

# Ekstrakcja i chromatografia w analityce

## Ekstrakcja micelarna jonów metali

(opracowanie – dr hab. inż. Jolanta Borkowska-Burnecka)

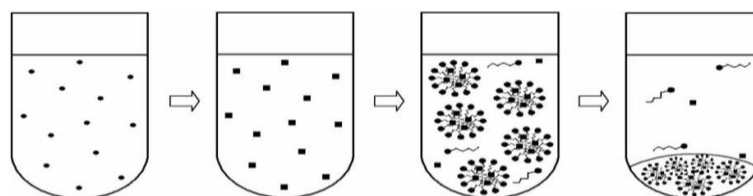
**Celem ćwiczenia** jest zateżenie/wzbogacenie wybranych jonów metali poprzez zastosowanie ekstrakcji w punkcie zmętnienia.

Metoda ekstrakcji w punkcie zmętnienia (cloud point extraction – CPE) oparta jest na zdolności do rozdziału faz w wodnych roztworach surfaktantów, zwykle niejonowych lub amfoterycznych. Związki powierzchniowo czynne mogą ulegać agregacji w roztworach wodnych i tworzyć wielcząsteczkowe agregaty tzw. micelle. Minimalne stężenie surfaktanta wymagane, aby zjawisko agregacji wystąpiło, zwane jest krytycznym stężeniem micelarnym (critical micellar concentration, CMC). W zależności od specyfiki surfaktanta oraz właściwości roztworu, micelle mogą przybierać różne kształty, od sferycznych do elipsoidalnych. W micelach regularnych wewnątrz miceli zawiera część hydrofobową cząsteczki surfaktanta, zaś zewnętrzna jej powierzchnia składa się z grup hydrofilowych, związanych z cząsteczkami wody. W przypadku miceli niejonowych surfaktantów polioksyetylenowanych zewnętrzną warstwę tworzą hydratowane łańcuchy polioksoetylenowe. Wiele niejonowych surfaktantów, takich jak  $C_{10}E_4$ ,  $C_{12}E_5$ , czy amfoterycznych jak  $C_8$ -lecytyna, tworzy długie, cylindryczne, wysoko polidispersyjne micelle. Krytycznym parametrem miceli jest tzw. liczba agregacji (liczba cząsteczek surfaktanta tworzących micelę), która zależy również od szeregu czynników takich jak temperatura, obecność dodatków jonowych lub polarnych. Jedną z najbardziej istotnych cech surfaktantów, związaną z tworzeniem miceli jest tzw. solubilizacja, czyli zdolność wchłaniania cząsteczek trudnorozpuszczalnych związków chemicznych (solubilizatów) przez agregaty micelarne. Umożliwia to wzrost rozpuszczalności (rozpuszczenie) tych związków (węglowodory, trudnorozpuszczalne kompleksy, ...) w roztworach wodnych lub substancji polarnych w roztworach organicznych. Micelle utworzone z surfaktantów niejonowych wykazują największe zdolności do solubilizacji dużej grupy różnorodnych substancji.

Pod wpływem ogrzewania wodny roztwór surfaktanta staje się mętny w temperaturze zwanej punktem zmętnienia (cloud point). Powyżej temperatury punktu zmętnienia zachodzi podział roztworu na dwie fazy – organiczną, gęstą i bogatą w surfaktant oraz wodną, w której stężenie surfaktanta jest dużo mniejsze. Dla układów niejonowych wzrost temperatury powoduje dehydratację łańcuchów polioksyetylenowych, a tym samym wzrost miceli. Separacja faz występuje z reguły w pewnym stosunkowo wąskim zakresie temperatur, a sam proces jest odwracalny. Stosunek objętości obu faz ( $V_{surf}:V_{aq}$ ) może być bardzo niewielki rzędu 0,007–0,04. W konsekwencji, analit rozpuszczony wewnątrz lub związany z agregatami surfaktanta, może być oddzielony (a jednocześnie wzbogacony) w fazie bogatej w surfaktant w sposób analogiczny jak w przypadku ekstrakcji ciecz-ciecz. Taki sposób oddzielenia analitu ma szereg zalet, między innymi jest stosunkowo prosty

eksperymentalnie, cechuje go niski koszt, niskie zużycie odczynników, stosowanie związków nietoksycznych i mniej niebezpiecznych od rozpuszczalników organicznych. Schemat przeprowadzenia ekstrakcji w punkcie zmętnienia przedstawia rysunek 1.

W początkowym etapie, do wodnego roztworu zawierającego analit dodawany jest roztwór surfaktanta. Końcowe stężenie związku powierzchniowo czynnego musi być większe niż wartość CMC. Następnie podnosi się temperaturę układu powyżej temperatury punktu zmętnienia tak, aby nastąpiła separacja faz. Po samoczynnym grawitacyjnym osadzeniu cięższych cząstek na dnie naczynia lub przyspieszając proces poprzez wirowanie, analit pozostaje w całości w fazie organicznej. W razie potrzeby, aby uzyskać większą efektywność ekstrakcji, procedura CPE może zostać powtórzona przez dodanie dodatkowej ilości surfaktanta do fazy wodnej. Faza organiczna, bogata w surfaktant, ma stosunkowo wysoką gęstość, dlatego też przed pomiarami instrumentalnymi powinna zostać rozcieńczona. Do rozcieńczenia stosowane są niewielkie ilości wody, metanolu, etanolu, acetonitrylu lub kwasów nieorganicznych.



Rys. 1. Schemat przebiegu ekstrakcji micelarnej.

Wiele czynników ma wpływ na wielkość współczynnika wzbogacenia uzyskiwanego po CPE. Współczynnik wzbogacenia, definiowany jako stosunek stężenia analitu w fazie bogatej w surfaktant do stężenia analitu w roztworze wyjściowym, jest określony poprzez stosunek objętości  $V_{aq}/V_s$ , tj. przez stosunek objętości rozcieńczonej fazy wodnej do objętości fazy surfaktanta. Ten stosunek jest tym większy im mniejsza jest długość łańcucha alkilowego oraz im mniejsze jest stężenie surfaktanta. Efektywność ekstrakcji analitów nieorganicznych będących w formie kompleksów (nienaładowanych, kowalentnych) zależy od pH w niewielkim stopniu. Jeżeli jednak reakcja kompleksowania analitu jest zależna od pH, należy kontrolować warunki reakcji.

Istotnym czynnikiem wpływającym na wydajność CPE jest stężenie surfaktanta. Zazwyczaj przedział stężenia surfaktanta, w którym obserwuje się maksimum natężenia sygnału i wydajności ekstrakcji przy równoczesnym łatwym rozdzieleniu faz, jest stosunkowo wąski. Kolejnymi czynnikami wpływającymi na CPE są czas i temperatura reakcji. Z reguły proces prowadzi się w podwyższonej temperaturze, co korzystnie wpływa na jego kinetykę oraz powoduje częściową dehydratację miceli, zwiększając stosunek objętości obu faz. W przypadku TX-114 i trwałych kompleksów temperatura procesu jest utrzymywana na poziomie 35–60 °C. Czas ekstrakcji zależy również od rodzaju i kinetyki

reakcji, i najczęściej nie przekracza 20 min. Przy zastosowaniu rozdziału faz za pomocą wirowania, najczęściej czas 10-15 min jest wystarczający przy większości stosowanych procedur.

Wybór odczynnika kompleksującego jest jednym z ważniejszych czynników wpływających na proces CPE w odniesieniu do ekstrakcji jonów metali. Najczęściej stosowanymi czynnikami kompleksującymi są pochodne karbaminianów, pirydyzoli, chinoliny i naftoli. Każdorazowo o wyborze liganda decyduje stała trwałości, hydrofobowość, szybkość tworzenia kompleksu oraz jego przechodzenia do fazy micelarnej.

Do przeprowadzenia CPE nie jest potrzebna specjalna aparatura. Ekstrakcję wykonuje się najczęściej dla kilku lub kilkunastu próbek równoległe w naczyniach umożliwiających późniejszą separację faz. Po wprowadzeniu do naczynia reakcyjnego wymaganych odczynników roztwór poddaje się ogrzewaniu, stosując termostat, łaźnie wodne lub piece mikrofalowe a następnie rozdział faz przyspieszany jest za pomocą wirowania przy prędkości 3000–4000 obrotów/min. Kolejnym etapem procedury jest chłodzenie roztworu w łaźni lodowej, co powoduje wzrost lepkości fazy organicznej i lepszą przyczepność do ścianek naczynia. Usunięcie fazy wodnej jest możliwe przez odpompowanie, odpipetowanie lub prostą dekantację. Zredukowanie końcowej objętości fazy organicznej do wartości zbliżonej do jej początkowej objętości pozwala na uzyskanie znacznego współczynnika wzbogacenia. Dalsze postępowanie z roztworem, tzn. zmniejszenie lepkości fazy organicznej, jest zależne od wymagań związanych z wprowadzaniem próbki do aparatury pomiarowej.

## **Wykonanie ćwiczenia**

### **UWAGA! Wszystkie objętości muszą być dokładnie odmierzane!**

Każda grupa przygotowuje 3 równoległe próbki i ślepa próbę. Do 3 probówek wprowadzić po 3,0 ml roztworu roboczego zawierającego jony Cd, Cu, Mn i Ni (każdy o stężeniu **około** 1 ppm), 0,50 mL 10% (v/v) roztworu TritonuX-114, 2,0 mL buforu amonowego, 2,0 mL roztworu NaCl, 0,30 mL 1% roztworu PAN oraz 17,5 mL wody dejonizowanej (suma objętości – 25,3 mL). W przypadku innej wyjściowej objętości roztworu roboczego należy skorygować dodaną objętość wody. Do czwartej probówki (ślepa próba) wprowadzić kolejno 0,50 mL 10% (v/v) roztworu TritonuX-114, 2,0 mL buforu amonowego, 2,0 mL roztworu NaCl, 20,5 mL wody dejonizowanej oraz 0,30 mL 1% roztworu PAN (suma objętości – 25,3 mL). Zawartość probówek wymieszać, wstawić probówki do łaźni wodnej (cieplej) i utrzymywać w temperaturze 45-55 °C przez 20 min. Odwirować przy obrotach 3500 – 4000 (10 min). Po odwirowaniu probówki umieścić w łaźni lodowej na ok. 15 min. Ostrożnie (!) odciągnąć pipetą lub zlać z nad fazy organicznej jak największą objętość fazy wodnej (zmierzyć usuniętą objętość). Do pozostałości (fazy bogatej w surfaktant) dodać 1,0 mL kwasu azotowego (1:1) i 0,20 mL etanolu. Jeżeli objętość roztworu jest mniejsza niż 3,5 ml należy dodać dodatkowo

odpowiednią objętość wody. Całość wymieszać i zmierzyć absorbancję dla poszczególnych pierwiastków.

Stężenia pierwiastków wyznaczyć na podstawie krzywych wzorcowych. Należy również określić stężenia pierwiastków w roztworze roboczym.

Oszacować efekty matrycowe związane z obecnością w roztworze po ekstrakcji takich substancji jak etanol, HNO<sub>3</sub>, surfaktant, bufor, NaCl. W tym celu należy przygotować dwa roztwory:

1. zawierający jedynie jony Mn, Cd, Cu i Ni (przygotowany przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu roboczego)

2. w którym stężenia potencjalnych interferentów są zbliżone do występujących w roztworze po ekstrakcji a stężenia Mn, Cd, Cu i Ni dokładnie takie jak w roztworze 1.

Porównując wartości absorbancji zmierzone dla Mn, Cd, Cu i Ni w obu roztworach wyznaczyć wielkość efektu matrycowego ( $A(z \text{ matrycą})/A(\text{bez matrycy})$ ) dla każdego pierwiastka.

Wydajność ekstrakcji (odzysk) należy obliczyć porównując stężenie/masę analitów w roztworze początkowym i końcowym z uwzględnieniem efektu matrycowego.

Proszę określić również współczynnik wzbogacenia analitu ( $V_{\text{pocz}}/V_{\text{konc}}$ ).

W sprawozdaniu należy przedyskutować otrzymane wyniki, z punktu widzenia wydajności ekstrakcji dla każdego pierwiastka. W przypadku nieilościowego odzysku należy wskazać możliwe przyczyny.

### **Literatura:**

1. Analiza śladowa. Zastosowania. Praca zbiorowa pod red. I Baranowskiej, Wyd. Malamut, Warszawa 2013.
2. C. Bosch Ojeda, F. Sánchez Rojas, Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 394 (2009) 759–782.
3. Pallabi Samaddar, Kamalika Sen, Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 1209–1219.
4. K. Pytlakowska, V.Kozik, M.Dabioch, Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review, *Talanta* 110 (2013) 202–228.
5. M. Bezerra, M. Arruda, S. Ferreira, Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques: A Review, *Applied Spectroscopy Reviews*, 40 (2005) 269–299.