

A szolubilizáció jelenségének tanulmányozása

Elméleti alap: Szántó Ferenc: *A kolloidkémia alapjai*, IX.7. fejezet.

Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: A szolubilizáció mennyiségi jellemzése, illetve a folyamatot felhasználva egy tenzid kritikus micellaképződési koncentrációjának meghatározása.

1. Bevezetés

Poláris és apoláris csoportokat egyaránt tartalmazó amfipatikus molekulákból alkalmas körülmények között kolloid méretű asszociátumok (micellák) keletkeznek. A micellák meghatározott koncentrációjú oldatokban (a kritikus micellaképződési koncentráció (c.m.c.) felett), megfelelő oldószerben és hőmérséklet tartományban alakulnak ki. Az asszociációs kolloidok eredetük szerint lehetnek:

- micellaképző természetes anyagok: koleszterin, lecitin, epesavak
- szintetikus anyagok: szappanok, szintetikus tenzidek
- nem micellaképző, de asszociáló szerves makromolekulák (pl. humátok), színezékek (pl. metilénkék, kongóvörös).

Molekulaszerkezetük szerint is megkülönböztethetünk különböző típusokat:

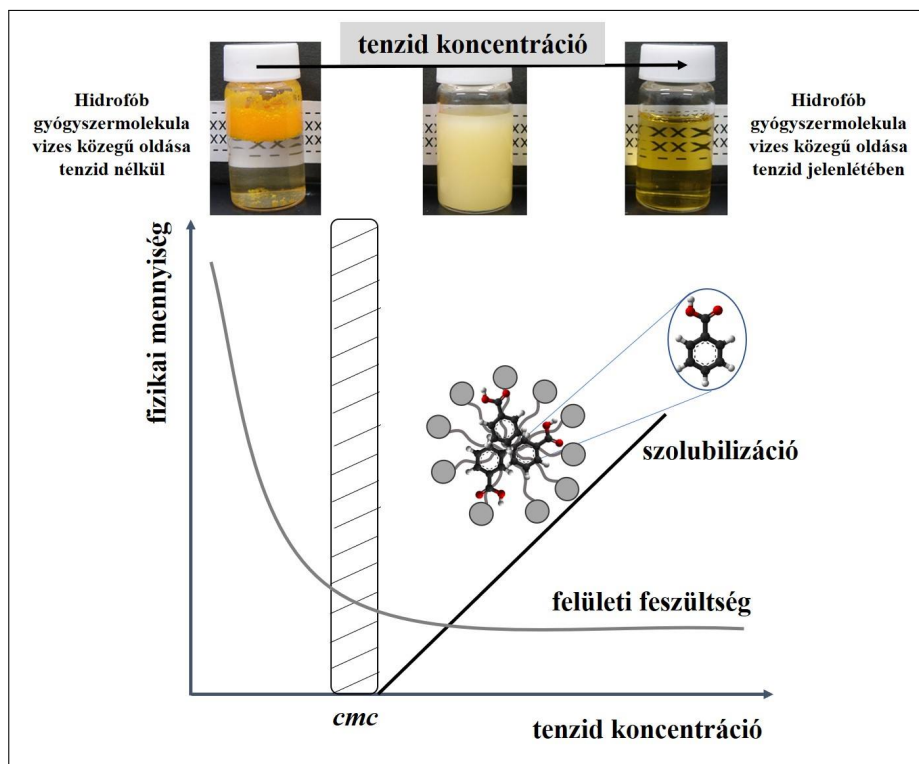
- anionaktív (az apoláris csoport az anion része)
- kationaktív (az apoláris csoport a kation része)
- nemionos (az apoláris részhez nem disszociáló poláris rész kötődik)
- amfoter (a poláris főcsoport ikerionos szerkezetű).

Az asszociációs kolloidok fizikai–kémiai tulajdonságai megfelelően alacsony koncentrációjú vizes oldatokban a kis molekulájú vegyületekhez hasonló (általában a koncentrációval egyenesen arányos) változást mutatnak, nagyobb koncentrációknál ugyanakkor a micellaképződés miatt eltérést tapasztalunk. Ilyen paraméter pl. a határfelületi feszültség, amely csökkenő tendenciát mutat a tenzidkoncentráció növelése során (1. ábra). Az asszociációs kolloidokra jellemző, hogy vízben rosszul oldódó apoláris anyagok nagyobb mennyiségét is képesek kolloid oldatban tartani. Ez a jelenség a szolubilizáció, amely illusztrációja az 1. ábrán látható.

1.1. A szolubilizáció

Az asszociációs kolloid micellái struktúrájukba foglalják a rosszul oldódó anyagot (ld. micella által szolubilizált benzoosav az 1. ábrán). Növelve a szolubilizálandó anyag mennyiségét, egyre több apoláris molekulára egyre kevesebb tenzid molekula jut, és bizonyos határon túl emulzió vagy szol keletkezik. A szolubilizáció tehát átmenetnek tekinthető a molekuláris oldás és a diszpergálás között.

A különféle szerkezetű szolubilizátumok különböző mértékben csökkentik vagy növelik a c.m.c.-t, attól függően, hogy a micella melyik részébe épülnek be, ezért a c.m.c. szolubilizációval történő meghatározása csak közelítő értéket szolgáltat. Amfifil szerves molekulák (pl. benzoosav) úgy épülnek be a micellákba, hogy poláris részük az ionos tenzidek poláris csoportjainak közelében helyezkedik el. Bár a szolubilizáció a micellák képződésével függ össze, a szolubilizátum jelenlétében a c.m.c. sokszor csökken, ami „pre-micelláris” aggregátumok jelenlétével kapcsolatos. Elektronspin-rezonancia és mágneses magrezonancia vizsgálatok pedig arra hívták fel a figyelmet, hogy a micelláris szolubilizációt nem sztatikus, hanem dinamikus jelenségnek kell tekinteni. Ennek bizonyítására pl. megállapították, hogy a Na-dodecil-szulfát micellában a szolubilizált benzolmolekula tartózkodási ideje 10^{-4} s.



1. ábra. A szolubilizáció jelenségének illusztrációja. A felső képek egy vízben rosszul oldódó gyógyszer-molekulát tartalmazó rendszer állapotát ismertetik növekvő tenzidkoncentráció esetében. A grafikon a határ-felületi feszültség és a micellákban szolubilizált anyag mennyiségének a tenzidkoncentrációtól való függését, illetve a c.m.c. tartomány elhelyezkedését mutatja általánosságban. A beszűrt ábrán a micellában szolubilizált benoesav szerkezetének sematikus bemutatása látható.

A folyamat különösen jelentős az élő szervezet zsiradék-transzportja szempontjából, továbbá a vízben oldhatatlan zsírok, olajok, toxikus fenolok oldatba vitelénél. Egy másik gyakorlati példa a mindennapokban megtapasztalt mosóhatás. Ez az alkalmazott tenzid c.m.c. értékének közelében optimális és a nedvesítő, emulgeáló, valamint a szolubilizáló hatás kombinációján alapszik. Gyógyszerészeti szempontból fontos, vízben nehezen oldódó vegyületek adminisztrációja szempontjából szintén az egyik legjelentősebb eljárás a micelláris szolubilizáció biokompatibilis tenzidek felhasználásával.

1.2. A maximálisan szolubilizálható mennyiség

Azt a legnagyobb szolubilizátum mennyiséget, amelyet az adott rendszer a termodinamikailag stabilis oldat fenntartása mellett felvehet, maximálisan szolubilizálható koncentrációnak (Maximum Additive Concentration), röviden MAC-értéknek nevezzük. Ez a mennyiség az anyagi minőség (tenzid, oldhatatlan vegyület és oldószer kémiai tulajdonságai) mellett függ a rendszer hőmérsékletétől és a tenzid koncentrációjától.

A MAC-értékek meghatározásakor a felületaktív anyag optikailag tiszta oldatához növekvő mennyiségben adagoljuk a szolubilizálandó anyagot, melynek hatására az oldatban zavarosság lép fel. Ennek mértéke akkor nő meg számottevően, amikor a felületaktív anyag micellái a bevitt anyag beépítésére már nem képesek és ennek részecskéire, illetve cseppjeinek felszínére szorulva az így keletkezett lényegesen nagyobb részecskékből álló diszperziót állandósítják. A jelenséget szabad szemmel, mennyiségileg pedig fényátbocsátás vagy fényelnyelés alapján, a fényszórás vizsgálatával vagy a zavarosság nefelometriás észlelésével követhetjük. Ahogyan azt a gyakorlat során is látni fogjuk, néhány esetben lehetőség van a szolubilizált anyag mennyiségének közvetlen kvantitatív meghatározására, esetünkben sav-bázis titrálással.

Ha a szolubilizálandó anyag színes vagy fluoreszkál, akkor spektrofotometriás módszert alkalmazhatunk a folyamat vizsgálatára. Szolubilizáció következtében a fluoreszkáló vegyületek fényemissziója felerősödik, a kisugárzott alacsonyabb hullámhosszúságú fény intenzitása megnő. Gyengén, vagy egyáltalán nem flu-

oreszkáló vegyületek micellákat tartalmazó közegben szolubilizálva gyakran intenzíven fluoreszkálnak. A micelláris tenzidoldatok fluoreszcenciaintenzitást erősítő hatását sikerrel használják fel mind a szerves, mind a szervetlen kémiai mennyiségi analitikában. Ezen kívül, ahogyan azt a gyakorlat második felében is látni fogjuk, a módszer tenzidek c.m.c. értékeinek meghatározására is alkalmas.

2. A gyakorlat kivitelezése

A gyakorlat során két, a szolubilizáció jelenségével kapcsolatos feladatot végzünk el. Ahogyan az alábbi leírásban is javasolva van, bizonyos lépéseknél a két gyakorlatot párhuzamosan is végezhetjük a munkafolyamat gyorsítása érdekében.

2.1. Benzoésav szolubilizálhatóságának vizsgálata

2.1.1. A tenzidoldat-sorozat elkészítése

A kiadott 100 g/dm^3 koncentrációjú Tween-20 törzsoldatból készítsen egy 5 db, egyenként 50 cm^3 térfogatú oldatot tartalmazó hígítási sorozatot a $5 - 25 \text{ g/dm}^3$ tenzidkoncentráció tartományban mérőlombikokban. A koncentrációkat oly módon ossza be, hogy értékeik közel egyenlő mértékben változzanak a megadott tartományban. Az oldatok elkészítése előtt a hígításhoz kapcsolódó számításokat ellenőriztetni kell a gyakorlatvezetővel. Az oldatokat óvatosan homogenizálja az intenzív habzás miatt, majd öntse a kiadott fiolákba.

2.1.2. A benzoésav szolubilizációja

Egy fiolába töltsünk 50 cm^3 desztillált vizet, és adjunk hozzá $0,5 \text{ g}$ körüli benzoésavat (kb. negyed vegyszeres kanálnyi mennyiség). Hasonlóképpen adjunk hozzá benzoésavat a fiolákba kitöltött tenzidoldatokhoz is. Az így előállított mintákat ultrahangos kádba állítjuk, rögzítjük és 60 percig ultrahangos kezelésnek tesszük ki a benzoésav szolubilizációjának elősegítése érdekében. A szilárd fázis szemcseméretétől, az akusztikus hatás mértékétől és a tenzid koncentrációjától függően a benzoésav vagy az edény alján / tetején marad, vagy a micelláris oldatban kisebb-nagyobb mértékben diszpergálódik. Amennyiben az ultrahangos kezelés végén, vagy akár már közben azt észleljük, hogy a szilárd fázis elfogyott, vagy az eredetileg zavaros szuszpenzió kitisztult, akkor kis mennyiségű benzoésav hozzáadásával pótoljuk a szilárd fázist úgy, hogy az a szolubilizáció végén is feleslegben maradjon. Jegyezzük föl a laboratórium hőmérsékletét.

2.1.3. A szolubilizátum telítési mennyiségének meghatározása

A szolubilizátum savi jellege lehetővé teszi, hogy a megfelelő MAC-értékét egyszerű sav-bázis titrálással határozzuk meg. A titrálás során nemcsak az oldhatósági viszonyoknak megfelelő mennyiségben szabadon (pontosabban hidratált állapotban) jelenlevő, hanem a micellákba zárt benzoésav is reagál a lúg mérőoldattal. Ennek oka elsősorban az, hogy a szolubilizáció egy dinamikus egyensúlyra vezető folyamat, melynek során az oldatfázisban elreagáló sav pótlása addig folytatódik, míg a szolubilizátum teljes mennyisége ki nem záródik a duzzadt micellákból.

A titrálás előtt azonban a szolubilizátumot el kell választani a fel nem oldódott szilárd kristályoktól. Az ultrahangos kezelés után legalább 30 percet várva (miután a diszperziók szobahőmérsékletre hűltek, amit csapvíz alatti hűtéssel meggyorsíthatunk), a benzoésavat tiszta és száraz 50 cm^3 -es főzőpoharakba történő átszűréssel távolítsuk el. Ezt a következő módszerek egyikével végezhetjük: (i) $0,45 \mu\text{m}$ -es pórusátmérőjű fecskendőszűrőt használva növekvő tenzidkoncentráció szerinti sorrendben szűrünk. Ügyeljünk arra, hogy a szűrőn átnyomott oldat első néhány cm^3 -ét ne használjuk fel, mert azok az előzőleg szűrt mintát tartalmazzák. (ii) Egy műanyag fecskendővel mintákat veszünk úgy, hogy a fecskendő végére ráhúzzunk egy kb. 10 cm -es átlátszó műanyag csövet, és a cső végébe vattát teszünk, hogy a fecskendő csak a szolubilizátumot szívja fel, a szuszpendált részecskéket ne. Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, akkor a $0,45 \mu\text{m}$ -es pórusátmérőjű fecskendőszűrőt használja.

Végül a kristálytiszta szűrletekben oldott, illetve szolubilizált benzoésav analitikai koncentrációját határozzuk meg 10 cm^3 -es oldatrészek 0,025 M koncentrációjú NaOH mérőoldattal történő titrálásával fenolftalein indikátort felhasználva. Végezzük el a titrálást mind a hat szűrletre.

2.1.4. Eszközök tisztítása

A membránszűrő használata esetén az összes szolubilizátum leszűrése után először az NaOH-törzsoldattal, utána pedig többször is desztillált vízzel mossuk át a szűrőt a fecskendő segítségével. A nedves szűrőből is próbáljuk a lehető legnagyobb mennyiségű vizet kinyomni az üres fecskendőből történő levegőátnyomással. A fiolákat és a főzőpoharakat elmosás után tegyük be szárítószekrénybe.

2.1.5. Mérési eredmények kiértékelése

- Internetes vagy kézikönyvi forrásból keresse meg a Tween-20 szerkezeti képletét és az alapján állapítsa meg, hogy a tenzid molekulaszervezet szempontjából milyen csoportba tartozik. Nevezze meg a felhasznált forrást is.
- Határozza meg a benzoésav MAC-értékeit g/dm^3 tömegkoncentráció egységben. A tenzidmentes rendszerben ez a benzoésavnak a laboratórium hőmérsékletére vonatkozó oldhatóságának felel meg. Az eredményeket az 1. táblázatnak megfelelően foglalja össze.
- Internetes vagy kézikönyvi forrásból (annak megnevezésével) nézzen utána a benzoésav oldhatóságának a laboratórium hőmérsékletének környezetében. Interpolációval számítsa ki az irodalmi értéket ezen a hőmérsékleten, és vesse össze a kísérleti eredménnyel. Amennyiben nagy eltérést tapasztal, próbálja ezt értelmezni.
- Ábrázolja a MAC-értékeket a szolubilizátor koncentrációjának függvényében. Az adatokra illesszen egyenest. Ennek meredeksége az úgynevezett szolubilizációs kapacitás, amelyet „mg benzoésav / g Tween-20” egységben adjon meg.
- A meghatározott szolubilizációs kapacitás érték alapján számítsa ki az egy micellában szolubilizált benzoésav molekulák számát. A Tween-20 tenzid aggregációs száma a micellákban 22, moláris tömege pedig $1227,5\text{ g/mol}$.

1. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

$c_{\text{Tween-20}}$ (g/dm^3)	V_{NaOH} (cm^3)	MAC (mol/dm^3)	MAC (g/dm^3)

2.2. Kationos tenzid c.m.c. értékének meghatározása színezékmódszerrel

2.2.1. A mérés menete

A kiadott, $0,01\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú tenzid törzsoldatból készítsünk négyszeres hígítást 100 cm^3 összterefogatban. 11 db kémcsőbe mérjünk be $5\text{--}5\text{ cm}^3$ eozin-Y oldatot, majd ezekhez adjunk hozzá először desztillált vizet, majd a hígított tenzidoldatot úgy, hogy az oldatok összterefogata 10 cm^3 legyen, miközben a tenzidoldat, illetve a víz térfogatát 0 és 5 cm^3 között $0,5\text{ cm}^3$ -enként változtatjuk.

A kémcsöveket homogenizáljuk kémcsőrázóval (A „Szilárd/folyadék határfelületi adszorpció” című gyakorlatnál használjuk még ezt az eszközt), vagy ha az nem áll rendelkezésre akkor a habzás elkerülésének céljából csak óvatos forgatással. Figyeljük meg a rendszerek színét annak eldöntésére, hogy melyik kémcsövekben tűnik fel a fluoreszcenciára jellemző zöldes árnyalat, és mely kémcsövekben jelenik meg tiszta lila

színnel a fluoreszcens festék. A megfigyeléseket jegyezzük fel és azonosítsuk be a rendszereket a következő jellemzők alapján:

- eozin-Y tiszta oldatban: zöldesen fluoreszkál, rózsaszín
- tenzid-eozinát ionkomplex: nem fluoreszkál, lila
- micellában szolubilizált tenzid-eozin komplex: zöldesen fluoreszkál.

Kapcsoljuk be a spektrofotométert, és hagyjuk a mérés előtt legalább 20 percet bemelegedni. A fotométer küvettájába töltünk kb. 2 cm^3 mennyiséget a tenzidet nem tartalmazó mintából. Keressük meg azt a gerjesztési hullámhosszat, amely mellett maximális fluoreszcencia-intenzitást kapunk. Állítsuk be a relatív fluoreszcencia-intenzitást (kijelzett intenzitásértéket) 70-re. Mérjük meg az elegyek fluoreszcencia-intenzitását növekvő tenzidkoncentráció szerinti sorrendben. A műszer használati utasítása a gyakorlathoz mellékelve van.

2.2.2. Mérési eredmények kiértékelése

- Adja meg a gerjesztési hullámhosszat.
- A mérési adatok a 2. táblázatnak megfelelően foglalja össze.
- Ábrázolja a relatív fluoreszcencia-intenzitás értékeit a kationos tenzid koncentrációjának függvényében. A kapott függvény megfelelő szakaszaira történő egyenes illesztés alapján adja meg a c.m.c. értékét mmol/dm^3 mértékegységben.

2. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

sorszám	V_{eozin} (cm^3)	V_{tenzid} (cm^3)	$V_{\text{víz}}$ (cm^3)	c_{eozin} (mmol/dm^3)	c_{tenzid} (mmol/dm^3)	intenzitás

Ellenőrző kérdések

1. Mit nevezünk micellának? Milyen körülmények között keletkeznek spontán folyamatban?
2. Definiálja a szolubilizációt. Adjon meg a szolubilizáción alapuló két gyakorlati alkalmazási területet.
3. Hogyan határozza meg a gyakorlaton vizsgált tenzid szolubilizációs kapacitását? Ne a konkrét kísérleti receptet, eszközöket írja le, hanem az elvi lépéseket.
4. Csoportosítsa a tenzideket molekulaszervezetük szerint és rajzoljon fel legalább két típusra 1–1 szerkezeti képletet.
5. Hogyan helyezkedik el egy amfifil szerves molekula a micellák belsejében?
6. Mit nevezünk MAC-értéknek?
7. Milyen függvény alapján és hogyan határozhatjuk meg az adott vegyület / tenzid párra vonatkozó szolubilizációs kapacitást?
8. Mekkora az izoftálsav MAC-értéke abban a tenzidoldatban, amelynek 10 cm^3 -es mennyiségét 45 cm^3 -es térfogatú, $0,05\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú KOH-oldat közömbösít?
9. A mérési eredmények alapján egy tenzid szolubilizációs kapacitása $300\text{ mg benzooesav/g tenzid}$. Számolja ki az egy micellára jutó benzooesav molekulák számát, ha a tenzid relatív molekulatömege $306,5$ és átlagosan 60 tenzid molekula alkot egy micellát. Az Avogadro állandó értéke $6,022 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$.