva značný

objem vysoko čistých a drahých činidiel (často toxických a karcinogénnych) a je spojená s praktickými problémami, ako je napr. tvorba emulzií. Toto všetko viedlo k snahám navrhnúť a vypracovať menej práčne postupy, pri ktorých by zdraviu škodlivé činidlá boli nahradené činidlami, ktoré neohrozujú zdravie a nemajú negatívny vplyv na životné prostredie. Práve technika CPE umožnila nahradiť techniku LLE v plnej miere, pričom ponúka tieto výhody: použitie stabilných, neprchavých a netoxických činidiel, minimalizáciu času potrebného na extrakciu, možnosť nakonceňtrovať širokú škálu analytov z rôznych typov matríc, možnosť nakonceňtrovať rôzne špecie sledovaného analytu, dosiahnuť značné prekonceňtrčné faktory, cenovú nenáročnosť a dostupnosť. Čo sa týka spojenia CPE s detekčnými metódami, v prípade stanovenia (ultra)stopovej koncentrácie kovov sú najčastejšie využívané spektrometrické metódy, a to predovšetkým FAAS, ETAAS a ICP-OES.

Práca vznikla v rámci riešenia projektov, ktoré sú finančne podporované grantmi Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied, VEGA 1/0274/13 a VEGA 1/0860/11.

References

- GOTO, K., TAGUCHI, S., FUKUE, Y., OHTA, K. & WATANABE, H., 1977: Spectrophotometric determination of manganese with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and a non-ionic surfactant. *Talanta*, 24, 752 – 753.
- HAGAROVÁ, I., 2009: Spojenie extrakcie s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov s metódami atómovej spektrometrie na separáciu, prekonceňtráciu a špeciáciu kovov. *Chem. Listy*, 103, 712 – 720.
- HINZE, W. L. & PRAMAURO, E., 1993: A critical review of surfactant-mediated phase separation (cloud-point extractions): Theory and applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 24, 133 – 177.
- PALEOLOGOS, E. K., GIOKAS, D. L. & KARAYANNIS, M. I., 2005: Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. *Trends Anal. Chem.*, 24, 426 – 436.
- PYTLAKOWSKA, K., KOZIK, V. & DABIOCH, M., 2013: Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review. *Talanta*, 110, 202 – 208.
- QUINA, F. H. & HINZE, W. L., 1999: Surfactant-mediated cloud point extractions: An environmentally benign alternative separation approach. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 4 150 – 4 168.

Rukopis doručení 10. 9. 2013
Revidovaná verzia doručená 8. 10. 2013
Rukopis akceptovaný red. radou 30. 10. 2013