

The Micellar Extraction Preconcentration of Pb(II) with Sulfarsazen into the Phase of non-Ionic Surfactant Triton X-100

V.O. Klovak*, S.O. Lelyushok, M.V. Ischenko

Analytical Chemistry department, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Street, 64, 01601 Kyiv, Ukraine; *e-mail: vikaklovak@ukr.net

Received: June 16, 2017; Accepted: July 20, 2017

DOI: 10.17721/moca.2017.140-144

The regularities of micellar extraction of Pb(II) with sulfarsazene in the Triton X-100 phase at cloud point temperature were investigated. The optimal conditions for micellar-extraction of lead in the form of the complex with sulfarsazene and cetylpyridinium chloride in the phase of a nonionic surfactant Triton X-100 were established. The influence of the length of the hydrocarbon radical of cationic surfactants on the extraction rate of lead and the manifestation of the effect of «hydrophobic conformity» at the distribution of the three-component complex Pb-sulfarsazene-cetylpyridinium chloride in the micellar-extraction system were demonstrated. Formation of the complex compound Pb:sulfarsazene:cetylpyridinium chloride of 1:1:1 was determined with Bent and French method. Based on the obtained data, the method of electrothermal atomic absorption determination of lead with previous micellar-extraction was developed. Determination of Pb was performed in solutions for infusion. Taking into account the micellar-extraction of Pb, the lower detection limit of lead by the developed method is 0.05 µg/l.

Keywords: micellar extraction, lead, sulfarsazene, Triton X-100, cetylpyridinium chloride, ETAAS

Міцелярно-екстракційне концентрування Плюмбуму сульфарсазеном у фазу неіонної ПАР Triton X-100

В.О. Кловак*, С.О. Лелюшок, М.В. Іщенко

Хімічний факультет, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, 01601 Київ, Україна; *e-mail: vikaklovak@ukr.net

Надійшла: 16 червня 2017 р; Прийнята: 20 липня 2017 р

DOI: 10.17721/moca.2017.140-144

Досліджено закономірності міцелярної екстракції Pb(II) сульфарсазеном у фазу Triton X-100 при температурі помутніння. Встановлено оптимальні умови міцелярно-екстракційного вилучення Плюмбуму (II) у вигляді комплексу з сульфарсазеном та хлоридом цетилпіридинію у фазу неіонної ПАР Triton X-100. Прослідковано вплив довжини вуглеводневого радикалу катіонних ПАР на ступінь вилучення Pb(II) сульфарсазеном у фазу Triton X-100 та показано прояв ефекту «гідрофобної відповідності» при розподілі трикомпонентного комплексу Pb-СА-КПАР у міцелярно-екстракційній системі. Методом Бенга та Френча встановлено, що у міцелярну фазу Triton X-100 екстрагується комплексна сполука Pb:СА:ЦПХ складу 1:1:1. На основі отриманих даних розроблено методуку електротермічного атомно-абсорбційного визначення Плюмбуму (II) в розчинах для інфузій «Натрію хлориду 0.9%» з попереднім міцелярно-екстракційним. З урахуванням концентрування, нижня межа визначення Pb(II) за розробленою методикою становить 0.05 мкг/л.

Ключові слова: міцелярна екстракція, Плюмбум, сульфарсазен, Triton X-100, цетилпіридиній хлорид, ETAAS

Плюмбум відноситься до групи мікроелементів з низьким вмістом в об'єктах навколишнього середовища, харчових продуктах, лікарських засобах та промисловій сировині. Переважна більшість методів його визначення у різноманітних об'єктах потребує проведення процедури попереднього концентрування [1].

Одним з методів концентрування мікрокомпонентів, що інтенсивно розвивається є міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння [2]. Переваги використання міцелярної екстракції обумовлені досягненням високих

коефіцієнтів абсолютного концентрування при використанні невеликих об'ємів проб, можливістю концентрування різних за гідрофобністю субстратів, легкістю поєднання з різними хімічними та фізико-хімічними методами визначення при створенні гібридних методик [3].

Для екстракційного концентрування та визначення Pb(II) запропоновано велику кількість органічних аналітичних реагентів. Найбільш широковживаними серед них є ксиленоловий оранжевий, сульфарсазен, 8-оксихінолін, дитизон, 4-(2-тіазолілазо)-резорцин, енантова кислота, бромпірогалоловий червоний,

диетилдитіокарбамінат [4, 5].

В міцелярній екстракції фазами неіонних поверхнево-активних речовин ефективність вилучення внутрішньо-комплексних сполук у фазу-колектор зростає зі збільшенням гідрофобності ліганду. Найбільшими значеннями гідрофобності молекулярної форми характеризуються сульфарсазен, бромпірогалоловий червоний та дитизон ($\log P = 3.42, 3.82$ та 4.01 відповідно).

Метою роботи було розробити методику атомно-абсорбційного визначення Pb(II) в інфузійних розчинах «Натрію хлориду 0.9%» з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням з електротермічною атомізацією.

Експериментальна частина

Об'єкти та методи дослідження. Як неіонну поверхнево-активну речовину у роботі використовували препарат Triton X-100 ("Merck", вміст основної речовини > 98.5%), із середнім ступенем оксиетилювання ≈ 9.7 . Вибір був зумовлений його гарною розчинністю у воді, низьким значенням критичної концентрації міцеліоутворення та високою сольобілізаційною ємністю.

Розчин сульфарсазену (СА) («Реахим» "ч.д.а") готували розчиненням точної наважки препарату у водно-міцелярному розчині неіонної ПАР Triton X-100.

Розчин цетилпіридиній хлориду (ЦПХ) ("Merck", вміст основної речовини > 99%) готували розчиненням відповідних точних наважок у дистильованій воді.

Розчин Плюмбуму готували розведенням ГСО РМ-23 дистильованою водою.

Розчин гідроксиду натрію ("Макрохім") готували згідно [6] і визначали його точну концентрацію титруванням стандартним розчином соляної кислоти.

Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра «рН-340» зі скляним електродом ЭСП-43-07.

Спектри поглинання розчинів вимірювали на спектрофотометрі КФК-3. Міжфазовий розподіл Pb(II) при міцелярній екстракції контролювали атомно-абсорбційним методом (спектрометр ААС-1N (CarlZeissJena), склад горючої суміші у полуменевій атомізації: ацетилен-повітря; спектрометр Shimadzu AA-6800 з електротермічним атомізатором; довжина хвилі 283.3 нм).

Методика експерименту. В роботі використовували стандартну методику проведення міцелярної екстракції. Водні розчини НПАР поміщали в калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали у штативі і занурювали у водяну баню. Температуру розчинів контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо у водяну баню. Нагрівання розчинів проводили зі швидкістю $\sim (0.5-1.0)^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Температуру помутніння реєстрували при появі характерної опалесценції розчинів. Після витримування розчинів до повного фазового розшарування фіксували об'єм утвореної міцелярної фази, що збиралась на дні циліндра. Після міцелярної екстракції водну фазу відділяли декантацією, а міцелярну фазу, перед проведенням визначення вмісту мікрокомпоненту, розбавляли дистильованою водою до необхідного об'єму.

Вибір концентрації НПАР 2% при дослідженні закономірностей міцелярної екстракції був зумовлений необхідністю досягнення достатньої сольобілізаційної ємності системи по відношенню до найбільш гідрофобних субстратів. Внаслідок зменшення коефіцієнту абсолютного концентрування, розчини з концентрацією НПАР більше 2% не використовували. В методиці електротермічного атомно-абсорбційного визначення Pb(II) в розчинах для інфузій «Натрію хлориду 0.9%» для досягнення високих коефіцієнтів концентрування створювали 1% розчин Triton X-100. Також, оптимальні концентрації сульфарсазену та цетилпіридиній хлориду були зменшені вдвічі, по відношенню до 2% розчинів НПАР, для забезпечення сталого співвідношення компонентів системи.

Електротермічне атомно-абсорбційного визначення Плюмбуму з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням. У стакан ємністю 50 мл вносили 30 мл розчину для інфузій «Натрію хлориду 0.9%». У пробі розчиняли 0.30 г неіонної ПАР Triton X-100, 5.58 мг сульфарсазену, додавали 0.1 мл розчину катіонної ПАР цетилпіридиній хлориду з концентрацією 2.70 мг/мл. За допомогою розчину гідроксиду натрію встановлювали рН 7.

Отриманий розчин нагрівали на водяній бані до температури помутніння ($\sim 68^\circ\text{C}$) і витримували при цій температурі до повного розшарування фаз. Після охолодження водну фазу відокремлювали декантацією, а до міцелярної фази додавали 0.75 мл дистильованої води і проводили електротермічне атомно-абсорбційне визначення свинцю.

Вміст металу в пробі знаходили за градувальним графіком, для побудови якого в 5 мірних пробірках об'ємом 10 мл вносили 0; 0.6; 1.5; 3.0; 4.5 мл розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ з концентрацією 0.33 мкг/мл, додавали 1 мл сульфарсазену з концентрацією 1.86 мг/мл та 0.5 мл цетилпіридиній хлориду з концентрацією 0.18 мг/мл, доводили дистильованою водою до загального об'єму 10 мл та перемішували. За допомогою розчину гідроксиду натрію встановлювали рН 7. Пробірки з розчинами поміщали на водяну баню та нагрівали до температури помутніння і витримували при цій температурі до повного розшарування фаз. Після охолодження водну фазу відокремлювали декантацією, а утворену міцелярну фазу розбавляли дистильованою водою до об'єму 10 мл.

Результати дослідження та їх обговорення

Оцінка гідрофобності органічних аналітичних реагентів показала, що сульфарсазен є найбільш перспективним реагентом для міцелярно-екстракційного концентрування Pb(II), оскільки у молекулярній формі він характеризується достатньо високою гідрофобністю ($\log P=3.42$), а у розчині існує в іонній гідрофільній формі ($\log P=-1.08$). Це дає можливість створювати достатньо концентровані його розчини при використанні розведених розчинів неіонних ПАР.

У роботі було досліджено залежність ступеню вилучення Плюмбуму сульфарсазеном у фазу неіонної ПАР Triton X-100 від кислотності розчину. Так, підвищення рН вихідного розчину збільшує ступінь вилучення комплексу у міцелярну фазу, рис. 1, крива 1. Максимальне вилучення Pb(II) ($R \approx 50\%$) досягається в інтервалі рН=5-8. Подальше підвищення рН вихідних розчинів зменшує ступінь вилучення металокомплексу у фазу НПАР внаслідок гідролізу.

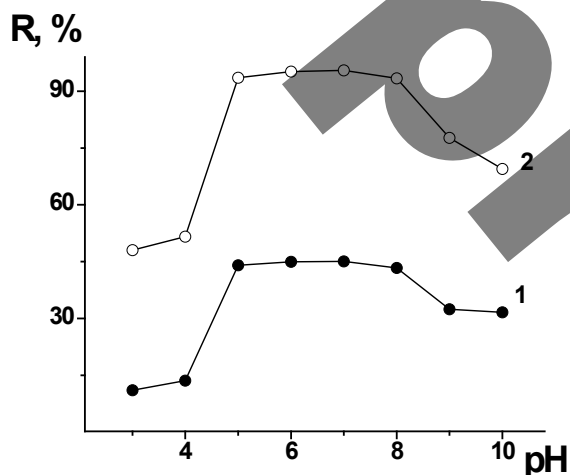


Рис. 1. Залежність ступеню вилучення комплексів Pb-CA (1) та Pb-CA-ЦПХ (2) у міцелярну фазу Triton X-100 від рН. $C_{\text{НПАР}} = 2\%$, $C_{\text{CA}} = 0.37$ мг/мл, $C_{\text{Pb}} = 0.02$ мг/мл, $C_{\text{ЦПХ}} = 0.02$ мг/мл.

Підвищення вмісту сульфарсазену у вихідному водно-міцелярному розчині НПАР призводить до збільшення ступеню вилучення Плюмбуму у міцелярну фазу і при концентрації реагенту 0.37 мг/мл ступінь вилучення свинцю досягає максимального значення ($R \approx 50\%$), рис. 2. Невисокі значення ступеню вилучення комплексу можна пояснити утворенням гідрофільного, зарядженого (дисоційованого по SO_3^- групі) комплексу Pb - сульфарсазен.

Одним із шляхів підвищення гідрофобності комплексної сполуки що вилучається є введення в систему довголанцюгових катіонних поверхнево-активних речовин (КПАР), що призводить до утворення електронейтрального трикомпонентного комплексу метал-реагент-КПАР [7].

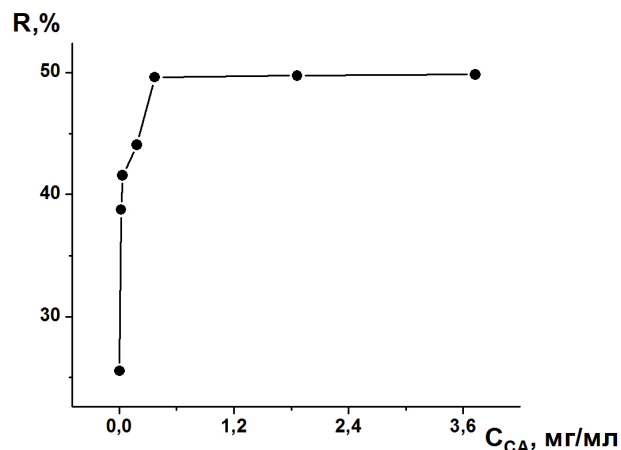


Рис. 2. Залежність ступеню вилучення Pb(II) сульфарсазеном у міцелярну фазу Triton X100 від концентрації СА. $C_{\text{НПАР}} = 2\%$, $C_{\text{Pb}} = 0.02$ мг/мл, рН=7.

Дослідження комплексоутворення в системі Pb-сульфарсазен-цитилпіридиній хлорид у присутності Triton X-100 (рН=8) показало, що спектри поглинання сульфарсазену, комплексів Pb-CA та Pb-CA-ЦПХ характеризуються максимальними значеннями оптичних густин при $\lambda = 514, 540$ та 580 нм відповідно, що підтверджує утворення у розчині трикомпонентного комплексу Pb-сульфарсазен-ЦПХ.

Гідрофобність катіонних ПАР зростає зі збільшенням довжини їх вуглеводневого радикалу, що дозволяє передавати гідрофобність молекул КПАР через кількість атомів карбону у їх вуглеводневому ланцюзі.

Так, в оптимальних для екстракції умовах, залежність ступеня вилучення потрібного комплексу Pb-сульфарсазен-КПАР від довжини вуглеводневого радикалу алкілпіридиніїв характеризується наявністю максимуму для катіонних ПАР з $n = 16$, рис. 3.

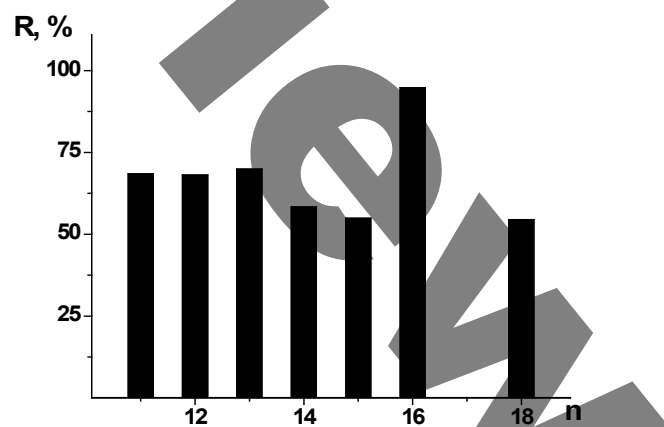


Рис. 3. Залежність ступеню вилучення свинцю сульфарсазеном у міцелярну фазу Triton X-100 від довжини ланцюга КПАР. $C_{\text{НПАР}} = 2\%$, $C_{\text{Pb}} = 0.02$ мг/мл, $C_{\text{КПАР}} = 0.02$ мг/мл, рН=7.

Такий вплив цетилпіридиній хлориду на міцелярну екстракцію Плюмбуму у вигляді трикомпонентного комплексу можна пояснити проявом ефекту «гідрофобної відповідності» між субстратом (приймаючою фазою), який притаманний різним типам організованих середовищ на основі ПАР [8]. Аналогом такої взаємодії може розглядатись підвищена вибірковість екстракції деяких лужних металів краун-етерами, яка, окрім хімічних взаємодій, традиційно пояснюється просторовою відповідністю порожнин краун-етерів та розміру катіонів металу [9].

Дослідження впливу концентрації цетилпіридиній хлориду у вихідному розчині на ефективність міцелярно-екстракційного вилучення Pb (II) у фазу неіонної ПАР Triton X-100 показало, що в оптимальних для екстракції умовах практично повне ($R=95\%$) вилучення Плюмбуму досягається при використанні 0.02 мг/мл катіонної ПАР, рис.4. Подальше підвищення вмісту цетилпіридиній хлориду призводить до зменшення ступеню вилучення комплексної сполуки Pb-CA-ЦПХ, що можна пояснити гідрофілізацією приймаючої фази за рахунок утворення змішаних міцел КПАР-НПАР.

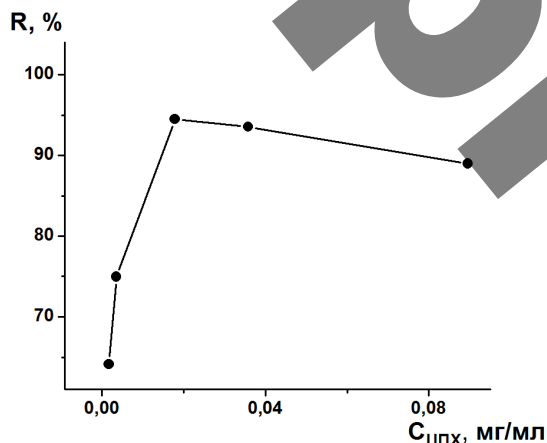


Рис. 4. Залежність ступеню вилучення Pb (II) сульфарсазеном у міцелярну фазу Triton X-100 від концентрації ЦПХ. $C_{\text{НПАР}}=2\%$, $C_{\text{СА}}=0.37$ мг/мл, $C_{\text{Pb}}=0.02$ мг/мл, $\text{pH}=7$.

На наступному етапі було досліджено залежність ступеню вилучення потрійного комплексу Pb-CA-ЦПХ у фазу неіонної ПАР Triton X-100 від кислотності вихідного розчину. Встановлено, що в діапазоні pH 5-8 спостерігається практично повне ($R\approx 95\%$) вилучення Плюмбуму у міцелярну фазу, рис. 1, крива 2.

За допомогою обмежено логарифмічного методу Бента та Френча було встановлено, що у міцелярну фазу Triton X-100 екстрагується комплексна сполука Pb: CA: ЦПХ = 1:1:1.

Можливість міцелярної екстракції Pb (II) сульфарсазеном в оптимальних для екстракції умовах було перевірено методом «введено-знайдено».

Таблиця 1. Перевірка умов міцелярної екстракції Pb (II) у фазу неіонної ПАР Triton X-100 за методом «введено-знайдено». $C_{\text{НПАР}}=2\%$, $C_{\text{СА}}=0.37$ мг/мл, $C_{\text{ЦПХ}}=0.02$ мг/мл, $\text{pH}=7$; $P=0.95$, $n=4$, $t_{(p,n)}=3.18$.

Метал	Введено, мкг/мл	Знайдено, мкг/мл	Середній вміст Pb ²⁺ , мкг/мл	S _r , %
Pb ²⁺	10.8	10.87	10.3 ± 0.9	5.6
		9.76		
		9.78		
		10.65		

Наведені у таблиці 1 дані свідчать про достатню точність та правильність визначення свинцю у запропонованих умовах.

На основі отриманих даних запропоновано умови атомно-абсорбційного визначення Pb (II) в інфузійних розчинах «Натрію хлориду 0.9%» з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням з електротермічною атомізацією.

Оптимізація умов електротермічної атомізації Плюмбуму в міцелярній фазі Triton X-100. Механізм електротермічної атомізації залежить від хімічних та фізичних властивостей обумовленого елемента і його сполук, присутності сторонніх компонентів, природи інертного газу, температурної програми, що використовується, графітової трубки та ін. Вибір температурної програми та введення в пробу модифікуючих добавок дозволяє зменшити неселективну абсорбцію або змінити леткість матриці, і є одними з ключових параметрів, що оптимізуються при створенні гібридних аналітичних атомно-абсорбційних методик з електротермічною атомізацією [10].

В таблиці 2 наведено оптимальні параметри електротермічної атомізації Плюмбуму в міцелярному концентраті. В якості модифікатора використовували Паладій, який є універсальним модифікатором і може використовуватися для підтримки термостабільності багатьох елементів [11].

Таблиця 2. Оптимізація умов електротермічного атомно-абсорбційного визначення Pb (II) з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

Параметри програми	Температура, °C	Час, с
Нагрівання	120	40
Сушка	250	10
Піроліз	800	10
Атомізація	2200	3

Отримані дані дозволили розробити методику електротермічного атомно-абсорбційного визначення Pb (II) з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням. З урахуванням концентрування, нижня межа визначення свинцю за розробленою

методикою становить 0.05 мкг/л. Методика була апробована при визначенні вмісту іонів свинцю в розчинах для інфузій «Натрію хлориду 0.9%» («Інфузія», «Arterium», «Юрія-Фарм») (табл. 3).

Таблиця 3. Визначення іонів свинцю в розчинах для інфузій (n=3, P=0.95).

№	Розчин для інфузій «Натрію хлориду 0.9%»	$C_{Pb}, \cdot 10^{-3}$ мг/л	$C_{Pb} \pm \Delta C_{Pb}, \cdot 10^{-3}$ мг/л	$S_r, \%$
1	«Інфузія»	0.109	0.15 ± 0.10	28
		0.139		
		0.190		
2	«Arterium»	1.305	1.30 ± 0.03	0.8
		1.287		
		1.298		
3	«Юрія-Фарм»	0.062	0.05 ± 0.03	22
		0.040		
		0.052		

Висновки

Досліджено можливість та встановлені умови міцелярної екстракції та атомно-абсорбційного визначення Плюмбуму у вигляді комплексу з сульфарсазеном в присутності цетилпіридиній хлориду. Показано прояв ефекту “гідрофобної відповідності” при розподілі трикомпонентного комплексу Pb-СА-КПАР у міцелярно-екстракційній

системі. Розроблено методику електротермічного атомно-абсорбційного визначення Плюмбуму в розчинах для інфузій «Натрію хлориду 0.9%» фармацевтичних препаратів з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням. З урахуванням концентрування, нижня межа визначення Плюмбуму за розробленою методикою становить 0.05 мкг/л.

Література

1. Pourreza N., Rastegarzadeh S., Larki A. Determination of Allurared in food samples after cloudpoint extraction using mixed micelles. *Food Chemistry*. 2011, 126, 1465–1469.
2. López-García I., Vicente-Martínez Y, Hernández-Córdoba M. Non-chromatographic speciation of chromium at sub-ppb levels using cloudpoint extraction in the presence of unmodified silver nanoparticles. *Talanta*. 2015, 132, 23–28.
3. El-Shahawi M.S., Hamza A., Al-Sibaai A.A., Bashammakh A.S., Al-Saidi H.M. A new method for analysis of sunset yellow in food samples based on cloudpoint extraction prior to spectrophotometric determination. *J. Ind. Eng. Chem.* 2013, 19, 529–535.
4. Gao S., Sun T., Chen Q., Shen X. Improvement of the cloudpoint extraction of uranyl ions by the addition of ionic liquids. *J. Hazard. Mater.* 2013, 263, 562–568.
5. Sharafi K., Fattahi N., Pirsahab M., Yarmohamadi H., Fazlzadeh Davil M. Trace determination of lead in lipsticks and hair dyes in microwave-assisted dispersive liquid-liquid microextraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Int.*

6. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химикоаналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1964. 311 с.
7. Куличенко С.А., Дорошук В.А., Лелюшок С.А., Сопильняк О.Ю., Іщенко В.Б. Мицелярно-екстракционное концентрирование серебра с тиазолилазореагентами в фазу неионного ПАВ при температуре помутнения. *Журн. аналит. хим.* 2007. 62(10), 1045-1050.
8. Лелюшок С.О., Дорошук В.О., Куличенко С.А. Концентрування катіонних ПАВ фазами неионних ПАВ за температури помутнення. *Вісник КНУ. Хімія*. 2005, 42, 57-60.
9. Химия комплексов “гость - хозяин”. Синтез, структура, применение. / Под ред. Ф.Фегтле и Э.Вебера. М.: Мир, 1988. С. 125-148.
10. Volynsky A. B. Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta B*. 2004, 59, 1799–1821.
11. Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью / Под редакцией Подуновой Л.Г. М.: ПАИМС, 1999. 220 с.