

## Folyadék-folyadék extrakciós elválasztások, dúsítások mechanizmusának követése atomabszorpciós spektrométerrel kombinált folyamatos extraháló készülékkel. A módszer alkalmazása krómspeciációs célra.

Dr. Posta József<sup>1</sup>, Nagy Dávid<sup>2</sup>, Béni Áron<sup>2</sup>, Kapitány Sándor<sup>2</sup>

**Kulcsszavak:** folyadék-folyadék extrakció, dúsítás, krómspeciáció, FAAS, GFAAS

**Keywords:** liquid-liquid extraction, preconcentration, chromium speciation, FAAS, GFAAS

<sup>1</sup> Debreceni Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, egyetemi tanár

<sup>2</sup> PhD hallgató

### Bevezetés

A folyadék-folyadék extrakciót mind az analitikai, mind a preparatív kémiában, mind pedig az ipari gyakorlatban hosszú idő óta alkalmazzák oldott komponensek egymástól történő elválasztására. A módszer azon alapszik, hogy az oldatban jelenlevő komponensek, vagy azok származékai különböző arányban oszlanak meg két egymással nem elegyedő folyadékfázis között [1]. A folyadék-folyadék extrakciót már régóta klasszikussá vált egyszerű laboratóriumi eszközzel, a rázótelocsérral végezzük. E módszerrel azonban a fázisok közötti transzportfolyamatokról csak szakaszos bruttó információt kapunk. Tulajdonképpen csak a kezdeti és az adott ideig végzett rázás után az extrakció végállapotát tudjuk ellenőrizni.

Az ugyancsak régóta használatos, úgynevezett folyamatos extraháló készülékeknek [2] az egyik fázist kisméretű cseppek formájában ugyan folyamatosan juttatják be a másik fázist tartalmazó edénybe, de a mintavétel és az elemzés itt is időben szakaszosan, a fázisok szétválasztása és homogenizálása után történhet meg. Előbbi módszereknek és készülékeknek általános fogyatékosága, hogy az extrakció időbeli lefolyásáról, kinetikájáról nem kapunk folyamatos, összefüggő képet. Az extrakció lefolyásához nem tudunk pontos idő-koncentráció adatokat rendelni.

Az analitikai kémiában a XXI. század nagy kihívásának számít a speciációs analitika megjelenése. A speciációs analitika azt jelenti, hogy a vizsgált nyomelemnek nemcsak az összes koncentrációját határozzuk meg, hanem a nyomelem különböző vegyértékű és kötésiállapotú formáit külön-külön is. Egy elemnek az élő szervezetre gyakorolt hatása ugyanis igen eltérő lehet annak eltérő kémiai formájától függően. Ezért a speciációs analitikában általános eljárás, hogy a vizsgált elem különböző kémiai formáit először elválasztjuk egymástól, majd az elválasztott

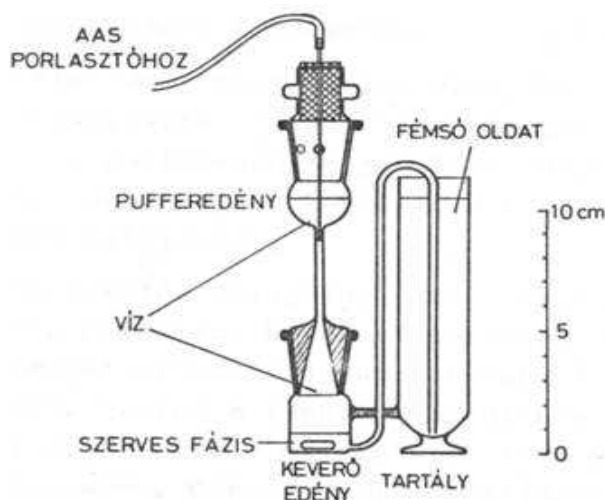
frakcióknak végezzük el a mennyiségi meghatározását. Az elemformák elválasztására a sokszor igen költséges kromatográfiai módszerek mellett továbbra is népszerűek maradtak olcsóságuk, egyszerűségük miatt a különböző extrakciós módszerek. A speciációs analitika nagy kihívása az is, hogy egyes elemformák olyan kis koncentrációban vannak jelen a mintában, hogy előzetes dúsítás nélkül nem érik el az elemző módszer kimutatási határát. Ezért került előtérbe az extrakciós módszerek felhasználásával az elemformák minél nagyobb mértékű dúsításának igénye is [3].

Az előbbieken részletezett igények orvoslására dolgoztunk ki és szabadalmaztattunk egy olyan folyamatos extraháló készüléket, amelyet lángatomabszorpciós spektrométerrel kombinálva az abszorpciós jel változásán keresztül követni tudjuk az extrakció időbeli lefolyását [4, 5]. Emellett a készüléket speciációs analitikai célokra, konkrétan a króm(III) és króm(VI) elválasztására és jelentős mértékű dúsítására kívántuk felhasználni.

A króm a természetben Cr(III) és Cr(VI) alakban van jelen. A két oxidációs állapot tulajdonságai, hatásai biológiai rendszerekre lényegesen eltérőek. A Cr(III) esszenciális nyomelem, míg a Cr(VI) minden élő rendszerre toxikus, rákkeltő hatású. Ezért van szükség olyan analitikai módszerek kifejlesztésére, amelyek lehetőséget adnak a króm e két különböző vegyértékű formájának az elválasztására, dúsítására illetve meghatározására.

### A folyamatos extraháló készülék felépítése, működése

A folyamatos extraháló készüléket az 1. ábrán mutatjuk be. A készüléket az általunk korábban kidolgozott folyamatos atomabszorpciós titráló készülék [6, 7] továbbfejlesztésével alakítottuk ki.



**1. ábra.** A folyamatos extraháló készülék  
**Fig. 1.** The continuous extraction device

Az extrahálandó vizes oldatot a készülék 100 mL-es folyadéktartályába helyezük, amelyet 1 mm belső átmérőjű üveg-kapilláris köt össze a mágneses keverővel működő keverőedénnyel. Utóbbi 7-8 mL térfogatú edény aljára 2-2,5 mL olyan szerves oldószert helyezünk, amelynek a víznél lényegesen nagyobb a sűrűsége. Ilyen oldószerek például a kloroform, bromoform, széntetraklorid. Ezekben olyan komplexképző ligandumot oldunk, amely az extrahálandó elemformával stabilis komplexet képez. Így az elemforma a szerves fázissal érintkezve átoldódik abba. A szerves fázisra desztillált vizet rétegezzük. Ugyancsak desztillált vizet töltünk abba a pufferedénykébe is, amely 1 mm belső átmérőjű függőleges kapillárison keresztül csiszolatos dugóval illeszkedik a keverőedény szájába. A pufferedény felső csiszolatos dugójába 0,3 mm belső átmérőjű korrózióálló fémkapillárist helyezünk, melynek egyik vége a puffer-edény közepén lévő üveg-kapillárisba nyúlik, másik végét pedig teflonkapilláris köti össze az atomabszorpciós spektrométer porlasztójával.

Az extrakciós vizsgálat első lépéseként mágneses keverővel megindítjuk a szerves fázis intenzív keverését. Optimális keverési sebesség mellett a szerves fázis egyenletes és kis méretű cseppek formájában oszlik el a keverőedényben levő vízben. Ezután a fémkapillárist úgy helyezük el a pufferedényben, hogy a csiszolaton levő kör alakú nyílások egymással szemben legyenek. Ebben a nyitott állásban a porlasztó csak vizet szív a pufferedényből. Röviddel ezután, pontosan mért időpillanatban elfordítjuk a dugót. Ettől kezdve a rendszer zárttá válik és az atomabszorpciós spektrométer (AAS) porlasztójának szívó hatása következtében megindul az extrahálandó oldat beáramlása a tartályból a keverőedénybe. Az áramlás sebességét az AAS porlasztó felszívási

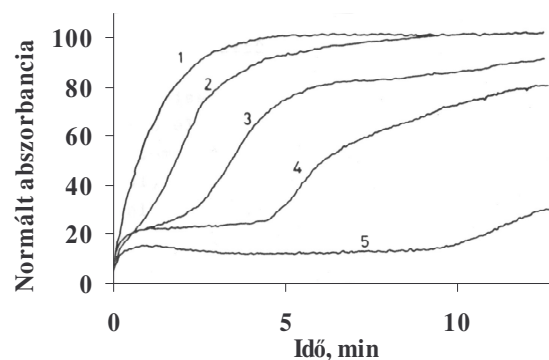
sebessége (F) szabja meg. A keverő-, és a pufferedény oldattérfogata ettől kezdve állandó marad. A fennálló sűrűségkülönbség miatt a diszpergált pl. kloroform cseppek a keverőedény felső részéből, ahol a keverő erőhatása csökken, folyamatosan visszahullnak és újra diszpergálódnak anélkül, hogy a vizes fázissal együtt az elszívó kapillárisba jutnának. Így az atomabszorpciós készülék kizárólag a vizes fázis elemkoncentrációjának időbeli alakulását detektálja, illetve az extrakcióval egyidejűleg megindított vonalíró (regisztráló) az ezzel arányos abszorbanciát folyamatosan rögzíti.

Az elem koncentrációjának időbeli változását, illetve az adott időponthoz tartozó koncentrációt a keverőedényben az (1) képlettel lehet kiszámítani. A képlet alapján látható, hogy a porlasztási sebesség és a keverőedény térfogatának ismeretében az extrakció folyamán bármely tetszőleges időpontban kiszámítható a szerves fázisban megkötődött elemforma mennyisége.

$$c_t = c_0 \cdot \left( 1 - e^{-\frac{F \cdot t}{V}} \right) \quad (1)$$

ahol  $c_t$  a t időponthoz tartozó elemkoncentráció,  $c_0$  a kiindulási koncentráció,  $F$  porlasztási sebesség,  $V$  a keverőedény térfogata.

A készülék működési elvét a réz(II)-klorid vizes oldatának ditizonnal kloroformos fázisba történő extrakciója példáján mutatjuk be.



**2. ábra.**  $7,5 \cdot 10^{-5}$  mol/L réz(II)-klorid extrakciójának időbeli alakulása: **1.** ditizon nélkül, **2.** 1:4; **3.** 1:2; **4.** 1:1 és **5.** 2:1 ditizon/réz aránynál

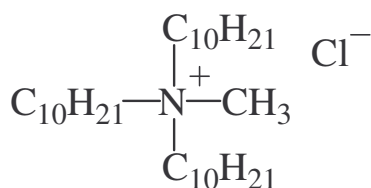
**Fig. 2.** Extraction process of  $7,5 \cdot 10^{-5}$  mol/L copper(II)-chloride: **1.** without ditizon, **2.** 1:4; **3.** 1:2; **4.** 1:1; and **5.** 2:1 ditizon/copper ratio

A 2. ábra 1 referencia görbéje azt a körülményt reprezentálja, amikor a szerves fázis nem tartalmaz ditizont, azaz extrakció nem

játszódik le. Ilyenkor a készüléken átszívott réz-klorid koncentrációja időben az (1) összefüggés szerint változik. A 2-5 görbék a szerves fázisban növekvő arányban jelenlevő komplexképző mellett a készüléken átjutó réz abszorpció jelét képviselik. Jól megfigyelhető a görbék, ezzel együtt az extrakció mechanizmusának három fázisa. A görbék első, közel vízszintes szakaszán az extrakció a legnagyobb sebességgel zajlik. Ahogy idővel csökken a komplexképző aránya a fémionhoz képest, úgy csökken az extraháló közeg kapacitása. E második szakaszban meredekebben emelkedik a görbe, azaz egyre nagyobb arányban jut át a készüléken a nem extrahált fémion. A harmadik aszimptotikus szakasz egy lassú egyre csökkenő mértékű, majd teljesen megszűnő extrakciót jelez. Az 5. görbe alapján megállapítható, hogy áramló rendszerről lévén szó, a készüléknek körülbelül 10-15 % átérésztése van, ami annyit jelent, hogy az áramló rézsó-oldat egy része extrakció nélkül halad át a keverőedényen. Ez az átérésztés a készülék paramétereitől (geometria, fázisarány, keverési, porlasztási sebesség stb.) valamint a komplexképző koncentrációjától, a komplex stabilitásától, komplexképződés sebességétől függő érték, amely a készülék optimalizálásával és komplexképző alkalmas megválasztásával csökkenthető. Az készülékben az extrahált réz mennyiségét az 1. és a további görbék által közbezárt terület reprezentálja.

### A króm(VI) extrakciós elválasztása és dúsítása

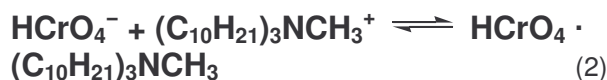
Az esszenciális Cr(III) és a toxikus, rákkeltő Cr(VI) extrakciós elválasztására, dúsítására egyéb módszerek mellett igen jól alkalmazható a folyadék-folyadék extrakciós módszer [8-10]. Az általunk kidolgozott eljárás [11] lényege, hogy a Cr(VI) (a negatív töltésű kromátion) stabilis ionpár-komplexet képez kvaterner ammónium-sókkal. A keletkező ionpár-komplex igen jól oldódik kloroformban. Kvaterner ammónium-sóként a 3. ábrán látható szerkezeti képlettel rendelkező tridecil-metil-ammonium-kloridot használtuk, melynek kereskedelmi neve: aliquat 336.



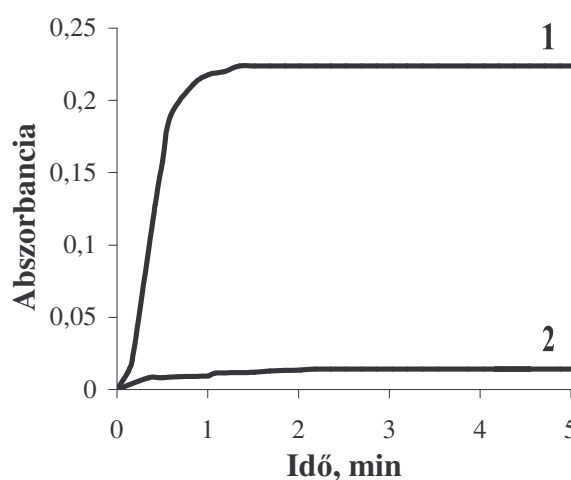
**3. ábra.** A tridecil-metil-ammonium kloridot (aliquat 336) szerkezete

**Fig. 3.** Structure of the tridecyl-methyl-ammonium chloride (aliquat 336)

E vizskózus folyadékot kloroformban oldottuk. Az aliquat 336 a (2) reakcióegyenlet szerint reagál a Cr(VI)-tal.



A kloroformos fázisba átoldódó krómot az extrakció után nagyérzékenységű grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriás (GFAAS) módszerrel határoztuk meg. Az extrakció hatékonyságának ellenőrzésére és a folyamatos dúsítás végrehajtására az előzőekben bemutatott folyamatos extrakciós készüléket használtuk. Az eredményeket a 4. ábra mutatja.



**4. ábra** A króm jelének időbeli alakulása folyamatos extrakció során lángatomabszorpciós spektrometriás detektálással. **1** kloroform aliquat 336 nélkül, **2** 1%(m/m) aliquat 336- tartalmú kloroform mellett, a minta krómtartalma 3 mg/L Cr(VI), a vizes oldat pH-ja = 4. (Az AAS spektrométer paraméterei: acetilén 2 L/min, levegő 5 L/min, észlelési magasság 10 mm, felszívási sebesség 7,5 mL/min, a regisztráló papírsebessége 6 cm/min)

**Fig. 4.** Change of chromium during continuous extraction detected by graphite furnace atomic absorption. **1.** without aliquat 336, **2.** with chloroform containing 1%(m/m) aliquat 336, chromium content: 3 mg/L Cr(VI), pH=4. (Parameters of the AAS: acetylene 2 L/min, air 5 L/min, detection height 10 mm, absorption speed 7.5 mL/min, recording speed 6 cm/min)

Ha nem volt komplexképző a kloroformos fázisban, akkor a minta teljes krómtartalma akadálytalanul átjutott a rendszeren (1 görbe). Abban az esetben, ha a kloroformban oldott komplexképző nagy feleslegben volt (1%(m/m)-os oldat), akkor a görbe alig emelkedett és igen kis abszorbania-értékre állt be. Ebből megítélhető,

hogy az aliquat 336 nagy hatásfokkal vonta ki az áramló mintából a Cr(VI)-ot és azt a szerves fázisban dúsította. Látható, hogy stabil komplexképzőt nagy fölöslegben alkalmazva az extrakció hatásfoka a folyamatos extraháló készülékben igen kedvező, elérte a 96%-ot. Ezt a kedvező hatásfokot a kloroformos fázisból a grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriával (GFAAS) történő krómmeghatározás eredményei is alátámasztották. Az extraháló készülék tartályában levő 100 mL Cr(VI) (dikromát) tartalmú oldatnak 2 mL aliquatos kloroformban való extrahálásánál a dúsítás 50-szeres. Ilyen dúsítás mellett a GFAAS meghatározás kimutatási határa krómra 1,00 ng/L (1 ppt)-nek adódott. Ez a kimutatási képesség a módszert alkalmassá teszi arra, hogy olyan mintákban is meghatározzuk a Cr(VI) formát, amelyben az összes króm is igen kis koncentrációban van jelen (ivóvíz, felszíni vizek, forrásvizek, esővíz, stb.). Ha a Cr(VI) koncentráció igen kicsi, az extraktoron akár még nagyobb térfogatú mintát is átvezethetünk. Ezzel a króm dúsítását tovább növelhetjük, a kimutatási határát tovább javíthatjuk.

## Összefoglalás

Folyamatos extraháló készüléket dolgoztunk ki, amelyet lángatomabszorpciós spektrométerrel (FAAS) összekapcsolva folyamatosan követni tudjuk az extrakció időbeli lefolyását, meghatározhatjuk az extrahálószer kapacitását, mely lehetőséget ad extrakciós módszerek tervezéséhez is. A módszert krómspeciációs célra alkalmaztuk. Kloroformban oldott tridecil-metil-ammónium-klorid segítségével a Cr(VI) forma vizes oldatból nagy (96%) hatásfokkal átvihető a szerves fázisba és nagyfokú (50-100-szoros) dúsítása végezhető el. A szerves fázis Cr(VI) tartalma grafitkemencés atomabszorpciós (GFAAS) módszerrel történő meghatározásával az eljárás kimutatási határa 1 ng/L-nek (1 ppt-nek) adódott.

## Irodalomjegyzék

- [1] Sekine, T, Hasegawa, Y.: Solvent extraction chemistry: Fundamentals and applications, Marcel Dekker, New York, 1977
- [2] Wehrli, S, Ein Apparat zur Extraktion von Lösungen mit schweren Lösungsmitteln, *Helv. Chim. Acta*, **20** (1937) 927-931
- [3] Posta J.: Az elemek kémiai formáinak vizsgálatára alkalmas kapcsolt mérés technikák. In Záray Gy. (szerk.): Az elemanalitika korszerű módszerei, Akadémiai kiadó, Budapest, 2006
- [4] Gambasidze, L. M., Davydova, S. L., Posta, J., Rapoport, L. M.: Device for continuous investigation of kinetic of the liquid-phase reactions Soviet patent No. 1061580/0983
- [5] Posta J., Gambasidze, L. M., Davydova, S. L., Rapoport, L. M.: Készülék folyadék fázisú reakciók folyamatos követésére, *Magyar szabadalom*, 194071/1988
- [6] Posta J., Lakatos J.: Egyszerű folyamatos titráló módszer lángatomizációs folyamatok vizsgálatához, *Magy. Kém. Folyóirat*, **86** (1980) 284-287
- [7] Posta, J. Lakatos, J.: A simple continuous titration method for the investigation of flame atomization processes, *Spectrochim. Acta*, **35B** (1980) 601-606
- [8] Adam, J.: Extraction with long-chain amines, *Talanta*, **18** (1971) 91-95
- [9] Hála, J., Novrátil, O., Necutha, V.: The solvent extraction of ion-pairs, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28** (1966) 553-561
- [10] Irving, H. M. N. H., Al-Jarrah, R. H.: The extraction of the chromium(III)-edta complex by solutions of aliquat-336 in various organic solvents, *Anal. Chim. Acta*, **63** (1973) 79-84
- [11] Nagy D., Béni Á., Posta J.: Cr (VI) folyadék-folyadék extrakciós elválasztása és dúsítása aliquat-336 segítségével és meghatározása GFAAS módszerrel, Centenárium Vegyészkonferencia, Sopron, 2007. MKE Kiadvány, 240 old