

BTEX elegyek extrakciója ciklodextrin származékok vizes oldataival

<i>1. A BTEX komponensek oldékonyságnövekedése vizes ciklodextrin-oldatokban</i>	<i>2</i>
<i>2. Extrakciós kísérletek</i>	<i>4</i>
2.1. Koncentrációmérés gázkromatográfiával	5
2.2. A szerves fázis vizsgálatának eredményei	7
2.3. A vizes fázis vizsgálatának eredményei	8
<i>3. Összefoglalás</i>	<i>11</i>

Az előző jelentésben beszámoltunk azoknak a kísérleteknek az eredményeiről, melyekben külön-külön vizsgáltuk a ciklodextrinek kölcsönhatását néhány jellemző talajszennyező szénhidrogénnel, így egyes lineáris és ciklikus szénhidrogénekkal, továbbá benzol-származékokkal. A gyakorlati alkalmazások (talajextrakció, szolubilizálás a bioremediáció gyorsítására) modellezésére ebben a félévben BTEX elegyet – amely az ásványi olajban található összetételben tartalmaz benzolt, toluolt, etilbenzolt, o-, m- és p-xilolt – extraháltuk a három vizsgált β -ciklodextrin származék vizes oldatával. A kérdés az volt, mennyire ültethetők át a komponensek egyenkénti vizsgálatával szerzett tapasztalatok a keverék vizsgálatára, mennyire szelektív az extrakció.

1. A BTEX komponensek oldékonyságnövekedése vizes ciklodextrin-oldatokban

Az előző félévben mért adatok alapján állítottuk össze az 1. táblázatot a különböző ciklodextrinek oldékonyságfokozó hatásának összehasonlítására. A táblázat az 5%-os (β CD esetén 1,5%-os) ciklodextrin oldatok oldékonyságfokozó hatását mutatja a vizsgált BTEX komponensek vízben mért oldékonyságához képest.

1. táblázat: A vizsgált benzol származékok oldékonysága vízben és 5%-os CD ill.1,5%-os β CD oldatban és az elért oldékonyság-növekedés

	$S_{\text{víz}} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$S_{\text{CD}} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$					
	Víz	RAMEB	Ac β CD	HP β CD	α CD	β CD	γ CD
benzol	7,45E-03	3,13E-02	3,27E-02	2,50E-02	7,92E-03	1,00E-02	4,08E-03
toluol	1,77E-03	2,42E-02	1,96E-02	1,40E-02	1,56E-03	1,49E-03	1,61E-03
etilbenzol	1,36E-03	2,04E-02	1,82E-02	1,48E-02	2,19E-03	1,35E-03	1,85E-03
o-xilol	1,58E-03	1,76E-02	1,83E-02	1,38E-02	3,81E-03	1,55E-03	1,39E-03
m-xilol	1,20E-03	9,21E-03	1,37E-02	1,06E-02	4,57E-03	1,34E-03	1,17E-03
p-xilol	1,13E-03	1,83E-02	1,81E-02	1,19E-02	2,82E-03	1,14E-03	1,30E-03
benzol	$S_{\text{CD}}/S_{\text{víz}}$	4,20	4,39	3,36	1,06	1,34	0,55
toluol		13,68	11,05	7,91	0,88	0,84	0,91
etilbenzol		14,99	13,40	10,88	1,61	0,99	1,36
o-xilol		11,09	11,54	8,72	2,41	0,98	0,88
m-xilol		7,68	11,40	8,81	3,81	1,12	0,98
p-xilol		16,27	16,08	10,60	2,51	1,01	1,15

A legnagyobb, 16-szoros oldékonyság növekedést a p-xilol/Ac β CD rendszer esetén tapasztaltuk. A RAMEB csak a toluol és kis mértékben az etil-benzol esetén múlta felül az Ac β CD oldékonyságfokozó hatását.

A 2. táblázatban foglaltuk össze, hogy mely minták voltak csapadékosak. Az Ac β CD esetén is tapasztaltunk némi csapadékképződést, ami azzal magyarázható, hogy a termékben alacsony szubsztitúciós fokú származékok is vannak. A β - és γ CD esetén mindig volt csapadékképződés.

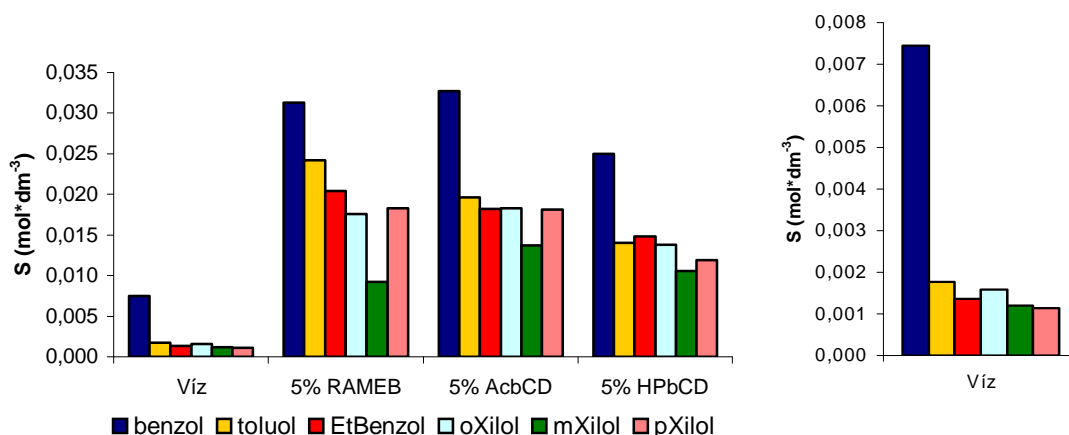
2. táblázat: Az egyes mintákban a csapadék jelenléte

	RAMEB	HP β CD	Ac β CD	α CD	β CD	γ CD
benzol	–	–	(+)	(+)	+	+
toluol	–	–	(+)	+	+	+
etilbenzol	–	–	(+)	+	+	+
o-xilol	–	–	(+)	–	+	+
m-xilol	–	–	(+)	(+)	+	+
p-xilol	–	–	(+)	(+)	+	+

+: csapadékképződés, -: nincs csapadék, (+): kis mértékű csapadékképződés

Az 1. ábrán az egyes BTEX komponensekre vízben és az 5%-os ciklodextrin oldatokban mért oldhatósági értékeket ábrázoltuk.

Az ábra jól szemlélteti, hogy a benzol oldódik legjobban a vízben is és az 5%-os ciklodextrin oldatokban is. Vízben a p-xilol, a ciklodextrin oldatokban a m-xilol oldódik a legrosszabbul a vizsgált vegyületek közül. Láthatjuk, hogy vízben tapasztalható a legnagyobb különbség a benzol és származékai oldékonysága között. Az egyes vendégmolekulák oldékonyság értékei közti különbségek inkább csökkennek a ciklodextrin oldatokban. A RAMEB esetén még van kis eltérés az egyes benzolszármazékok oldékonysága között, míg a másik két β -ciklodextrin származéknál ez nem számottevő.



1. ábra: A BTEX komponensek oldhatósága vízben ill. 5%-os ciklodextrin oldatokban (a vízben mért adatok jobbra kinagyítva is láthatók)

A szelektivitást egyrészt a legjobban oldódó benzol és a legkevésbé oldódó m-xilol koncentrációarányával, másrészt a p-xilol/m-xilol koncentráció hányadosával jellemeztük.

	Víz	5% RAMEB	5% AcβCD	5% HPβCD
S(benzol)/S(m-xilol)	6,21	3,40	2,39	2,36
S(p-xilol)/S(m-xilol)	0,94	1,99	1,32	1,12

A benzol/m-xilol arány a vízhez képest csökken a ciklodextrin oldatokban. A p-xilol/m-xilol arány a RAMEB esetén a legnagyobb, közel kétszeres a vízhez képest, az 5%-os HPβCD-oldatban az arány körülbelül azonos a vízben tapasztalttal.

Ezen adatok alapján azt vártuk, hogy az extrakció eredményeként a benzol mennyisége csökken, míg a m-xilol feldúsul a szerves fázisban. A legnagyobb változásokra a ciklodextrin nélküli vizes extrakció esetén számítottunk. A m-xilol a p-xilolhoz képest a RAMEB oldatokkal végzett extrakció után dúsulhat fel.

2. Extrakciós kísérletek

A stabilitási állandók alapján megjósolt szelektivitás ellenőrzésére folyadék–folyadék extrakciós próbákat végeztünk a nagy effektust mutató β-ciklodextrin származékokkal. Ezekhez a kísérletekhez egy BTEX keveréket készítettünk, melynek összetételét az ásványi olajban található komponensek arányában állítottunk be.

Két kísérletsorozatot végeztünk. A BTEX elegyek összetétele a két sorozatban 1%-on belül megegyezett.

3. táblázat: A kísérlethez készített BTEX elegyek összetétele

	benzol	toluol	etilbenzol	o-xilol	m-xilol	p-xilol
1. kísérlet	11,09%	26,98%	10,91%	11,06%	31,06%	8,90%
2. kísérlet	11,17%	25,93%	10,87%	12,10%	31,06%	8,86%

A stabilitási állandó meghatározásánál alkalmazott módszerrel azonos módon a különböző ciklodextrin koncentrációjú vizes oldatokhoz (5 ml 1, 3 ill. 5%-os oldatok) hozzáadtuk a BTEX keveréket (100 µl-t az 1. kísérletben ill. 500 µl-t a 2. kísérletben), az edényeket jól lezártuk, majd a mintákat 24 órán át kevertettük. A kapott emulziót centrifugáltuk (10 min, 5000 ford./min), majd a gázkromatográfiás analízishez mintát vettünk mind a szerves, mind a vizes fázisból, melyeket megfelelő hígítás után gázkromatográfiával analizáltunk. Két-két párhuzamos extrakciót végeztünk.

2.1. Koncentrációmérés gázkromatográfiával

a) a szerves fázis vizsgálata

A szerves fázisból 10 µl-t 10 ml hexánban oldottunk, aminek vizsgálatához folyadékinjektációs technikát alkalmaztunk. A vizsgálatához kalibrációt készítettünk: a BTEX elegyből 5 különböző mennyiséget mértünk be 2 ml hexánba, majd ebből 100 µl-t mértünk 2 ml hexánhoz, ezeket az oldatokat töltöttük a 1,5 ml-es mintatartó edényekbe.

A GC-s körülmények:

GC : Shimadzu 17A, AOC-5000 automata injektorral, FID detektor

Oszlop: Alpha dex, 30m x 0,25mm x 0,25 µm

Hőmérsékletprogram: 50°C 25 min, 40°C/min 200°C-ig, 200 °C 5 min;

lineáris áramlási sebesség (u): 30 cm/s;

$T_{det.} = 250^{\circ}C$; $T_{inj.} = 250^{\circ}C$;

$V_{injektált} = 2 \mu l$, Split 200:1

b) a vizes fázis vizsgálata

A vizes fázist gőztéranalízissel vizsgáltuk, az ehhez használt kalibrációhoz a BTEX elegyből 5 különböző beméréssel oldatot készítettünk 10 ml hexánban. Ebből az oldatból 50 µl-t adtunk az 5 ml vizet tartalmazó (20ml-es) head-space edénybe.

Az extrakció után a vizes fázisból 30 µl-t mértünk az 5 ml vizet tartalmazó head-space edénybe. Ehhez 50 µl hexánt adtunk a kalibráló oldatok hexántartalma miatt. Az így kapott mintákat 40 percig 90°C-on inkubáltuk, majd a gőztérből injektáltunk. Feltételezhető, hogy az adott hőfokon való 40 perces inkubálás alatt a komplex felbomlott, a korábban komplexált vendégmolekula megoszlott a folyadék és a gőz fázis között.

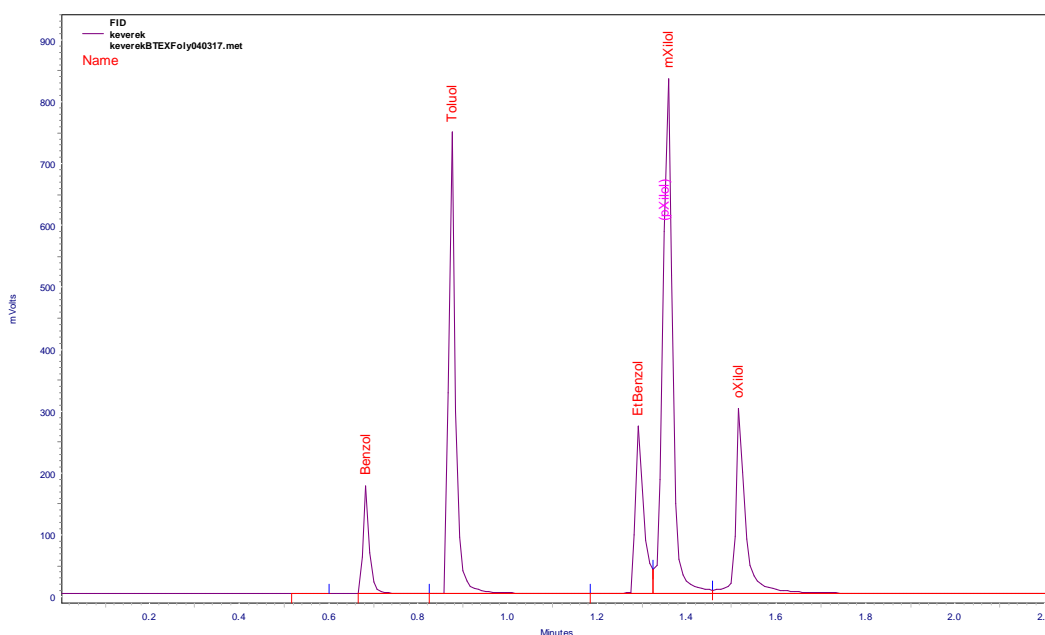
A gőztéranalízis körülményei megegyeznek a folyadékinjektálás körülményeivel, az eltérések: $T_{inkubálás} = 90^{\circ}C$; $T_{tü} = 95^{\circ}C$; $t_{inkubálás} = 40 \text{ min}$;

$V_{injektált} = 1 \text{ ml}$ a gőztérből, Split 101:1

A gázkromatográfiás párhuzamos beszúrások közti eltérés 2%-on belül egyezett, viszont a nagy hígítások miatt a koncentrációmérés hibája 10-15% volt.

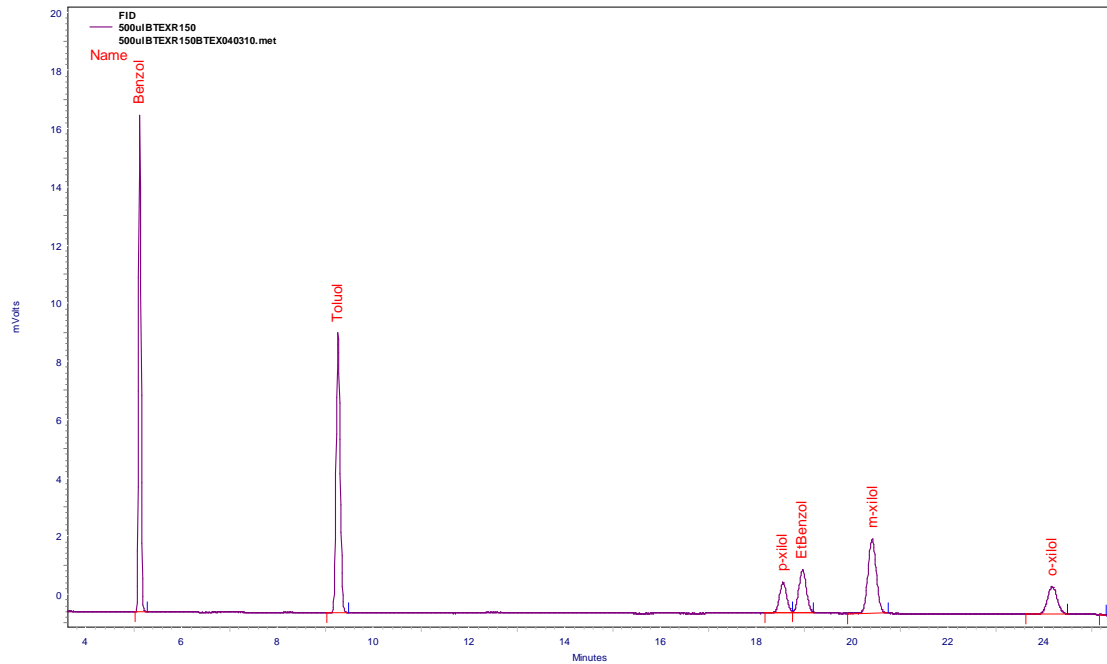
A BTEX elegy elválasztására 20% permetil- α -ciklodextrint tartalmazó 35% fenil / 65% dimetil-sziloxán állófázist használtunk, ezen a fázison jól elválnak a xilol izomerek. A *p*-xilol és az etilbenzol csúcsai egymáshoz közel jelennek meg, az elválasztási faktor ($R_S=1,24$) még megfelelő kiértékelést biztosít.

Más fázisokon a xilol para és meta izomerei nem választhatók el, pl. a RTX-1 oszlopon a komponensek az alábbi retenciós időkkel eluálnak: *etilbenzol* $t_R=30,476$ min, *m-xilol* $t_R=30,898$ min, *p-xilol* $t_R=30,961$ min [1], így még igen kis koncentrációk esetén sem lehetséges a három komponens elválasztása. A hasonló tulajdonságú HP-1 oszlopon sem választhatók el a xilol izomerek, ezt mutatja a 2. ábra.



2. ábra: BTEX elegy komponenseinek elválasztása
HP-1 oszlopon (30m x 0,2mm x 0,11 μ m)

Az általunk használt Alpha dex (30m x 0,25mm x 0,25 μ m, Supelco) oszlopon a *p-xilol* $t_R=15,708$ min, *etilbenzol* $t_R=16,033$ min, *m-xilol* $t_R=17,258$ min retenciós időkkel eluáltak, ami a még egymáshoz közel megjelenő *p*-xilol és etilbenzol esetén is megfelelő elválasztást tett lehetővé (3. ábra).



3. ábra: Etilbenzol, p- ill. m-xilol elválasztása az Alpha dex oszlopon (30m x 0,25mm x 0,25 μ m)

2.2. A szerves fázis vizsgálatának eredményei

A kalibráció alapján az egyes komponensekre meghatározott koncentráció értékeket súlyszázalékban fejeztük ki (4. és 5. táblázat).

4. táblázat: A szerves fázis összetétele (súlyszázalék) 500 μ l BTEX elegy extrakciója esetén

	benzol	toluol	etilbenzol	o-xilol	m-xilol	p-xilol
<i>kiindulás</i>	11,09	26,98	10,91	11,06	31,06	8,90
víz	9,14	26,36	11,07	11,59	33,06	8,78
5%RAMEB	8,49	26,21	11,09	11,84	33,61	8,76
5%AcβCD	8,09	25,46	11,28	12,04	34,21	8,93
5%HPβCD	8,70	26,37	10,94	11,67	33,42	8,90

5. táblázat: A szerves fázis összetétele (súlyszázalék) 100 μ l BTEX elegy extrakciója esetén

	benzol	toluol	etilbenzol	o-xilol	m-xilol	p-xilol
<i>kiindulás</i>	11,17	25,93	10,87	12,10	31,06	8,86
víz	5,00	23,40	11,10	14,05	34,12	12,32
3%RAMEB	4,97	23,59	12,21	14,45	35,74	9,03
3%AcβCD	5,33	22,43	13,24	13,75	38,66	6,59
3%HPβCD	4,07	22,15	11,43	13,67	35,38	13,30

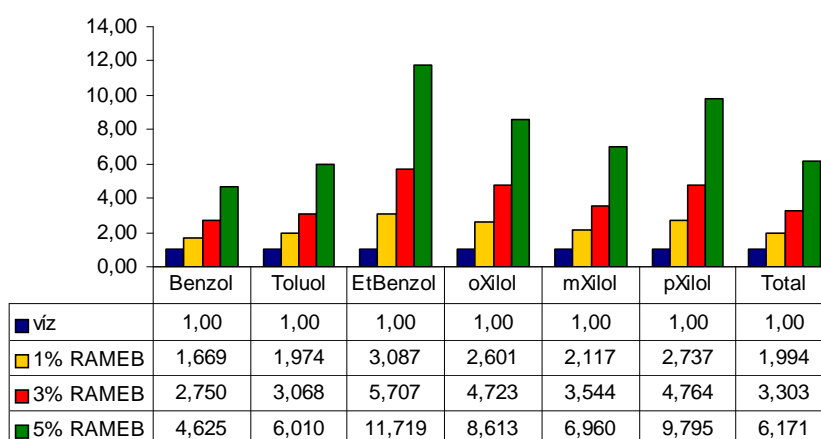
A különböző mennyiségű BTEX elegy extrakciójakor hasonló eredményt kaptunk. Várakozásainknak megfelelően a ciklodextrint nem tartalmazó minta szerves fázisában a

benzol mennyisége lecsökkent, a m-xilol mennyisége pedig nőtt a kiindulási összetételhez képest. Ciklodextrin hozzáadásával a benzol mennyisége tovább csökkent, több került a vizes fázisba, míg a m-xilol tovább dúsult. A többi komponens koncentrációja gyakorlatilag nem változott.

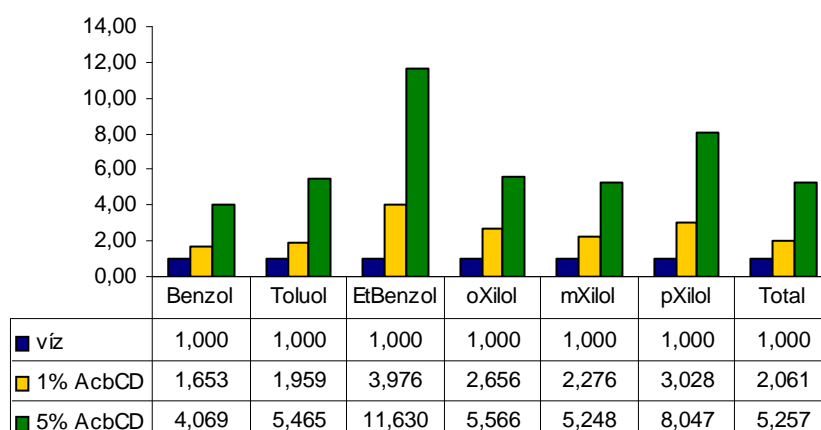
100 µl BTEX elegy extrakciójakor a kis mennyiség miatt a koncentrációmérés pontatlanabb, ezért az eredmények is jobban szórnak.

2.3. A vizes fázis vizsgálatának eredményei

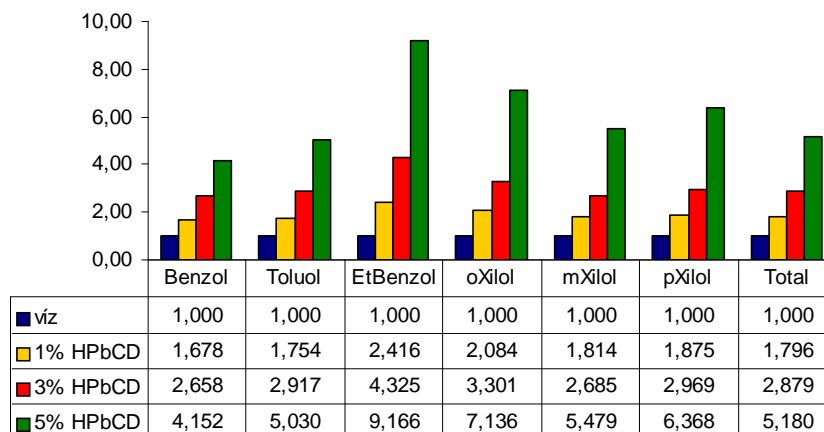
A következő ábrákon a kapott koncentráció értékeket az aktuális vízben mért koncentráció értékre normalizálva ábrázoltuk, így jól érzékelhető az egyes komponensek oldékonyságnövekedése.



4. ábra: A vizes RAMEB-oldatba átextrahált BTEX komponensek koncentrációja a vízhez viszonyítva (500 µl extrakciójakor)



5. ábra: A vizes AcβCD-oldatba átextrahált BTEX komponensek koncentrációja a vízhez viszonyítva (500 µl extrakciójakor)

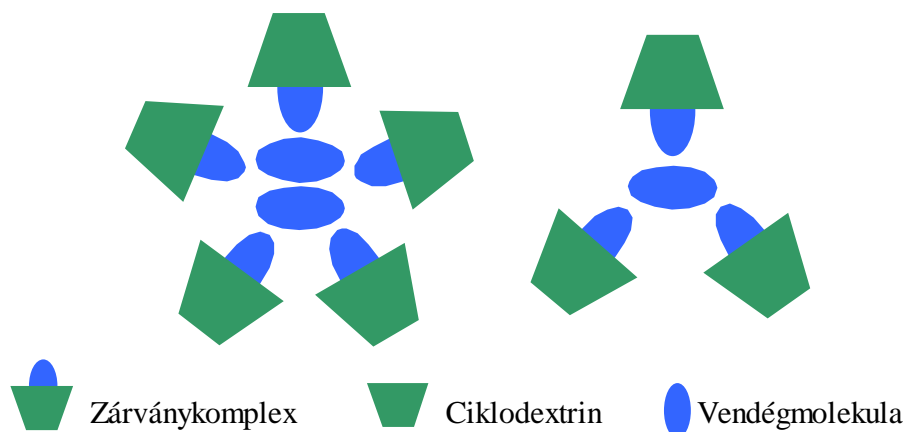


6. ábra: A vizes HPβCD-oldatba átextrahált BTEX komponensek koncentrációja a vízhez viszonyítva (500 μl extrakciójakor)

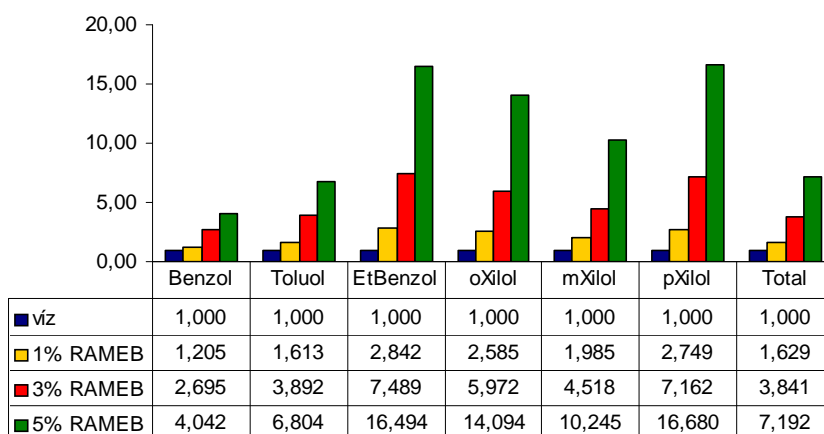
A ciklodextrin koncentráció növelésével nőtt a vendégmolekulák oldékonysága, az egyes komponenseké eltérő mértékben. A legnagyobb oldékonyságfokozást a RAMEB és AcβCD oldatokban tapasztaltuk, a HPβCD esetén – várakozásainknak megfelelően - az effektus kisebb. Korábbi tapasztalatainknak megfelelően az oldékonyságfokozás mértéke nőtt az alkilánc növekedésével, más részről a xiloloknál a metilcsoportok elhelyezkedésének változásával meta, orto, para sorrendben nő az oldékonyság.

A korábbi eredményeknél (4. táblázat) kisebb oldékonyság növekedést tapasztaltunk, ami arra utal, hogy az egyes komponensek versengenek a ciklodextringyűrűkért, a vendégmolekulák között kompetíció van.

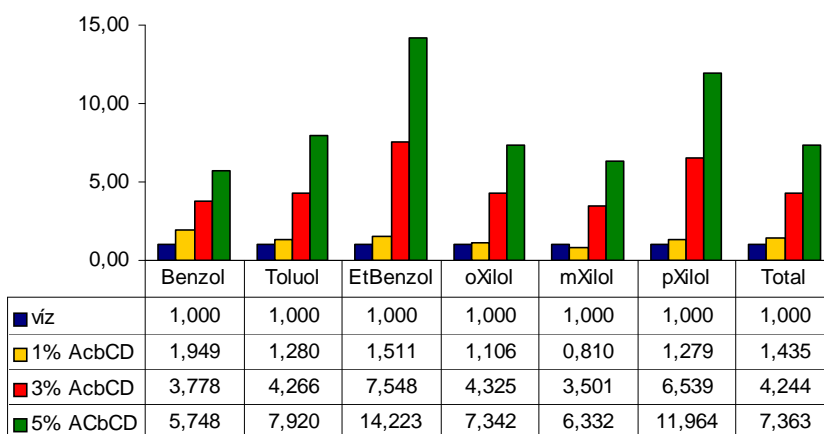
Hasonló eredményeket kaptunk, amikor 500 μl felesleg helyett 100 μl szerves fázist adtunk a mintákhoz: az etilbenzol oldékonysága nőtt a legjobban, ezt követik a xilolok para, orto, meta sorrendben, majd a toluol és a benzol. Az oldékonyság növekedésének mértéke általában nagyobb volt, mint az előző kísérletsorozatban, etilbenzol és p-xilol esetén közel megegyezett a komponenseket külön-külön vizsgálva kapott eredményekkel. Ez arra mutat, hogy a kompetíció mellett aggregációval is számolnunk kell a ciklodextrinek felületaktív tulajdonságai miatt [2] (33. ábra).



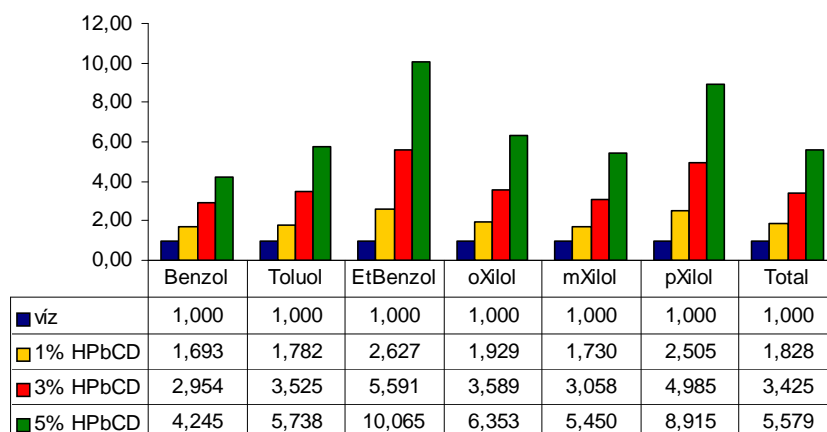
7. ábra: A zárványkomplexek és vendégmolekulák aggregációja



8. ábra: A vizes RAMEB-oldatba átextrahált BTEX komponensek koncentrációja a vízhez viszonyítva (100 µl extrakciójakor)



9. ábra: A vizes AcβCD-oldatba átextrahált BTEX komponensek koncentrációja a vízhez viszonyítva (100 µl extrakciójakor)



10. ábra: A vizes HPβCD-oldatba átextrahált BTEX komponensek koncentrációja a vízhez viszonyítva (100 μl extrakciójakor)

Az extrakció hatékonyságát a vizes fázisba átoldódott összes szerves komponens mennyiségével jellemezhetjük. Az extrahált szerves fázis térfogatának csökkentése nem befolyásolja számottevően a vizes fázisba átoldódott BTEX elegy mennyiségét, ezt mutatja a 6. táblázat. Az adatokból jól látszik, hogy az 5%-os ciklodextrin oldatokban jelentősen megnő a BTEX elegy koncentrációja. Az 5%-os RAMEB- és AcβCD-oldat a vízhez képest körülbelül ötszörös mennyiséget extrahál.

6. táblázat: A vizes fázisba átoldódott szerves anyag mennyisége

	500 μl extrakciójakor	100 μl extrakciójakor
	mg BTEX elegy / 5 ml víz	mg BTEX elegy / 5 ml víz
víz	1,85	1,43
5% RAMEB	11,87	9,69
5% AcβCD	9,41	11,13
5% HPβCD	7,68	8,43

3. Összefoglalás

A vizsgált monoaromás vegyületek oldékonyságát fokozzák a βCD származékok, a molekula szerkezetétől függően a RAMEB vagy az AcβCD a legjobb hatásúak, míg az alap ciklodextrinek hatása legtöbbször nem jelentős. Az oldékonyság növekedést és a komplexstabilitást befolyásolja a molekulák szerkezete, a benzolgyűrűn szubsztituált alkilcsoport mérete, a metilcsoportok száma ill. azok elhelyezkedése. A különböző ciklodextrin származékok eltérő mértékben növelik az egyes talajszennyező benzolszármazékok oldékonyságát, emiatt – feltehetően – a biológiai hozzáférhetőségét is.

A szerkezet és a komplexstabilitás közötti összefüggések feltárása alapján arra számítottunk, ha talajból akarjuk kivonni a BTEX szennyező anyagokat vagy csak biológiai

hozzáférhetőségét javítani, a kevésbé szelektív HP β CD-vel érhetjük el azt, hogy diszkrimináció nélkül mindegyik komponens oldatba kerüljön. Ha RAMEB-bel végezzük az extrakciót a komponensek egyenkénti vizsgálata alapján a toluol és etilbenzol feldúsulására számítottunk a vizes fázisban, ha Ac β CD-vel, akkor a trimetil-benzolok, p-xilol és etilbenzol koncentrációjának relatív növekedését vártuk. Az eredmények azt mutatták, hogy az alap ciklodextrineket semmiképpen nem érdemes a monoaromás talajszennyező anyagok extrakciójára használni kis hatékonyságuk miatt.

Az extrakciós kísérletekben meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy a ciklodextrinek nem olyan szelektívek, mint ahogy azt vártuk az oldékonyságfokozó hatás alapján. Ennek oka, hogy a vízben rosszabbul oldódó komponensek oldékonysága nagyobb mértékben nő, emiatt az oldékonyság-különbség csökken. Mindhárom β CD származék esetében hasonló összetételű vizes és szerves fázisban a benzol koncentrációja csökkent, a m-xilolé nőtt; a vizes fázisban az oldékonyság növekedés sorrendje etilbenzol > p-xilol > o-, m-xilol \geq toluol > benzol. A vizsgált ciklodextrin-származékok az extrakció hatékonyságát 4-5-szörösére növelik. Ez kedvező a talajtisztítási technológiákban való alkalmazásuk szempontjából, hiszen a bioremediáció során nem lenne előnyös, ha a ciklodextrinek válogatnának a szennyezőanyagok között. Valamennyi komponens biodegradációját egyaránt segítik, növelve a biológiai hozzáférhetőséget. A vizsgált β -ciklodextrin-származékok egyaránt alkalmazhatók erre a célra, az áruk fogja eldönteni, hogy melyik terméket választják a technológusok. Használatuk azonban megfelelő körülményeket igényel, hiszen a talajból eltávolított szennyező anyagok oldékonyság növekedésük miatt a talajvízben feldúsulhatnak.

IRODALOM

1. RESTEK katalógus 2003-2004, 719.
2. Loftson, T., Masson, M.: 12. Nemzetközi Ciklodextrin Szimpózium, 2004. máj. 15-19., Montpellier, Franciaország