

УДК: 543.2,542.61,661.185

С.О. Лелюшок, С.А. Куліченко, В.О. Дорошук

**ФАЗОУТВОРЕННЯ У РОЗЧИНАХ НЕІОННОЇ ПАР ОП-7
У ПРИСУТНОСТІ АЛІФАТИЧНИХ АМІНІВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОМУТНІННЯ**

Досліджено вплив кислотності та концентрації компонентів на властивості міцелярно-екстракційної системи неіонної ПАР у присутності аліфатичних амінів. Показано, що характер впливу аміну на параметри фазового розшарування залежить від форми його існування та концентрації. Встановлено, що зміна температури помутніння і об'єму міцелярних фаз у присутності амінів може виступати критерієм зміни ліофільних властивостей приймаючих фаз НПАР.

ВСТУП. Найбільш вивченим та широко вживаним методом концентрування мікродомішок є рідинна екстракція [1, 2]. Метод ґрунтується на міжфазовому розподілі субстратів між водним розчином та органічним розчинником. При цьому визначальними факторами ефективності та вибіркової концентрування є сольватаційна активність та полярність приймаючої органічної фази [1].

Альтернативою традиційній екстракції виступає міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння. Метод ґрунтується на розподілі субстратів між водною та міцелярною фазами, яка формується при нагріванні водно-міцелярних розчинів неіонних ПАР за рахунок дегідратації поліоксетиленового ланцюга НПАР [3]. Міцелярна екстракція фазами НПАР є ефективним методом концентрування іонів металів, органічних токсикантів, розділення біологічно-активних молекул та очистки біоматеріалів [37]. Введення в міцелярно-екстракційні системи гідротропних добавок приводить до значного зниження температури помутніння і фазоутворення може відбуватися вже при кімнатних температурах. Використання індукованої додатками гідротропів низькотемпературної міцелярної екстракції в аналізі дає змогу концентрувати метали, що легко гідролізують, а також леткі та лабільні субстрати [8].

Характеристики фазоутворення у розчинах неіонних ПАР і властивості утворюваної міцелярної фази є визначальними у методі міцелярної екстракції і обумовлюють ефективність вилучення мікродомішок [9]. Найбільш важливими параметрами системи виступають температура помутніння ($T_{\text{п}}$) розчинів НПАР, об'єм ($V_{\text{м.ф}}$) та ліофільні вла-

стивості утворюваної міцелярної фази. Значною мірою ці параметри залежать від природи та концентрації ПАР [10]. При цьому введення субстрату в міцелярно-екстракційну систему також може змінювати параметри фазоутворення [11].

Температура помутніння — ключовий параметр умов проведення концентрування. Об'єм сформованої при нагріванні фази НПАР визначає коефіцієнт абсолютного концентрування у міцелярно-екстракційній системі. Ліофільні властивості приймаючої фази обумовлюють ефективність та вибірковість виділення мікрокомпонентів. Критерієм ліофільності фаз НПАР виступає співвідношення вода—ПАР у міцелярній фазі. Таким інтегральним параметром ліофільних властивостей виступають числа гідратації (χ_r) НПАР у міцелярній фазі [11].

Загалом при розгляді властивостей міцелярно-екстракційних систем слід враховувати класичний міжфазовий розподіл субстрату (фізичний розподіл у системі рідина—рідина), різноманітні взаємодії субстрату і фази (гідрофобне зв'язування) та модифікуючу дію субстрату на систему. Сукупність цих взаємодій зумовлює зміну параметрів фазоутворення і, як наслідок, природи приймаючої міцелярної фази.

У літературі наявний масив даних про вплив концентрації, природи гідрофобної і гідрофільної частин молекули неіонної ПАР, добавок іонних ПАР, різноманітних органічних розчинників, сполук кислотної природи та електролітів на температуру помутніння розчинів НПАР [5, 8, 12—24]. Разом з цим, питання про вплив субстратів основної природи на параметри фазоутворення у розчинах НПАР залишається відкритим. Представ-

никами такого класу сполук виступають аміни, які є класичними реагентами, що широко використовують для рідин-рідинного та міцелярно-екстракційного концентрування іонів металів у вигляді амінних та амінокарбоксилатних комплексів [25—27]. Тому у роботі прослідкували вплив концентрації та форми аліфатичних амінів на температуру помутніння, об'єм та ліофільні властивості міцелярних фаз неіонної ПАР ОП-7.

Вибір ОП-7 (поліоксietильований алкілфенол зі ступенем оксietильовання 6—7) був обумовлений його доброю розчинністю у воді, низьким значенням критичної концентрації міцелоутворення, значною сольобілізаційною ємністю та прийнятною температурою помутніння. Крім того, оксietильовані алкілфеноли здатні до більш швидкого, у порівнянні з іншими неіонними ПАР, формування міцелярних фаз при нагріванні; характеризується компактністю та високою в'язкістю утворених міцелярних фаз, що дозволяло відокремлювати їх від водного розчину декантацією.

Використовували октиламін фірми Merck. Препарат додатково очищали кип'ятінням зі зворотнім холодильником у присутності твердого КОН з наступною перегонкою з колонкою Вігре за методикою [28]. Вибір октиламіну був обумовлений його прийнятною гідрофобністю, здатністю добре сольобілізуватись розчинами НПАР та відповідним широким використанням при міцелярній екстракції іонів металів у вигляді амінокарбоксилатних комплексів. Дослідження впливу форми аміну на параметри міцелярно-екстракційної системи проводили з урахуванням значень їх рК у розчинах НПАР [29]. Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра рН340 зі скляним електродом ЭСЛ-43-07.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Водні розчини НПАР поміщали в калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали у штативи і занурювали у водяну баню. Температуру розчинів контролювали за допомогою термометрів, вміщених у циліндри та безпосередньо у водяну баню. Нагрівання розчинів проводили зі швидкістю $\sim(0.5\text{—}1.0)^\circ\text{C}/\text{хв}$. Температуру помутніння реєстрували при появі характерної опалесценції розчинів. Після витримання розчинів до повного фазового розшарування фіксували об'єм утвореної міцелярної фази, що збиралась на дні циліндра.

Розрахунок чисел гідратації проводили на основі визначених параметрів фазового розшару-

вання — об'єму водної та міцелярної фаз і вимірювань залишкової концентрації неіонної ПАР у водному розчині після розшарування [31], яку визначали спектрофотометричним методом по реакції з малахітовим зеленим і додецилсульфатом натрію [32].

Температура помутніння та об'єм міцелярної фази ОП-7 виявилися чутливими до введення у систему аліфатичних амінів. Зміна обох параметрів визначається не лише присутністю амінів, але і формою їх існування у розчині (рис. 1). Так, у присутності молекулярної форми октиламіну (рН 10,

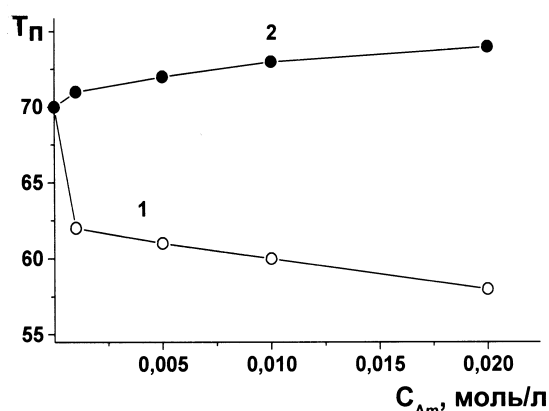


Рис. 1. Залежність температури помутніння 2 %-го розчину ОП-7 від концентрації октиламіну при рН 10 (1) і 4 (2).

$C_{Am}=0.005$ моль/л) температура помутніння 2 %-го розчину ОП-7 зменшувалась на 9°C і становила 61°C . Збільшення вмісту аміну приводило до подальшого монотонного зменшення величини T_p : при концентрації октиламіну 0.02 моль/л воно становило 58°C . На противагу цьому, гідрофільна протонувана форма октиламіну (рН 4) сприяє підвищенню температури помутніння розчину НПАР. Так, при концентрації аміну 0.005 моль/л температура помутніння у системі дорівнювала 71°C , а при $C_{Am}=0.02$ моль/л — 74°C .

Порівняння значень T_p (різниця між температурами помутніння індивідуального розчину НПАР та розчину НПАР у присутності аміну) для 2 %-го розчину ОП-7 у присутності молекулярної та протонуваної форм октиламіну свідчить про більш суттєвий вплив саме молекулярної форми на помутніння у системі. Такий вплив пояснюється проявом більш сильних гідрофобних взаємодій між неіонною ПАР та гідрофобною молекулярною формою октиламіну у порівнянні з аналогічними взаємодіями між НПАР та протонуваним аміном.

У присутності мінімальної кількості молекулярної форми алифатичного аміну об'єм утворюваної при нагріванні фази НПАР зменшується і при $C_{Am} \geq 0.005$ моль/л залежність $V_{м.ф} = f(C_{Am})$ виходить на плато. Ефективна сольобілізація гідрофобного октиламіну сприяє витісненню гідратної води з поліоксиетиленового шару міцел і значення $V_{м.ф}$ зменшується. Примітно, що протонувана форма октиламіну не змінює об'єму сформованої при температурі помутніння міцелярної фази.

Підвищення вмісту неіонної ПАР у вихідному розчині від 1 до 5 % збільшує гідратацію сформованої міцелярної фази (рис. 2). В свою чергу при збільшенні концентрації молекулярної форми октиламіну спостерігається різка гідрофобізація фази НПАР і при $C_{Am} \geq 0.005$ моль/л залежність $\chi_r = f(C_{Am})$ виходить на плато (рис. 3). При цьому протонувана форма октиламіну на ліофільні властивості міцелярних фаз не впливає.

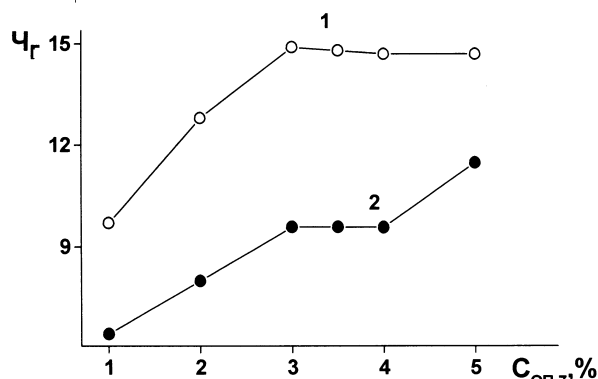


Рис. 2. Залежність чисел гідратації НПАР у міцелярній фазі від концентрації ОП-7 за відсутності (1) та у присутності октиламіну (2). $C_{Am} = 0.01$ моль/л.

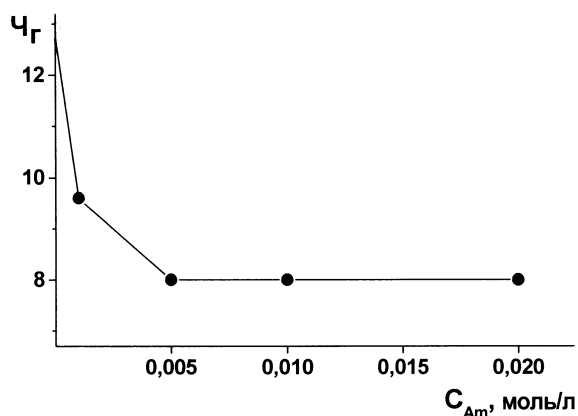


Рис. 3. Концентраційна залежність чисел гідратації НПАР у міцелярній фазі ОП-7. $C_{НПАР} = 2\%$, рН 10.

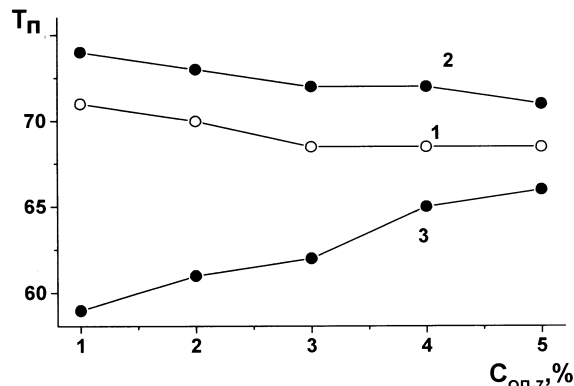


Рис. 4. Температура помутніння розчинів ОП-7 від концентрації НПАР за відсутності (1) та у присутності октиламіну (2, 3). $C_{Am} = 0.01$ моль/л, рН 4 (2), 10 (3).

Отримані дані свідчать про протилежно спрямовану дію різних форм субстрату на ліофільні властивості системи. Так, сольобілізація молекулярної електронейтральної форми октиламіну послаблює гідратацію міцел ОП-7 у розчині, утворювана міцелярна фаза гідрофобізується і температура помутніння зменшується. В результаті у системі формується більш гідрофобна компактна міцелярна фаза неіонної ПАР, що має невеликий об'єм. І, навпаки, сольобілізація протонуваної форми субстрату посилює гідратацію поліоксиетиленового ланцюга НПАР, що приводить до гідрофілізації системи в цілому і підвищення температури помутніння.

У роботі дослідили вплив концентрації неіонної ПАР на температуру помутніння та об'єм міцелярної фази у присутності октиламіну. Так, на відміну від чистих розчинів НПАР, у присутності молекулярної форми аміну збільшення концентрації ОП-7 приводить до зростання величини T_n . При цьому в дослідженому діапазоні концентрацій НПАР, у порівнянні з чистими розчинами, температура помутніння є меншою. Найбільше зменшення T_n спостерігається для розведених розчинів НПАР з концентрацією 1—2 %. У таких розчинах мольна частка аміну є найбільшою і гідрофобні взаємодії та їх вплив на параметри розшарування проявляються найсильніше. Зменшення частки аміну у системі логічно приводить до конвергенції залежностей $T_n = f(C_{НПАР})$ (рис. 4).

У присутності протонуваної форми октиламіну (рН 4) з підвищенням вмісту неіонної ПАР температура помутніння зменшується. В інтервалі концентрації НПАР 1—5 % зареєстровані значення T_n є більшими у порівнянні з чистими розчинами ОП-7. Зміна температури помутніння роз-

чинів НПАР під дією протонованої форми у порівнянні з впливом молекулярної форми субстрату не така суттєва (рис. 4).

Як для індивідуальних розчинів НПАР, так і у присутності аміну, з підвищенням вмісту неіонної ПАР у вихідному розчині об'єм міцелярної фази монотонно збільшується. У присутності молекулярної форми аміну значення $V_{м.ф}$ менше, ніж для чистих розчинів, а в присутності протонованої форми об'єм фази дещо зростає.

Введення у систему аміну приводить до гідрофобізації фази НПАР і відповідного зменшення чисел її гідратації. Гідрофобізація міцелярної фази під дією молекулярної форми октиламіну підтверджується також ходом кривих $\chi_r = f(C_{НПАР})$ (рис. 2). Загалом, з підвищенням вмісту неіонних поверхнево-активних речовин у вихідному розчині розраховані числа гідратації поступово зростають і гідрофільність фази збільшується.

Як зазначалося, температура помутніння є своєрідним індикатором ліофільних властивостей міцелярно-екстракційної системи. У цьому зв'язку логічним вбачався пошук кореляції $\Delta T_{п} = f(\chi_r)$ з числами гідратації НПАР у міцелярній фазі. Як видно з рис. 5, у діапазоні концентрацій ОП-7 1—5 % залежність $\Delta T_{п} = f(\chi_r)$ у присутності молеку-

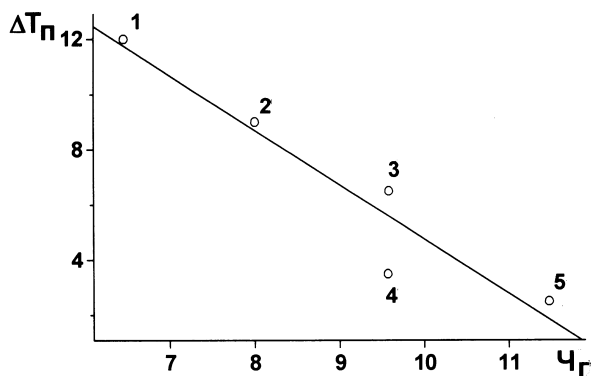


Рис. 5. Взаємозв'язок різниці температури помутніння розчинів ОП-7 з числами гідратації НПАР в утворених у присутності октиламіну міцелярних фазах. $C_{Am} = 0.01$ моль/л, рН 10. Точки 1–5 відповідають 1—5 %-й концентрації розчину ОП-7.

лярної форми октиламіну близька до лінійної ($r = 0.92$), що підтверджує взаємозв'язок температури помутніння і ліофільних властивостей утвореної при нагріванні міцелярної фази НПАР.

Також у роботі дослідили зміну $\Delta T_{п}$ 2 %-х розчинів ОП-7 у присутності молекулярної форми октиламіну від чисел гідратації НПАР у фазі

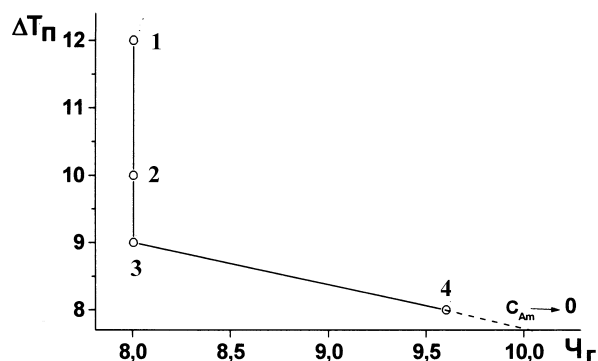


Рис. 6. Залежність різниці температури помутніння розчинів ОП-7 у присутності октиламіну від чисел гідратації НПАР у фазі. $C_{НПАР} = 2\%$, рН 10.

(рис. 6). Введення мінімальної кількості октиламіну ($C_{Am} = 0.003$ моль/л) у систему суттєво зменшує температуру помутніння у порівнянні з чистими розчинами ОП-7. Подальше підвищення вмісту аміну не змінює чисел гідратації НПАР і $\Delta T_{п}$ продовжує зростати. Зміна характеру залежності $\Delta T_{п} = f(\chi_r)$ у порівнянні з такою для індивідуальних розчинів ОП-7 показує, що зменшення температури помутніння і відповідне збільшення $\Delta T_{п}$ у присутності аміну обумовлюється не лише зміною ліофільності фази, але й іншими чинниками.

Таким чином, у роботі досліджено вплив концентраційних умов і кислотності на параметри фазового розшарування та ліофільні властивості утворених у присутності алифатичних амінів міцелярних фаз неіонної ПАР. Показано, що характер впливу аміну на параметри фазового розшарування залежить від форми його існування та концентрації. При цьому дія протонованої форми порівняно невелика. У присутності молекулярної форми аміну спостерігається зменшення температури помутніння і об'єму міцелярної фази внаслідок гідрофобізації системи. Гідрофобізуючий вплив аміну підтверджується розрахунком чисел гідратації НПАР у міцелярній фазі. Підвищення вмісту неіонної ПАР у вихідному розчині нівелює гідрофобізуючу дію аміну. Отримані дані вказують, що температура помутніння і об'єм фази у присутності аміну може виступати критерієм ліофільності приймаючої міцелярної фази.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние различных факторов на свойства мицеллярно-экстракционной системы неионного ПАВ ОП-7 в присутствии алифатических аминов. Показано, что характер влияния амина на пара-

метры фазового расслоения зависит от формы его существования в растворе и концентрации. Установлено, что изменение температуры помутнения и объема фаз в присутствии амина может выступать критерием изменения лиофильности принимающей фазы.

SUMMARY. The influence of different factors on the properties of the micellar-extraction system of non-ionic surfactant at the presence of the aliphatic amines was investigated. It was shown, that the form and amine concentration in the solution determines the influence of amine on the cloud point and the volume of surfactant-rich phase. The lyophilic properties of surfactant-rich phases can be estimated with the cloud point temperature and the volume of surfactant-rich phases as parameters.

1. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. -Л.: Химия, 1991.
2. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія навколишнього середовища. -Київ: Либідь, 1996.
3. Quina F.H., Hinze W.L. // Ind. Eng. Chem. Res. -1999. -**38**, №11. -P. 4150—4168.
4. Hinze W.L., Pramauro E. // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. -1993. -**24**, № 2. -P. 133—177.
5. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. -2002. -**57**, № 10. -С. 1018—1028.
6. Wang Zh., Zhao F., Li D. // Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2003. -**216**, № 1-3. -P. 207—214.
7. Szymanowski J., Apostoluk W. // J. Colloid Interface Sci. -2000. -**228**, № 1. -P. 178—181.
8. Беширова О.І., Дорошук В.О., Куліченко С.А. // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. -2006. -№ 43. -С. 39—41.
9. Дорошук В.О. Дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2003.
10. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под ред. М.Ю. Плетнева. -М.: ООО Фирма Кламель, 2002.
11. Куліченко С.А., Дорошук В.О. // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. -2002. -№ 38. -С. 20—24.
12. Shiloach A., Blankschtein D. // Langmuir. -1998. -**14**, №7. -P. 1618—1636.
13. Sarmoria C., Puvvada S., Blankschtein D. // Ibid. -1992. -**8**, № 11. -P. 2690—2697.
14. Zoeller N.J., Shiloach A., Blankschtein D. // Chemtech. -1996. -**26**, № 3. -P. 24—31.
15. Puvvada S., Blankschtein D. // J. Chem. Phys. -1990. -**92**, № 6. -P. 3710—3724.
16. Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Rakhilchuk O.O., Kulichenko S.A. // J. Colloid Interface Sci. -2006. -**299**, № 1. -P. 403—409.
17. Marszall L. // Colloids and Surfaces. -1987. -**25**, № 2-4. -P. 279—285.
18. Gu T., Galera-Gymez P.A. // Ibid. -1995. -**104**, № 2-3. -P. 307—312.
19. Куліченко С.А., Дорошук В.А. // Укр. хім. журн. -2003. -**69**, № 1. -С. 15—19.
20. Sahakaro K., Chaibundit C., Kaligradaki Z. et al. // Europ. Polymer J. -2000. -**36**, № 9. -P. 1835—1842.
21. Desai P.R., Jain N. J., Bahadur P. // Colloids and Surfaces A. -2002. -**197**, № 1-3. -P. 19—26.
22. Materna K., Szymanowski J. // J. Colloid Interface Sci. -2002. -**255**, № 1. -P. 195—201.
23. Materna K., Milosz I., Miesiac I. et al. // Environ. Sci. Technol. -2001. -**35**, № 11. -P. 2341—2346.
24. Szymanowski J., Apostoluk W. // J. Colloid Interface Sci. -2000. -**228**, № 1. -P. 178—181.
25. Шмидт В.С. Экстракция аминами. -М.: Атомиздат, 1970.
26. Сухан В.В. Дис. ... докт. хім. наук. -Київ, 1980.
27. Matsumoto M., Takahashi T., Fukushima K. // Separation and Purification Technology. -2003. -**33**, № 1. -P. 89—93.
28. Armagero W.L.F. Purification of laboratory chemicals. -New York. -P. 523.
29. Lelyushok S.O., Doroschuk V.O., Kulichenko S.A. // Методы и объекты химического анализа. -2008. -**3**, № 2. -С. 207—214.
30. Корестелев П.П. Приготовление растворов для химикоаналитических работ. -М.: Изд-во АН СССР, 1964.
31. Куліченко С.А., Сухан В.В. // Хімія і технологія води. -1995. -**17**, № 3. -С. 260—267.
32. Сухан В.В., Куліченко С.А., Максимюк Е.Г., Доленко С.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1991. -**34**, № 6. -С. 41—44.