

3. Тарковская И. А., Ставицкая С. С., Томашевская А. Н. и др. Сорбционные и каталитические свойства модифицированных углеродных материалов // Там же. – 1983. – № 11. – С. 68–76.
4. Ставицкая С. С., Стрелко В. В. Каталитические свойства углеродных энтеросорбентов // Теорет. и эксперим. химия. – 1995. – **31**, № 2. – С. 76–80.
5. Ставицкая С. С., Тарковская И. А., Петренко Т. П. Основные факторы, определяющие каталитические свойства активных углей // Там же. – 1996. – **32**, № 6. – С. 336–344.
6. Ставицкая С. С., Стрелко В. В., Цыба Н. Н. и др. Пути направленного регулирования каталазной активности углеродных материалов из разного сырья // Экотехнология и ресурсосбережение. – 2006. – № 4. – С. 12–19.
7. Тарковская И. А. Окисленный уголь. – Киев: Наук. думка, 1981. – 200 с.
8. Березин И. В., Клячко Н. Л., Левашов А. В. и др. Имобилизованные ферменты. – Москва: Высш. шк., 1987. – 160 с.
9. Стражеско Д. Н. Электрофизические свойства активных углей и механизм процессов, происходящих на их поверхности // Адсорбция и адсорбенты. – 1976. – № 4. – С. 3–14.
10. Тарковская И. А., Ставицкая С. С., Стрелко В. В. Каталитические свойства азотсодержащих углей // Укр. хим. журн. – 1983. – **49**, № 1. – С. 16–20.
11. Стрелко В. В., Глуховский П. В., Картель Н. Т. Влияние внешней поляризации угля с иммобилизованной каталазой на эффективность разложения H_2O_2 // Там же. – 1994. – **60**, № 10. – С. 677–681.

Институт сорбції та проблем ендоекології
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 09.01.2008

УДК 543.2,542.61,661.185.1

© 2008

С. А. Куличенко, О. И. Федорчук, В. А. Дорощук

Влияние природы, структуры и гидрофобности индуцирующих добавок на температуру помутнения водных растворов неионного ПАВ Triton X-100

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Н. С. Слободяником)

The influence of the hydrophobicity, nature, and structure of inducing addition agents on the cloud point temperature of Triton X-100 nonionic surfactant solutions is investigated, and the statistical estimation of the influence of each parameter is carried out. The linear regression equation for the prediction of a decrease of the cloud point temperature in the presence of inducing agents is suggested.

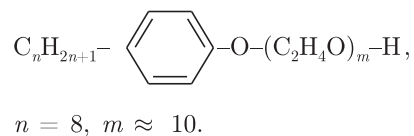
Мицеллярная экстракция фазами неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) является одним из распространенных методов разделения и концентрирования микрокомпонентов [1–5]. Нагревание растворов НПАВ до температуры помутнения (T_n) приводит к разрушению водородных связей между атомами кислорода полиоксиэтиленовой цепи НПАВ и молекулами воды. В результате образуются две фазы: мицеллярная фаза НПАВ и раствор неионного ПАВ с концентрацией, близкой к критической концентрации мицеллообразования [4]. В целях концентрирования используется мицеллярная фаза НПАВ.

Мицеллярная экстракция характеризуется высокими коэффициентами абсолютного концентрирования и применяется для концентрирования и разделения ионов металлов, органических токсикантов, разделения и концентрирования биологических и фармацевтических субстратов [1–5]. Однако температуры помутнения растворов обычно используемых НПРАВ весьма значительны, что ограничивает возможности метода [3, 5]. Так, при высоких температурах катионы металлов подвергаются гидролизу, а биообъекты, как правило, разрушаются либо денатурируют [6, 7].

Для расширения круга потенциальных субстратов в мицеллярно-экстракционную систему вводят стимулирующие образование мицеллярных фаз гидротропные добавки [6–9]. Одним из наиболее часто используемых гидротропов является фенол [6–8]. Было показано, что снижение T_n в растворах оксиэтилированных НПРАВ происходит за счет конкурентного образования водородных связей между протоном ОН-группы фенола и кислородом полиоксиэтиленовой цепи НПРАВ. Однако ограниченные возможности традиционных гидротропов рационально изменять и параметры фазообразования в растворах НПРАВ обуславливают необходимость поиска новых более эффективных модификаторов [9, 10].

Оптимальный индуцирующий агент должен эффективно снижать температуру помутнения, обладать достаточной растворимостью в воде, невысокой токсичностью и летучестью, и, по возможности, способностью к комплексообразованию, что позволяет использование их также и в качестве лигандов при концентрировании ионов металлов. Анализ данных литературы показал отсутствие рациональных подходов и рекомендаций к выбору таких реагентов. В этой связи в работе изучено влияние алифатических и ароматических моно- и дикарбоновых кислот, спиртов, сульфо-, amino- и оксикислот, ряда S- и N-содержащих субстратов и их солевых форм на температуру помутнения растворов Triton X-100. Выбор исследованных в работе индуцирующих добавок осуществляли с учетом наличия в их структуре “кислых” атомов водорода или гетероатомов, потенциально способных к образованию водородной связи с НПРАВ.

Объекты и методы исследования. Нами использовался полиоксиэтилированный алкилфенол Triton X-100 фирмы “Merck” со средней степенью оксиэтилирования 10.



Выбор препарата Triton X-100 был обусловлен его хорошей растворимостью в воде, легкостью образования мицеллярных фаз, их компактностью, высокой вязкостью, что позволяло отделять мицеллярную фазу декантацией. Triton X-100 является наиболее часто используемым препаратом для получения мицеллярных фаз в методе мицеллярной экстракции.

Органические субстраты квалификации “х. ч.” и “ч. д. а.” применяли с содержанием основного вещества не менее 99,0%. Исходные 0,02 моль/л растворы спиртов (РОН) и кислот (НР) готовили растворением точного количества вещества в 1%-м растворе Triton X-100. Кислотность растворов измеряли с помощью рН-метра “рН 340” со стеклянным электродом ЭСЛ-43–07.

Методика эксперимента. Растворы Triton X-100, содержащие все необходимые компоненты, помещали в калиброванные мерные цилиндры и нагревали на водяной бане. Температуру растворов контролировали с помощью термометров, погруженных в цилиндры

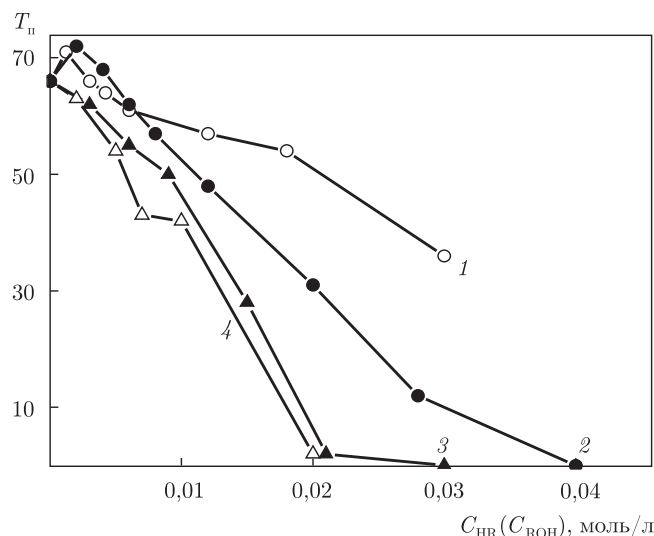


Рис. 1. Зависимость температуры помутнения растворов Triton X-100 от концентрации бензойной кислоты (1), гептанола-1 (2), салициловой (3) и бензиловой (4) кислот. $C_{\text{НПАВ}} = 1\%$

и непосредственно в баню. Нагревание растворов проводили со скоростью ~ 1 °С/мин. Температуру помутнения растворов фиксировали при появлении характерной опалесценции. Время полного расслоения фаз составляло 15–30 мин. Для сравнения эффективности действия индуцирующих добавок рассчитывали значение ΔT_n ($\Delta T_n = T_n - T_{n_{\text{доб}}}$).

С учетом химизма индуцирующего действия фенола и величин констант диссоциации изученных в работе модификаторов эксперимент проводили при pH 1. Это обеспечивало доминирование в растворе способной к образованию водородной связи электронейтральной молекулярной формы большинства субстратов.

Значения дипольных моментов и зарядов на атомах водорода функциональных групп молекул модификаторов рассчитывали с помощью программы HyperChem 7.0. Статистическую обработку результатов проводили с помощью программы Statgraphics Plus 3.0. Расчет констант ($\lg P$) и коэффициентов межфазного распределения ($\lg D$) в системе вода — октанол, использованные для оценки гидрофобности индуцирующих добавок, проводили с помощью программы ACD Lab 4.0.

Результаты и их обсуждение. В 1%-м водном растворе Triton X-100 температура помутнения составляет 69 °С. Дальнейшее повышение концентрации НПАВ до 5% снижает значение T_n до 63 °С. При этом, введение небольших добавок электролитов и изменение кислотности мало изменяет температуру фазового перехода [10]. Введение модификаторов в растворы Triton X-100 снижает значение T_n до комнатной температуры и ниже, что открывает возможности применения мицеллярных фаз для концентрирования легко денатурирующих объектов (рис. 1).

Примечательно, что в условиях эксперимента все исследованные солевые формы повышали температуру помутнения, что обусловлено гидрофильностью “заряженных” форм индуцирующих добавок и/или отсутствием в составе их молекул “кислых” атомов водорода. Использование данных соединений в качестве модификаторов нецелесообразно.

Понижение T_n в присутствии дикарбоновых и оксикислот оказалось незначительным ($\Delta T_n \approx 3\text{--}5$ °С), что обусловлено их частичной диссоциацией в условиях эксперимента и понижением концентрации активной молекулярной формы. С другой стороны, локализуясь

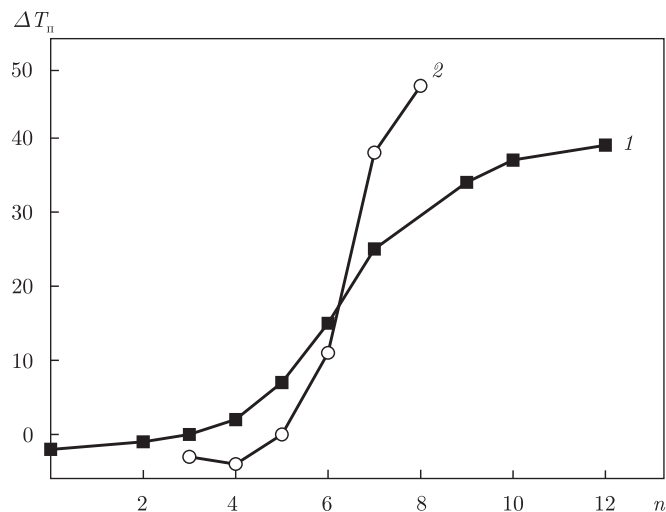


Рис. 2. Изменение температуры помутнения растворов Triton X-100 в зависимости от числа атомов углерода в углеводородном радикале алифатических карбоновых кислот (1) и спиртов (2).
 1 — $C_{\text{НПАВ}} = 2\%$, $C_{\text{НН}} = 0,01$ моль/л; 2 — $C_{\text{НПАВ}} = 1\%$, $C_{\text{РОН}} = 0,02$ моль/л

в полиоксиэтиленовой цепи НПАВ, такие модификаторы повышают степень ее гидратации, и эффективность действия добавки (по сравнению с фенолом) уменьшается.

Установлено, что понижение температуры помутнения растворов Triton X-100 в присутствии алифатических и ароматических карбоновых кислот, спиртов, оксикарбоновых кислот и фенолов оказалось весьма значительным. Анализ полученных при работе с этими классами субстратов данных позволил выделить основные факторы, влияющие на параметры фазообразования в системе: гидрофобность — строение молекул — природа функциональной группы.

Гидрофобные свойства стимулирующих фазообразование добавок можно оценить с помощью нескольких параметров. Наиболее просто гидрофобность алифатических спиртов и карбоновых кислот передается через число атомов углерода в их углеводородном радикале (n). Так, увеличение длины углеводородного радикала алифатических кислот до $n = 12$ приводит к возрастанию величины $\Delta T_{\text{н}}$ до $39\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 2, кривая 1). При этом зависимость $\Delta T_{\text{н}} = f(n)$ можно условно разделить на три фрагмента и, соответственно, условно разделить исследованные субстраты по их гидрофобности на три группы. К первой — относятся кислоты с $n \leq 4$, увеличивающие температуру помутнения растворов Triton X-100 за счет гидрофилизации системы. Для второй группы умеренно гидрофобных кислот с $n = 4-9$ характерно существенное изменение величины $T_{\text{н}}$ с увеличением длины алкильного радикала. Для гидрофобных кислот с $n = 9-12$ значение $\Delta T_{\text{н}}$ максимальное, однако изменение величины углеводородного радикала уже мало влияет на температуру помутнения и зависимость $\Delta T_{\text{н}} = f(n)$ выходит на плато.

Аналогично карбоновым кислотам, зависимость $\Delta T_{\text{н}} = f(n)$ для алифатических спиртов имеет восходящий характер и позволяет выделить три группы субстратов, характеризующихся своей спецификой влияния на величину $\Delta T_{\text{н}}$ (см. рис. 2, кривая 2). При этом анализ зависимостей $\Delta T_{\text{н}} = f(n)$ показывает, что спирты с $n = 6-8$ являются более эффективными модификаторами, по сравнению с соответствующими по гидрофобности кислотами. Неодинаковое воздействие алифатических спиртов и кислот на величину $T_{\text{н}}$ растворов

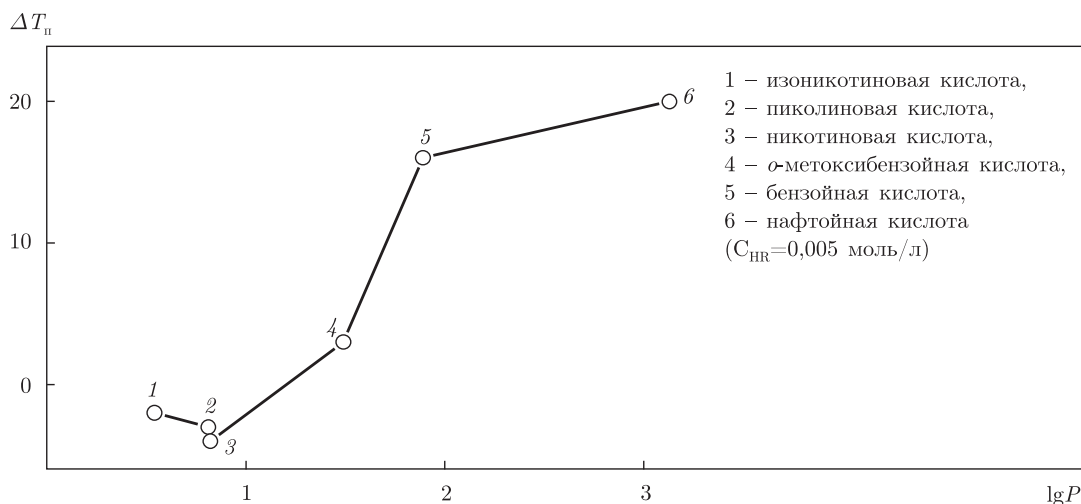


Рис. 3. Влияние константы распределения ароматических карбоновых кислот в системе вода — октанол на изменение температуры помутнения растворов Triton X-100. $C_{\text{HПAB}} = 1\%$, $C_{\text{HР}} = 0,02$ моль/л

Triton X-100 можно объяснить влиянием природы функциональных групп индуцирующих добавок.

Универсальным критерием гидрофобности субстратов является константа межфазного распределения в системе вода — октанол. Для алифатических рядов карбоновых кислот и спиртов зависимость $\Delta T_{\text{п}} = f(\lg P)$ прослеживается наиболее четко. В таких рядах константы межфазного распределения гидротропов пропорциональны числу атомов углерода в их углеводородном радикале и ход обсуждаемых зависимостей является аналогичным кривым $\Delta T_{\text{п}} = f(n)$. При этом характер дифференциальных зависимостей $\Delta T_{\text{п}} = f(\lg P)$ подтверждает корректность проведенного разделения субстратов по группам гидрофобности. Примечательно, что корреляции $\Delta T_{\text{п}} = f(\lg P)$ прослеживаются и для негомологических рядов индуцирующих добавок. Так, выделение групп модификаторов в зависимости от их гидрофобности возможно и для ароматических карбоновых кислот (рис. 3). При совместном рассмотрении влияния алифатических монокарбоновых и аминокарбоновых кислот зависимость $\Delta T_{\text{п}} = f(\lg P)$ также позволяет разделить модификаторы на три группы гидрофобности. При этом изученные в работе аминокарбоновые кислоты логично дополняют условную первую группу гидрофильных модификаторов.

Общая гидрофобность субстратов косвенно может быть передана также через их молекулярную массу (Mr). Логично, что для гомологических рядов карбоновых кислот и спиртов характер зависимостей $\Delta T_{\text{п}} = f(Mr)$ подобен зависимостям $\Delta T_{\text{п}} = f(n)$ и $\Delta T_{\text{п}} = f(\lg P)$. Однако в негомологических рядах качество таких корреляций ухудшается. Опосредованной мерой гидрофобности субстратов может служить их растворимость (S) в воде. Однако четкие корреляции $\Delta T_{\text{п}} = f(S)$ наблюдались только для алифатических спиртов и ароматических оксикарбоновых кислот и, с уменьшением растворимости индуцирующей добавки, значение $\Delta T_{\text{п}}$ увеличивалось.

На величину $\Delta T_{\text{п}}$ также влияет строение молекулы индуцирующей добавки и ее разветвленность. Такое влияние передают через индекс молекулярного связывания первого порядка (${}^1\chi$) [11]. При расчете величины ${}^1\chi$ каждому атому молекулы (кроме атомов во-

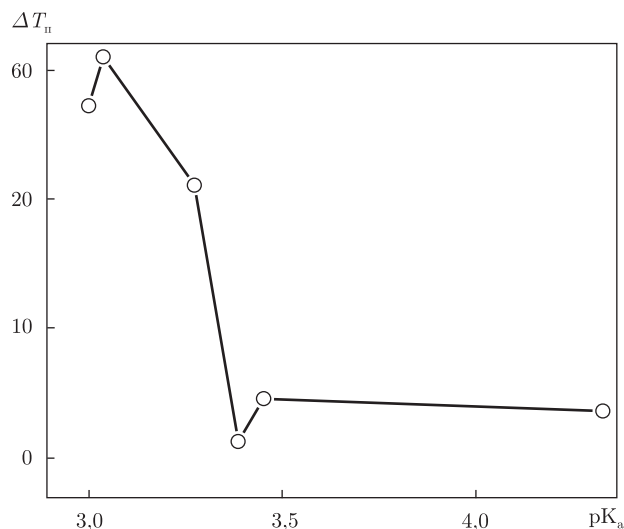


Рис. 4. Влияние pK_a ароматических оксикарбоновых кислот на изменение температуры помутнения растворов Triton X-100. $C_{\text{НПАВ}} = 1\%$, $C_{\text{НР}} = 0,02$ моль/л

дорода) присваивается число δ , которое соответствует количеству атомов, с последними он непосредственно связан (кроме атомов водорода) и рассчитывают по формуле:

$${}^1\chi = \Sigma(\delta_i \cdot \delta_j)^{-0,5},$$

где i, j — непосредственно связанные между собой атомы.

Установлено, что для алифатических карбоновых кислот и спиртов корреляции $\Delta T_{\text{п}} = f({}^1\chi)$ повторяют ход кривых $\Delta T_{\text{п}} = f(n)$ и $\Delta T_{\text{п}} = f(\lg P)$, что связано с аддитивным возрастанием значения индекса молекулярного связывания с увеличением длины алкильного радикала молекулы модификатора.

Было изучено влияние величин констант диссоциации исследованных в работе кислот (pK_a) на температуру помутнения растворов Triton X-100. Так с увеличением pK_a ароматических оксикарбоновых кислот значение $\Delta T_{\text{п}}$ уменьшается, и, другими словами, усиление кислотной функции модификатора обуславливает усиление его гидротропного действия на температуру помутнения (рис. 4). Однако для гидротропов других классов такое влияние проявляется слабо. Иногда параметры взаимодействия поверхностно-активных веществ и органических субстратов коррелируют со значением дипольных моментов (μ) последних. Анализ зависимостей $\Delta T_{\text{п}} = f(\mu)$ для алифатических спиртов и ароматических оксикарбоновых кислот показал, что для эффективного снижения температуры помутнения дипольный момент молекулы потенциальной индуцирующей добавки должен соответствовать некоторому промежуточному значению.

Заряд на атоме водорода (q) активной функциональной группы может также обуславливать способность субстрата к образованию водородной связи. Однако четких корреляций между понижением температуры помутнения и величиной q в пределах обоснованных и однородных рядов субстратов не наблюдалось.

Наличие большого количества факторов, влияющих на температуру помутнения в растворах НПАВ, вызвало необходимость оценки их статистической значимости. Такое сопоставление логично проводить построением множественных линейных регрессий, учитывающих влияние каждого из параметров на величину $\Delta T_{\text{п}}$, с их последующим статистическим

анализом. В этой связи, в работе рассмотрены зависимости $\Delta T_{\text{п}}$ от шести отслеженных в работе факторов: ρK , ${}^1\chi$, μ , $\lg P$, Mr , q . Сравнение статистических параметров полученных регрессий по величинам F-критерия, коэффициента линейной корреляции (R^2), стандартной (SEE) и средней абсолютной ошибки оценки (MAE) показало, что доминирующее влияние на величину $T_{\text{п}}$ оказывает индекс молекулярного связывания, константа межфазного распределения, а также величина заряда на атоме водорода кислотной группы молекулы модификатора:

$$\Delta T_{\text{п}} = -132 - 7,10 \cdot {}^1\chi + 29,5 \cdot \lg P + 601 \cdot q.$$

Предложенная модель характеризуется приемлемыми статистическими параметрами надежности ($F = 28$, $R^2 = 90,2\%$, $SEE = 8,0$, $MAE = 5,0$), что указывает на пригодность полученной регрессии для количественного прогноза эффективности гидротропного действия модифицирующей добавки на температуру помутнения растворов Triton X-100. Примечательно, что коэффициенты полученной регрессии, по сути, передают влияние структуры (${}^1\chi$), гидрофобности ($\lg P$) и природы функциональной группы индуцирующей добавки на параметры фазообразования в растворах НПАВ. Несмотря на то, что корреляции $\Delta T_{\text{п}} = f(q)$ прослеживаются слабо, величина заряда на атоме водорода в сочетании с параметрами $\lg P$ и ${}^1\chi$ оказалась в числе трех значимых параметров. Примечательно, что именно общая гидрофобность, структура и заряд субстрата определяют параметры межфазного распределения частицы в системе вода — фаза НПАВ [12]. Данные параметры являются основными характеристиками при межфазном распределении субстратов. Роль константы диссоциации кислот, дипольного момента молекул, а также молекулярной массы и растворимости модификаторов оказалась статистически менее значимой.

На основании полученного уравнения рассчитали температуру помутнения растворов Triton X-100 в присутствии ряда модифицирующих добавок и сравнили ее с экспериментально полученными данными (табл. 1).

Анализ данных таблицы показывает приемлемое качество предложенной модели для прогнозирования эффективности гидротропного действия модификаторов.

Таким образом, нами изучено влияние природы алифатических и ароматических моно-, дикарбоновых, сульфо-, amino- и оксикислот, спиртов, ряда S- и N-содержащих субстратов и их солевых форм на температуру помутнения растворов неионного ПАВ Triton X-100. Оценено влияние основных физико-химических параметров модификаторов на величину $T_{\text{п}}$. Показано, что доминирующее влияние на величину $T_{\text{п}}$ оказывает индекс молекулярного

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные значения температуры помутнения растворов Triton X-100 в присутствии различных гидротропов. $C_{\text{НПАВ}} = 1\%$, $C_{\text{НР}} = 0,02$ моль/л

Название	$\Delta T_{\text{п эксп}}$	$\Delta T_{\text{п теор}}$
Фенол	14	18
Бутанол-1	-4	-5
Изоамиловый спирт	0	3
Октанол-1	47	44
Фумаровая кислота	-3	-3
Бензиловая кислота	64	63
Салициловая кислота	54	50
Ацетилсалициловая кислота	6	8
Галловая кислота	4	4
2,4-Диоксибензойная кислота	41	38

связывания (строение), константа межфазного распределения (гидрофобность), а также величина заряда атома водорода кислотной группы (природа функциональной группы) индуцирующих добавок. Предложена множественная линейная регрессия для прогнозирования индуцирующего влияния модификаторов, позволяющая осуществить их рациональный выбор и применение в практике анализа.

1. Штыков С. Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. – 2002. – **57**, № 10. – С. 1018–1028.
2. Куличенко С. А., Дорошук В. О. Фазовое розшарування у водних розчинах неіонної ПАВ ОП – 10 при температурі помутніння // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. – 2002. – Вип. 38. – С. 20–24.
3. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. Поверхностно-активные вещества. – Ленинград: Химия, 1988. – С. 200.
4. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. – Москва: Химия, 1982. – С. 752.
5. Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. химии. – 2000. – **55**, № 7. – С. 679–686.
6. Donbrow M., Azaz E. Solubilization of phenolic compounds in nonionic surface-active agents II. Cloud point and phase changes in solubilization of phenol, cresols, xylenols and benzoic acid // J. Colloid Interface Sci. – 1976. – **57**, No 1. – P. 20–27.
7. Wang Zh., Zhao F., Li D. Determination of solubilization of phenol at coacervate phase of cloud point extraction // Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2003. – **216**. – P. 207–214.
8. Sabate J., Pujola M., Centelles. E. et al. Determination of equilibrium distribution constants of phenol between surfactant micelles and water using ultrafiltering centrifuge tubes // Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 1999. – **150**. – P. 229–245.
9. Беширова О., Дорошук В., Куличенко С. Кислотн-індукована міцелярна екстракція як новий високоефективний метод концентрування мікродомішок // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. – 2006. – Вип. 43. – С. 40.
10. Куличенко С. А., Дорошук В. А., Федорчук О. И. Фазообразование в растворах полиоксиэтилированных неионных ПАВ в присутствии фенола // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2007. – **50**, № 11. – С. 99–103.
11. Sabljic A. On the prediction of soil sorption coefficients of organic pollutants from molecular structure: application of molecular topology model // Environ. Sci. Technol. – 1987. – **21**, No 4. – P. 358–366.
12. Doroschuk V. O., Kulichenko S. A., Lelyushok S. O. The influence of the substrate charge and molecular structure on the interphase transfer in the cloud point extraction systems // J. Colloid Interphase Sci. – 2005. – **291**, No 1. – P. 251–255.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Поступило в редакцію 25.01.2008