

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### EXTRAKCE OLEJŮ ZE VZORKŮ KRYSTALICKÉHO POLYSTYRENU METODOU ZRYCHLENÉ EXTRAKCE ROZPOUŠTĚDLEM

KAREL VENTURA, MARTIN ADAM a PETRA VÁLKOVÁ

*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, e-mail: Karel.Ventura@upce.cz*

Došlo dne 6.XII.1999

**Klíčová slova:** zrychlená extrakce rozpouštědlem, olej, krystalický polystyren

### Úvod

Zrychlená extrakce rozpouštědlem (accelerated solvent extraction<sup>1</sup> – ASE, popř. Fast Extraction nebo Pressurized Solvent Extraction) je technika založená na principu extrakce v systému tuhá látka–kapalina, která je prováděna při teplotě nad atmosférickým bodem varu použitého rozpouštědla (50–200 °C), zvýšeném tlaku (5–20 MPa) a po krátký časový interval<sup>2</sup> (5–20 min).

Tuto metodu je možné využít pro extrakci tuhých a polotuhých vzorků<sup>3</sup>, ze kterých lze izolovat polotěkavé bazické, neutrální a kyselé sloučeniny, organofosforové a organochlorované pesticidy, chlorované herbicidy, polyaromatické uhlovodíky a polychlorované bifenylly z půd, jílů, kalů a sedimentů<sup>4</sup>. Z dalších aplikací lze uvést např. aditiva z výbušin a polymerů, tuky v potravinách, účinné látky v léčivech nebo ropné znečištění půd apod.

Srovnávání výsledků ukazuje, že zrychlená extrakce rozpouštědlem poskytuje extrakční účinnost srovnatelnou s extrakcí v Soxhletově extraktoru, popřípadě ještě vyšší. Uvádí se, že spotřeba rozpouštědla je až patnáctkrát, a času dokonce šedesátkrát menší<sup>3</sup>.

Existují dva hlavní fyzikálně-chemické důvody, proč je tato metoda tak účinná. Jsou to vliv rozpustnosti a přenosu hmoty, kdy se zvyšuje jak rychlost difuze, tak i rozpouštěcí kapacita použitých rozpouštědel<sup>5</sup>, a dále narušení povrchové rovnováhy, kdy zvýšená teplota může rozrušit pevné interakce mezi maticí a analytem<sup>6</sup> založené na van der Waalsových silách, vodíkových vazbách a dipólových přitažlivých silách mezi molekulami analytu a aktivními centry tuhé matrice<sup>7</sup>. Vyšší teplota také snižuje viskozitu kapalných látek a snižuje se i povrchové napětí, což umožňuje lepší penetraci částic tuhé matrice.

Důležitým faktorem ovlivňujícím účinnost zrychlené extrakce rozpouštědlem je i úprava vzorku před extrakcí, kdy je třeba tento vzorek rozmělnit na malé částice. Takto připravený vzorek je pak extrahován rychleji a efektivněji než kompaktní matrice<sup>8</sup>.

Přímý vliv tlaku na extrakční účinnost nebyl pozorován, jeho hlavním úkolem je udržet horké rozpouštědlo v kapalném stavu. Díky zvýšenému tlaku je rozpouštědlo tlačeno do porů matrice a je tak možné extrahovat i analyty, které jsou v pórech tuhé matrice uzavřeny<sup>9</sup>.

U polymerních látek jsou předmětem analýzy často aditiva v nich obsažená. Při použití klasických extrakčních metod<sup>10</sup> trvá izolace aditiv z polymerních matic velmi dlouho (až 48 h). Značné urychlení umožňuje použití zrychlené extrakce rozpouštědlem, kdy se jako rozpouštědlová soustava používá rozpouštědlo, které účinně extrahuje daný analyt, s přidávkou malého množství jiného rozpouštědla, které způsobí nabobtnání polymerní matrice a tím i zpřístupnění analytů uzavřených v pórech<sup>11</sup>.

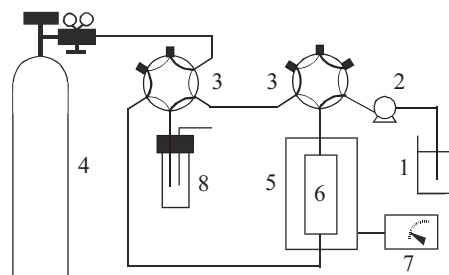
### Experimentální část

#### Použité chemikálie

Jako extrakční rozpouštědlo byl použit propan-2-ol (Riedel-de Haën, Seelze, SRN), do kterého bylo přidáno cca 2,5 % cyklohexanu (Lachema a.s., Brno, Česká republika), který zajišťoval lepší nabobtnání vzorků a tím i účinnější extrakci. Testována byla rovněž rozpouštědlová soustava *n*-hexan (Lachema a.s., Brno, Česká republika) se 2,5 % acetonu (J. T. Baker, Deventer, Holandsko). Pro propláchnutí celého systému po skončení extrakce byl použit dusík čistoty 4,0 (Linde Technoplyn a. s., Praha, Česká republika).

#### Extraktor FastEx 01

Všechny extrakce byly provedeny na přístroji FastEx 01 (obr. 1), který byl ve spolupráci s Univerzitou Pardubice navržen a vyvinut v Ústavu analytické chemie AV ČR v Brně a vyroben v jeho dílnách. Tento přístroj je schopen pracovat v teplotním rozsahu od 70 do 200 °C a při tlacích, které jsou limitovány použitými přepínacími ventily (25 MPa) s maximálním objemem kapalně fáze 500 ml, daným objemem pracovního válce vysokotlakého čerpadla HPP 5001 (Laboratorní



Obr. 1. Zjednodušené schéma extraktoru FastEx 01; 1 – zásobník s rozpouštědlem, 2 – vysokotlaká pumpa, 3 – šesticestné ventily, 4 – tlaková láhev s inertním plynem, 5 – vyhřívací pec, 6 – extrakční cela se vzorkem, 7 – regulátor vyhřívání extraktoru, 8 – záchytná nádobka

přístroje, Praha, Česká republika). K extraktoru jsou dodávány extrakční patrony z nerezové oceli o velikostech 11, 22 a 33 ml.

### Vzorky krystalického polystyrenu

Jedná se o krystalický polystyren, z něž je extrahován medicínský olej. Tento olej se do polystyrenu přidává pro zlepšení reologických vlastností, aby lépe procházel tryskou vstříkovačím přístrojem při výrobě různých plastových výrobků a vyplňoval tak celou formu. Analyzovány byly vzorky s označením V 106, V 114, V 126, V 136, V 214, V 224, V 325, K 562a, K 562b, K 149 a K 171 (VÚSK Kaučuk a.s., Kralupy nad Vltavou), u kterých byly od výrobce udány obsahy oleje stanovené extrakcí v Soxhletově přístroji. Tyto hodnoty byly brány jako referentní a veškeré výtěžky získané metodou zrychlené extrakce rozpouštědlem k nim byly vztahovány.

### Podmínky extrakce

Pro extrakci bylo naváženo cca 1 g vzorku krystalického polystyrenu, který byl pak smíchán s přibližně stejným množstvím mořského písku. Tato směs pak byla zabalena do jemné buničiny a vložena do extrakční cely o objemu 22 ml. Pro snížení spotřeby rozpouštědla byl zbývající objem této cely zaplněn skleněnými kuličkami o průměru 1 mm. Následovala statická extrakce při teplotě 140 °C, tlaku 10 MPa a s rozpouštědlovou soustavou 2,5 % cyklohexanu v propan-2-olu. Tato extrakce byla provedena ve dvou 10 minutových krocích, mezi nimiž došlo k výměně rozpouštědla v extrakční cele za čisté. Po skončení byly extrakty vypuštěny do jedné nádoby a celý systém pak byl propláchnut nejprve čistým rozpouštědlem a pak dusíkem při tlaku 0,3 MPa.

### Analýza extraktů

Všechny extrakty byly analyzovány gravimetricky. Ze získaných extraktů v záchytné nádobě bylo na vodní lázni odpařeno veškeré rozpouštědlo a tyto nádoby byly dosušeny v horkovzdušné sušárně při teplotě 85 °C po dobu 30 min. Po ochlazení a zvážení byly výtěžky extrakcí vypočteny ze vztahu:

$$\text{Obsah oleje [\%]} = \frac{m_{\text{po}} - m_{\text{před}}}{m_{\text{vz}}} \cdot 100 \quad (1)$$

kde  $m_{\text{po}}$  je hmotnost záchytné nádoby po extrakci,  $m_{\text{před}}$  je hmotnost stejné nádoby před extrakcí a  $m_{\text{vz}}$  je navážka extrahovaného vzorku.

### Výsledky a diskuse

Dříve, než může být metoda zrychlené extrakce rozpouštědlem používána pro sériové analýzy, je třeba provést optimalizaci jednotlivých parametrů, jakými jsou teplota, tlak, doba extrakce, množství vzorku, volba rozpouštědla a úprava vzorku před vlastní extrakcí. Vzhledem k tomu, že pracovní tlak nemá přímý vliv na účinnost extrakce, ale slouží pouze k udržení extrakčního rozpouštědla v kapalném stavu, nebyl

tento parametr optimalizován. Při experimentech byl tedy zvolen tlak 10 MPa, který byl při použitých teplotách plně dostačující. V následujícím textu tedy budeme diskutovat jednotlivé optimalizované parametry odděleně.

### Volba množství extrahovaného vzorku

Toto množství vzorku bylo přímo závislé na následně analytické koncepci, kterou byla gravimetrická analýza, a na předpokládaném obsahu zkoumané látky. Vzhledem k tomu, že zkoumané polymery dle výrobce obsahovaly okolo 3 % olejů a některé z nich i méně, bylo třeba volit takovou navážku vzorku, aby se výsledná vyvážka oleje pohybovala minimálně v desítkách miligramů. Pokud by však bylo extrahováno příliš velké množství tohoto vzorku, byla by extrakce méně účinná díky omezenému objemu extrakční patrony a záchytné nádoby. Byla tedy zvolena navážka 1 g, kdy předpokládaná vyvážka činila 30 mg.

### Volba vhodného rozpouštědla

Pro extrakci olejů z polymerů je vhodné takové rozpouštědlo, které by rozpouštělo analyt, ne však polymer, a které by současně nabobtnalo tento polymer, čímž dojde ke zvýšení účinnosti extrakce. Rozpouštědlo, které by splňovalo všechny tyto parametry, lze nalézt jen velmi obtížně. Z toho důvodu byly zvoleny směsi rozpouštědel, kde vždy převažující složkou bylo rozpouštědlo, které rozpouštělo analyt. Menšinovou složkou bylo rozpouštědlo, které mělo za úkol nabobtnat polymer a zefektivnit tak vlastní extrakční proces. Byly tedy zkoumány tři směsi rozpouštědel. Jednalo se o směs 2,5 % acetonu v *n*-hexanu, 2,5 % acetonu v propan-2-olu a 2,5 % cyklohexanu v propan-2-olu. Byly tedy provedeny tři série po pěti extrakcích při 80 °C a 10 MPa ve dvou 5 minutových krocích, kdy byl použit vzorek V 214. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I, ze které je vidět, že nejlepší výsledky poskytuje směs 2,5 % acetonu v *n*-hexanu. Při použití této směsi ale dochází k narušení polymeru a k jeho částečnému rozpouštění, což je pro tuto práci nežádoucí. Proto při dalších experimentech byla používána výhradně směs 2,5 % cyklohexanu v propan-2-olu.

#### Tabulka I

Vliv rozpouštědlové směsi na množství vyextrahovaného oleje (80 °C, 10 MPa, 2×5 min, vzorek V 214 s předpokládaným obsahem oleje 3 %)

Rozpouštědlová soustava	Nalezeno [%]
2,5 % acetonu v propan-2-olu	0,80±0,13
2,5 % acetonu v <i>n</i> -hexanu	2,41±0,28
2,5 % cyklohexanu v propan-2-olu	1,29±0,16

### Optimalizace pracovní teploty

Při optimalizaci tohoto parametru bylo postupováno tak, že cca 1 g vzorku V 214 byl extrahován ve dvou 5 minutových krocích při 10 MPa a se směsí 2,5 % cyklohexanu v propan-2-olu. Provedeno bylo vždy pět extrakcí při stejné teplotě,

kteřá byla měněna od 80 °C do 140 °C po 20 °C. Výsledky jsou následující:

Teplota [°C]	80	100	120	140
Nalezeno [%]	1,29±0,16	2,12±0,17	2,53±0,14	3,19±0,17

Je vidět, že nejlepší výsledky byly dosahovány při 140 °C, proto při dalších experimentech byla používána pouze tato teplota.

#### Úprava vzorku polymeru před extrakcí

Při 140 °C již dochází k roztavení polymeru, který pak v extrakční cele tuhne, což po ukončení extrakce komplikuje jeho odstranění z cely. Čištění se pak musí provádět rozpouštěním nejprve v acetonu a pak v kyselině sírové. Další komplikací je, že při takto vysoké teplotě dochází ke spojování jednotlivých částic polymeru, což snižuje jeho povrch a tím se zmenšuje i účinnost extrakce. Bylo tedy provedeno pět extrakcí cca 1 g vzorku V 214 smíchaného v poměru 1:1 s mořským pískem při 140 °C, 10 MPa po dobu 5 min se směsí 2,5 % cyklohexanu v propan-2-olu, kde byl sledován pouze stav vzorku po ukončení extrakce vzhledem k jeho výměně. Při těchto experimentech bylo zjištěno, že již nedochází k tak výraznému slévání vzorku, ale při jeho výměně stále přetrvávaly výše uvedené problémy se zapékáním vzorku v extrakční cele.

Byl tedy zvolen postup, kdy byl cca 1 g vzorku V 214 smíchan se stejným množstvím mořského písku a tato směs byla zabalena do jemné buničiny, která vykazovala nulovou hodnotu slepého pokusu, a vložena do extraktoru. Dále bylo opět provedeno pět extrakcí při výše uvedených podmínkách, kde byl opět sledován pouze stav vzorku po ukončení extrakce. Bylo zjištěno, že výměna vzorku v extrakční cele po ukončení extrakce již probíhá bez problémů a proto byl dále používán výhradně tento postup.

#### Optimalizace doby statické extrakce

Pro nalezení doby statické extrakce potřebné pro kvantitativní extrakci bylo provedeno pět experimentů opět se vzorkem V 214, kde byly vždy provedeny celkem čtyři kroky statické extrakce s jedním vzorkem. První po dobu 10 min a další tři po 5 min. Navážený vzorek byl smíchan se stejným množstvím mořského písku a po zabalení do buničiny vložen do extrakční cely. Extrakce probíhaly při 140 °C, 10 MPa a s rozpouštědlovou směsí 2,5 % cyklohexanu v propan-2-olu. Výsledky těchto měření jsou následující:

Extrakční krok (doba)	1. (10 min)	2. (5 min)	3. (5 min)	4. (5 min)
Nalezeno [%]	2,46±0,12	0,63±0,07	0,36±0,05	0,12±0,04

Je vidět, že vyextrahované množství oleje ve čtvrtém kroku je ve srovnání s předchozími kroky malé a proto byla při dalších experimentech zvolena statická extrakce ve dvou 10 min krocích se zachytem do jedné sběrné nádoby. Aby to bylo možné, bylo třeba snížit spotřebu rozpouštědla během jednoho kroku tak, že byl zbylý prázdný objem v extrakční cele po vložení vzorku zaplněn skleněnými kuličkami o průměru 1 mm.

#### Gravimetrická analýza extraktů

Po ukončení extrakce bylo třeba ze získaných extraktů odstranit veškerá rozpouštědla, což lze provést několika způsoby. Buď odpařením na vodní lázni nebo odfoukáním v proudě inertního plynu. Druhý zmíněný způsob je sice šetrnější vzhledem ke zkoumaným analytům, ale trvá nepoměrně déle. Vzhledem k tomu, že stanovovaný olej je při bodech varu použitých rozpouštědel (v obou případech je to okolo 83 °C) tepelně stabilní, byl použit první zmíněný postup. Postupováno bylo tak, že záchytná nádoba s extraktem byla umístěna na vodní lázeň a veškeré rozpouštědlo bylo odpařeno. V momentě, kdy zbývalo odpařit přibližně 1 ml rozpouštědel, byla tato vodní lázeň sundána z vařiče a zbylé rozpouštědlo se nechalo samovolně odpařit. Záchytná nádoba s vyextrahovaným olejem pak byla na 30 min umístěna do horkovzdušné sušárny vyhřáté na teplotu 85 °C a po zchladnutí zvážena. Množství vyextrahovaného oleje bylo vypočteno dle rovnice (1).

#### Analýza vzorků krystalického polystyrenu

Obsah oleje ve vzorcích krystalického polystyrenu byl stanoven gravimetricky po extrakci při optimalizovaných podmínkách. Extrakce probíhaly při 140 °C, 10 MPa, ve dvou 10 minutových statických krocích s rozpouštědlovou směsí 2,5 % cyklohexanu v propan-2-olu a se zachytem do jedné sběrné nádoby. Extrahováno bylo vždy množství cca 1 g vzorku, který pak byl smíchan v poměru 1:1 s mořským pískem a zabalen do papíru. Výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

V této tabulce jsou rovněž uvedeny i hodnoty získané pomocí extrakce v Soxhletově extraktoru prováděné *n*-pentanem po dobu 40 hodin s následnou gravimetrickou koncovkou. Tyto analýzy byly prováděny výrobcem analyzovaných vzorků.

Tabulka II

Srovnání zrychlené extrakce rozpouštědlem (140 °C, 10 MPa, 2×10 min, rozpouštědlová směs 2,5 % cyklohexanu v propan-2-olu) s extrakcí v Soxhletově extraktoru pro izolaci olejů ze vzorků krystalického polystyrenu

Vzorek	Nalezeno [%]	
	Soxhlet	ASE <sup>a</sup>
V 106	0,48	0,72±0,15
V 114	0,70	0,72±0,08
V 126	0,70	0,90±0,01
V 136	0,47	1,11±0,15
V 214	3,00	3,19±0,17
V 224	1,94	2,53±0,02
V 325	2,72	3,22±0,40
K 562a	2,52	2,52±0,14
K 562b	3,52	2,52±0,12
K 149 <sup>b</sup>	–	3,10±0,14
K 171 <sup>b</sup>	–	0,82±0,08

<sup>a</sup> Výsledky jsou průměrnými hodnotami z pěti extrakcí, <sup>b</sup> u těchto vzorků nebyl výrobcem uveden obsah oleje

## Závěr

Práce ukázala, že zrychlená extrakce rozpouštědlem (ASE) poskytuje při extrakci oleje z krystalického polystyrenu výsledky srovnatelné s dosud používanou extrakcí v Soxhletově extraktoru, ale v mnohem kratším čase a při menší spotřebě organických rozpouštědel.

V této práci byl ze vzorků krystalického polystyrenu extrahován medicínský olej, který se do těchto polymerů přidává pro zlepšení jejich zpracovatelnosti. Olej byl po optimalizaci jednotlivých parametrů extrahován při 140 °C, 10 MPa ve dvou 10 min statických krocích s rozpouštědlovou směsí 2,5 % cyklohexanu v propan-2-olu se záchytem do jedné sběrné nádoby. Vzorek byl před extrakcí smíchán s mořským pískem v poměru 1:1 a zabalen do jemné buničiny, což velmi usnadňovalo jeho následnou výměnu.

Při gravimetrické analýze extraktů bylo zjištěno, že zkoumaná metoda poskytuje srovnatelné výsledky s extrakcí v Soxhletově extraktoru i pro extrakci olejů z krystalického polystyrenu. Doba samotné extrakce je 20 min, což je mnohem méně, než doba extrakce v Soxhletově extraktoru, která činila 40 h. Rovněž spotřeba rozpouštědel je zde snížena přibližně na objem 25 ml na vzorek, což současně zkracuje dobu nezbytnou pro gravimetrickou analýzu.

Na základě výše uvedených faktů lze říci, že metoda zrychlené extrakce rozpouštědlem je schopná plně nahradit dosud používané extrakční techniky pro extrakci olejů z polymerních materiálů a díky své rychlosti umožňuje i rychlejší kontrolu kvality vyráběných polymerů a tím i rychlejší odhalení možných poruch při jejich výrobě.

*Práce byla provedena za podpory GA ČR 203/99/0044 a VS 96058.*

## LITERATURA

1. Dionex Corporation: *Better Solution for Food and Beverage Analysis*, 2. vyd. Dionex, Sunyvale 1997.
2. Dean J. R.: *Extraction Methods for Environmental Analysis*. Wiley, Chichester 1998.
3. Korba T.: *Extrakce organických polutantů z půd, kalů a pevných odpadů dle EPA 3545*. Sborník semináře „Příprava vzorků pro chemickou analýzu III“, Radějov u Strážnice 1998.
4. U.S. EPA: *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3545, SW-846, Update III*. U.S. GPO, Washington DC 1995.
5. Perry R. H., Green D. W., Maloney J. O.: *Perry's Chemical Engineers Handbook*. McGraw-Hill, New York 1984.
6. Richter B. E., Jones B. A., Ezzel J. L., Porter N. L., Avdalovic N., Pohl C.: *Anal. Chem.* 68, 1033 (1996).
7. Sekine T., Hasegawa Y.: *Solvent Extraction Chemistry*. Marcel Dekker, New York 1997.
8. Majors R. E.: *LC-GC Int.* 14, 638 (1996).
9. Richter B. E., Ezzel J. L., Roberts K. A., Later D. W.: *Am. Lab.* 27, 24 (1995).
10. Ventura K.: *Příprava vzorku ve stopové analýze organických látek, extrakce kapalinou, plynem, sorbentem, superkritická fluidní extrakce a chromatografie*. Univerzita Pardubice, Pardubice 1995.
11. Lou X., Jensen H. G., Cramers C. A.: *Anal. Chem.* 69, 1598 (1997).

**K. Ventura, M. Adam, and P. Válková** (*Department of Analytical Chemistry, University of Pardubice, Pardubice*):  
**Extraction of Oil from Samples of Crystalline Polystyrene by Accelerated Solvent Extraction**

Oil was removed from crystalline polystyrene by accelerated solvent extraction. Optimized extraction parameters (temperature, pressure, sample amount, sample pretreatment, extraction time, solvent type and its amount) were used for the purpose. The oil content in extracts was determined by gravimetric analysis. The obtained results were compared with those using Soxhlet extractors.