

# PREHĽAD VYUŽITIA NEIÓNOVÝCH TENZIDOV PRI ÚPRAVE VZORIEK PRE ENVIRONMENTÁLNU ANALÝZU ORGANICKÝCH POLUTANTOV

RADOSLAV HALKO a MILAN HUTTA

*Katedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH – 2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: halko@fns.uniba.sk, hutta@fns.uniba.sk*

Došlo dňa 15.XI.1999

Kľúčové slová: environmentálna analýza, neiónové tenszidy, extrakcia, teplota zákalu micelárnych roztokov, organické polutanty

## Obsah

1. Úvod
2. Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (CPE)
3. CPE organických polutantov
4. Záver

## 1. Úvod

Vlastnosti micelárnych systémov v posledných rokoch našli uplatnenie v analytickej chémii na zlepšenie alebo navrhnutie nových metód analýzy.

Vďaka mikroheterogenite štruktúry, micelotvorné roztoky interagujú selektívnym spôsobom s molekulami rozdielnych vlastností. Ich veľká schopnosť skoncentrovať širokú škálu analytov v micelách, rýchle ustálenie distribučnej rovnováhy a zlepšenie analytických parametrov detekcie výrazne zvyšuje citlivosť a selektivitu analytického stanovenia<sup>1</sup>.

Jednou z charakteristických vlastností a veľkou prednosťou micelárnych systémov je ich solubilizačná schopnosť, ktorá umožňuje rozpustiť aj látky vo vode nerozpustné, čo je využiteľné pre priame dávkovanie komplexných vzoriek do hydrodynamických systémov, napríklad: vysokoučinnnej kvapalinovej chromatografie<sup>2</sup> (HPLC), micelárnej elektrokinetickej chromatografie<sup>3</sup> (MEKC) a prietokovej injekčnej analýzy<sup>4</sup> (FIA).

V biologickej a biochemickej laboratórnej praxi sa už ustálilo používanie tenszidov na solubilizáciu biologických membrán a pre rozpúšťanie membránových zložiek<sup>5-11</sup>.

V posledných rokoch poskytli micelotvorné systémy, vďaka svojej solubilizačnej schopnosti, nové alternatívne možnosti uplatnenia sa ako náhrada za vodno-organické rozpúšťadlá používané na izoláciu a skoncentrovanie analytov zo vzoriek životného prostredia. Ich využitie v analytickej chémii zahŕňa širokú škálu aplikácií od extrakcie iónov kovov vo forme chelátov kovov<sup>12-20</sup>, až po skoncentrovanie organických polu-

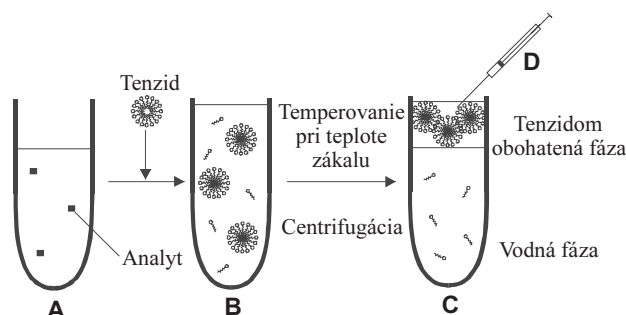
tantov z environmentálnych vzoriek (ako je to uvedené v ďalšom prehľade).

Povrchovo aktívne látky (tenszidy) sú netoxické, neprchavé, nehorľavé a menej nebezpečné ako konvenčné organické rozpúšťadlá. Použitie tenszidov s vlastnosťami blízky prírodným materiálom napomáha tiež riešiť problém s odpadmi ich jednoduchou a ľahkou biodegradáciou<sup>21</sup>. Výhody a nevýhody použitia micelotvorných systémov v rôznych oblastiach analytickej chémie boli popísané viacerými autormi<sup>22-24</sup>.

## 2. Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (CPE)

Separácia a skoncentrovanie analytov zo vzoriek pred samotným stanovením je nepostrádateľným krokom environmentálnej stopovej analýzy. Na úpravu vzoriek pred analýzou sa najčastejšie používajú extrakcia v systéme kvapalina–kvapalina a extrakcia v systéme tuhá fáza–kvapalina (SPE).

V posledných rokoch sú častejšie ako predtým publikované práce, ktoré popisujú využívanie micelárnych roztokov tvorených z jedného alebo zmesi neutrálnych tenszidov (neiónových<sup>25</sup> resp. amfotérnych<sup>26</sup>) na izoláciu a skoncentrovanie analytov zo vzoriek<sup>27-29</sup>. Najčastejšie používanou metódou je extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (Cloud-Point Extraction – CPE)<sup>30</sup>; kde micelárny izotropný roztok, zahrievaný nad určitú teplotu, ktorá je charakteristická pre každý tenszid, sa zrazu stáva zakaleným následkom preskupenia micelotvorných zložiek a vzniku ďalšej fázy. Príčina tohto javu je v spôsobe interakcie vody, napríklad s polyetylén glykoléterovými skupinami neiónových tenszidov<sup>31</sup> alebo iónovými skupinami amfotérnych tenszidov<sup>32</sup>. Po vzniku dvoch fáz a po určitej dobe, ktorá sa môže skrátiť centrifugáciou, sú získané dve vodné fázy: jedna obohatená tenszidom a druhá fáza obsahujúca koncentráciu tenszidu nižšiu ako kritická koncentrácia vzniku micel (CMC)<sup>30</sup>. Experimentálna schéma CPE je znázornená na obr. 1. Odlíšna selektivita,



Obr. 1. Experimentálna schéma CPE: A – vodný roztok obsahujúci analyty; B – vodný micelárny roztok, v ktorom sú analyty solubilizované neiónovým tenszidom; C – separácia a vznik dvoch fáz; D – odobratie skoncentrovaných analytov z fázy obohatenej tenszidom. Poznámka: aktuálne rozvrstvenie micelárnych fáz závisí od konkrétnych experimentálnych podmienok

ako pri extrakcii v systéme kvapalina–kvapalina a jednoduchá manipulácia s teplotou dovoľuje rýchlo získať dve fázy. Zložky vzorky vrátane analytov sa podľa svojich vlastností a chemickej štruktúry distribuuju prednostne do jednej alebo druhej micelárnej fázy s koncentračným faktorom porovnateľným s extrakciou v systéme kvapalina–kvapalina<sup>33</sup>. Napríklad pri použití neiónogénnych tenzidov sa obyčajne nepolárne a málo polárne analyty koncentrujú vo fáze obohatenej tenzidom.

Tabuľka I

Základné charakteristiky najpoužívanejších neiónových tenzidov pre CPE

Tenzid	Teplota zákalu [°C]	CMC [mmol.l <sup>-1</sup> ]	Lit.
Triton X-100	64–65	0,17–0,30	55,56,57
Triton X-114	23–25	0,2–0,35	57,58
PONPE-7,5	5–20	0,085	59
PONPE-10	62–65	0,07–0,085	60
Genapol X-080	42	0,05	29
C <sub>8</sub> E <sub>3</sub>	10,6	5,9–7,5	61,62,63
C <sub>10</sub> E <sub>4</sub>	19–21	0,6–0,8	62
C <sub>12</sub> E <sub>4</sub> (Brij-30)	2–7	0,02–0,06	56,62,64
C <sub>14</sub> E <sub>6</sub>	35–42	0,01	10
Igepal CO-630	48–52	–	12

Tabuľka II

Príklady použitia CPE pri úprave vzoriek pre environmentálnu analýzu organických polutantov

Extrahované zlučiny	Matrica	Použitý tenzid a podmienky	Poznámky	Lit.
PCB	voda	Triton X-100, 71 °C; GC–ECD <sup>a</sup>	%R = 94–116	37
PAH	voda a drevo	Triton X-114, 40 °C; HPLC-F	K <sub>f</sub> = 15–70	47
PAH, PCDD <sup>b</sup>	ľudské sérum	Triton X-100, 50 °C; HPLC-UV	%R = 94–100 %R = 100 (PAH) %R = 85–98 (PCDD)	48
PAH, ftaláty a PCDD <sup>b</sup>	ľudské sérum	Genapol X-080 46 °C/CEC-UV		52
Organofosforové pesticídy	riečna voda	Triton X-114, 40 °C; HPLC-ED	K <sub>f</sub> = 40 %R = 85–100	42,43
Napropamid (NP), Thiabendazol (TB)	vodný roztok a pôda	Genapol X-080, 75 °C; F	K <sub>f</sub> = 56 (NP), 17 (TB); %R = 76 (NP), 22 (TB)	39,40
Fungicídy	riečna voda	Triton X-114, 40 °C; HPLC – ED	K <sub>f</sub> = 75; %R ≥ 75	41
Triazínové herbicídy	voda	Triton X-114, 40 °C; CE – UV	K <sub>f</sub> = 7–42; %R = 93–106	51
Fulvo a humínové kyseliny	riečna voda	Triton X-100, 90 °C; IP – HPLC-UV	K <sub>f</sub> = 13,5; %R = 78	46
Atrazín	vodný roztok	Triton X-100, 72,5 °C; ELISA <sup>c</sup>	K <sub>f</sub> = 42,1	53
Chlorofenoly (CF), 4-chloroanilín (CA)	vodný roztok	C <sub>8</sub> E <sub>3</sub> , 55 °C (CF) C <sub>8</sub> E <sub>3</sub> , 36 °C (CA); HPLC-UV	K <sub>f</sub> = 20–50; %R = 87,1–99,9 (CF) %R = 70 (CA)	33
Hydroxyaromáty	farby	Triton X-114, 40 °C; HPLC-UV	%R = 86–106	54

<sup>a</sup> ECD – detektor elektrónového záchytu, <sup>b</sup> PCDD – polychlorované dibenzo-*p*-dioxíny, <sup>c</sup> ELISA – analýza s enzýmom naviazaným na immunosorbent, tj. protilátku

Základné charakteristiky najpoužívanejších neiónových tenzidov pre CPE sú uvedené v tabuľke I.

Na veľkosť koncentračného faktora ( $K_f$ ) a extračný výťažok ( $R$ ) CPE pri použití neiónových tenzidov má vplyv:

- dĺžka alkylového reťazca neiónového tenzidu,
- prítomnosť aromatickej skupiny (fenylénová skupina a pod.),
- počet jeho etylénoxidových jednotiek,
- koncentrácia tenzidu,
- prídavok solí (napr. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl a pod.) resp. organického modifikátora (napr. etanol),
- trvanie ustaľovania rovnováhy,
- ďalšie (napr. teplota a kombinácie už uvedených faktorov).

V praxi je preto potrebné optimalizovať jednotlivé premenné s ohľadom na požadované parametre úpravy vzorky a vlastnosti matrice<sup>32,34,35</sup>.

### 3. CPE organických polutantov

CPE metóda sa dá aplikovať na izoláciu a skoncentrovanie biologických vzoriek (bioseparácia, solubilizácia membrán), iónov kovov a organických polutantov (pesticídy, aromatické uhľovodíky, fenoly a pod.)<sup>32,36</sup>. Úspešnosť CPE je porovnateľná, a v niektorých prípadoch aj lepšia ako pri konvenčnej extrakcii v systéme kvapalina–kvapalina aj kvôli častokrát vyššej citlivosti detekcie (fluorimetrickej, potenciometrickej a pod.) analytov nachádzajúcich sa priamo vo fáze obohatenej tenzidom<sup>32</sup>.

Extrakčný systém CPE je zložený zo systému vodnej fázy obsahujúcej nízku koncentráciu rozpusteného tenzidu a vysoko hydratovanej tenzidom obohatenej fázy, preto sú podmienky úplnej nemiešateľnosti týchto dvoch fáz splnené len zriedka. Hodnoty rozdeľovacích koeficientov lipofilných látok v micelárnych roztokoch sú obyčajne nižšie ako pri tradičných vodno-organických rozpúšťadlových systémoch. CPE je efektívnejšia pre roztoky neiónových látok. Extrahované môžu byť tiež iónové a iónogénne hydrofóbne zlúčeniny<sup>35</sup>.

Vybrané príklady použitia CPE pri úprave organických polutantov (fungicidy, pesticidy, aromatické amíny atď.) sú uvedené v tabuľke II.

CPE aplikovaná pri analýze polychlórovaných bifenylov (PCB) vo vzorkách odpadových vôd umožnila zvýšiť extrakčný výťažok na dvojnásobok oproti extrakcii v systéme kvapalina–kvapalina. Pre odpadovú vodu sa výťažky pre jednotlivé izoméry PCB pri CPE pohybovali v rozmedzí 81 % až 103 %, zatiaľ čo pri použití extrakcie hexánom sa pohybovali v rozmedzí 32 % až 51 %. Naproti tomu CPE a extrakcia ultračistej vody so štandardným prídavkom PCB hexánom poskytovali porovnateľné extrakčné výťažky 94 % až 116 %. Navyše emulzia, ktorej tvorba bola často pozorovaná počas extrakcie v systéme kvapalina–kvapalina, sa pri použití CPE nevytvárala<sup>37</sup>. Vysoké extrakčné výťažky PCB ( $\approx 90\%$ ) a koncentračný faktor ( $\approx 35$ ) sa dosiahli aj pri použití CPE vodnej zorky pomocou tetraetylenglykol-monododecyléteru (Brij-30) a následnej analýze PCB metódou HPLC s fluorescečným detektorom<sup>38</sup>.

CPE je vhodná aj pri úprave vzoriek pre stanovovanie pesticídov, fungicídov a herbicídov<sup>39-45</sup>. Úspešne bol použitý Genapol X-080 pri extrahovaní napropamidu a thiabendazolu z vodnej a pôdnej matrice<sup>39,40</sup> a Triton X-114 pri izolácii a skoncentrovaní imidových fungicídov zo vzorky riečnej vody<sup>41</sup>, resp. skoncentrovaní organofosforových pesticídov s následným stanovením HPLC s elektrochemickou detekciou<sup>42-44</sup>.

Pomocou CPE boli úspešne extrahované fulvokyseliny resp. humínové kyseliny zo vzorky vody. Pri nízkom pH bola dosiahnutá extrakčná výťažnosť 80 % pre fulvokyseliny a 96 % pre humínové kyseliny pri koncentračnom faktore 13,5. Humínové látky boli stanovené ión-párovacou HPLC s fotometrickou detekciou v ultrafialovej oblasti spektra<sup>46</sup>.

Ďalšou zaujímavou aplikáciou je skladovanie vodných vzoriek pred analýzou v micelárnych roztokoch. Micelárne prostredie zabraňuje úbytku hydrofóbných organických analytov počas skladovania spôsobeného nižšou sorpciou na stenách používaných nádob resp. znížením interakcií s organickými zložkami (humínové látky) matric (pôdne sedimenty) a tak stúpa extrakčný výťažok analytov<sup>47,48</sup>. Pri použití vhodného neiónového tenzidu môžu byť tieto účinky priamo kombinované s CPE. Napríklad pri stanovení polyaromatických uhľovodíkov (PAH) s použitím Triton X-114 ako neiónového tenzidu boli dosiahnuté extrakčné výťažky PAH z roztoku humínových kyselín vyššie ako 97 % (cit.<sup>47</sup>).

CPE bola úspešne overená aj ako technika úpravy vzoriek životného prostredia pred ich analýzou takými separačnými technikami, ako sú HPLC<sup>49,50</sup>, kapilárna elektroforéza<sup>51</sup> (CE), kapilárna elektrochromatografia<sup>52</sup> (CEC) a plynová chromatografia<sup>37</sup> (GC). Veľkou výhodou CPE v tomto prípade je možnosť priameho dávkovania vzoriek do spomenutých systémov.

#### 4. Záver

CPE je sľubne rozvíjajúcou a atraktívnou technikou pre úpravu vzoriek životného prostredia v súčasnosti aplikovanou hlavne pri analýze nepolárnych ekotoxických analytov. Zvlášť príznačnými črtami je kompatibilita CPE s HPLC, CE, CEC, MEKC a GC umožňujúca v mnohých prípadoch priame a potenciálne aj veľkoobjemové dávkovanie. Do budúcnosti je možné očakávať kombinovanie prístupov CPE a SPE, ako aj využívanie selektívne funkcionalizovaných tenzidov pre účely úpravy komplexných matric a analýzy širokej škály analytov.

*Táto práca vznikla za finančnej podpory VEGA MŠ a SAV v rámci projektov č. 1/4198/97, č. 1/6222/99 a USA – Slovak Science and Technology Program Award No: 007–95.*

#### LITERATÚRA

- McIntire G. L.: *Anal. Chem.* 21, 257 (1990).
- Lu B., Koimur M., Westerlund D.: *Chromatographia* 46, 72 (1997).
- Kunkel A., Gunter S., Watzig H.: *Electrophoresis* 19, 1882 (1997).
- Hernandez-Torres M. A., Khaledi M. G., Dorsey J. G.: *Anal. Chim. Acta* 201, 67 (1987).
- Herman P., Hladík J., Sofrová D.: *Chem. Listy* 82, 157 (1988).
- Alred P. A., Kozlowski A., Harris J. M., Tjerneld F.: *J. Chromatogr. A* 659, 289 (1994).
- Liu Ch., Kamei D. T., King J. A., Wang D. I. C., Blank-schtein D.: *J. Chromatogr. B* 711, 127 (1998).
- Saitoh T., Hinze W. L.: *Talanta* 42, 119 (1995).
- Sánchez-Ferrer A., Pérez-Gilbert M., Núñez E., Bru R., García-Carmona F.: *J. Chromatogr. A* 668, 75 (1994).
- Schwarz A., Terstappen G. C., Futerman A. H.: *Anal. Biochem.* 254, 221 (1997).
- Horvath W. J., Huie C. W.: *Talanta* 40, 1385 (1993).
- Wang Ch., Martin D. F., Martin B. B.: *J. Environ. Sci. Health A31*, 1101 (1996).
- Silva M. F., Fernandez L., Olsina R. A., Stacchiola D.: *Anal. Chim. Acta* 342, 229 (1997).
- Akita S., Rovira M., Sastre A. M., Hyodo N., Takeuchi H.: *Proceeding of International Symposium on Liquid-Liquid Two Phase Flow and Transport Phenomena, Antalya, Turkey, 3–7 november 1997* (Maron D. M., ed.), str. 371. Begell House, New York 1997.
- Oliveros M. C. C., de Blas O. J., Pavón J. L. P., Cordero B. M.: *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 547 (1998).
- Pinto C. G., Pávon J. L. P., Cordero B. M., Beato E. R., Sánchez S. G.: *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 37 (1996).
- Pávon J. L. P., Cordero B. M.: *Analyst* 117, 215 (1992).
- Laespada M. E. F., Pávon J. L. P., Cordero B. M.: *Analyst* 118, 209 (1993).
- Akita S., Rovira M., Sastre A. M., Takeuchi H.: *Separ. Sci. Technol.* 33, 2159 (1998).
- Okada T.: *Anal. Chem.* 64, 2138 (1992).
- Šmidrkal J.: *Chem. Listy* 93, 421 (1999).
- Hinze W. L., Armstrong D. W. (ed.): *Ordered Media in Chemical Separation*. American Chemical Society, Washington D. C. 1987.

23. Pelizzetti E., Pramauro E.: *Anal. Chim. Acta* 169, 1 (1985).
24. Cline-Love L. J., Habarta J. G., Dorsey J. G.: *Anal. Chem.* 56, 1132A (1984).
25. Schick M. J. (ed.): *Nonionic Surfactants*. Marcel Dekker, New York 1967.
26. Saitoh T., Hinze W. L.: *Anal. Chem.* 63, 2520 (1991).
27. Akita S., Takeuchi H.: *Sep. Sci. Technol.* 30, 833 (1995).
28. Akita S., Takeuchi H.: *Sep. Sci. Technol.* 31, 401 (1996).
29. Sirimanne S. R., Patterson Jr. D. G., Ma L., Justice Jr. J. B.: *J. Chromatogr. B* 716, 129 (1998).
30. Cordero B. M., Pavón J. L. P., Pinto C. G., Laespada E. F.: *Talanta* 40, 1703 (1993).
31. Blažej A.: *Tenzidy*. Alfa, Bratislava 1977.
32. Quina F. H., Hinze W. L.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 4150 (1999).
33. Tani H., Kamidate T., Watanabe H.: *J. Chromatogr. A* 780, 229 (1997).
34. Frankewich R. P., Hinze W. L.: *Anal. Chem.* 66, 944 (1994).
35. Pramauro E., Prevot A. B.: *Pure Appl. Chem.* 67, 551 (1995).
36. Hinze W. L., Pramauro E.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 24, 133 (1996).
37. Froschl B., Stangl G., Niessner R.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 357, 743 (1997).
38. Fernández A. E., Ferrera Z. S., Rodríguez J. J. S.: *Anal. Chim. Acta* 358, 145 (1998).
39. Stangl G., Niessner R.: *Mikrochim. Acta* 113, 1 (1994).
40. Stangl G., Niessner R.: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 58, 15 (1995).
41. Martínez R. C., Gonzalo E. R., Jiménez M. G. G., Pinto C. G., Pavón J. L. P., Méndez J. H.: *J. Chromatogr.* 754, 85 (1996).
42. Pinto C. G., Pavón J. L. P., Cordero B. M.: *Anal. Chem.* 67, 2606 (1995).
43. Cordero B. M., Pavón J. L. P., Pinto C. G., v knihe: *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation* (Meyers R. A., ed.), str. 3230. John Wiley, New York 1998.
44. Pinto C. G., Pavón J. L. P., Cordero B. M.: *Anal. Chem.* 64, 2334 (1992).
45. Evdokimov E., von Wandruszka R.: *Anal. Lett.* 31, 2289 (1998).
46. Revia R. L., Makharadze G. A.: *Talanta* 48, 409 (1999).
47. Pinto C. G., Pavón J. L. P., Cordero B. M.: *Anal. Chem.* 66, 874 (1994).
48. Sirimanne S. R., Barr J. R., Patterson D. G., Ma L.: *Anal. Chem.* 68, 1556 (1996).
49. Boyd-Boland S. S., Pawliszyn J. B.: *Anal. Chem.* 68, 1521 (1996).
50. Jin X., Zhu M., Conte E. D.: *Anal. Chem.* 71, 514 (1999).
51. Carabias-Martínez R., Rodríguez-Gonzalo E., Domínguez-Alvarez J., Hernández-Méndez J.: *Anal. Chem.* 71, 2468 (1999).
52. Sirimanne S. R., Barr J. R., Patterson Jr. D. G.: *J. Microcolumn Sep.* 11, 109 (1999).
53. Stangl G., Weller M. G., Niessner R.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 351, 301 (1995).
54. Wu Y. C., Huang S. D.: *Analyst* 123, 1535 (1998).
55. Ray A., Nemethy G.: *J. Phys. Chem.* 75, 809 (1971).
56. Van Ede J., Nijmeijer J. R. J., Welling-Wester S., Orvell C., Welling G. W.: *J. Chromatogr.* 476, 319 (1989).
57. Tragger D., Csordas A.: *Biochem. J.* 244, 605 (1987).
58. Sepulveda L., MacRitchie F.: *J. Colloid Interface Sci.* 28, 19 (1968).
59. Watanabe H., Tanaka H.: *Talanta* 25, 585 (1978).
60. Hsiao L., Dunning H. N., Lorenz P. B.: *J. Phys. Chem.* 60, 657 (1956).
61. Brackman J. C., van Os N. M., Engberts J. B. F. N.: *Langmuir.* 4, 1266 (1988).
62. Schubert K. V., Strey R., Kahlweit M.: *J. Colloid Interface Sci.* 141, 21 (1991).
63. Hinze W. L.: *Ann. Chim. (Paris)* 77, 167 (1987).
64. Rosen M. J., Cohen A. W., Dahanayake M., Hua X. Y.: *J. Phys. Chem.* 86, 541 (1982).

**R. Halko and M. Hutta** (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Review on Utilization of Non-Ionic Tensides for Sample Pretreatment in Environmental Analysis of Organic Pollutants**

The article reviews recent developments and applications of the cloud-point extraction (CPE), a new promising and fast-developing technique of pretreatment of environmental samples. This approach has been recently used especially in the analysis of nonpolar to medium-polar ecotoxic analytes present in aqueous samples. CPE is mainly used for analysis of multicomponent residues in combination with high-performance separation techniques such as GC, HPLC, CE, CEC, and micellar electrokinetic chromatography.