

Ćwiczenie nr 4

Konduktometryczne wyznaczanie krytycznego stężenia micelizacji (KSM) związków powierzchniowo czynnych na przykładzie CTAB (bromku heksadecylotrimetyloamoniowego)

Wprowadzenie:

1. EKSTRAKCYJA MICELARNA

Ekstrakcja micelarna, znana także jako ekstrakcja w punkcie zmętnienia (ang. **Cloud Point Extraction**, CPE) lub ekstrakcja dyspersyjna (ang. **Dispersive Extraction**, DE) przebiega z udziałem związków powierzchniowo czynnych (ZPC), czyli surfaktantów (1).

Surfaktanty to grupa związków powszechnie spotykana w otoczeniu człowieka. Używane są zarówno w gospodarstwach domowych, jak i w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, chemicznym do produkcji środków ochrony roślin itd. Można je spotkać min. w proszkach do prania, płynach do płukania tkanin, środkach czystości, mydłach, szamponach, kremach. Lista zastosowań jest zatem bardzo długa. Co czyni surfaktanty grupą związków o tak różnorodnych zastosowaniach?

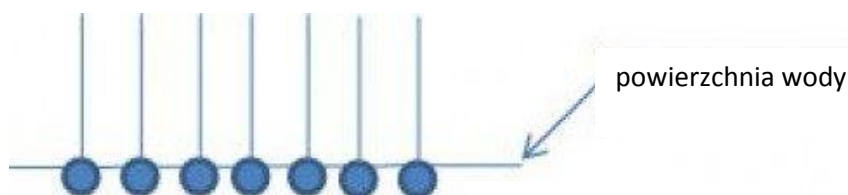
Surfaktanty (ang. Surfactants- **SUR**Face **ACT**ive Age**NTS**) są to związki wykazujące aktywność powierzchniową polegającą na zdolności do adsorbowania się na powierzchni układu. Stąd też pochodzi ich polska nazwa **Związki Powierzchniowo Czynne (ZPC)**. Zjawisko adsorpcji ZPC wiąże się ze zdolnością tworzenia przez cząsteczki surfaktantów układów micelarnych. Z kolei, cecha ta ma związek z ich dwubiegunową budową. Na cząsteczkę surfaktantu składa się hydrofilowa „głowa” oraz hydrofobowy „ogon” (Rysunek 1).

Rysunek 1 Schemat budowy cząsteczki surfaktantu



Oznacza to, że część hydrofilowa chętnie zbliża się do cząsteczek wody, druga zaś hydrofobowa wręcz przeciwnie, unika cząsteczek wody za to wykazuje silne powinowactwo do substancji o charakterze hydrofobowym np. tłuszczów. To właśnie ta „dwulicowość” ZPC determinuje ich wyjątkowe właściwości fizykochemiczne. Jeśli surfaktant powoli dodawać do wody jego cząsteczki zaczynają gromadzić się przy powierzchni lokując swe hydrofilowe „głowy” na powierzchni wody, hydrofobowe „ogony” zaś kierując na zewnątrz roztworu (Rysunek 2). Dalsze dodawanie surfaktantu, spowoduje nasycenie powierzchni roztworu ZPC.

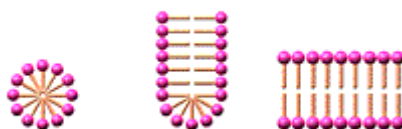
Rysunek 2 Sposób ułożenia cząsteczek związku powierzchniowo czynnego na powierzchni wody



Kolejne porcje surfaktantu, z powodu braku miejsca na powierzchni roztworu, migrują w jego głąb. W takim przypadku hydrofobowe ogony ZPC zbliżają się do siebie tworząc kuliste agregaty, które w swoim rdzeniu wolne są od cząsteczek wody. Strukturę taką nazywamy micelą. Najczęściej układ micelarny przybiera formę kulistą. Spotyka się jednak także inne formy (Rysunek 3). Micele kuliste, pręcikowe i płytkowe są najbardziej typowymi asocjatami. Skutkiem tworzenia układów micelarnych jest mętnienie układu. Właściwość tę wykorzystuje się do rozdziału dwóch niemieszających się faz (wodnej oraz micelarnej). Stężenie surfaktantu przy jakim następuje tworzenie układów micelarnych nazywane jest w literaturze **Krytycznym Stężeniem Micelizacji**, KSM (ang. Critical Micelle Concentration, CMC).

Micela jest tworem dynamicznym pozostającym w równowadze z monomerami surfaktantu w roztworze wodnym. Przemieszczając się od powierzchni miceli w stronę jej środka możemy wyróżnić cztery obszary różniące się hydrofobowością, właściwościami chemicznymi i lepkością. Obszar głów polarnych mających kontakt z cząsteczkami wody nazywamy koroną miceli, Początkowe odcinki łańcuchów węglowodorowych w pobliżu głów polarnych to warstwa palisadowa. Obszar ten może być penetrowany przez cząsteczki wody. W kierunku środka miceli rośnie zagęszczenie łańcuchów węglowodorowych, które wzajemnie przeplatają się tworząc obszar o znacznej lepkości i hydrofobowości. Obszar ten nazywamy rdzeniem miceli. Hydrofobowość i lepkość rosną w stronę środka miceli.

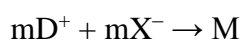
Rysunek 3 Przykładowe układy micelarne



Sferyczne (kuliste) pręcikowe lamelarne (płytkowe)

Drugim czynnikiem, obok KSM, wpływającym na efektywność działania związków powierzchniowo czynnych jest temperatura. Wzrost temperatury sprzyja intensywności i wielkości tworzenia się złożonych układów micelarnych na skutek wtórnej agregacji pojedynczych sfer micelarnych. Zmiana temperatury stymuluje także proces dehydratacji zachodzący w zewnętrznych warstwach agregatów micelarnych. Uznaje się, że rozdział faz jest uzyskiwany w wyniku współzawodnictwa pomiędzy entropią, która sprzyja mieszalności micel w wodzie, a entalpią, preferującą ich rozdzielanie.

Z termodynamicznego punktu widzenia, proces asocjacji micelarnej, jest najczęściej opisywany przez tzw. model pseudo fazowy. Agregaty (m) jonów surfaktantu (D^+), otaczane są równoważną liczbą przeciwjonów (X^-), tworząc micelę (M), którą traktuje się jako oddzielną fazę.



Wartość standardowej entalpii swobodnej, odpowiadająca temu modelowi określa następujące równanie:

$$\Delta G^0 = 2RT \ln X_{CMC}$$

gdzie: X_{CMC} – to ułamek molowy surfaktantu w roztworze, R – stała gazowa, T – temperatura.

2. SURFAKTANTY

Najczęstszym kryterium podziału surfaktantów jest rodzaj występujących w cząsteczce kationów oraz anionów. Z kolei, ze względu na ładunek niesiony przez polarną „głowę” wyróżnia się **surfaktanty anionowe**, gdy na „głowie” zlokalizowany jest ładunek ujemny, **surfaktanty kationowe**, gdy „głowa” obdarzona jest ładunkiem dodatnim. Jeśli zaś hydrofilowa część cząsteczki ZPC posiada ładunek ujemny i dodatni rozdzielony niewielkim łącznikiem – mówimy wtedy o surfaktantach amfoterycznych. Obojętny fragment polarny determinuje natomiast – surfaktanty niejonowe.

Jak już powiedziano, surfaktanty mają zdolność samoorganizacji w roztworach wodnych i na granicy faz woda/powietrze. Siłą sprawczą tych zjawisk jest efekt hydrofobowy. Głowa polarna surfaktantu silnie oddziałuje z wodą, natomiast hydrofobowy ogon zaburza strukturę wody i jego usunięcie z roztworu jest korzystne termodynamicznie. Dla przykładu. Jeśli rozważyć ZPC o strukturze 18-to węglowego łańcucha alkilowego (jego długość to około 23 Å, a przekrój poprzeczny 19 Å²). Zatem całkowita objętość części hydrofobowej to ok. 437 Å³). Dla porównania objętość cząsteczki wody wynosi 30 Å³. Jak widać rozważany ogon hydrofobowy zajmuje miejsce około 15 cząsteczek wody. W ten sposób utworzenie wiązań wodorowych przez 15 cząsteczek wody jest utrudnione lub wręcz niemożliwe. Wyrzucenie łańcucha hydrofobowego na powierzchnię, poza fazę wodną przywraca uporządkowaną strukturę wody. W ten sposób na powierzchni tworzy się adsorpcyjna monowarstwa (monowarstwa Gibbsa), a napięcie powierzchniowe γ ulega gwałtownemu obniżeniu z rosnącym stężeniem surfaktantu. W chwili, gdy cząsteczki surfaktantu zajmą całą powierzchnię roztworu wodnego dalsze ich lokowanie na granicy faz woda/ powietrze staje się niemożliwe. W takim przypadku kolejne micelle tworzone są w całej objętości roztworu. Dzisiaj się to na poziomie krytycznego stężenia micelizacji, KSM. Roztwory o stężeniu surfaktantu $c > KSM$ są roztworami micelnymi. W takich warunkach cząsteczki surfaktantu w fazie wodnej agregują tworząc np. kuliste twory, w których łańcuchy węglowodorowe kierują się do środka kuli, a głowy polarne pozostają na jej powierzchni. W przybliżeniu promień kuli jest równy długości cząsteczki surfaktantu.

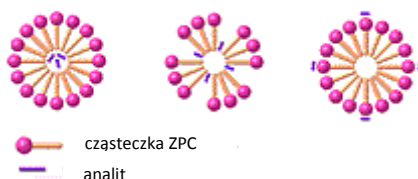
3. TECHNIKA EKSTRAKЦИИ MICELARNEJ

W metodzie ekstrakcji micelarnej, nazywanej ekstrakcją w punkcie zmętnienia (ang. CPE – **C**loud **P**oint **E**xtraction) lub też dyspersyjną mikroekstrakcją (ang. DME, **D**ispersiv **E**xtraction) wykorzystuje się zdolność solubilizacji analitów przez ZPC na skutek tworzenia niemieszających się z wodą agregatów micelarnych (Rysunek 4). W tej technice anality (najczęściej hydrofobowe), obecne w roztworze wodnym, ulegają podziałowi pomiędzy fazę polarną i niepolarną na skutek przejścia w kierunku niepolarnego rdzenia miceli, utworzonego przez skupiające się monomery surfaktantów. Proces ten zachodzi w temperaturze zmętnienia (Tz) oraz gdy osiągnięte jest krytyczne stężenie micelizacji (KSM).

Sposób postępowania:

W celu wydzielenia analitu z badanego roztworu wodnego do układu dodaje się ZPC w stężeniu przekraczającym KSM. W ten sposób mniej polarne związki organiczne (anality) lokalizują się w rdzeniu powstałych miceli. Tak powstały, mętny roztwór poddaje się wirowaniu.

Rysunek 4 Schemat procesu solubilizacji



Warstwa micelarna, o mniejszej objętości (100 μL) wydzieliła się z warstwy wodnej (10 mL) na powierzchni mieszaniny (gdy gęstość ZPC jest mniejsza od wody) lub na dnie próbówki (gdy gęstość układu micelnego jest większa od wody). W celu dalszej separacji faz układ chłodzi się w łaźni lodowej. W ten sposób warstwa micelarna została się i przylega do dna ścianek próbówki, co znacznie upraszcza usunięcie fazy wodnej na przykład za pomocą pipety Pasteura lub prostej dekantacji.

Przed końcowym oznaczeniem, badana warstwa ZPC zawierająca analit zamknięty w hydrofobowym rdzeniu miceli, rozpuszczana jest w niewielkiej ilości rozpuszczalnika organicznego. Najczęściej stosuje się do tego celu alkohole alifatyczne takie jak metanol, etanol (charakteryzujące się niską toksycznością i ceną) lub acetonitryl.

Stała podziału micelarnego solubilizacji (K_M) dla roztworów surfaktantów wyraża się następującym wzorem:

$$K_M = \frac{X}{C_w},$$

gdzie:

$$X = \frac{C_m}{(C_m + C_s)}$$

czyli:

$$K_M = \frac{C_m}{C_w(C_m + C_s)}$$

X – molowy współczynnik podziału analitu pomiędzy fazę wodną i organiczną,

C_w – stężenie analitu w fazie wodnej,

C_m – stężenie analitu w micelach surfaktantu,

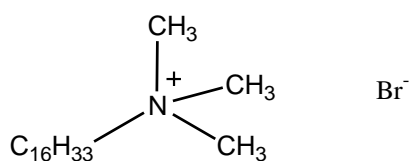
C_s – stężenie surfaktantu tworzącego agregaty micelarne.

Im wartość stałej podziału (K_M) jest wyższa, tym większa ilość badanego analitu została związana przez cząsteczki związku powierzchniowo czynnego w hydrofobowym rdzeniu micel.

CEL ĆWICZENIA:

Zadanie polega na wyznaczeniu krytycznego stężenia micelizacji, KSM związku powierzchniowo czynnego bromku heksadecylotrimetyloamoniowego, CTAB (Rysunek 5). W tym celu zastosowana zostanie technika miareczkowania konduktometrycznego. Znajomość KSM pozwala na właściwe zaprojektowanie procesu wydzielenia analitów prowadzonego metodą ekstrakcji w punkcie zmętnienia, CPE.

Rysunek 5 Bromek heksadecylotrimetyloamoniowy, $M_{cz}=364.5$ g/mol



ODCZYNNIKI I SPRZĘT

1. 50 ml wodnego roztworu CTAB o stężeniu 7.5 mM/L
2. zlewka o poj. 100 mL
3. mieszadło magnetyczne
4. czujnik konduktometryczny wraz z konduktometrem
5. pipetor 1 mL

WYKONANIE ĆWICZENIA:

1. Do zlewki o pojemności 80 ml wlać 50 ml wody zdemineralizowanej
2. W zlewce umieścić mieszadło magnetyczne
3. Włączyć konduktometr
4. Do naczynia pomiarowego wprowadzić ostrożnie czujnik konduktometryczny
5. Zmierzyć kilkakrotnie i zapisać przewodność właściwą wody.
6. Do zlewki z wodą, za pomocą pipetora dodawać po 1 mL roztworu surfaktantu o znanym stężeniu.
7. Po każdej porcji dodanego roztworu surfaktantu, wynurzyć czujnik konduktometryczny, włączyć mieszadło magnetyczne na około 30 sekund, wyłączyć mieszadło, ponownie zanurzyć czujnik konduktometryczny, odczekać około 30 sekund (do uzyskania stałej wartości), odczytać i zanotować wskazania konduktometru.
8. Czynności z punktu 6. powtarzać do momentu wprowadzenia 20 mL roztworu surfaktantu.
9. Przeprowadzić minimum dwie serie pomiarowe.
10. Wyjąć czujnik z roztworu. Starannie opłukać go wodą zdemineralizowaną.

OPRACOWANIE WYNIKÓW:

1. Wykreślić zależność przewodności właściwej κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$] roztworu surfaktantu od jego stężenia molowego.
2. Przez punkty pomiarowe przeprowadzić dwie przecinające się proste. Punkt przecięcia wyznacza KSM [M/dm^3].

ZAGADNIENIA DO OPANOWANIA:

1. Surfaktanty
2. Ekstrakcja micelarna (CPE)
3. Krytyczne stężenie micelizacji (KSM)
4. Przewodność roztworów elektrolitów mocnych i słabych, przewodność właściwa, przewodność molowa.
5. Wpływ temperatury na przewodność właściwą roztworu.
6. Zasada pomiaru konduktometrycznego.
7. Zasada wyznaczania KSM metodą konduktometryczną.

Ćwiczenie opracowała:

dr Iwona Nowak