

Speciační analýza s využitím membránových separací

Karel Novotný

Katedra analytické chemie
Přírodovědecká fakulta
Masarykova Univerzita
BRNO



Membránové separace

V analytické chemii - spojení s analytickými technikami

- oddělení jednotlivých forem analytu
- separace analytu od nežádoucích složek matrice
- zkoncentrování analytu

Dosažení selektivního přenosu hmoty přes membránu

- transport membránou
- transport rozhraním na obou stranách membrány
- účinnost
- rychlost

Membránové techniky:

Dialýza

- transport přes membránu řízen koncentračním gradientem
- rozdílná rychlost transportu jednotlivých složek membránou

pasivní - separace podle velikosti částic neutrální membránou

aktivní (Donnanova) - separace iontů s daným typem náboje
iontově výměnnou membránou

membrány: kationtově výměnné (-)
aniontově výměnné (+)

Nanofiltrace, ultrafiltrace a mikrofiltrace

- membránové separace řízené tlakovým gradientem
- zadržení částic větších než póry membrány, menší částice a rozpouštědlo prochází membránou

nanofiltrace - separace částic menších než 2 nm

ultrafiltrace - separace částic o velikosti 2 nm až 0,1 μm

mikrofiltrace - separace částic větších než 0,1 μm

Další membránové techniky:

elektrodialýza, elektroosmóza,

separace plyných a lehce těkavých nepolárních látek,

separace s nosičem, reverzní osmóza

Typy membrán:

homogenní - stejná struktura v celém objemu membrány

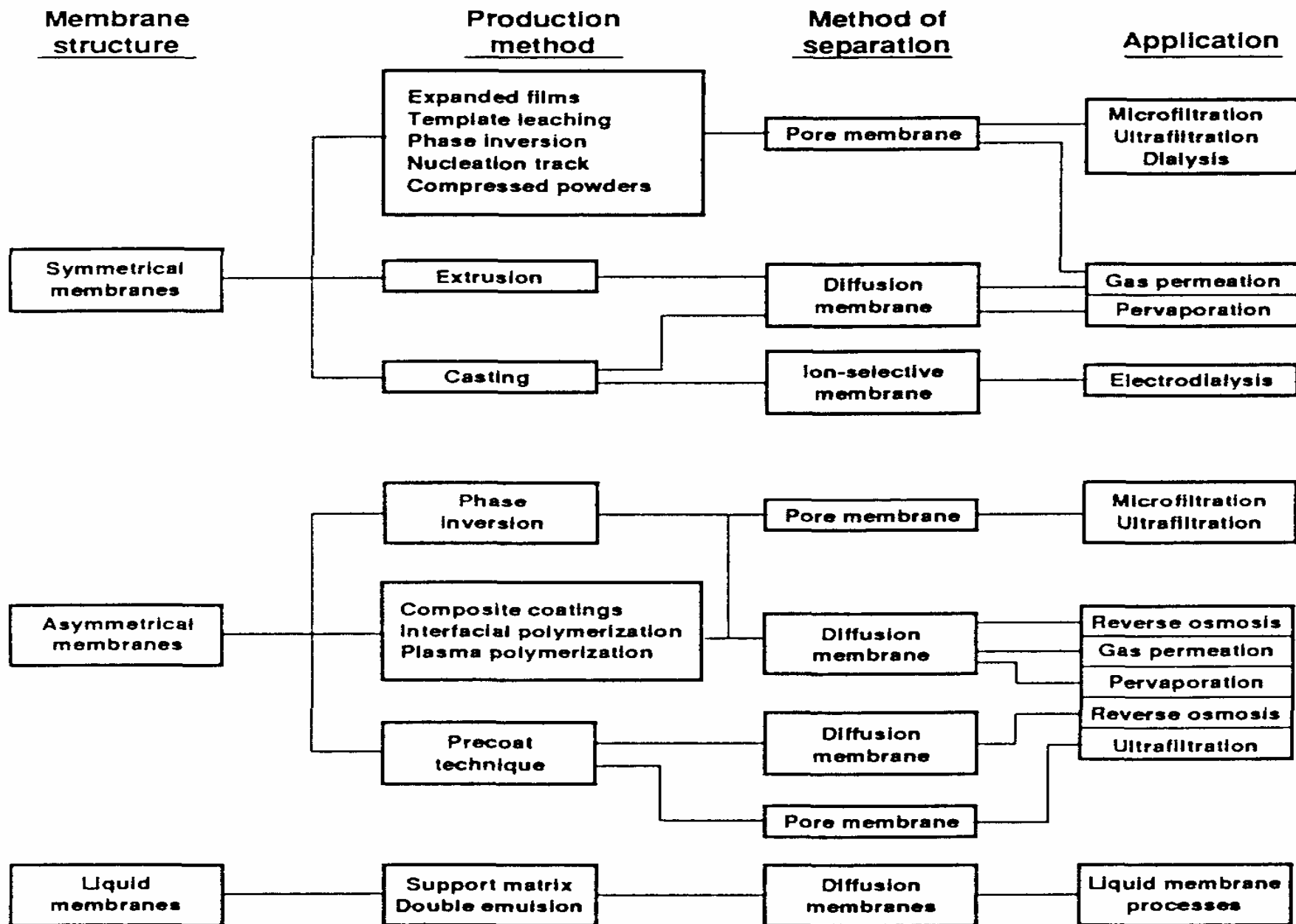
asymetrické a kompozitní - složené ze dvou nebo více vrstev s různou strukturou

kapalné - transport hmoty je realizován přes kapalnou fázi (nemísitelné rozpouštědlo, I-I extrakce)

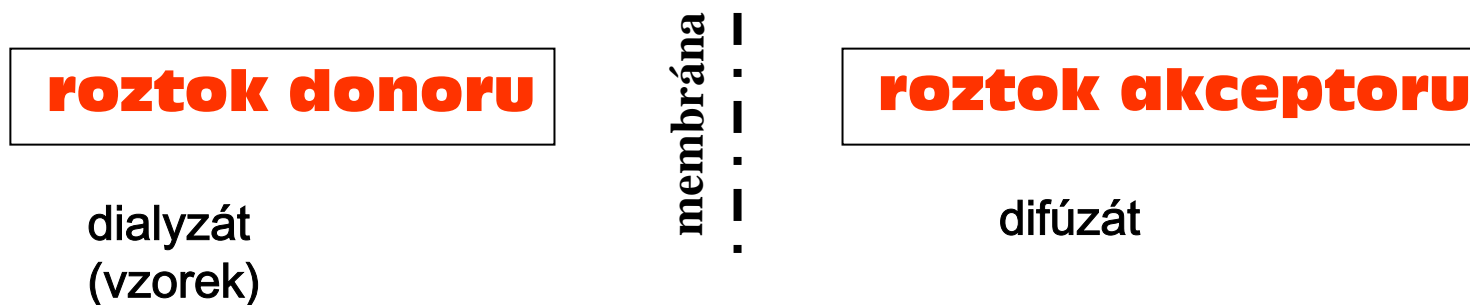
keramické - sintrování, leptání, sol gel techniky

kovové membrány - Pd membrána k separaci vodíku, mikroporézní hliníkové membrány

"Hollow fiber" membrány - vysoký specifický povrch



Dialýza:



Dialýza využívající termodynamické rovnováhy na membráně, kdy je membrána nepropustná alespoň pro jeden iont obsažený v roztoku (F. G. Donnan: Chem. Rev. 1, 73 (1924))

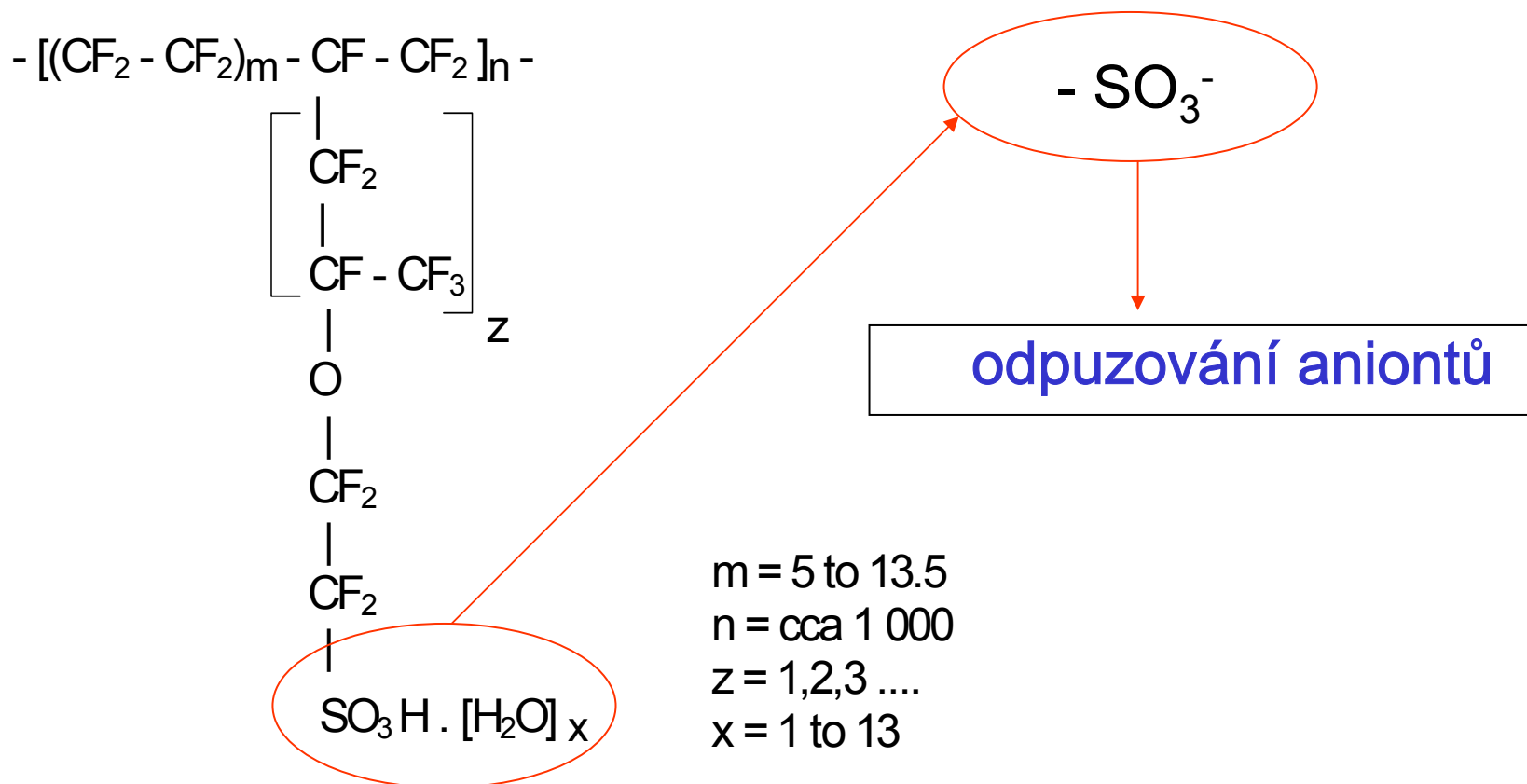
- dialýza v ustáleném stavu

- průtoková dialýza (FIA systémy)

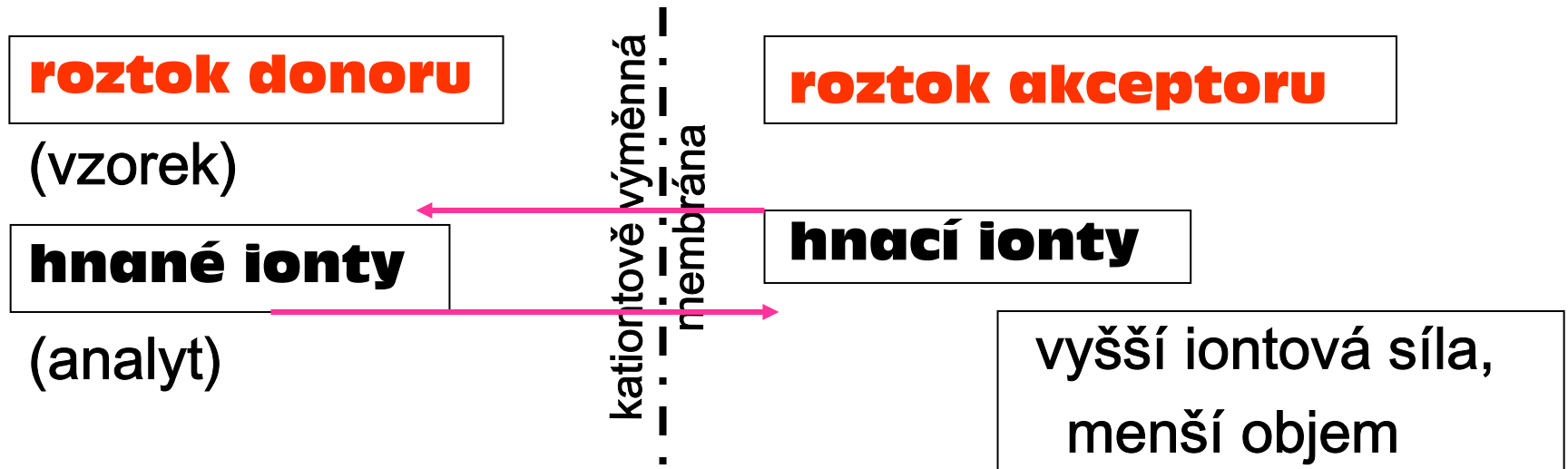
relativní podíl procházející membránou při konstantním čase, teplotě a objemu musí být nezávislý na koncentraci analytu v donoru

Separace podle náboje

Nafionová membrána - kationtově výměnná
obsah silně kyselých sulfoskupin:



Donnanova dialýza:



- transport kationtů (hnacích iontů) z roztoku akceptoru do roztoku donoru díky vysokému koncentračnímu gradientu
- transport analytu (kationtu) z roztoku donoru do roztoku akceptoru
- zachování elektroneutality, díky nepropustnosti membrány pro anionty může být analyt transportován proti vlastnímu koncentračnímu gradientu
- při použití roztoku akceptoru o vysoké iontové síle a malém objemu dochází k zkoncentrování analytu

Membrány a speciace

Ročně přes 50 prací (zdroj Web of Science)

Hlavní trendy:

- vývoj selektivních senzorů
(ISFID ion-selective flow-injection detectors)
- speciace kovů v povrchových a odpadních vodách
- studium komplexačních rovnováh (CN^- , huminové látky, proteiny ...)
- separace plynných a těkavých specií (např. ve spojení s generací hydridů)
- stanovení organických polutantů
- studium koloidních systémů

Speciace Cu(II), Pb(II) a Cd(II)

Stanovení volných iontů Cu(II), Pb(II) a Cd(II) v přítomnosti organických činidel

Stanovení volných iontů Cu(II) Pb(II) a Cd(II) v přítomnosti huminových kyselin

Dialýza - Nafionová kapilární membrána

- off - line uspořádání
- on - line uspořádání
- Nafionová planární membrána
- Cuprophanová planární membrána

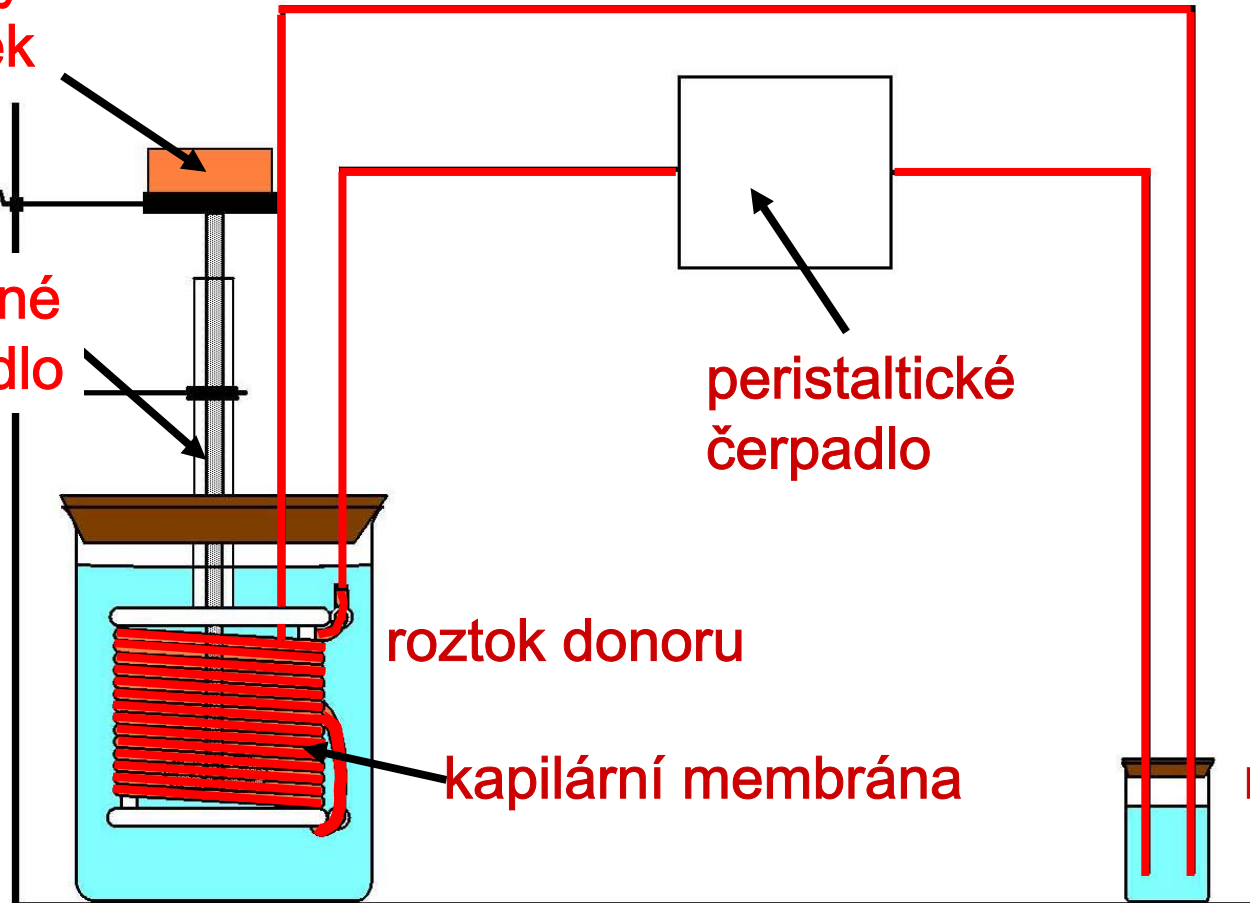
Ultrafiltrace - membrána Amicon YM-2

Nafionová membrána off-line uspořádání

cirkulace roztoku akceptoru pomocí peristaltického čerpadla

krokový
motorek

skleněné
míchadlo



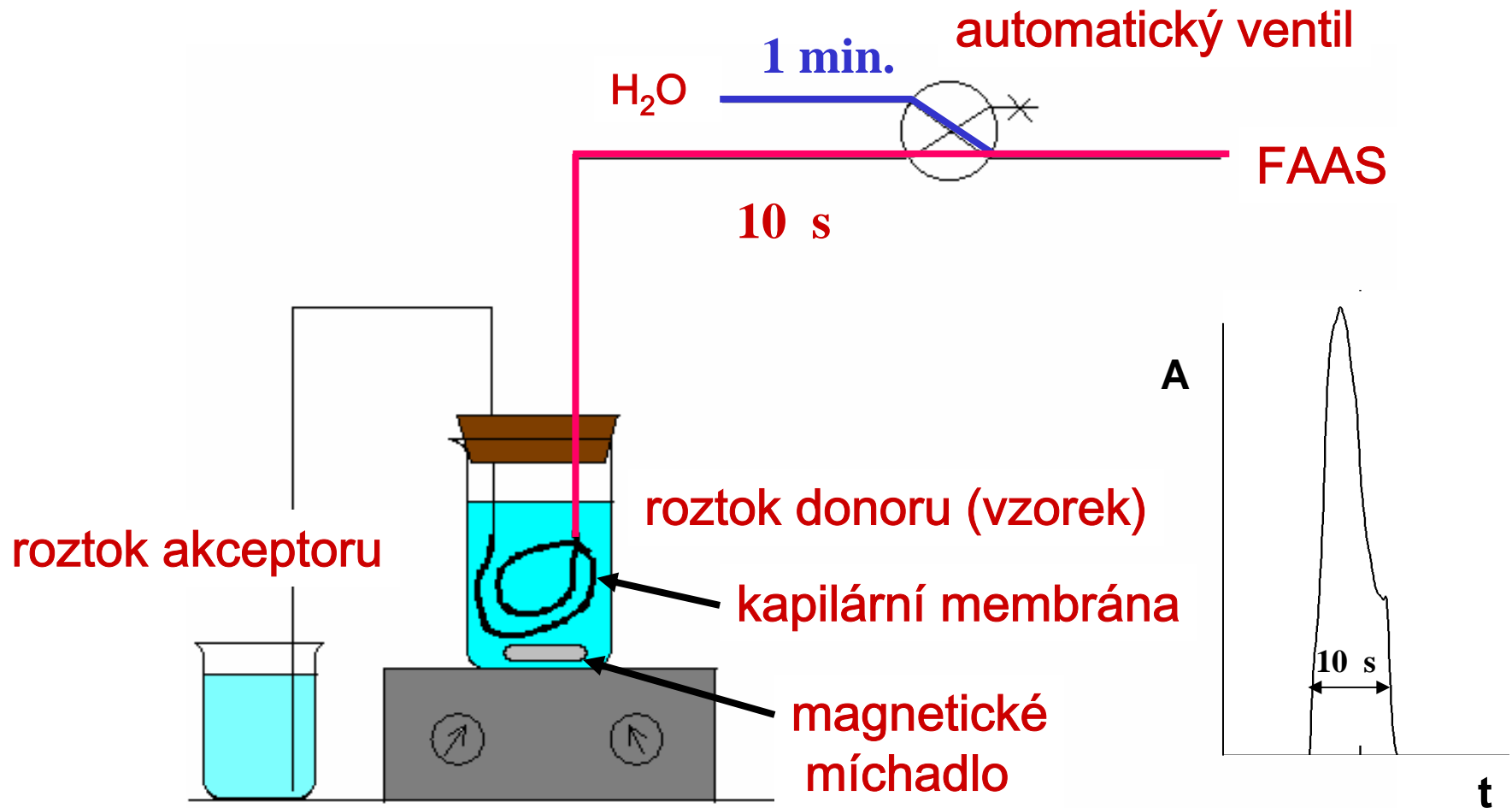
roztok donoru

kapilární membrána

peristaltické
čerpadlo

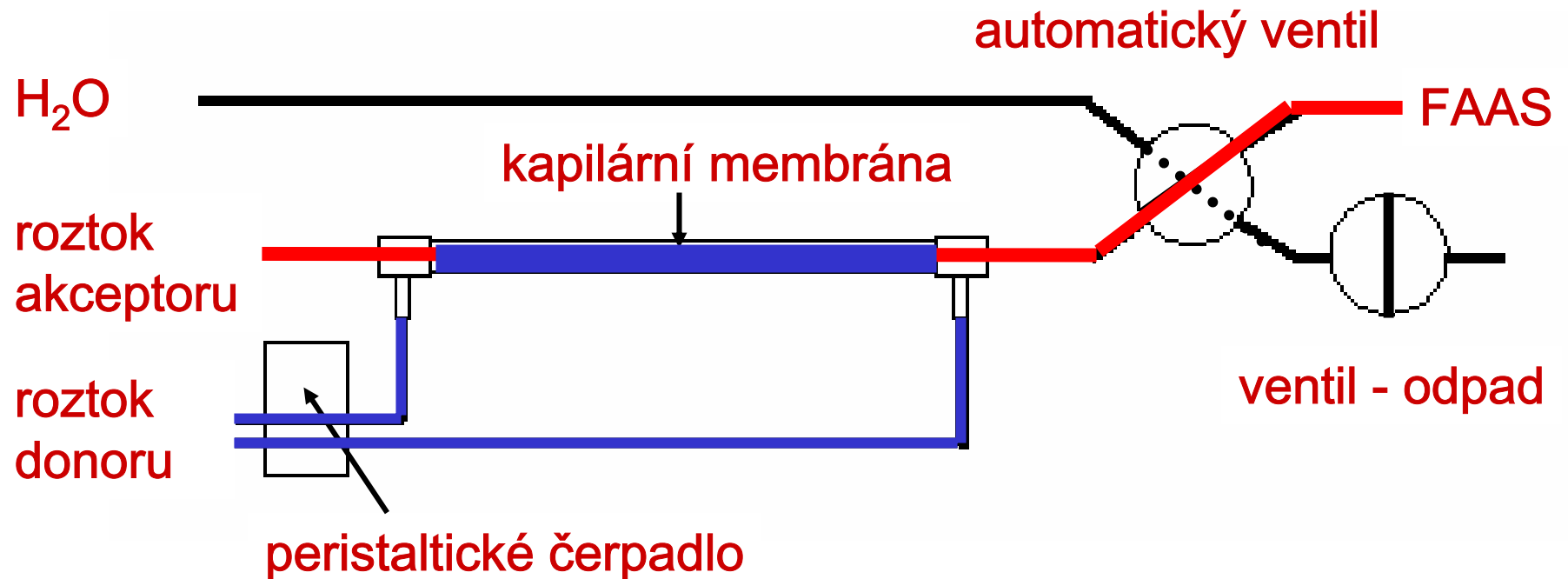
roztok akceptoru

Nafionová membrána on-line uspořádání



Nafionová membrána on-line uspořádání průtokové

- kapilární membrána umístěna v polypropylenové kapiláře



roztok akceptoru nasáván zmlžovačem FAAS

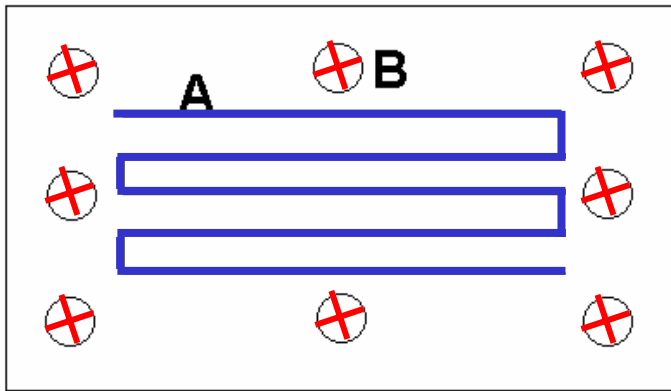
cirkulace roztoku donoru pomocí peristaltického čerpadla 14

Planární celulózová membrána Cuprophane

(výrobce Enka AG Wuppertal)

Sendvičová dialyzační jednotka vlastní konstrukce:

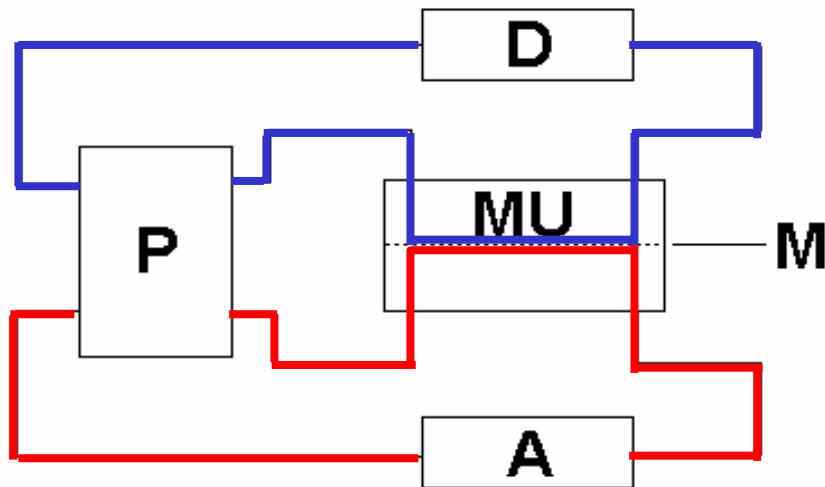
- dvě desky z plexiskla se zrcadlově vyrytými kanály
(šířka 1 mm, hloubka 0,3 mm, délka 240 mm)
- planární membrána umístěna mezi desky
(aktivní plocha 240 mm²)



- Deska dialyzační jednotky

A - kanál

B - otvory pro šrouby



- Schéma uspořádání

P peristaltické čerpadlo

D roztok donoru

A roztok akceptoru

MU membránový separátor

M membrána

cirkulace roztoku donoru a akceptoru přes zásobní nádobky,
peristaltické čerpadlo a dialyzační jednotku

Experimentální podmínky

- roztok donoru: Cu(II), Pb(II) nebo Cd(II), + komplex. činidlo (v prostředí $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaNO}_3$)
- akceptor: redestilovaná voda ($0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaNO}_3$)
- průtok cirkulujících roztoků donoru a akceptoru: 5 ml/min
- doba dialýzy: 10 min
- objem roztoku donoru: 250 ml
- objem roztoku akceptoru: 4 ml
- vymývání membrány: 30 min

Speciace v přítomnosti komplexotvorných činidel

Výpočet koncentrace volného kovu z kalibračních křivek obdržených při dialýze standartních roztoků Cu(II), Pb(II) a Cd(II)
(doba dialýzy 10 min.)

Cu(II)

Cu - EDTA pH = 4		
$C_{\text{Cu tot.}}/C_{\text{EDTA}}$ [μM]	$C_{\text{Cu volná}}$ teor. [μM]	$C_{\text{Cu volná}}$ exp. [μM]
100/200	$3 \cdot 10^{-5}$	< 3
200/200	0.076	< 3
400/200	199	199 ± 11

Pb(II)

Pb - NTA * pH = 4		
$C_{\text{Pb tot.}}/C_{\text{NTA}}$ [μM]	$C_{\text{Pb volné}}$ teor. [μM]	$C_{\text{Pb volné}}$ exp. [μM]
200/400	2,1	<15
400/400	28	31 ± 5
600/400	204	203 ± 19

Cd(II)

Cd - NTA* pH = 3		
$C_{\text{Cd tot.}}/C_{\text{NTA}}$ [μM]	$C_{\text{Cd volné}}$ teor. [μM]	$C_{\text{Cd volné}}$ exp. [μM]
200/400	137	136 ± 5
400/400	287	284 ± 9
600/400	448	446 ± 12

Cu - kys. 5-sulfosalicylová pH = 4,5		
$C_{\text{Cu tot.}}/C_{\text{sulph. a.}}$ [μM]	$C_{\text{Cu volná}}$ teor. [μM]	$C_{\text{Cu volná}}$ exp. [μM]
100/200	99	95 ± 5
200/200	199	185 ± 10
400/200	400	397 ± 16

Pb - kys. citrónová pH = 4		
$C_{\text{Pb tot.}}/C_{\text{tar. a.}}$ [μM]	$C_{\text{Pb volné}}$ teor. [μM]	$C_{\text{Pb volné}}$ exp. [μM]
300/400	26	23 ± 5
400/400	73	78 ± 7
500/400	149	139 ± 9

Cd - kys. 5-sulfosalicylová pH = 3		
$C_{\text{Cd tot.}}/C_{\text{sulph. a.}}$ [μM]	$C_{\text{Cd volné}}$ teor. [μM]	$C_{\text{Cd volné}}$ exp. [μM]
30/100	30	30 ± 1
100/100	100	98 ± 4
200/100	200	201 ± 7

* kyselina nitrilotrioctová

Speciace Cu(II) a Cd(II) v přítomnosti huminových kyselin

- preparáty huminových kyselin 193 MAR, 248 MAR a 252 MAR
(Výzkumný ústav anorganické chemie Ústí nad Labem)

Dialýza (Cuprophan, Nafion):

- roztok donoru: 50 mg/l HK +
100, 150 nebo 200 $\mu\text{mol l}^{-1}$ Cu(II) nebo Cd(II),
prostředí 0,1 mol l^{-1} NaNO_3 , pH = 4,8
- roztok akceptoru: 0,1 mol l^{-1} NaNO_3 , pH = 4,8

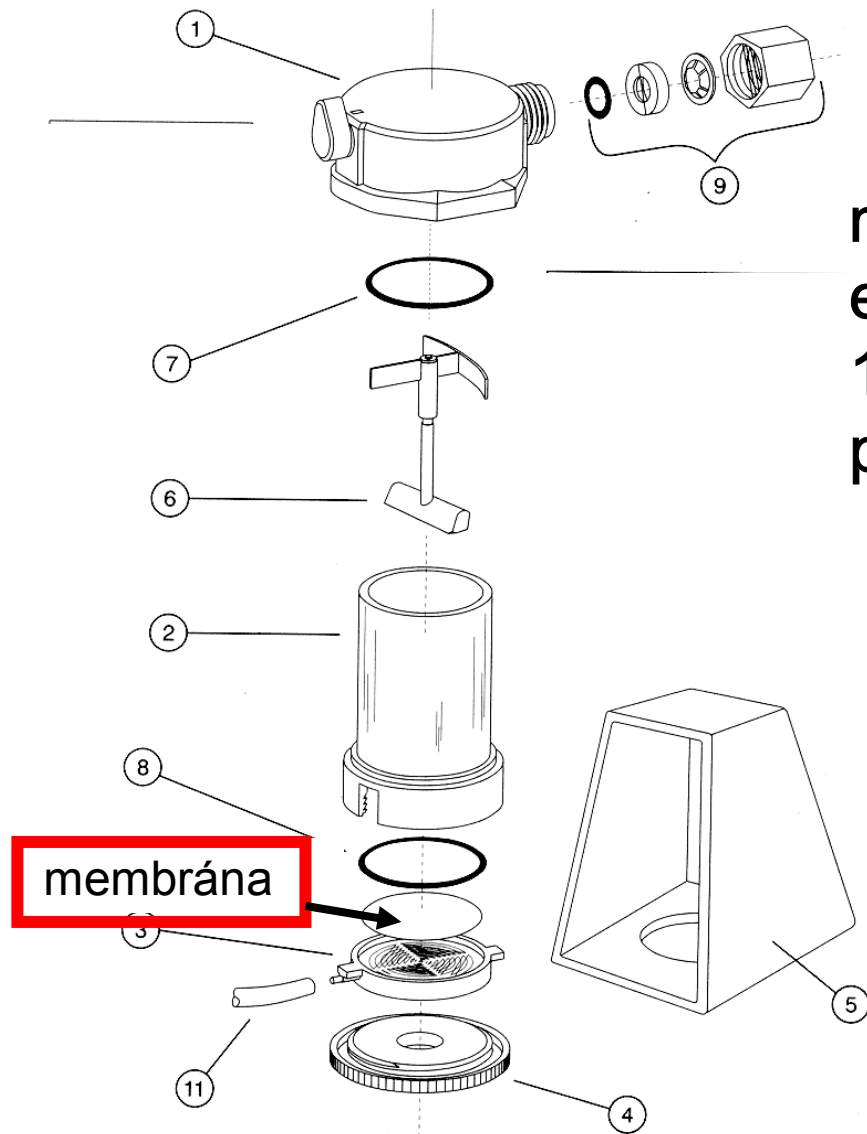
Ultrafiltrace:

- membrána: Amicon YM – 2, MWCO 1 000 Da
- ultrafiltrační cela Amicon 52

Potenciometrické stanovení Cu(II):

- měděná ISE (Crytur)

Ultrafiltrační cela Amicon 52



max. objem 50 ml
efektivní plocha membrány
13,4 cm²
pracovní tlak 250 kPa

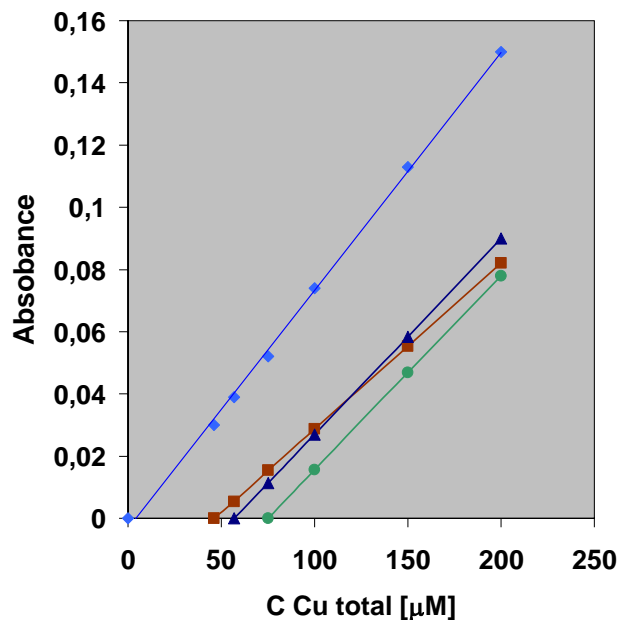
Speciace Cu, Cd a Pb v přítomnosti huminových kyselin

Roztok donoru: 50 mg/l HA* + různé přídavky Cu, Pb nebo Cd
iontová síla nastavena na 0.1 M pomocí NaNO₃, pH = 4.8

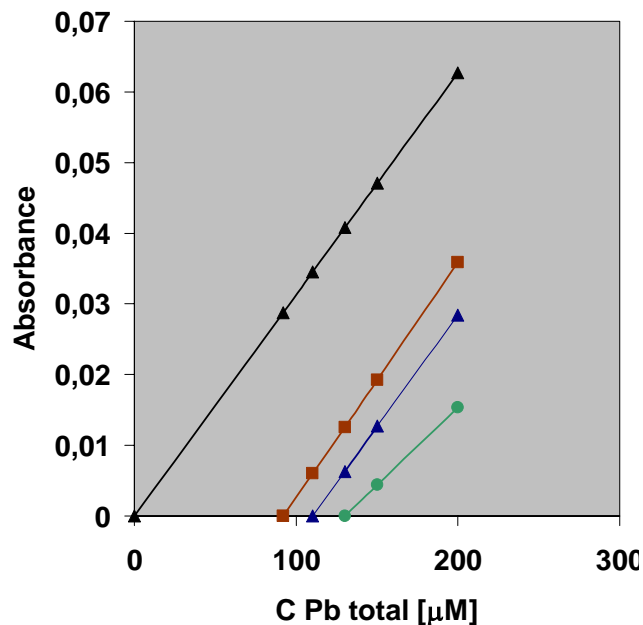
Roztok akceptoru: 0.1 M NaNO₃, pH = 4.8

Doba dialýzy: 60 min.

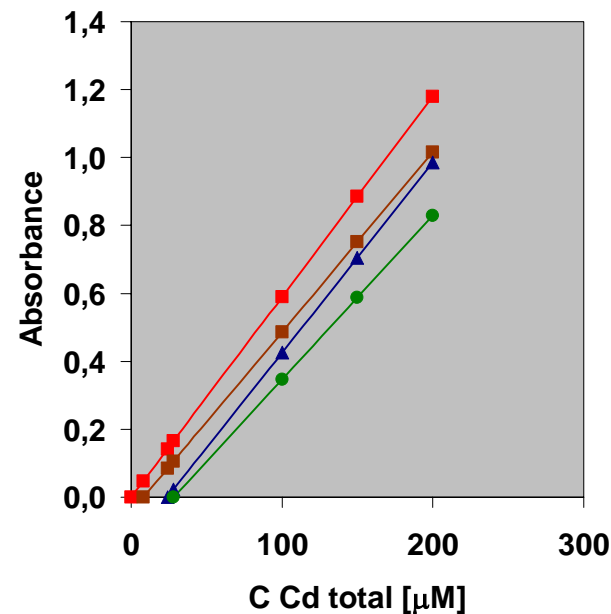
Titrační křivky HA - Cu, Pb a Cd



♦ only Cu ■ 193 MAR ▲ 248 MAR ● 252 MAR



▲ only Pb ■ 193 MAR ▲ 248 MAR ● 252 MAR



■ only Cd ■ 193 MAR ▲ 248 MAR ● 252 MAR

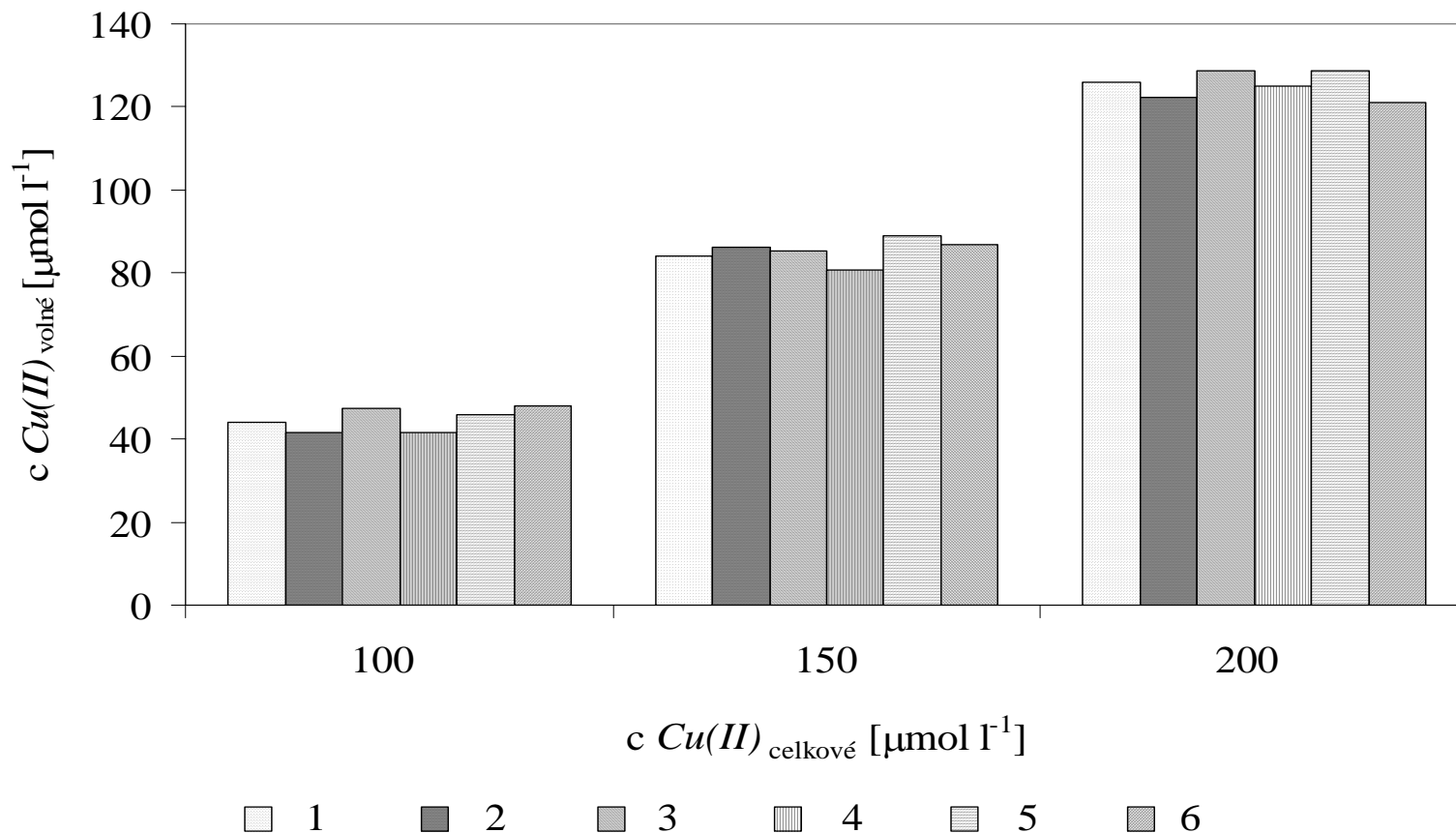
* huminové kyseliny - preparáty 193 MAR, 248 MAR a 252 MAR
(Výzkumný ústav anorganické chemie Ústí nad Labem)

Koncentrace volné Cu(II) v přítomnosti huminových kyselin:

(50 mg/l, pH = 4,8 ; 0,1 mol l⁻¹ NaNO₃)

Vzorek	celková konc. Cu(II) [μmol l ⁻¹]	nalezená koncentrace volné Cu(II) [μmol l ⁻¹]		
		Cuprophane	Nafion (off-line)	Ultrafiltrace
193 MAR	100	34,1 ± 1,5	36,9 ± 0,5	33,5 ± 1,0
	150	78,8 ± 2,5	69,2 ± 0,9	74,8 ± 2,2
	200	113,4 ± 3,4	103,5 ± 1,2	119,2 ± 3,6
248 MAR	100	41,5 ± 1,2	41,6 ± 0,6	48,1 ± 1,4
	150	86,3 ± 2,6	80,6 ± 1,1	96,9 ± 2,9
	200	122,4 ± 3,7	125,1 ± 0,9	141,2 ± 4,2
252 MAR	100	27,3 ± 0,8	35,5 ± 0,4	29,2 ± 0,8
	150	69,4 ± 2,1	72,3 ± 0,9	73,8 ± 2,2
	200	106,8 ± 3,2	101,3 ± 0,9	97,3 ± 2,9

Koncentrace volných iontů Cu(II) v přítomnosti huminové kyseliny 248 MAR



1. ISE
Nafion kapilární:

2. Cuprophan
4. off-line
6. ultrafiltrace

3. Nafion plošný,
5. on-line

Komplexace iontů kovů huminovými látkami

M - kov HK - huminová kyselina

$(HK)_{tot}$ celková koncentrace huminové kyseliny (g/l) **mol ???**

$[M]$ koncentrace volného kovu (mol/l) - stanovovaná veličina

$[M-HK]$ koncentrace vázaného kovu (mol/l)

$[L]_{tot}$ celková koncentrace ligandových míst (mol/l)

SCC - komplexační kapacita (site complexation capacity) (mol/g)

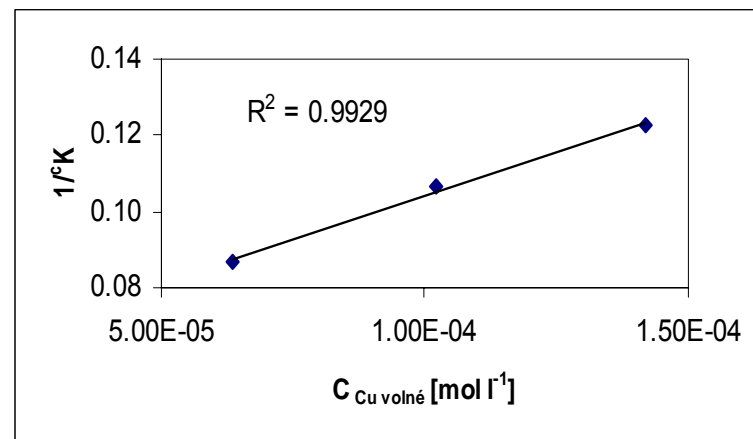
$$K = \frac{[ML]}{[M].[L]}$$

$$[L]_{tot} = [L] + [ML]$$

$$[L]_{tot} = (HK)_{tot} . SCC$$

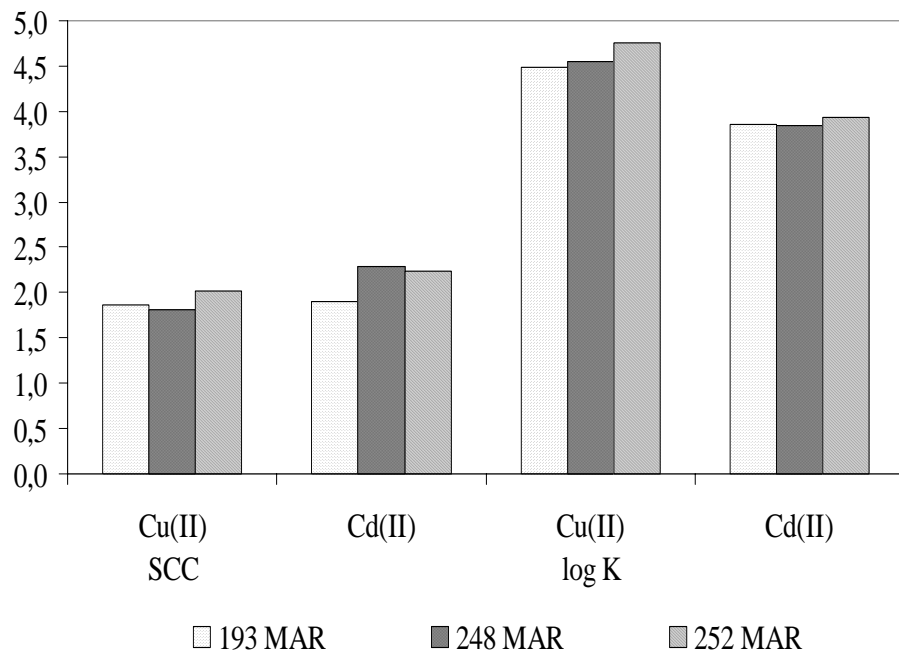
$$^c K = \frac{[CuHK]}{[Cu].(HK)_{tot}} \quad \text{známe}$$

$$\frac{1}{^c K} = \frac{1}{K.SCC} + \frac{1}{SCC} . [Cu]$$



Hummel W.: "Binding models for Humic Substances" in *Modeling in Aquatic Chemistry*, Grenthe I. and Puigdomenech I., eds. OECD Nuclear Energy Agency, Paris 1997

Porovnání hodnot komplexačních kapacit SCC [mmol g⁻¹] a konstant stability K pro Cu(II) a Cd(II)



Cu(II)	SCC [mmol g ⁻¹]	log K
193 MAR	1,86 ± 0,29	4,49 ± 0,24
248 MAR	1,81 ± 0,06	4,55 ± 0,14
252 MAR	2,02 ± 0,11	4,75 ± 0,30

Cd(II)	SCC [mmol g ⁻¹]	log K
193 MAR	1,95 ± 0,33	3,80 ± 0,09
248 MAR	2,37 ± 0,05	3,79 ± 0,01
252 MAR	2,26 ± 0,01	3,89 ± 0,02

Využití off-line uspořádání pro zkoncentrování

stanovení koncentrace analytu v roztoku akceptoru po předem zvolené době dialýzy

volba roztoku akceptoru:

vliv složení roztoku akceptoru na EF Cu(II):

akceptor	EF
MgSO ₄	49,2
K ₂ SO ₄	41,6
Na ₂ SO ₄	30,6
KCl	14,6
NaCl	10,7
NaNO ₃	9,0
NaClO ₄	9,0

roztok akceptoru

koncentrace 0,2 mol l⁻¹

objem 4 ml

pH - 2,0

roztok donoru

2 μ mol l⁻¹ Cu(II)

objem 400 ml

pH - 2,0

doba dialýzy

20 min.

Off-line uspořádání

zkoncentrování vybraných iontů kovů

ion	EF
Cu(II)	56,5 ± 2,5
Zn(II)	58,3 ± 1,7
Co(II)	64,5 ± 1,4
Cd(II)	57,5 ± 0,5
Ni(II)	74,0 ± 1,3
Cs(I)	46,0 ± 0,8
Fe(III)	20,0 ± 0,5

roztok akceptoru

0,2 mol l⁻¹ K₂SO₄

objem 2 ml

pH - 2,0

roztok donoru

2 μ mol l⁻¹

objem 400 ml

pH - 4,0

doba dialýzy

20 min.

Off-line uspořádání

Vliv podmínek na zkoncentrování/speciaci Cu(II) možnost nastavení "eluční síly"

- vliv pH roztoku donoru a akceptoru
- vliv koncentrace MgSO_4 v roztoku akceptoru
- vliv přídatku H_2SO_4 do roztoku akceptoru
- vliv přídatku Al_2SO_4 do roztoku akceptoru
- vliv přídatku komplexotvorného činidla do roztoku akceptoru
- vliv objemu roztoku donoru a akceptoru
- vliv doby dialýzy

Off-line uspořádání

Zkoncentrování iontů Cu(II) při nalezených optimálních podmínkách :

roztok akceptoru

$0,2 \text{ mol l}^{-1} \text{ MgSO}_4 + 0,2 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,3 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$
objem 2 ml

roztok donoru

$2 \mu \text{ mol l}^{-1} \text{ Cu(II)}$
objem 400 ml
počáteční pH - 5,0

$$\text{EF} = 106,1$$

$$\text{RSD} = 2,0 \%$$

$$\text{m. d.} = 8,4 \text{ nmol l}^{-1}$$

doba dialýzy

30 min.

Závěr

On-line uspořádání s 22 cm dlouhou kapilární
Nafionovou membránou:

rychlé zkoncentrování a vymývání membrány

srovnatelné výsledky pro dvojmocné kationty

Cu(II), Cd(II), Co(II), Mn(II), Ni(II) a Zn(II)

(EF \approx 4 při ustáleném signálu do 10 min)

Off - line uspořádání s 580 cm dlouhou kapilární Nafionovou membránou:

EF \approx 100 do 30 min pro Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) a Zn(II)
s použitím roztoku akceptoru obsahujícím MgSO_4 , H_2SO_4 a $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Transport Cu(II), Pb(II) a Cd(II) přes membrány Cuprophan and Nafion v přítomnosti komplex. činidel:

využití pro stanovení koncentrace volného kovu
(v přítomnosti EDTA, NTA, kyseliny 5-sulfosalicylové)
výsledky ve shodě s vypočtenými hodnotami

Stanovení volné Cu(II) v přítomnosti různých vzorků huminových kyselin:

dialýza s membránami Cuprophan a Nafion

ultrafiltrace s membránou Amicon YM - 2

potenciometrické stanovení pomocí Cu-ISE

srovnatelné výsledky

Technika dále ověřena pro stanovení komplexace Pb(II) a Cd(II)

huminovými kyselinami

Novotný, Karel - Komárek, Josef.

Speciation of copper, lead and cadmium in aquatic systems by circulating dialysis combined with flame AAS.

Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 366, 2, s. 209-212. 2000