

POUŽITÍ KAPILÁRNÍ IZOTACHOFORÉZY PRO STUDIUM INTERKALACE KVARTÉRNÍCH SOLÍ DO MONTMORILLONITU

MONIKA KURKOVÁ^a, PETR PRAUS^b a ZDENĚK KLIKA^a

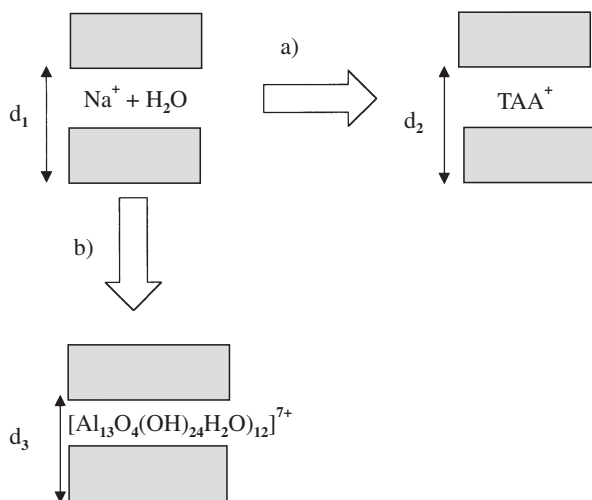
^aKatedra analytické chemie a zkoušení materiálu, Vysoká škola báňská, Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu, 708 33 Ostrava-Poruba, ^bOstravské vodárny a kanalizace a.s., Dvořáková 15, 729 71 Ostrava

Došlo dne 3.VI.1999

Klíčová slova: izotachoforéza, interkalace, montmorillonit, tetraalkyl(aryl) amoniové soli

Úvod

Znečišťování životního prostředí nebezpečnými polutanty organického a anorganického původu, které vznikají jako vedlejší produkty průmyslové a zemědělské činnosti, má za následek zvýšený zájem o přípravu nových vysoce účinných sorbentů, které by umožňovaly jejich odstranění z vodných roztoků. Mezi takové sorbenty patří i některé fylosilikáty. Nejznámější z této skupiny sorbentů je zřejmě montmorillonit, který je pro své vlastnosti často navrhován při ukládání odpadů jako bariérový materiál¹. Montmorillonit (MMT) je minerál náležející do skupiny smektitů a v přírodě je obvykle součástí sedimentárních hornin a půd². Mezi jeho důležité vlastnosti náleží schopnost vázat nebo uvolňovat vodu a vyměňovat kationty z mezivrstvy (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) za kationty těžkých kovů, respektive za kladně nabitě ionty organických látek. Tuto iontovou výměnu umožňuje přebytek záporného náboje v mezivrstvě a existence „aktivních center“ na povrchu zrn MMT (cit.³⁻⁵).



Obr. 1. Schéma interkalace Na-montmorillonitu kvartérními amoniovými kationty (a) a hydroxo-hlinitými polykationty (b); d_1 , d_2 a d_3 jsou mezivrstevní vzdálenosti ve struktuře MMT

Vedle přímého využití montmorillonitu jako sorbentu je v posledních letech věnována velká pozornost zvýšení jeho měrného povrchu a porézní struktury (a tím i jeho sorpčních vlastností) prostřednictvím interkalace vhodných organických a anorganických sloučenin. Do mezivrstevního prostoru MMT lze interkalovat (obr. 1) výměnou za alkalické kovy, respektive kovy alkalických zemin velké kationty kvartérních amoniových⁶⁻⁸ nebo kvartérních fosfoniových solí⁹. Z anorganických polykationtů se nejčastěji pro interkalaci používá $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ ion¹⁰⁻¹². Účinnost sorpce nejrušnějších polutantů z vodního prostředí (např. chlorovaných fenolů, dioxinů⁵) se pak na těchto sorbentech značně zvyší.

Ke stanovení kvartérních amoniových látek ve vodách se běžně používají spektrofotometrické metody. Jsou založeny na reakci kationtu s bromfenolovou nebo disulfonovou modří¹³ za tvorby barevného komplexu extrahovatelného do chloroformu. Výsledky takto získané jsou obvykle zatíženy řadou rušivých vlivů. V případě, že kationt kvartérní amoniové soli je symetrický (např. tetramethylamoniový, tetrabutylamoniový), je citlivost takového stanovení nízká. Pro stanovení větších koncentrací (nad 5 mg.l^{-1}) jsou doporučovány odměrné metody dvoufázovou titrací s indikátorem methylenovou modří nebo bengálskou červení¹⁴.

Tato práce se zabývá ověřením analytické metody kapilární izotachoforézy¹⁵ (ITP) pro stanovení tetraalkyl(aryl) amoniových solí (TAA) ve vodných roztocích¹⁶. Analytická metoda je použita pro studium sorpčních (interkalacních) křivek charakterizujících interkalaci tetramethylamoniových (TMA^+), trimethylfenylamoniových (TMFA^+) a tetrabutylamoniových (TBA^+) iontů do MMT.

Experimentální část

Chemikálie a vzorky

Pro přípravu roztoků elektrolytů byly použity chemikálie čistoty p.a. Jako vedoucí elektrolyt byl použit hydroxid draselný a jako zakončující elektrolyt β -alanin (Feinbiochemica Heidelberg). Na úpravu pH roztoků elektrolytů byla použita kyselina octová (Lachema Brno) (tabulka I). K měření sorpčních křivek byly připraveny roztoky TMACl , TMFACl (Merck München), TBABr (Lachema Brno) a vzorek sodného montmorillonitu (Na-MMT). Pro přípravu všech roztoků byla použita deionizovaná voda.

Jako výchozí materiál pro přípravu sorbentu byl použit přírodní vzorek vápenatého montmorillonitu (Ca-MMT). Vzorek byl drcen, zrno bylo dále upraveno mletím a následnou sedimentací byly připraveny částice s velikostí menší než $5 \mu\text{m}$. Nasycená sodná forma MMT (Na-MMT) byla připravena opakovaným syčením Ca-MMT roztokem $1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaCl}$. Po nasycení byl vzorek promýván deionizovanou vodou a sušen na vzduchu. Chemická analýza Na-MMT byla provedena rentgenovou fluorescenční spektrometrií a monominerální složení Na-MMT bylo ověřeno práškovou rtg-difrakcí. Na základě těchto dat byl vypočítán vzorek nasyceného Na-MMT :

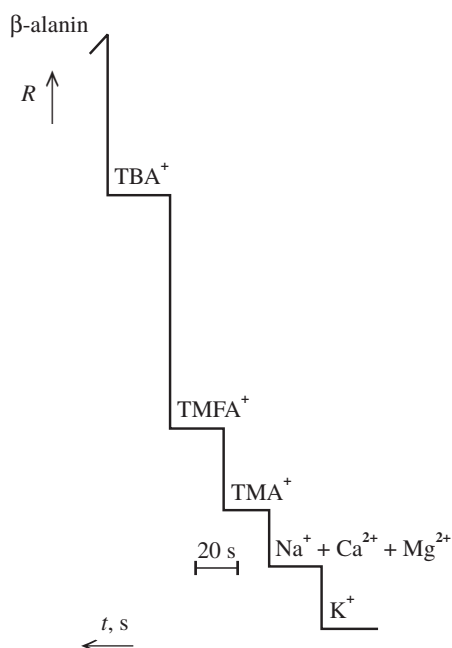


Interkalace Na-MMT kvartérními kationty v závislosti na čase byla sledována následovně: k $0,25 \text{ g Na-MMT}$ bylo při-

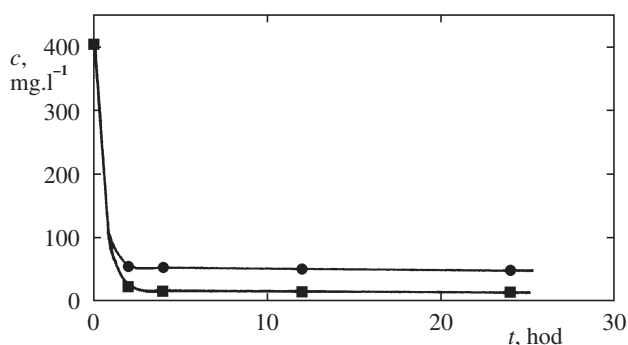
Tabulka I
Elektrolytový systém pro stanovení kvartérních solí

Parametr	Elektrolyt	
	vedoucí	zakoňující
Ion	K^+	β -alanin
Konc. iontu	10 mM	5 mM
Pufr	kys. octová	kys. octová
pH	3,3	4,3

dáno 50 ml roztoku tetramethylamonium chloridu (TMACl) o koncentraci 400 mg.l^{-1} . Suspenze byla třepána v uzavřené lahvičce po dobu 2–24 hod. Po ukončení třepání byl roztok zfiltrován a v něm stanovena koncentrace TMA^+ iontu. Stejně



Obr. 2. Izotachografický záznam vzorku výluhu z předseparační kolony. Elektrolytový systém (viz tabulka I); R = elektrický odpor; t = čas



Obr. 3. Úbytek koncentrace TMA^+ (●) a $TMFA^+$ (■) iontů v závislosti na čase

bylo postupováno i při ověřování interkalace (adsorpce) trimethylfenylamonium chloridu TMFACl a tetrabutylamonium bromidu (TBABr).

Použité přístroje a metody

Izotachografický analyzátor ZKI 02 (Spišská Nová Ves) s předseparační kolonou o průměru 0,8 mm a délce 160 mm a analytickou kolonou o průměru 0,3 mm a délce 160 mm. Součástí přístroje je dávkovací kohout o objemu 30 μl . Proud v předseparační koloně byl nastaven na 250 μA a po 400 sekundách na 100 μA . Separace probíhala v kationovém modu. Jednotlivé zóny byly registrovány vodivostním detektorem a délky zón byly vyhodnocovány posuvným měřítkem z derivačních záznamů dvouliniového zapisovače (TZ 4620 Laboratorní přístroje Praha). Pro měření pH bylo použito pH metru CP 311 Elmetron vybaveném kombinovanou elektrodou. Analýza naměřených dat byla provedena programem¹⁷ ADSTAT verze 1.25 pomocí modulů průzkumové analýzy jednorozměrných dat, lineární regrese a kalibrace.

Rentgenová fluorescenční analýza byla provedena na spektrometru SPECTRO a rtg-difrakční analýza na práškovém difraktometru INEL vybaveném pozičně citlivým detektorem PSD120. Elementární analýza saturovaných TAA-MMT byla provedena v Praze v Ústavu struktury a mechaniky hornin.

Výsledky

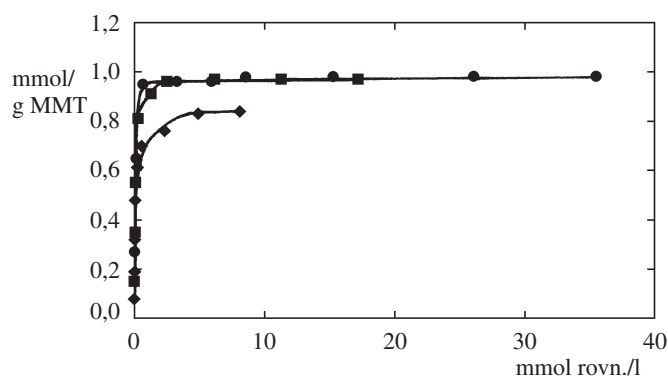
Měření hodnot RSH a kalibrační závislosti

Při iontové výměně mezi kationty kvartérních solí a Na-MMT se kromě Na^+ iontů z MMT uvolňovaly i Ca^{2+} a Mg^{2+} kationty. Tyto ionty nebyly analyticky sledovány. Pro usnadnění identifikace TMA^+ , $TMFA^+$ a TBA^+ byly vypočteny hodnoty RSH (Relative Step Height) definované jako:

$$RSH = (h_i - h_L)/(h_T - h_L) \quad (1)$$

kde: h_i je relativní výška kationtu; h_L je relativní výška vedoucího elektrolytu; h_T je relativní výška koncového elektrolytu.

Pro sestavení kalibračních křivek tetraalkyl(aryl)amoniových solí byly připraveny zásobní roztoky o koncentraci 1000 mg.l^{-1} . Kalibrační graf tvoří závislost délky zóny zana-



Obr. 4. Izotermny pro adsorpci TMA^+ (●), $TMFA^+$ (■) a TBA^+ (◆) v Na-MMT

Tabulka II

Vypočtené hodnoty RSH a porovnání výsledků získaných ITP s výsledky elementární analýzy (EA)

Kation	RSH ^a	Množství adsorbovaného kationtu, mmol.g ⁻¹	
		ITP	EA
TMA ⁺	0,207±0,002	0,98	0,98
TMFA ⁺	0,336±0,001	0,97	0,97
TBA ⁺	0,727±0,008	0,84	0,80

^a Průměr z 10 měření

Tabulka III

Kalibrační závislosti, mez detekce a chyba stanovení tetraalkylamoniových solí

Kation	Rovnice ^a	<i>r</i>	Mez detekce [mg.l ⁻¹]	Chyba stanovení [%]
TMA ⁺	$y = (0,2836 \pm 0,0017)x$	0,9998	6,5	2,98
TMFA ⁺	$y = (0,2068 \pm 0,0024)x$	0,9993	15,4	4,31
TBA ⁺	$y = (0,1646 \pm 0,0022)x$	0,9991	17,1	3,18

^a *y* – délka zóny (mm), *x* – koncentrace (mg.l⁻¹)

menané zapisovačem (mm) na koncentraci (mg.l⁻¹). Meze detekce byly vypočteny programem ADSTAT.

Závislost adsorpce kvartérních kationtů při interkalaci Na-MMT na čas

Ve všech případech bylo zjištěno, že po dvou hodinách třepání dochází již k rovnováze a množství adsorbovaných TAA⁺ kationtů se již nemění.

Adsorpční křivky

Adsorpce iontů TMA⁺, TMFA⁺, TBA⁺ do Na-MMT byla prováděna z roztoků kvartérních solí TMACl, TMFACl a TBABr při laboratorní teplotě. Pro každé měření bylo použito 0,25 g nasyceného Na-MMT a 50 ml roztoku příslušné kvartérní soli o různé koncentraci. Suspenze byla třepána ve skleněných uzavřených lahvích po dobu 24 hodin. Po zfiltrování byl filtrát analyzován metodou ITP. Adsorpční křivky jsou uvedeny na obr. 4.

Z grafů adsorpčních izoterem (obr. 4) byly odečteny hodnoty maximálního množství jednotlivých TAA⁺ kationtů, které se adsorbovaly na Na-MMT. Jejich hodnoty jsou uvedeny v tabulce II. V jednom sloupci jsou uvedeny námi naměřené hodnoty za použití izotachoforézy (ITP), ve druhém sloupci jsou uvedeny výsledky, které byly vypočteny za použití elementární analýzy (EA). Ve druhém případě byl obsah TAA⁺ vypočten z analýzy C, H a N obsaženém v nasyceném TAA-

-MMT. Výsledky ITP a EA nevykazují statistickou odlišnost (F-test).

Výsledky sorpčních pokusů s TAA⁺ kationty uvedené v tabulce II jsou o něco vyšší než ty, které byly publikovány Weisssem et al.⁴ pro Na-MMT saturovaný zinkem (0,42 mmol Zn²⁺/g Na-MMT odpovídá 0,84 mmol TAA⁺/g Na-MMT) a kadmiem (0,44 mmol Cd²⁺/g Na-MMT odpovídá 0,88 mmol TAA⁺/g Na-MMT). V obou případech bylo použito stejného vzorku Na-MMT.

Závěr

Cílem této práce bylo ověřit analytickou metodu ITP pro stanovení TAA⁺ solí ve vodných roztocích a naměřit sorpční křivky pro TMA⁺, TMFA⁺ a TBA⁺ ionty. Sorpční křivky vykazují následující maximální hodnoty TAA⁺ kationtů v MMT: 0,98 mmol TMA⁺/g Na-MMT; 0,97 mmol TMFA⁺/g Na-MMT a 0,84 mmol TBA⁺/g Na-MMT. Výsledky saturovaných TAA-MMT jsou ve velmi dobré shodě s výsledky elementární analýzy. V plně saturovaných TAA-MMT byly naměřeny hodnoty: 0,98 mmol TMA⁺/g; 0,97 mmol TMFA⁺/g a 0,80 mmol TBA⁺/g MMT.

Autoři děkují Grantové agentuře České republiky za finanční podporu (projekt 205/99/0185) při řešení uvedené problematiky.

LITERATURA

1. Jedináková-Křížová V., Vaňura P., Jurček P.: Zpráva MPO 94-26.VŠCHT, Praha 1994.
2. Čícel B., Novák I., Horváth I.: *Mineralógia a kryštalochemia ťlov.* VEDA, Bratislava 1981.
3. Borovec Z.: *Cas. Mineral. Geol.* 28, 113 (1983).
4. Weiss Z., Klika Z., Čapková P., Janeba D., Kozubová S.: *J. Phys. Chem. Miner.* 1998, 534.
5. Weiss Z., Klika Z.: *J. Ceramics – Silikaty* 38, 201 (1994).
6. Janeba D., Čapková P., Weiss Z.: *J. Mol. Model.* 4, 1 (1998).
7. Polubesova T., Rytwo G., Nir S., Serban C., Margulies L.: *Clays Clay Miner.* 45, 834 (1997).
8. Stevens J. J., Anderson S. J.: *Clays Clay Miner.* 44, 142 (1996).
9. Rodriques J. M., López A. J., Bruque S.: *Clays Clay Miner.* 36, 284 (1988).
10. Pinnavaia T. J., Landau S. D., Tzou M. S., Johnson I. D., Lipsicas M.: *J. Am. Chem. Soc.* 107, 7222 (1985).
11. Schoonheydt R. A., Van den Eynde J., Tubbax H., Leeman H., Stuyckens M., Lenotte I., Stone W. E. E.: *Clays Clay Miner.* 41, 598 (1993).
12. Schoonheydt R. A., Leeman H., Scorpion A., Lenotte I., Grobet P.: *Clays Clay Miner.* 42, 518 (1994).
13. Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod.* SNTL, Praha 1989.
14. Vavrouch Z.: Výzkumná zpráva úkolu VÚV Ostrava č. 10992. VÚV, Ostrava 1970.
15. Boček P., Deml M., Gebauer P., Dolník V.: *Analytická kapilární izotachoforéza.* Academia, Praha 1987.
16. Kenndler E., Jenner P.: *Chromatographia* 390, 185 (1987).

17. Meloun M., Militký M.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. SNTL, Praha 1994.

M. Kurková^a, P. Praus^b, and Z. Klika^a (^a*Department of Analytical Chemistry and Material Testing, Technical University of Ostrava*, ^b*Ostrava Water Sewage Company, Inc., Ostrava*): **Using Capillary Isotachophoresis for the Study of Intercalation of Quaternary Salts into Montmorillonite**

Intercalates of organics with montmorillonites (MMT) are perspective sorbents for scavenging organic pollutants (chlorophenols, dioxines) from water environment. Easily exchangeable interlayer cations in MMT can be replaced by organo-

ammonium or organophosphonium cations. A simple and fast isotachophoretic method for determination of tetramethyl- (TMA⁺), trimethyl(phenyl)- (TMPA⁺), and tetrabutylammonium (TBA⁺) cations in water solution based on MMT intercalation was proposed and verified. The tested method yielded reproducible and correct data. The achieved detection limits and sensitivity match the requirements of the batch equilibrium technique used for adsorption experiments. Sorption curves showed the following sorption maxima for the cations per g of Na-MMT: 0.98 mmol TMA⁺, 0.97 mmol TMPA⁺, and 0.84 mmol TBA⁺. These values are in a very good agreement with elemental analyses of saturated TMA-MMT, TMPA-MMT and TBA-MMT.