Кислотно-індуковані фази катіонної ПАР для цілей концентрування

С.А. Куліченко, М.Г.Щербина

Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01033 Київ, вул. Володимирська, 64
shcherbina@univ.kiev.ua

Надійшла: 17 грудня 2010 р./ Прийнята до друку: 24 грудня 2010 р.

Досліджено вплив саліцилової кислоти на параметри фазоутворення в розчинах катіонної поверхнево-активної речовини цетилпіридиній хлориду. Знайдено оптимальні умови формування рідких та компактних міцелярних фаз. Показано доцільність використання катіонних поверхнево-активних фаз для концентрування гідрофобних органічних субстратів аніонної та цвітеріонної природи.

S.A. Kulichenko, M.G. Shcherbyna ACID-INDUCED PHASES OF CATIONIC SURFACTANT CETYLPYRIDINIUM CHLORIDE FOR PRECONCENTRATING PURPOSES - The influence of salicylic acid on the parameters of phase separation in aqueous solutions of cationic surfactant cetylpyridinium chloride was investigated. The optimum conditions for liquid phase formation were found. The reasonability of application of the cationic phases for the preconcentrating of hydrophobic anionic and zwitterionic organic substrates was shown.

Ключові слова: цетилпіридиній хлорид, міцелярна екстракція, концентрування

Key words: cetylpyridinium chloride, micellar extraction, preconcentrating

ВСТУП

Зручною та екобезпечною альтернативою класичній екстракції органічними розчинниками виступає міцелярна екстракція фазами на основі неіонних поверхнево-активних речовин (ПАР) при температурі помутніння. Перспективність застосування міцелярно-екстракційного концентрування в аналізі обумовлена досягненням високих коефіцієнтів абсолютного концентрування, здатністю вилучати як гідрофобні, так і гідрофільні субстрати та легкістю сполучення з різними фізико-хімічними методами визначення. Однак необхідність нагрівання системи до температури помутніння обмежує застосування фаз на основі неіонних ПАР для концентрування лабільних мікрокомпонентів. З іншого боку фазові переходи у розчинах іонних поверхнево-активних речовин відбуваються при відносно низьких температурах, що дає змогу розширити асортимент визначуваних речовин. Формування іонних міцелярних фаз обумовлено зникненням міцелярної складової розчинності при охолодженні розчинів нижче температури Крафта, а надлишок ПАР формує кристалічний осад [1]. Добавки електролітів [2, 3], органічних розчинників [4] та інших модифікаторів [5, 6] додатково стимулюють фазове розшарування.

Ефективною модифікуючою добавкою для багатьох систем на основі неіонних та аніонних ПАР є саліцилова кислота (HSal) [7, 8]. Введення HSal у розчини ПАР сприяє утворенню в системах рідких компактних фаз. Показано, що ефективність вилучення субстратів у такі рідкі фази вище, ніж у кристалічні [9]. Фази на основі аніонних ПАР використовують для концентрування неокупроїного комплексу міді (I) [10], вітаміну Е [11] та поліциклічних ароматичних вуглеводів [12]. Разом з цим, у літературі практично відсутня інформація про застосування в аналізі катіонних поверхнево-активних фаз, які вбачаються перспективними для концентрування органічних аніонних субстратів. Поєднання міцелярної екстракції фазами катіонних ПАР (КПАР) з фізико-хімічними методами визначення може сприяти покращенню вибірковості та чутливості гібридних аналітичних методик.

Однією з найбільш вживаних в аналітичній практиці катіонною ПАР є цетилпіридиній хлорид (ЦПХ), який характеризується оптимальними значеннями розчинності, критичної концентрації міцелоутворення, температури Крафта та солюбілізаційної ємності [1]. Метою роботи було вивчити закономірності фазоутворення у розчинах ЦПХ у присутності саліцилової кислоти та дослідити можливість застосування

© С.А. Куліченко, М.Г.Щербина

утворюваних у таких системах фаз для цілей концентрування.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі використовували цетилпіридиній хлорид ("Merck" з вмістом основної речовини > 99 %), саліцилову кислоту, сульфофталеїнові індикатори, основні барвники трифенілметанового ряду та азобарвники кваліфікації "ч.д.а"; їх робочі розчини готували розчиненням відповідних точних наважок у дистильованій воді. Розчин нітратної кислоти готували за фіксаналом. Точну концентрацію розчину NaOH визначали титруванням стандартним розчином соляної кислоти. Для приготування розчинів кислоти та лугу використовували бідистильовану воду, звільнену від розчиненого у ній CO_2 кип'ятінням. Спектри поглинання розчинів вимірювали на спектрофотометрах СФ-46 та КФК-3. Кислотність розчинів контролювали за допомогою pH-метра "pH-340" зі скляним електродом ЭСЛ-43-07.

Вміст ЦПХ у міцелярній та водній фазі визначали за реакцією з бромфеноловим синім (БФС) з утворенням іонного асоціату, стабілізованого додаванням неіонної ПАР Triton X-100 [13].

Вміст саліцилової кислоти у міцелярній та водній фазі визначали методом УФ-спектроскопії. Світлопоглинання попередньо розведених розчинів вимірювали при λ_{max}=300 нм у кюветі *з l*= 1 см до і після розшарування фаз.

Вміст нітратної кислоти у фазах проводили методом pH-метричного титрування. Нітратна та саліцилова кислота у розчині ЦПХ не розтитровуються. Тому, вміст нітратної кислоти у системах до та після розшарування фаз визначали як різницю між загальною концентрацією кислот та концентрацією саліцилової кислоти.

Методика міцелярно-екстракційного концентрування.

Водні розчини ЦПХ, які містили всі необхідні компоненти, поміщали в калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали в штативі і занурювали у водяну баню. Температуру розчинів контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо у водяну баню. Нагрівання розчинів проводили зі швидкістю ~ 1°C / хв до гомогенізації систем. Після цього розчини поступово охолоджували у водній (льодяній) бані і при появі характерної опалесценції фіксували температуру фазоутворення ($T_{ФУ}$) для кожної дослідженої системи. Після повного фазового розділення фіксували об'єм ($V_{МФ}$) та агрегатний стан фази і відділяли водну фазу декантацією.

Розподіл органічних реагентів контролювали спектрофотометричним методом, вимірюючи світлопоглинання розчинів при довжині хвилі максимуму відповідного реагенту до і після розшарування фаз, а також міцелярної фази після її розведення.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.

Попередніми дослідженнями показано, що при охолоджені індивідуальних розчинів ЦПХ утворюється кристалічний осад, об'єм якого збільшується із збільшенням концентрації ЦПХ. Введення саліцилової кислоти у кислі розчини ЦПХ при кімнатній температурі сприяє утворенню в системі рідкої фази невеликого об'єму. Формування такої фази відбувається у доволі вузькому інтервалі pH 0,5–1,0, за умов існування молекулярної форми саліцилової кислоти. При більших значеннях pH саліцилова кислота перебуває у дисоційованій формі, що може сприяти формуванню асиметричних міцел. Однак у системі спостерігається утворення осаду великого об'єму, що можна пояснити малою розчинністю саліцилату цетилпіридинію. З урахуванням цього всі подальші експерименти проводили при pH=1.

Введення невеликих концентрацій саліцилової кислоти ($C_{HSal} \leq 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) у розчини ЦПХ зменшує температуру фазоутворення (рис.1). Однак подальше зростання вмісту саліцилової кислоти у системі сприяє збільшенню значення $T_{ФУ}$. Із збільшенням концентрації саліцилової кислоти об'єм утворюваної міцелярної фази зменшується.

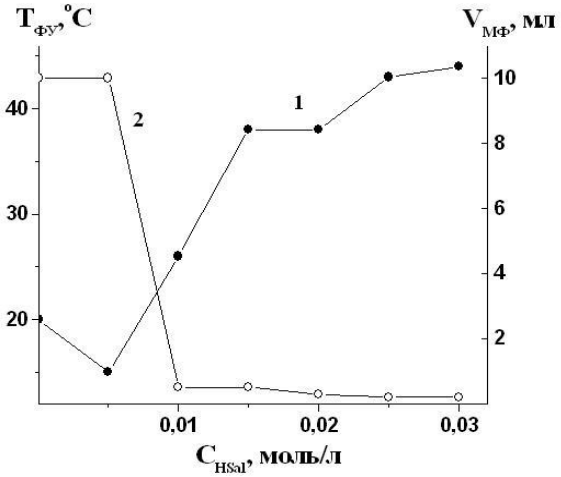


Рис.1. Залежність температури фазоутворення (1) та об'єму (2) утворюваної у системі ЦПХ-HSal фази від концентрації саліцилової кислоти. $C_{ЦПХ}$=0,01 моль/л, pH=1,V_0=10 мл

При цьому на залежності $V_{МФ}=f(C_{HSal})$ при мольному співвідношенні $C_{HSal}:C_{ЦПХ}$=1:1 спостерігається різкий злам, що пояснюється перебудовою міцелярної фази з кристалічної великого об'єму в рідку компактну фазу.

Встановлено, що агрегатний стан катіонної фази ЦПХ та параметри концентрування можна

регулювати за рахунок зміни концентрацій саліцилової кислоти та ЦПХ. Так, із збільшенням вмісту ЦПХ температура фазоутворення зменшується, а об'єм утворюваної фази, навпаки, збільшується (рис.2). При $C_{ЦПХ} \leq 0{,}03$ моль/л у системі утворюється рідка компактна фаза. Подальше збільшення концентрації ЦПХ сприяє формуванню нещільного осаду по всьому об'єму розчину, використання якого для цілей концентрування є недоцільним. Рідкі компактні фази, що утворюються в системах із вмістом ЦПХ та саліцилової кислоти у межах 0,01–0,03 моль/л, для екстракції мікрокомпонентів вбачаються більш перспективними.

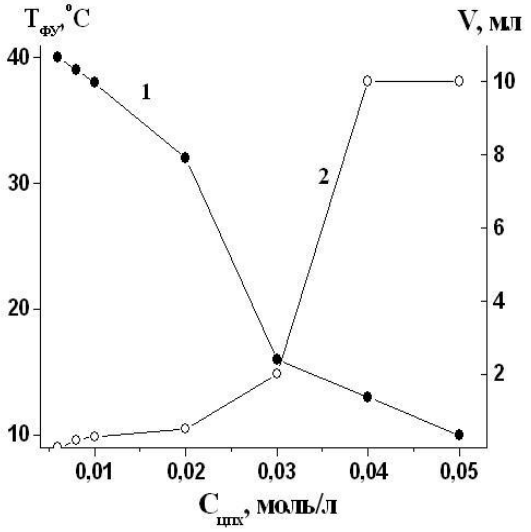


Рис.2. Залежність температури фазоутворення (1) та об'єму фази (2) в системі ЦПХ-HSal від концентрації ЦПХ. C_{HSal}=0,02 моль/л, pH=1,V_0=10 мл

У роботі досліджено склад рідких поверхнево-активних фаз, які формуються у системі ЦПХ–HSal (табл.1). Примітно, що такі фази містять всі компоненти, які були присутні у вихідному розчині.

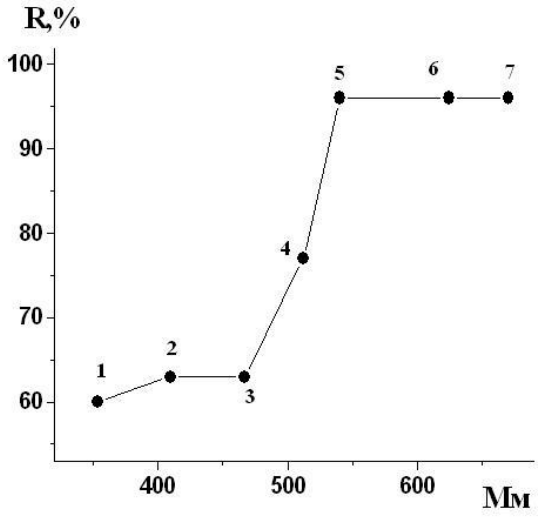
Таблиця 1. Мольні долі (x) та масові частки (ω) компонентів сформованої у системі ЦПХ-HSal міцелярної фази $C_{ЦПХ}$=0,01 моль/л, C_{HSal}=0,01 моль/л, pH=1 (0,1 моль/л HNO_3)

Компонент	x	ω, %
ЦПХ	0,21	0,39
HSal	0,16	0,13
HNO_3	0,10	0,03
H_2O	0,53	0,45

Так, крім значної кількості ЦПХ, до складу фази також входить велика кількість води, а вміст нітратної кислоти – найменший. Значний вміст КПАР та води у складі рідких компактних фаз дає змогу концентрувати як гідрофільні, так і гідрофобні субстрати.

На прикладі сульфофталеїнових індикаторів, основних барвників трифенілметанового ряду та азобарвників у роботі дослідили ефективність вилучення органічних реагентів фазами ЦПХ, модифікованими саліциловою кислотою. Різна природа модельних реагентів дала змогу прослідкувати вплив гідрофобності та заряду субстрату на характеристики міжфазового розподілу.

Гідрофобність сульфофталеїнових індикаторів змінюється у широких межах, однак близькість будови досліджених сульфофталеїнів дозволила передавати їх гідрофобність через молекулярну масу. В умовах проведення експерименту (pH=1) індикатори знаходились у жовтій формі моноаніонну. Показано, що із збільшенням гідрофобності субстрату ступінь його вилучення у фазу на основі ЦПХ збільшується (рис.3).



1 - феноловий червоний
2 - ксиленовий синій
3 - тимоловий синій
4 - бромфеноловий червоний
5 - бромкрезоловий пурпурний
6 - бромтимоловий синій
7 - бромфеноловий синій

Рис.3. Залежність ступеня вилучення сульфофталеїнових індикаторів у модифіковані саліцилової кислотою фази ЦПХ від їх молекулярної маси. $C_{ЦПХ}$=0,01 моль/л, C_{HSal}=0,01 моль/л, $C_{HInd}=4\cdot10^{-5}$ моль/л, pH=1

Характер отриманої залежності R=f(Мм) дозволив умовно поділити досліджені сульфофталеїни на три групи у залежності від їх гідрофобності. Так для переважно гідрофільних індикаторів (Мм в інтервалі 354–470) вплив молекулярної маси на ступінь вилучення незначний. Для помірно гідрофобних реагентів

© С.А. Куліченко, М.Г.Щербина

(Мм 470–540) цей вплив найбільший і характеризується висхідною ділянкою кривої R=f(Мм). Подальше збільшення гідрофобності забезпечує майже кількісне вилучення сульфофталеїнів і відповідна залежність виходить на плато. Отримані дані добре узгоджуються з традиційним розподілом органічних субстратів на групи гідрофобності при їх міцелярній екстракції [14, 15].

Примітним є досягнення практично кількісного вилучення аніонів гідрофобних сульфофталеїнів у катіонні рідкі фази. Інші екстракційні системи таких показників вилучення аніонних органічних сполук не забезпечують. Так, класичні органічні розчинники заряджені форми реагентів не вилучають. Зазвичай такі сполуки перед екстракцією переводять в електронейтральні асоціати, що призводить до зменшення вибірковості концентрування. З іншого боку, міцелярно-екстракційні системи на основі неіонних та аніонних ПАР характеризуються невисокими ступенями вилучення органічних аніонів. Тому рідкі компактні фази ЦПХ доцільно використовувати для аналітичного концентрування негативно заряджених гідрофобних субстратів.

Показники вилучення азобарвників у модифіковану фазу ЦПХ також добре корелюють із показником їх гідрофобності і із збільшенням гідрофобності субстрату ступінь вилучення загалом збільшується (табл.2). Так ступінь вилучення конго червоного – найбільш гідрофобного в ряду досліджених азобарвників, – складає 91%. Однак повнота вилучення не досягається, що обумовлено існуванням азобарвників у формі цвітер-іону в умовах проведення експерименту.

Таблиця 2. Ступені вилучення азобарвників у модифіковану фазу ЦПХ $C_{ЦПХ}$=0,01 моль/л, C_{HSal}=0,01 моль/л, pH=1, C_{HInd}=$4\cdot10^{-5}$ моль/л

Реагент	Мм	R, %
Метиловий червоний	269	79
Тропеолін 0	316	80
Метиловий оранжевий	327	80
Тропеолін 000	350	80
Тропеолін 00	375	86
Метаніловий жовтий	375	87
Конго червоний	697	91

Примітно, що ступені вилучення азобарвників з молекулярною масою в інтервалі 269–350 практично однакові, що формально, відповідає екстракції гідрофільних субстратів (перша група гідрофобності). При цьому, у порівняні з екстракцією моноаніонів сульфофталеїнів з більшою молекулярною масою, цвітер-іони азобарвників краще переходять у фазу ЦПХ. Такі неочікувано високі ступені вилучення цвітер-іонів можна пояснити суттєвим впливом будови частинки субстрату на параметри міцелярної екстракції. Відомо, що внаслідок радіальної організованості міцел ПАР і, відповідно, структурних одиниць міцелярних фаз, найкращими показниками міцелярно-екстракційного вилучення характеризуються дифільні частинки з витягнутою вздовж осі будовою [16]. Додатковим фактором підвищення ефективності міцелярної екстракції виступає наявність в складі частинки субстрату "якірного" функціонального угруповання, яке забезпечує електростатичне зв'язування з приймаючою фазою ПАР. Цим вимогам добре відповідають азобарвники у формі цвітер-іонів.

Невисокі ступені вилучення основних реагентів трифенілметанового ряду пояснюються електростатичним відштовхуванням позитивно заряджених частинок субстрату і катіонної міцелярної фази (табл.3). Проте і в цьому ряду із збільшенням гідрофобності реагентів ступінь вилучення збільшується. Низькі показники вилучення метилового зеленого зумовлені перебуванням реагенту в умовах проведення експерименту у формі дикатіона.

Таблиця 3. Ступені вилучення трифенілметанових барвників у модифіковану фазу ЦПХ $C_{ЦПХ}$=0,01 моль/л, C_{HSal}=0,01 моль/л, C_{HInd}=$4\cdot10^{-5}$ моль/л, pH=1

Реагент	Mm	Форма реагенту	R, %
Малахітовий зелений	329	R^{+}	20
Метиловий фіолетовий	346	R^{+}	28
Кристалічний фіолетовий	372	R^{+}	35
Метиловий зелений	387	R^{2+}	6

Отримані дані дозволили сформулювати ряд ефективності вилучення органічних субстратів у модифіковану фазу ЦПХ. Так, найкраще у катіонну поверхнево-активну фазу будуть вилучатися гідрофобні органічні аніони та реагенти цвітер-іонної природи, а найгірше – катіонні форми субстратів. При цьому із збільшенням позитивного заряду частинки ступінь вилучення додатково зменшується.

ВИСНОВКИ

У роботі досліджено вплив саліцилової кислоти на параметри фазоутворення у розчинах катіонної ПАР цетилпіридиній хлориду. Знайдено оптимальні концентраційні та температурні умови формування технологічно зручних низь-

котемпературних катіонно-активних фаз. Показано, що такі фази забезпечують досягнення високих коефіцієнтів абсолютного концентрування у поєднанні з ефективним вилученням субстратів. На прикладі сульфофталеїнових індикаторів, основних барвників трифенілметанового ряду та азобарвників показано, що на параметри міцелярно-екстракційного вилучення впливають гідрофобність, заряд та будова реагенту. При цьому кислотно-індуковані фази на основі ЦПХ доцільно використовувати для концентрування гідрофобних органічних субстратів аніонної та цвітер-іонної природи.

ЛІТЕРАТУРА

1. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества. – М.: Наука, 1991. – 250 с.
2. Kolesnikova E. N., Glukhareva N. A. The influence of an electrolyte on micelle formation in aqueous solutions of sodium monoalkyl sulfosuccinates // Rus. J. of Phys. Chem. A. – 2009. – 83,№12. – P.2322–2324 .
3. Zarei A.R. Cloud point formation based on mixed micelle in the presence of electrolyte for extraction, preconcentration, and spectrophotometric determination of trace amounts of hydrazine in water and biological samples // Anal. Biochem. –2007. – 369, № 2. – P.161–167.
4. Patón-Morales P., Talens-Alesson F. I. Flocculation of anionic surfactant micelles in the presence of hydrocarbons // Colloid and Polymer Science. –2000. – 278, № 7. – P.697–700.
5. Weili Y., Aihua Z., Rong G. Hydrotrope and hydrotrope-solubilization action of Vitamin C // Colloids and Surfaces A. – 2000. – 167, № 3. – P.293–303.
6. Roy B.K., Moulik S.P. Functions of hydrotropes (sodium salicylate, proline, pyrogallol, resorcinol and urea) in solution with special reference to amphiphile behaviors // Colloids and Surfaces A. – 2002. – 203, № 1–3. – P.155–166.
7. Куличенко С. А., Федорчук О. И., Дорощук В. А. Влияние природы, структуры и гидрофобности индуцирующих добавок на температуру помутнения водных растворов неионного ПАВ Triton X-100 // Доп. НАН Укр. – 2008. – 8. – С. 131–138.
8. Kulichenko S.A., Starova V.S. Phase separation in the sodium dodecylsulphate solutions in the presece of salicylic acid // Chem. Papers. – 2010. – 64, № 1. – P. 98-105.
9. Куличенко С.А., Старова В.С., Щербина М.Г., Дорощук В.А. Фазообразование в растворах додецилсульфата натрия в присутствии алифатических и ароматических спиртов // Укр. хим. журн. – 2009. – 75, №5-6. – С. 39-44.
10. Tagashira S., Murakami Y., Yano M., Sasaki Y. Extraction and Stripping of Copper (I) as a Neocuproine Complex in a Surfactant System and Determination of Copper in Steel. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1998. - Vol.71. – P. 2137-2140.
11. Casero I., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D. An acid-induced phase cloud point separation approach using anionic surfactants for the extraction and preconcentration of organic compounds // Anal. Chem. – 1999. – 71, № 20. – P. 4519–4526.
12. Goryacheva I.Yu., Shtykov S.N., Loginov A.S., Panteleeva I.V Preconcentration and fluorimetric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on the acid-induced cloud-point extraction with sodium dodecylsulfate // Anal. and Bioanal.Chem. – 2005. – 382, №6. – P. 1413–1418.
13. Пилипенко А.Т., Савранский Л.И., Куличенко С.А. Новые возможности фотометрических методов определения поверхностно-активных веществ // Журн. аналит. химии. – 1987. – 42, №8. – С.1493-1501.
14. Куличенко С.А., Дорощук В.О., Мицеллярная экстракция карбоновых кислот фазами неионного ПАВ ОП-10 при нагревании // Журн. общей хим. – 2003. – 73, №6. – С.909–913.
15. Куліченко С.А., Дорощук В.О., Лелюшок С.О. Міжфазовий розподіл аліфатичних амінів у міцелярно-екстракційній системі при температурі помутніння // Доп. НАН Укр. – 2007. – 8. – С. 133–137.
16. Дорощук В.О. Особливості міцелярно-екстракційного концентрування мікрокомпонентів фазами неіонних ПАР при температурі помутніння: дис. … канд. хім. наук : 02.00.02 / КНУ ім. Тараса Шевченка. – К., 2003. – 175 с.

© С.А. Куліченко, М.Г.Щербина