

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

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

СКЛАД І ЛІОФІЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕНОЛ-ІНДУКОВАНИХ МІЦЕЛЯРНИХ ФАЗ НЕІОННОЇ ПАР TRITON X-100

Досліджено вплив фенолу на склад і ліофільні властивості мицелярних фаз неіонної ПАР Triton X-100, сформованих при температурі помутніння.

The influence of phenol additions on the composition and lyophilic properties of the surfactant-rich phases of the non-ionic surfactant Triton X-100 formed at cloud point temperature was investigated.

Вступ. Міцелярна екстракція мікрокомпонентів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння є високоефективним методом концентрування мікродомішок, що інтенсивно розвивається останнім часом [3; 6; 9]. Порівняно з екстракцією органічними розчинниками перспективність мицелярно-екстракційного концентрування зумовлена досягненням високих коефіцієнтів концентрування, селективністю, екобезпечністю, простотою та зручністю відповідних гібридних аналітичних методик [5; 7; 8]. Міцелярна екстракція мікрокомпонентів ґрунтується на фазовому розшаруванні у розчинах неіонних ПАР (НПАР) при температурі помутніння. Так, неіонні ПАР розчиняються у воді завдяки утворенню водневих зв'язків між атомами кисню поліоксиетиленового ланцюга НПАР та молекулами води [2]. Руйнування таких зв'язків приводить до фазового розшарування і у системі утворюються дві фази: сформована великими гідратованими мицелями мицелярна фаза НПАР та водно-мицелярний розчин НПАР з концентрацією, близькою до критичної концентрації мицелютворення. Для концентрування використовується мицелярна фаза.

У літературі запропоновано декілька способів стимулювання фазового розшарування в розчинах неіонних ПАР. Класичним прийомом проведення фазового розшарування є нагрівання розчинів НПАР до температури помутніння [2]. Однак необхідність нагрівання в таких системах може обмежувати застосування мицелярно-екстракційного концентрування при аналізі лабільних субстратів. Альтернативою нагріванню може слугувати введення в розчини НПАР гідротропних домішок, зокрема фенолу, які ефективно знижують температуру помутніння [4; 10]. За певних умов помутніння та розшарування фаз можуть відбуватися вже при кімнатній температурі.

Ефективність фенол-індукованого мицелярно-екстракційного концентрування суттєво залежить від складу та ліофільних властивостей утворюваних мицелярних фаз. Однак у літературі практично відсутні відомості, які давали б можливість прогнозувати та раціонально змінювати параметри фазового розшарування в розчинах НПАР у присутності фенолу. Тому в роботі було досліджено вплив фенолу на склад і ліофільні властивості сформованих при температурі помутніння мицелярних фаз неіонної ПАР Triton X-100.

Реагенти й апаратура. У роботі використовували неіонну ПАР Triton X-100 ("Merck"), що являє собою 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)феніл-поліетиленгліколь (4-(C₈H₁₇)C₆H₄(OCH₂CH₂)₁₀OH). Фенол був кваліфікації "ч.д.а". Використовували малахітовий зелений (МЗ) кваліфікації "ч.д.а" і додецилсульфат натрію (ДДСН) ("Merck"). Робочі розчини Triton X-100, фенолу, МЗ і ДДСН готували розчиненням точної наважки у дистильованій воді. Спектри поглинання розчинів вимірювали за допомогою спектрофотометра СФ-46 і фотокалориметра КФК-3. Кислотність розчинів вимірювали за допомогою рН-метра "рН-340" із скляним електродом ЭСЛ-43-07.

Методика експерименту. Охолоджені до 3 °С водні розчини НПАР відомої концентрації, що містили всі необхідні компоненти (фенол, кислота-луг), поміщали в калібровані мірні циліндри об'ємом 10 см³, закріплювали в штативі, занурювали у водяну баню й нагрівали до температури помутніння. Температуру контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо у водяну баню. Нагрівання розчинів проводили зі швидкістю ~ 1 °С / хв. Температуру помутніння реєстрували при появі характерної опалесценції розчинів. За рахунок більшої густини мицелярної фази порівняно з густиною водної фази, утворювана фаза НПАР збиралась на дні мірного циліндра. Час фазового розшарування становив 15–30 хв.

Розподіл НПАР між водною і мицелярною фазами контролювали спектрофотометричним методом за реакцією утворення іонного асоціату малахітового зеленого із додецилсульфат-аніоном, стабілізованого неіонним ПАР [1]. У роботі встановлено, що зі збільшенням вихідної концентрації Triton X-100 із 1 % до 5 %, залишкова концентрація препарату у водному розчині після фазового розшарування лінійно ($r=0,99$) зростає від 0,01 до 0,05 %.

Розподіл фенолу в мицелярно-екстракційній системі контролювали рН-метричним титруванням лугом.

Результати та їх обговорення. Селективність концентрування субстратів різної гідрофобності суттєво залежить від складу та ліофільних властивостей фази НПАР і, відповідно, від вмісту у фазі води, неіонної ПАР та фенолу. Склад мицелярної фази зручно передати за допомогою розрахунку мольних часток (μ) складових компонентів. З урахуванням присутності у фазі НПАР води, ліофільні властивості можна оцінити також за допомогою так званих ефективних чисел гідратації (χ_g). Число гідратації передає кількість молекули води, що припадає на один атом кисню поліоксиетиленового ланцюга молекули НПАР у мицелярній фазі після фазового розшарування. Слід відзначити, що при розрахунку χ_g враховується не тільки вода, яка безпосередньо зв'язана водневими зв'язками з поліоксиетиленовим ланцюгом НПАР, але й загальна кількість води в мицелярній фазі.

Склад і ліофільні властивості мицелярних фаз, утворених з індивідуальних розчинів Triton X-100.

Установлено, що в інтервалі концентрацій НПАР 1,0–2,5 % числа гідратацій сформованих при нагріванні мицелярних фаз Triton X-100 практично не змінюються і знаходяться на рівні 11,9–11,3. При $C_{\text{НПАР}} > 2,5$ % спостерігається поступове зменшення значень χ_g . Так, фази утворені з 5 %-го розчину НПАР містять меншу кількість води і значення $\chi_g = 7,3$. Тобто фазам, що формуються з розведених розчинів, притаманні більш гідрофільні властивості порівняно з фазами, утвореними з більш концентрованих розчинів Triton X-100. Зміну ліофільних властивостей мицелярних фаз при $C_{\text{НПАР}} = 2,5$ % можна пояснити структурними переходами у водно-мицеляр-

ному розчині Triton X-100. Так, із збільшенням концентрації НПАР у розчинах зазвичай спостерігаються фазові переходи, які традиційно пов'язують із перегрупуванням мицелярних агрегатів. У більшості випадків такі переходи зумовлюють різку зміну фізичних і фізико-хімічних параметрів систем, зокрема поверхневого натягу, електропровідності, світлопоглинання, кислотності основних властивостей солюбілізованих реагентів тощо. Така фазова перебудова підтверджується також аналізом залежностей: $V_{M,\phi} = f(\chi_r)$, $T_{II} = f(V_{M,\phi})$, $\chi_r = f(T_{II})$. Досліджені залежності змінюють свій характер при $C_{\text{НПАР}} = 2,5\%$ і підтверджують перебіг певних фазових перебудов у системі.

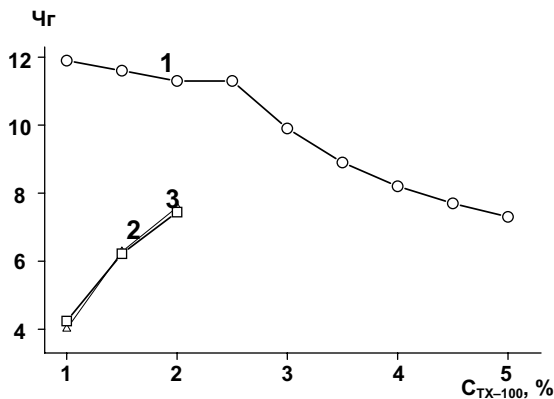


Рис. 1. Концентраційна залежність чисел гідратації утвореної при нагріванні мицелярної фази Triton X-100. $C_{\text{Ph-OH}} = \text{const} = 0(1), 0,50\%(2), 1,00\%(3)$.

У роботі встановлено, що мольна частка води ($\mu_{\text{H}_2\text{O}}$) у фазах, сформованих з 1–5 %-вих розчинів Triton X-100 майже у сто разів перевищує мольну частку НПАР ($\mu_{\text{TX-100}}$). Наприклад, значення $\mu_{\text{TX-100}}$ і $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ у мицелярних фазах, сформованих із 1 %-го НПАР становлять 0,8 і 99,2 % відповідно. У загальному випадку збільшення вмісту Triton X-100 у вихідному розчині приводить до зростання вмісту НПАР у мицелярній фазі і зменшення вмісту води. Цікаво, що обидві залежності також характеризуються локальними екстремумами при $C_{\text{НПАР}} = 2,5\%$, що добре узгоджується з розрахунками чисел гідратації.

Ліофільні властивості мицелярних фаз Triton X-100 у присутності фенолу. Введення у досліджувану систему фенолу значно зменшує гідратацію мицелярних фаз НПАР. Так, добавки 0,25 % гідротропу зменшують значення χ_r фаз, утворених із 1 %-го розчину Triton X-100 з 11,3 до 3,7. Аналогічна тенденція спостерігається і для більш концентрованих розчинів НПАР (рис. 1). Примітно, що збільшення концентрації фенолу у широкому діапазоні практично не впливає на гідратацію мицелярних фаз і значення χ_r не змінюються. Однак при критичному співвідношенні фенолу і НПАР, що відповідає виділенню максимального об'єму мицелярної фази, спостерігається різке зростання ефективних чисел гідратації. Подальше збільшення концентрації фенолу (понад критичну) знову сприяє зменшенню гідратації мицелярної фази.

Слід відмітити, що при підвищенні вмісту Triton X-100 у розчині й постійній концентрації фенолу спостерігається підвищення чисел гідратації. Так, при $C_{\text{Ph-OH}} = 0,5\%$ збільшення концентрації НПАР з 1 до 2 % приводить до дворазового зростання значень χ_r . Логічно, що надлишок Triton X-100 перешкоджає ефективному заміщенню води фенолом у мицелярній фазі.

Установлено, що підвищення співвідношення $C_{\text{Ph-OH}}/C_{\text{TX-100}}$ у вихідному розчині приводить до збільшення вмісту фенолу в мицелярній фазі та значення

$\mu_{\text{Ph-OH}}/\mu_{\text{TX-100}}$ збільшується. При цьому в досліджуваному діапазоні концентрацій фенолу мольне співвідношення фенолу й води у фазі Triton X-100 менше порівняно з аналогічними співвідношеннями у водному розчині. Примітно, що залежності $(\mu_{\text{Ph-OH}}/\mu_{\text{TX-100}})_{\text{МФ}} = f(C_{\text{Ph-OH}}/C_{\text{TX-100}})$ характеризуються двома тангенсами кута нахилу. Так, досягнення величини $(\mu_{\text{Ph-OH}}/\mu_{\text{TX-100}})_{\text{МФ}} = 1$ – співвідношення НПАР : фенол = 1 : 1 – можливе при великому надлишку фенолу у вихідному розчині. При досягненні такого співвідношення спостерігається різке зростання вмісту фенолу в мицелярній фазі.

Зі збільшенням концентрації Triton X-100 при сталій концентрації фенолу значних змін у співвідношенні $\mu_{\text{Ph-OH}}/\mu_{\text{НПАР}} = f(C_{\text{TX-100}})$ не відбувається. Так, у діапазоні концентрацій НПАР 1–2 % у присутності 0,5 % фенолу співвідношення $\mu_{\text{TX-100}}/\mu_{\text{Ph-OH}}$ змінюється в межах 1,42–1,55. Однак у разі підвищення концентрації фенолу за умов сталої концентрації НПАР відбувається збільшення співвідношень $\mu_{\text{TX-100}}/\mu_{\text{Ph-OH}}$. Так, при роботі з 1,5 %-вим розчином НПАР з підвищенням вмісту фенолу від 0,25 % до 1,00 % величина співвідношення $\mu_{\text{TX-100}}/\mu_{\text{Ph-OH}}$ зменшується в інтервалі 1,85–0,66.

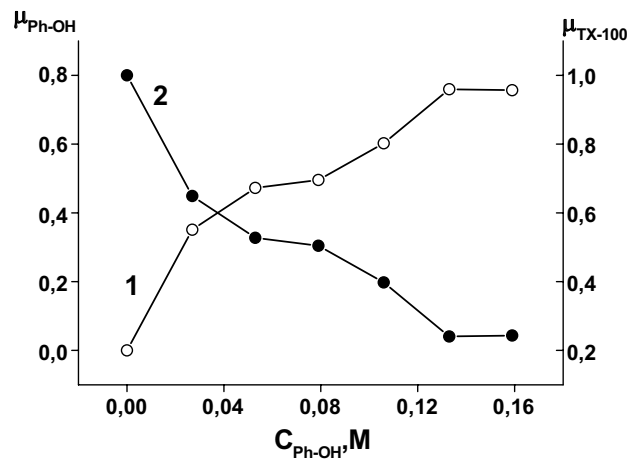


Рис. 2. Залежність мольних часток фенолу(1) та Triton X-100(2) у мицелярній фазі від концентрації фенолу. $C_{\text{TX}} = 1,5\%$

Також у роботі розраховано мольні частки Triton X-100 ($\mu_{\text{TX-100}}$) і фенолу ($\mu_{\text{Ph-OH}}$) у мицелярній фазі НПАР. У загальному випадку, збільшення концентрації фенолу у вихідному розчині приводить до зростання вмісту фенолу у мицелярній фазі та зменшення вмісту в ній НПАР (рис. 2). Наприклад, значення $\mu_{\text{Ph-OH}}$ і $\mu_{\text{TX-100}}$ у фазах, сформованих із 1,5 %-го розчину НПАР у присутності 0,25 % фенолу становлять відповідно 0,35 і 0,65 %. При збільшенні вмісту фенолу до 1,25 % значення $\mu_{\text{Ph-OH}}$ і $\mu_{\text{TX-100}}$ у мицелярних фазах становлять 0,76 і 0,24 %, відповідно. Цікаво, що зміни характеру залежності $\mu_{\text{Ph-OH}}$ та $\mu_{\text{TX-100}} = f(C_{\text{Ph-OH}})$ при $C_{\text{НПАР}} = 1,5\%$ спостерігаються строго при $\mu_{\text{Ph-OH}}/\mu_{\text{НПАР}} = 1$, що додатково підтверджує наявність декількох механізмів взаємодії фенолу з поліоксиетиленовим ланцюгом молекули НПАР.

Висновки. У роботі досліджено вплив фенолу на ліофільні властивості мицелярних фаз неіонної ПАР Triton X-100, утворених при температурі помутніння. Показана можливість цілеспрямованого регулювання складу та властивостей фенол-індукованих мицелярних фаз для їхнього ефективного використання з метою концентрування.

1. 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. Хим. и химическая технология. – 1991. – Т. 34, № 6. – С. 41–44.
 2. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. – М., – 1982. 3. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. хим. – 2002. – Т. 57, № 10. – С. 1018–1028. 4. Briganti G., Puvvada S., Blankschtein D. Effect of Urea on Micellar Properties of Aqueous Solutions of Nonionic Surfactants // J. Phys. Chem. – 1991. – Vol 95, № 22. – P. 8989–8995.
 5. Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Ishchenko V.B., Kulichenko S.A. Flame atomic absorption determination of manganese (II) in natural water after cloud point extraction // Talanta. – 2004. – Vol. 64, № 4. – P. 853. 6. Hinze W.L. Pramauro E. A critical review of surfactant-mediated phase separations

(cloud point extractions): theory and applications // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. – 1993. – Vol. 24, № 2. – P. 133–177. 7. Дорошук В.А., Куличенко С.А. Концентрирование кадмия фазами неионогенного ПАВ ОП-10 при температуре помутнения // ЖАХ. – 2005. – Т. 60, № 5. – С. 458.
 8. Shariati S., Yamini Y. Cloud point extraction and simultaneous determination of zirconium and hafnium using ICP-OES // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – Vol. 298, № 1. – P. 419. 9. Quina F.H., Hinze W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – Vol. 38, № 11. – P. 4150–4168. 10. Wang Z., Zhao F., Li D. Determination of solubilization of phenol at coacervate phase of cloud point extraction // Colloids Surfaces. – 2003. – Vol. 216, № 1–3. – P. 207.

Надійшла до редколегії 28.02.07

УДК 543.62:543.21+541.183

В. Зайцев, д-р хім. наук,
 О. Трохименко, канд. хім. наук,
 В. Самусева, інж.

ІОНООБМІННІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕТИЛСУЛЬФОКРЕМНЕЗЕМУ

Визначено динамічні іонообмінні характеристики кремнезему з ковалентно закріпленими етилсульфокислотними групами. Установлено, що даний іоніт проявляє властивості сильнокислотного катіоніту, що сорбує метали за електростатичним механізмом.

Dynamic ion-exchange properties of silica immobilized with covalent ethyl-sulphonic groups was studied. It was found that this ionexchanger had properties of strong-acid ionexchanger and adsorbed metals by electrostatic mechanism.

Вступ. Актуальним для процесів водоочищення, концентрування та розділення катіонів металів є створення іонообмінників на основі неорганічних матеріалів [7]. Широковживані іонообмінники на основі органічних високомолекулярних сполук, що містять сульфогрупи [2], мають ряд недоліків, а саме: низьку термічну та радіаційну стійкість, повільне встановлення сорбційної рівноваги, здатність у розчинах до набухання. Перелічені недоліки відсутні в іонообмінниках на основі кремнеземів з ковалентно закріпленими іонообмінними групами, зокрема органічними сульфокислотами [11]. Дані матеріали мають значні перспективи, зокрема як адсорбенти [8], каталізатори [10], аніоно- та катіонообмінники [6], а також для використання у високоефективній рідинній іонообмінній хроматографії [9].

Мета роботи – визначити головні іонообмінні характеристики кремнезему з ковалентно закріпленими на його матриці етилсульфокислотними групами та встановити ряди сорбції катіонів низки металів на цьому матеріалі.

Об'єкти й методи дослідження. Катіоніт з ковалентно закріпленими етилсульфокислотними групами синтезували за методикою, що включає взаємодію NaHSO_3 з C_2H_5 -групами, прищепленими на SiO_2 [1]. Концентрацію іонообмінних етилсульфокислотних груп визначали методами потенціометричного та кондуктометричного титрування. Іонообмінні характеристики іоніту вивчали в динамічних умовах, регулюючи швидкість пропускання розчинів через колонку із сорбентом перистальтичним насосом НП-1М. Розчини хлоридів чи нітратів металів готували за загальноприйнятими методиками [5;13]. Кислотність розчинів контролювали іономіром И-160М. Електропровідність розчинів вимірювали мостом змінного струму Р-5058 з робочою частотою 1 кГц.

Визначення концентрації іонообмінних груп, закріплених на кремнеземній матриці, методом потенціометричного титрування. У стакан об'ємом 50 см³ вміщували 0,1000 г етилсульфокремнезему, додавали 25 см³ 0,01 моль/дм³ розчину хлориду натрію і для врівноваження іонообмінних процесів витримували протягом 24 год. Після цього суспензію відтитрували 0,01 моль/дм³ розчином гідроксиду натрію. За перегином на кривій титрування чи за положенням максимуму диференційної кривої титрування знаходили об'єм титранту, витрачений для досягнення точки еквівалентності.

Концентрацію іонообмінних груп на поверхні етилсульфокремнезему розраховували за формулою [12]:

$$N = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 1000}{g},$$

де N – концентрація іонообмінних груп на поверхні іоніту, ммоль/г; C_{NaOH} – концентрація титранту, моль/дм³; V_{NaOH} – об'єм титранту, який витрачено для досягнення точки еквівалентності, дм³; g – наважка іоніту, г.

Визначення концентрації іонообмінних груп, закріплених на кремнеземній матриці, методом кондуктометричного титрування. Суспензію 0,1000 г сорбенту в 30 см³ деіонізованої води, витриману протягом 24 год, титрували 0,0225 моль/дм³ розчином гідроксиду натрію в посудині Арреніуса з електродами з невороненої платинової жерсті. Концентрацію іонообмінних груп розраховували за формулою, яку наведено раніше.

Підготовки іоніту для проведення сорбційних досліджень. Через скляну колонку розміром 0,5x10 см, що містила 0,500 г катіоніту, пропускали 0,1 моль/дм³ соляну кислоту зі швидкістю 1 см³/хв до рН_{елюату} ≈ 1. Надлишок кислоти видаляли, пропускаючи через колонку з іонітом дистильовану воду до рН_{елюату} ≈ 4,5÷5.

Вивчення іонообмінних характеристик сорбенту в динамічних умовах. Через колонку, що містила 0,500 г підготовленого катіоніту, зі швидкістю 1 см³/хв пропускали 0,002 моль/дм³ розчини солей металів (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+}). Відбирали елюат порціями по 2 см³ і вимірювали рН елюату. Величини динамічної обмінної ємності іоніту "до проскоку" і повної динамічної обмінної ємності розраховували за формулами [12]:

$$\text{ДОЕ} = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} C_i \cdot V_a \cdot 1000}{g}; \quad \text{ПДОЕ} = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} C_i \cdot V_a \cdot 1000}{g},$$

де ДОЕ – динамічна обмінна ємність іоніту "до проскоку", ммоль/г; ПДОЕ – повна динамічна обмінна ємність іоніту, ммоль/г; C_i – концентрація кислоти в кожній порції елюату, що виділилася в результаті іонообмінного процесу, ммоль/дм³; V_a – об'єм порції елюату, дм³; g – наважка іоніту, г.

Результати та їх обговорення. Широковживаним методом для визначення концентрації іоногенних груп та ступеня їхньої дисоціації є метод потенціометричного титрування. Аналіз кривої потенціометричного титру-