

О. І. Федорчук, С. А. Куліченко

Фазове розшарування та ліофільні властивості індукованих міцелярних фаз Triton X-100

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. М. Зайцевим)

Досліджено вплив добавок саліцилової й бензойної кислоти та гептанолу на температуру помутніння розчинів та об'єм утворювальних міцелярних фаз неіонної ПАР Triton X-100. Встановлено, що введення гептанолу спричинює гідрофілізацію утворювальних міцелярних фаз, а в присутності HSal та PhCOOH параметр гідрофобності майже не змінюється. Проведено розрахунки енергії пересольватації молекулярних фрагментів аліфатичних карбонових кислот при їх переході з водного розчину в саліцил-індуковану міцелярну фазу НПАР. Диференційований вплив добавок на ліофільні властивості приймаючих фаз відкриває додаткові можливості при міцелярно-екстракційному концентруванні субстратів різної природи.

Серед різноманітних рідин-рідинних екстракційних методів за останні роки інтенсивного розвитку набула міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння (т. п.) [1, 2]. Переваги міцелярної екстракції — високі коефіцієнти абсолютного концентрування мікрокомпонентів при використанні малих об'ємів проб; можливість виділення та розділення речовин різної природи, в тому числі їх іонних форм; легкість поєднання з різними фізико-хімічними методами визначення та простота гібридних аналітичних методик [1–3]. Така сукупність переваг обумовлює перспективність застосування міцелярної екстракції у багатьох методах аналізу.

Міцелярно-екстракційне концентрування ґрунтується на явищі фазового розшарування у водних розчинах НПАР при температурі помутніння [4]. У літературі запропоновано кілька способів стимулювання фазового розшарування в таких системах: класичне розшарування фаз при нагріванні [2]; стимулювання утворення фаз гідротропними добавками, насамперед введенням фенолу [5]; кислотно-індуковані фазові переходи в присутності електролітів [6, 7]. У результаті утворюються компактні міцелярні фази НПАР (фази-колектори) та водний розчин з концентрацією НПАР, близькою до критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) [6]. Однак необхідність нагрівання дещо звужує можливості традиційної міцелярної екстракції. Зокрема, ускладненим є концентрування катіонів металів, які гідролізуються, та лабільних органічних субстратів з біологічних рідин. Тому в останні роки низькотемпературні гідротропно-індуковані міцелярно-екстракційні системи привертають найбільшу увагу аналітиків [5–8]. Гідротропні добавки знижують т. п., змінюють характеристики системи в цілому і ліофільні властивості приймальної міцелярної фази. Для раціонального регулювання властивостей модифікованих систем необхідні відомості про вплив добавок різної природи на параметри фазового розшарування (зокрема, на температуру помутніння) та ліофільні властивості утворювальної міцелярної фази.

Для фенол-індукованих систем показано, що тільки молекулярна форма добавки знижує т. п. розчинів НПАР. Однією з основних вимог до цих добавок є наявність в їх моле-

кулах функціональних груп з активними атомами водню (органічні речовини, що містять окси- й карбоксигрупи) [9]. При цьому оптимальний модифікатор повинен ефективно знижувати т. п.; бути достатньо розчинним у воді; його токсичність та леткість мають бути мінімальними. Однак системні рекомендації щодо оптимізації вибору та використання таких модифікаторів у літературі відсутні.

Систематичні дослідження впливу фізико-хімічних параметрів молекул органічних модифікаторів дозволили запропонувати модель, яка дає змогу прогнозувати ефективність їх індукуючої дії. На основі цієї моделі та сформульованих вимог, крім фенолу (PhOH), запропоновано інші індукуючі агенти — саліцилову (HSal) й бензойну (PhCOOH) кислоти та гептанол-1 [10]. При цьому, гептанол моделював поведінку аліфатичної індукуючої добавки некислотної природи. Обрані модифікатори ефективно знижують т. п., однак належать до різних класів сполук, що дозволило передбачити різну природу міцелярних фаз, сформованих у їх присутності. Тому в роботі досліджено вплив вибраних добавок на параметри фазоутворення у розчинах Triton X-100 та ліофільні властивості міцелярних фаз. Для оцінки ліофільних властивостей міцелярно-екстракційних систем у літературі використовують кілька параметрів, основним з яких є т. п. розчинів НПАР [11]. Числа гідратації (ч. г.) передають кількість молекул води, що припадає на один атом кисню поліоксиетиленового ланцюга НПАР, і є інтегральним параметром ліофільних властивостей фази [12]. Зміну природи мікрооточення субстрату при його міцелярній екстракції передає енергія пересольватації (ΔG). Як зонд при дослідженні зміни параметра ΔG використовували аліфатичні карбонові кислоти.

Об'єкти та методи дослідження. У роботі використовували поліоксиетильований алкілфенол Triton X-100 фірми "Merck" із вмістом основної речовини $> 99,0\%$. Вибір препарату Triton X-100 зумовлений його широким використанням у методі міцелярної екстракції, доброю розчинністю у воді, компактністю утворювальних міцелярних фаз, високою в'язкістю, що дозволило відокремлювати міцелярну фазу декантацією. Саліцилова й бензойна кислоти, гептанол та аліфатичні карбонові кислоти були кваліфікації "х. ч." та "ч. д. а.". Вихідні розчини аліфатичних карбонових кислот готували розчиненням точної кількості речовини в 1%-му розчині Triton X-100. Кислотність розчинів вимірювали за допомогою рН-метра "рН-340" зі скляним електродом ЕСЛ-43-07.

Експериментальна частина. Розчини Triton X-100, які містили всі необхідні компоненти, поміщали у калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали у штатив та занурювали у водяну баню. Температуру контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо в баню. Нагрівання розчинів проводили зі швидкістю $\sim (0,5-1,0) ^\circ\text{C}/\text{хв}$. Т. п. реєстрували при появі характерної опалесценції розчинів. Після повного фазового розшарування оцінювали об'єм міцелярної фази, яка збиралась на дні циліндра.

З урахуванням механізму індукуючої дії та величин констант дисоціації використовуваних модифікаторів (необхідність домінування у розчині молекулярної форми модифікаторів) експеримент проводили при рН 2.

Розрахунок чисел гідратації Triton X-100 в індукованих міцелярних фазах. Значення ч. г. розраховували на основі даних міжфазового розподілу індукуючих добавок з урахуванням об'ємів водної та міцелярної фаз та встановленим значенням залишкової концентрації НПАР у водному розчині після розшарування. Міжфазовий розподіл кислот контролювали рН-метричним титруванням водної та міцелярної фази розчином луку. Концентрацію НПАР у водній фазі визначали спектрофотометричним методом [13].

Значення ч. г. розраховували за формулою

$$\text{Ч. г.} = \frac{(d_{\text{ПАР}} \cdot V_{\text{ПАР}} - m_{\text{ПАР}}) \cdot M_{\text{ПАР}}}{m_{\text{ПАР}} \cdot 18 \cdot n},$$

де $V_{\text{ПАР}}$ — об'єм фази ПАР, мл; $m_{\text{ПАР}}$ — маса НПАР у фазі ПАР, г; $M_{\text{НПАР}}$ — середня молекулярна маса НПАР; 18 — молекулярна маса води; $d_{\text{ПАР}}$ — густина фази ПАР, г/мл, яку брали за одиницю; n — середня кількість оксиетильних фрагментів у поліоксиетиленовому ланцюгу молекули НПАР, яку для препаратів ОП-10 та Triton X-100 брали за десять.

Масу НПАР у фазі ПАР знаходили за формулою

$$m_{\text{ПАР}} = \frac{(C_{\text{вих}} - C_{\text{кін}}) \cdot V_{\text{вих}}}{100},$$

де $V_{\text{вих}}$ й $C_{\text{вих}}$ — відповідно об'єм (мл) й вихідна концентрація (%) НПАР у розчині до розділення фаз; 100 — фактор еквівалентності.

Розрахунок енергії пересольватації алифатичних карбонових кислот. В адитивній моделі екстракції величина ΔG_{ex} є сумою інкрементів вільної енергії пересольватації при міжфазовому переході відповідних молекулярних фрагментів та для карбонових кислот передається таким рівнянням:

$$\Delta G_{\text{ex}} = \Delta G_{\Sigma \text{CH}_2} + \Delta G_{\Sigma \text{COOH}}.$$

Для можливих пар кислот (i) та (j) розраховували вільну енергію пересольватації метиленового фрагмента ΔG_{CH_2}

$$\Delta G_{\text{CH}_2} = \frac{\Delta G_{\text{ex}}^i - \Delta G_{\text{ex}}^j}{\Delta n},$$

(тут n — число атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі карбонової кислоти) та знаходили середнє значення. Вільну енергію пересольватації карбоксильної групи при міцелярній екстракції розраховували, згідно з рівнянням:

$$\Delta G_{\text{COOH}} = \Delta G_{\text{ex}} - n\Delta G_{\text{CH}_2}.$$

Результати експерименту. У роботі систематично досліджено вплив концентрації PhCOOH, гептанолу-1 та HSal на температуру помутніння розчинів НПАР. Встановлено, що при введенні у 0,015 моль/л розчини Triton X-100 0,03 моль/л добавок т. п. значно знижується [10]. При цьому самою ефективною в обговорюваному ряду є добавка HSal.

Із збільшенням концентрації НПАР індукуюча дія HSal нівелюється та спостерігається деяке зниження температури виходу кривих т. п. = $f(C_{\text{HSal}})$ на плато (рис. 1). Так, для 0,008 моль/л розчинів НПАР нижнє плато фіксується чітко (крива 1 на рис. 1). У той самий час для 0,03 моль/л розчинів відповідне плато не реєструється (див. криву 2). Істотне зниження т. п. у присутності HSal відкриває додаткові можливості для концентрування лабільних субстратів.

Аналогічний, але менший вплив на температуру помутніння спостерігається у присутності PhCOOH. При цьому зростання концентрації НПАР з 0,5 до 5% при сталих концентраціях індукуючих добавок призводить до збільшення значень т. п., які наближаються до показників індивідуальних розчинів НПАР, тому збільшення вмісту Triton X-100 призводить до нівелювання індукованої дії модифікаторів.

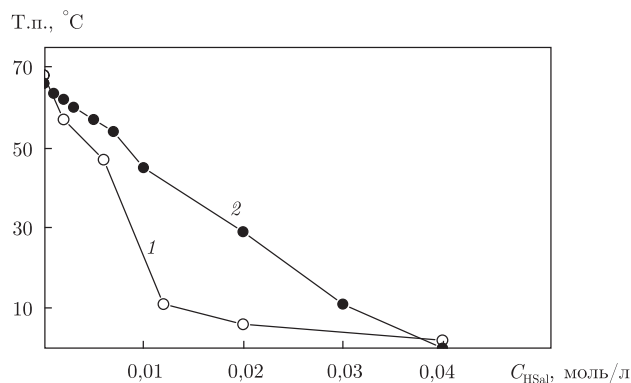


Рис. 1. Залежність температури помутніння розчинів Triton X-100 від концентрації саліцилової кислоти. $C_{\text{НПАР}} = 0,008$ моль/л (крива 1); $C_{\text{HSal}} = 0,03$ моль/л (крива 2), рН 2

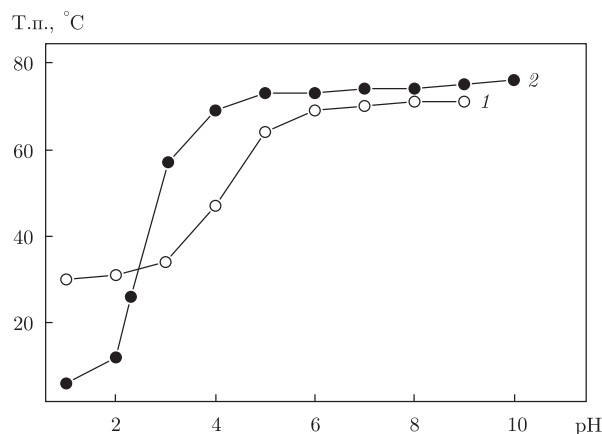


Рис. 2. Залежність температури помутніння розчинів Triton X-100 у присутності бензойної (крива 1) та саліцилової (крива 2) кислоти від рН. $C_{\text{НПАР}} = 0,015$ моль/л; $C_{\text{PhCOOH}} = 0,03$ моль/л, $C_{\text{HSal}} = 0,015$ моль/л

На противагу залежності т. п. від концентрації кислот, із зростанням вмісту PhCOOH та HSal об'єм утворювальної міцелярної фази Triton X-100 залишається сталим та залежить тільки від концентрації НПАР.

При збільшенні рН т. п. розчинів Triton X-100 у присутності досліджених кислот зростає та наближується до значень такої ж індивідуальних розчинів НПАР (рис. 2). Модифікуюча дія добавок та зниження т. п. спостерігається при $\text{pH} < \text{p}K_a$ в умовах існування їх молекулярної форми. Зростання рН призводить до дисоціації кислот та нівелюванню їх індукованих властивостей. Це підтверджує необхідність наявності у молекулі добавки-модифікатора активного атома водню функціональної групи.

Із зростанням рН у присутності HSal та PhCOOH відбувається зменшення об'ємів утворювальних міцелярних фаз Triton X-100 практично вдвічі, що пов'язано з гідрофілізацією системи.

У статті [12] показано, що ліофільні властивості індукованих міцелярних фаз значно залежать від їх складу. Встановлено, що ступінь вилучення (R) від рН для обох досліджених кислот істотно залежить від рН. В умовах існування молекулярної форми PhCOOH та HSal, їх ступінь вилучення є максимальним та досягає 60% (рис. 3).

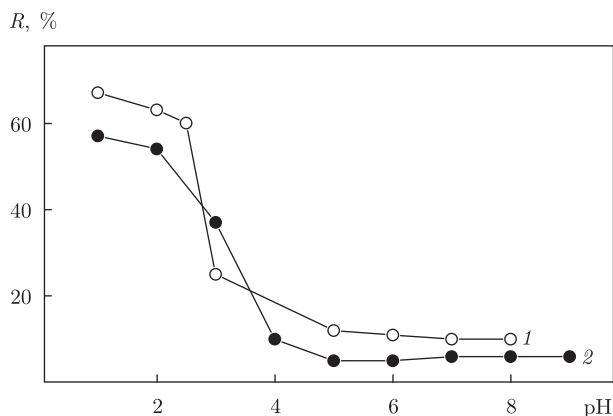


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення бензойної (крива 1) та саліцилової (крива 2) кислоти міцелярною фазою Triton X-100 від кислотності розчинів.

$C_{\text{PhCOOH}} = 0,03$ моль/л; $C_{\text{HSal}} = 0,015$ моль/л; $C_{\text{НПАР}} = 0,015$ моль/л

Нами запропоновано раціональні уніфіковані умови для концентрування мікрокомпонентів індукованими міцелярними фазами: $C_{\text{НПАР}} = 0,015$ моль/л; $C_{\text{HSal}} = 0,015$ моль/л; $C_{\text{PhCOOH}} = 0,03$ моль/л при рН 1,0–2,5.

Числа гідратації міцелярних фаз Triton X-100. Введення у розчини Triton X-100 HSal та PhCOOH практично не впливає на гідратацію утворювальних міцелярних фаз (табл. 1).

Разом з цим добавки гептанолу підвищують значення ч. г., тобто призводять до зменшення гідрофобності системи. При цьому т. п. розчинів Triton X-100 у присутності гептанолу значно нижча, ніж у присутності PhCOOH. Такий характер впливу індукуючих добавок на ліофільні властивості міцелярних фаз Triton X-100 дозволяє варіювати умови екстракції при концентруванні субстратів різної гідрофобності.

Енергія пересольватації карбонових кислот. Застосування адитивної моделі до гомологічного ряду аліфатичних карбонових кислот дозволяє оцінити вільну енергію пересольватації метиленового фрагмента (ΔG_{CH_2}) та карбоксильної групи (ΔG_{COOH}) при переході субстрату з полярної водної фази у менш полярну міцелярну фазу НПАР. Енергію міжфазового розподілу карбонових кислот розраховували за формулою

$$\Delta G_{\text{ex}} = RT \ln K_{\text{ex}},$$

де K_{ex} — константа екстракції субстратів.

Значення інкрементів ΔG_{CH_2} та ΔG_{COOH} для аліфатичних карбонових кислот ($n = 5-7$) були розраховані для системи Triton X-100 — HSal та зіставленні з відповідними величинами для індивідуальних розчинів НПАР та системи Triton X-100 — фенол (табл. 2).

Таблиця 1. Числа гідратації НПАР у міцелярних фазах НПАР у присутності індукуючих добавок

$C_{\text{д}}$, моль/л	Числа гідратації		
	HSal	PhCOOH	Гептанол-1
0	Не визн.	8,1	Не визн.
0,01	7,8	8,2	7,9
0,015	8,9	8,1	13,6
0,02	8,3	8,3	12,4

Примітка. $C_{\text{НПАР}} = 0,015$ моль/л, рН 2.

Таблиця 2. Вільна енергія пересольватації молекулярних фрагментів карбонових кислот при міцелярній екстракції фазами НПАР у присутності HSal

Система	ΔG_{CH_2} , кДж/моль	ΔG_{COOH} , кДж/моль
TX-100*	-2,1	5,8
TX-100 + HSal	-2,8	9,8
TX-100 + PhOH*	-2,9	10,1

* За даними [14].

Встановлено, що величина ΔG_{CH_2} менше 0 при позитивному значенні ΔG_{COOH} для всіх наведених фаз, що свідчить про переважно гідрофобну природу сольватації карбонових кислот у міцелярних фазах. При цьому негативне значення ΔG_{CH_2} для індукованої саліциловою кислотою фази менше, ніж для індивідуальних фаз Triton X-100, при зростанні енергії пересольватації карбоксильної групи. Це вказує на більшу гідрофобність утворювальної у присутності HSal міцелярної фази. Примітною є близькість значень ΔG_{CH_2} та ΔG_{COOH} для систем TX-100 + HSal та TX-100 + PhOH, що свідчить про подібність їх загальних ліофільних властивостей.

Порівняння значень ΔG_{CH_2} й ΔG_{COOH} для аліфатичних карбонових кислот при міцелярній екстракції та органічних розчинниках [15] показало, що міцелярні системи забезпечують одночасну гідрофобну сольватацією метиленових фрагментів та гідрофільну сольватацію карбоксильних груп аліфатичних карбонових кислот.

Таким чином, отримані дані вказують на значне зниження температури помутніння розчинів Triton X-100 у присутності саліцилової і бензойної кислоти та гептанолу-1. Причиною такого зниження т. п. є утворення конкурентних водневих зв'язків між киснем поліоксетиленового ланцюга НПАР та молекулами добавки, що призводить до гідрофобізації системи. При цьому добавки HSal та PhCOOH на величини ч. г. індукованої фази Triton X-100 впливають мало, а введення гептанолу призводить до гідрофілізації міцелярних фаз та зростання значень ч. г.

Показано, що у порівнянні з величиною ч. г., енергія пересольватації виступає більш чутливим параметром ліофільності міцелярних фаз. Про це свідчить зміна параметрів ΔG_{CH_2} та ΔG_{COOH} при переході від індивідуальних до індукованих саліциловою кислотою систем. Тенденція зміни цих параметрів свідчить про підвищення гідрофобності міцелярної фази Triton X-100. Показано, що виміряні у незалежних експериментах значення ч. г. та енергії пересольватації є взаємодоповнювальними параметрами ліофільних властивостей приймаючої міцелярної фази.

1. *Quina F. H., Hinze W. L.* Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1999. – **38**, No 11. – P. 4150–4168.
2. *Кущевская Н. Ф., Горбачевский А. Н., Дорожук В. А., Куличенко С. А.* Мицелярно-экстракционное концентрирование микрокомпонентов фазами неионных ПАВ при температуре помутнения // *Химия и технология воды.* – 2008. – **30**, № 5. – С. 521–543.
3. *Shemirani F., Shokoufi N.* Laser induced thermal lens spectrometry for cobalt determination after cloud point extraction // *Anal. Chim. Acta.* – 2006. – **577**, No 2. – P. 238–243.
4. *Шенфельд Н.* Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. – Москва: Химия, 1982. – 752 с.
5. *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.
6. *Inoue T., Ohuma H., Murata D.* Cloud point temperature of polyoxyethylene-type nonionic surfactants and their mixtures // *Ibid.* – 2003. – **258**. – P. 374–382.

7. Leszek M. Cloud Point of Mixed Ionic-Nonionic Surfactant Solutions in the Presence of Electrolytes // *Langmuir*. – 1988. – 4. – P. 90–93.
8. Goel S. K. Critical Phenomena in the Clouding Behavior of Nonionic Surfactants Induced by Additives // *J. Colloid Interface Sci.* – 1999. – 212, No 2. – P. 604–606.
9. 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. – 11 (50). – С. 99–104.
10. Куличенко С. А., Федорчук О. И., Дорошук В. А. Влияние природы, структуры и гидрофобности индуцирующих добавок на температуру помутнения водных растворов неионного ПАВ Triton X-100 // *Доп. НАН України*. – 2008. – № 8. – С. 131–138.
11. *Поверхностно-активные вещества и композиции*. Справочник / Под ред. М. Ю. Плетнева. – Москва: ООО “Фирма Клавель”, 2002. – 768 с.
12. Куличенко С. А., Дорошук В. А., Федорчук О. И. Лиофильные свойства фенол-индуцированных мицеллярных фаз неионного ПАВ ОП-10 // *Укр. хим. журн.* – 2008. – № 2. – С. 111–116.
13. Сухан В. В., Куличенко С. А., Максимюк Е. Г., Доленко С. А. Ионные ассоциаты катиона малахитового зеленого с додецилсульфат-анионом для спектрофотометрического определения неионогенных ПАВ // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 1991. – 34, № 6. – С. 41–44.
14. Дорошук В. А., Гонта Н. А., Куличенко С. А. Фенол-индуцированная мицеллярная экстракция алифатических карбоновых кислот фазами неионного ПАВ Triton X-100 // *Укр. хим. журн.* – 2008. – № 7. – С. 41–46.
15. Чарыков А. К., Осипов Н. Н. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. – Ленинград: Химия, 1991. – 240 с.

*Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка*

Надійшло до редакції 01.02.2010

O. I. Fedorchuk, S. A. Kulichenko

The phase separation and lyophilic properties of the induced micellar phases of Triton X-100

The influence of the inducing agents on the cloud point temperature of Triton X-100 nonionic surfactant solutions is investigated. Due to the influence of the salicylic acid additives, the lowest cloud point temperature of Triton X-100 is observed. It is shown that the lyophilic properties of the micellar phases in the presence of salicylic and benzoic acids are not changed. On the other hand, in the presence of heptanol-1, the hydrophobicity of the micellar phases is lower. Different influences of the investigated additives on the hydrophobic properties of the induced phases extend the micellar extraction method possibilities.