

УДК 543.3, 542.61, 611.185.1

О. Федорчук, асп.,
В. Дорошук, канд. хім. наук,
С. Куліченко, канд. хім. наук

ВПЛИВ МОДИФІКУЮЧИХ ДОБАВОК НА ФАЗОУТВОРЕННЯ В РОЗЧИНАХ НЕІОННОЇ ПАР ОП-7 ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОМУТНІННЯ

Досліджено явище фазового розшарування в розчинах неіонної ПАР ОП-7 у присутності гідротропних добавок, електроліту та додецилсульфату натрію. З'ясовано вплив концентраційних умов, додатків електролітів, аніонної ПАР і фенолу на фазоутворення у водних розчинах ОП-7.

Phase separation in the nonionic surfactant solutions at the presence of hydrotropic additions, electrolyte and ionic surfactant sodium dodecylsulphate was investigated. The influence of the concentration conditions, addition of electrolytes, anionic surfactant and phenol on the phase separation of OP-7 water solutions was studied.

Вступ. Останнім часом набуває розвитку низькотемпературна (індукована) міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) у присутності модифікуючих добавок для концентруванні мікродомішок. Міцелярно-екстракційне концентрування базується на фазовому розшаруванні у водних розчинах НПАР при температурі помутніння [2; 3]. З літератури відомо декілька способів індукування фазового розшарування в міцелярних розчинах неіонних ПАР: класичне розшарування фаз при нагріванні до температури помутніння [1; 7]; стимулювання утворення фаз гідротропними добавками [6]; кислотно-індуковані фазові переходи у присутності електролітів [5; 8; 10]; фазоутворення в розчинах НПАР у присутності іонних добавок, фенолу або їхніх комбінацій з електролітами [4; 9; 8]. Кожний із цих варіантів фазоутворення має свої переваги й недоліки, а також сферу практичного використання.

Загалом, перевагою низькотемпературних варіантів міцелярної екстракції є простота виконання експерименту, зниження імовірності реакцій гідролізу, розширення асортименту придатних до концентрування летких органічних токсикантів, а також можливість концентрування та розділення біологічних об'єктів. Для подальшого розвитку методу необхідно з'ясувати закономірності фазоутворення в таких системах, дослідити вплив основних параметрів (температури, концентрації ПАР та додатків) на властивості системи та утворюваних міцелярних фаз НПАР. Найбільш ефективною гідротропною добавкою є фенол [5; 6; 8; 10].

У роботі досліджували вплив основних факторів на фазоутворення в розчинах неіонної ПАР ОП-7 при нагріванні у присутності стимулюючих розшарування добавок. Вибір ОП-7 був зумовлений його доброю розчинністю у воді, низьким значенням критичної концентрації міцелоутворення, значною сольобілізаційною ємністю, невисокою температурою помутніння, здатністю до швидкого формування компактних міцелярних фаз у класичному варіанті міцелярної екстракції [5; 8]. Вибір модифікуючих реагентів базувався на наявних у літературі даних, аналіз яких показав доцільність використання фенолу, хлориду натрію й додецилсульфату натрію [6; 10].

Реагенти та апаратура. У роботі використовували поліоксиетильований алкілфенол ОП-7 із середнім ступенем оксиетильовання 6–9. Препарати групи ОП є вітчизняними аналогами найуживаніших у високотемпературних міцелярно-екстракційних методиках препаратів типу Triton. Робочі розчини ПАР, хлориду натрію (х.ч.), додецилсульфату натрію ("Merck") і фенолу (ч.) готували розчиненням точної наважки препаратів у дистильованій воді.

Методика експерименту. Приготовлені при кімнатній температурі водні розчини НПАР, що містили всі необхідні компоненти, поміщали в калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали у штативі й охолоджували до +3 °С у крижаній бані. Охолодженні розчини нагрівали до появи характерної опалесценції.

Зміну температури проводили зі швидкістю ~1 °С / хв. Для всіх досліджених систем міцелярна фаза мала густину більшу ніж для води, і збиралася на дні циліндра. У разі утворення потенційно придатних для цілей концентрування фаз перевірялася можливість розділення фаз декантацією.

Результати та їх обговорення. У роботі досліджено умови й закономірності утворення фаз у двокомпонентних системах НПАР-NaCl; НПАР-ДДСН і трикомпонентних системах НПАР-фенол-ДДСН та НПАР-фенол-NaCl.

Вплив концентрації модифікуючого реагенту.

НПАР-NaCl. При нагріванні 1 % розчинів ОП-7 із зростанням концентрації хлориду натрію від 0,01 М до 1,0 М відбувається зниження температури помутніння від 65 °С до 49 °С, що узгоджується з даними літератури про вплив електролітів на властивості розчинів неіонних ПАР [5; 8; 10]. При цьому об'єм міцелярної фази практично не змінюється. Лише у присутності 1,0 М добавок NaCl розшарування фаз не спостерігалось, що можна пояснити утворенням у системі комплексних катіонних ПАР, яким досліджувані фазові переходи не характерні.

Із збільшенням вихідної концентрації ОП-7 при $C_{NaCl}=0,25$ М спостерігається зростання температури помутніння (рис. 1, кр. 2). Цікаво, що в інтервалі концентрацій ОП-7 1,25 %–3,5 % спостерігається гідрофілізація системи і характер залежності $T_p = f(C_{НПАР})$ змінюється. При цьому в зазначеному діапазоні концентрацій НПАР помутніння розчинів не спостерігали навіть при нагріванні до 100 °С. Варто відмітити, що подальше зростання концентрації НПАР у вихідному розчині викликало зменшення величин T_p , які наближались до показників розшарування індивідуальних розчинів ОП-7.

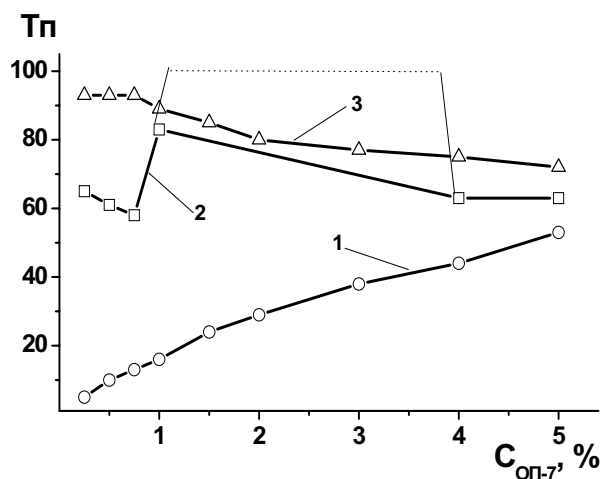


Рис. 1. Залежність температури помутніння розчинів ОП-7 від концентрації НПАР.
1 – $C_{NaCl} = 0,25$ М, $C_{Ph-OH} = 0,5$ %, 2 – $C_{NaCl} = 0,25$ М,
3 – $C_{DDCH} = 0,0001$ М

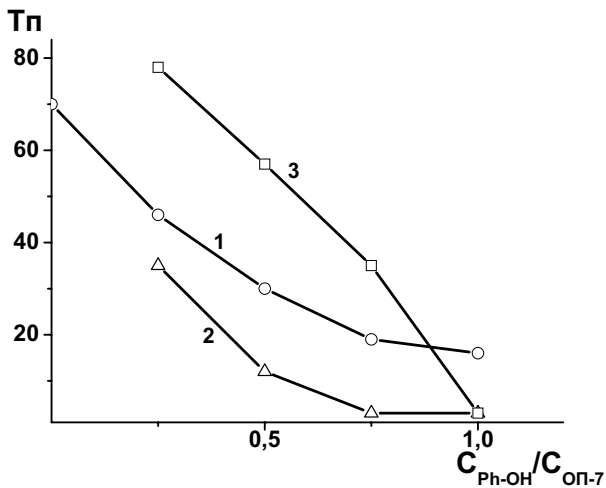


Рис. 2. Залежність температури помутніння розчинів ОП-7 від концентрації фенолу за відсутності (1) і в присутності хлориду натрію (2) і ДДСН (3).
 $C_{\text{OP-7}} = 1\%$ (1–3), $C_{\text{NaCl}} = 0,25\text{ M}$ (2),
 $C_{\text{DDCN}} = 0,0001\text{ M}$ (3). $V_0 = 10\text{ мл}$

НПАР-ДДСН. При додаванні ДДСН до розчинів НПАР спостерігається підвищення температури помутніння розчинів ОП-7 до 87 °С. Однак добавки ДДСН перешкоджали утворенню мицелярної фази. Цікаво, що ДДСН, як і хлорид натрію, за природою є іонною сполукою. Але на відміну від NaCl, добавки іонної ПАР збільшують температуру помутніння в дослідженій системі. На нашу думку, це викликано утворенням більш гідрофільних полярних змішаних мицел АПАР-НПАР.

Залежність температури помутніння від концентрації ОП-7 характеризується двома ділянками: верхнє плато в межах концентрації НПАР 0,25–0,75 % та низхідна ділянка при концентрації НПАР >0,75 % (рис. 1, кр. 3). У системі спостерігається нівелююча дія НПАР, яка зумовлена зменшенням частки змішаних мицел. Логічно, що за таких умов температура помутніння знижується до показників індивідуальних розчинів НПАР. Збільшення концентрації НПАР у системі сприяє також виділенню мицелярної фази.

НПАР-фенол-NaCl. Уведення 0,25–1,0 % добавок фенолу в 1,0 %-ві розчини ОП-7 у присутності 0,25 M хлориду натрію викликає зниження температури помутніння від 35 °С до 3 °С і наступне розшарування фаз (рис. 2, кр. 2). У цьому випадку спостерігається кооперативна дія фенолу та електроліту. Об'єм утвореної мицелярної фази залежить від концентрацій усіх компонентів і залежно від умов проведення експерименту змінюється в інтервалі 0,2–0,8 мл. Аналогічно до цього, при сталій концентрації фенолу та змінній концентрації хлориду натрію спостерігається зниження температури фазоутворення. Обидва модифікуючих реагенти зменшують температуру помутніння розчинів ОП-7, але діють за різними механізмами. Сформована за

цих умов фаза є прозорою густою маслянистою рідиною і легко відокремлюється від водної фази декантацією. Коефіцієнт абсолютного концентрування (співвідношення об'ємів водної та мицелярної фаз) у таких системах досягає 50.

Із зростанням вихідної концентрації ОП-7 температура помутніння збільшується і наближається до температури помутніння індивідуальних розчинів ОП-7 унаслідок зростання мольної частки НПАР у вихідному розчині. Аналогічно до температури помутніння, об'єми утворюваних мицелярних фаз зростають із збільшенням концентрації ОП-7.

НПАР-фенол-ДДСН. Змішування всіх трьох компонентів приводить до зниження температури помутніння порівняно з двокомпонентними системами ОП-7-ДДСН. Так, для розчинів зі сталою концентрацією ДДСН при змінному вмісті фенолу спостерігається зниження температури помутніння до 3 °С (рис. 1, кр. 3). Однак формування мицелярної фази в таких системах також ускладнено. При підвищенні концентрації ДДСН спостерігається зростання T_p і при $C_{\text{DDCN}} = 0,00025\text{ M}$ нагрівання розчинів до 100 °С не викликало помутніння.

Висновки. Досліджено умови фазового розшарування в розчинах неіонної ПАР ОП-7 у присутності електролітів і фенолу. Показано, що поява нової мицелярної фази в досліджених системах зумовлюється наявністю фенолу. У свою чергу, добавки електролітів сприяють різкому зниженню температури помутніння до кімнатної та нижче. Показано, що в таких системах вирішальним фактором, який впливає на температуру помутніння та об'єми утворюваних мицелярних фаз, є абсолютна концентрація НПАР і гідротропів та їхнє співвідношення.

1. Куличенко С.А., Дорошук В.А. Атомно-абсорбционное определение цинка с предварительным мицелярно-экстракционным концентрированием фазами неионных ПАВ // Журн. аналит. хим. – 2003. – Т. 58, № 6. – С. 586-590.
2. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. хим. – 2002. – Т. 57, № 10. – С. 1018-1028.
3. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. хим. – 2000. – Т. 55, № 7. – С. 679-686.
4. Aswal V.K., Kohlbrecher J. Clouding in charge micelles as studied by SANS // Chemical Physics Letters. – 2006. – Vol. 424. – P. 91-96.
5. Coelho L.M., Arruda M.A.Z. Preconcentration procedure using cloud point extraction in the presence of electrolyte for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta Part B. – 2005. – Vol. 60. – P. 743-748.
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. – Vol. 57, № 1. – P. 20-27.
7. Kulichenko S.A., Doroshuk V.O., Lelyushok S.O. The cloud point extraction of copper (II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase // Talanta. – 2003. – Vol. 59, № 4. – P. 767-773.
8. Leszek M. Cloud Point of Mixed ionic-Nonionic Surfactant Solutions in the Presence of Electrolytes // Langmuir. – 1988. – Vol. 4. – P. 90-93.
9. Leszek M. Effect of Aromatic hydrotropic Agents on the Cloud Point of Mixed ionic-Nonionic Surfactant Solutions // Langmuir. – 1990. – Vol. 6. – P. 347-350.
10. Nascentes C.C., Arruda M.A.Z. Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration // Talanta. – 2003. – Vol. 61. – P. 759-768.

Надійшла до редколегії 25.02.07