

УДК 543.2, 542.61, 661.185.1

С.А. Куличенко, М.Г. Щербина

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ЦЕТИЛПИРИДИНИЙ ХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Изучено влияние электролитов, минеральных и органических кислот на параметры фазообразования в водных растворах катионного поверхностно-активного вещества цетилпиридиний хлорида. Показано, что изменение кислотности влияет на температуру фазообразования, объем и агрегатное состояние формирующихся фаз. Найден оптимальные условия формирования компактных жидких катионно-активных фаз для концентрирования органических субстратов анионной природы.

**ВВЕДЕНИЕ.** Мицеллярная экстракция фазмионных поверхностно-активных веществ (ИПАВ) является эффективным методом концентрирования, который интенсивно развивается в последние годы [1—3]. По сравнению с традиционной мицеллярной экстракцией фазми на основе неионных ПАВ (НПАВ) метод имеет ряд преимуществ. Фазообразование в растворах НПАВ происходит при нагревании выше температуры помутнения, что ограничивает их применение для концентрирования лабильных субстратов. Образование фаз в растворах ионных ПАВ происходит при охлаждении, что позволяет расширить ассортимент определяемых веществ. Использование низкотемпературных фазовых переходов в растворах ИПАВ для целей концентрирования способствует разработке новых гибридных аналитических методик определения биологически-активных субстратов.

Формирование мицеллярных фаз при охлаждении растворов ионных ПАВ ниже температуры Крафта обусловлено исчезновением мицеллярной составляющей растворимости, а избыток ПАВ формирует твердый осадок [4]. Фазовое расслоение можно стимулировать введением добавок электролитов [5—7], кислот [8, 9] и органических растворителей [4].

Из всего многообразия возможных добавок наиболее перспективными для разных типов ПАВ представляются модификаторы кислотной природы. Так, в работе [10] изучено влияние гидрофобности и структуры 30 органических добавок на параметры фазообразования в растворах неионного Triton X100. Наиболее эффективными оказались добавки кислотной природы, обеспечивающие существенное снижение температуры фазообразования. Например, введение в растворы Triton X100 ароматических карбоновых кислот снижает температуру помутнения приблизительно на 50 °С. Мо-

дифицирующее действие добавок кислотной природы в растворах анионных ПАВ (АПАВ) часто реализуется в присутствии электролитов (обычно хлорида натрия). Кислотно-индуцированные фазы на основе АПАВ нашли применение для концентрирования полициклических ароматических углеводов [8, 13], в частности пирена [9], 1,4-дихлорбензола [11], витамина Е [12]. Вместе с этим информация о влиянии модифицирующих добавок на параметры фазообразования в растворах катионных ПАВ в литературе практически отсутствует. Сочетание мицеллярной экстракции катионными фазми ПАВ с различными физико-химическими методами определения может способствовать повышению избирательности и чувствительности существующих методов анализа. Поэтому целью работы было изучить закономерности формирования фаз из растворов катионного ПАВ в присутствии органических кислот и электролитов, а также оценить возможности применения таких фаз для целей концентрирования.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** В качестве катионного ПАВ в работе использовали цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) (фирма Merck, содержание основного вещества >99 %). Рабочие растворы ЦПХ готовили растворением соответствующих точных навесок в дистиллированной воде. Хлорид натрия, ароматические органические кислоты и использованные в качестве модельных субстратов сульфоталеиновые индикаторы были квалификации ч.д.а, их рабочие растворы готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде. Кислотность растворов контролировали с помощью рН-метра рН-340 со стеклянным электродом ЭСЛ43-07. Спектры поглощения растворов измеряли на спектрофотометрах СФ-46 и КФК-3.

Водные растворы ЦПХ, содержащие все необходимые компоненты, в калиброванных мерных цилиндрах объемом 10 мл закрепляли в штативе и помещали в водяную баню. Температуру растворов контролировали с помощью термометров, погруженных в цилиндры и непосредственно в водяную баню. Растворы постепенно нагревали со скоростью  $\sim 1^\circ \text{C}/\text{мин}$  до гомогенизации системы. После этого растворы постепенно охлаждали в водяной (ледяной) бане и при появлении характерной опалесценции измеряли температуру фазообразования ( $T_{\text{FO}}$ ). После полного фазового разделения фиксировали объем и агрегатное состояние фазы ЦПХ и отделяли водную фазу декантацией. Распределение органических реагентов контролировали спектрофотометрическим методом, измеряя светопоглощение растворов до и после расслоения фаз, а также мицеллярной фазы после ее разбавления.

С ростом содержания ЦПХ в растворе температура фазообразования и объем формирующейся фазы увеличиваются (рис. 1). Вместе с этим при  $C_{\text{ЦПХ}} > 0.01$  моль/л изменение концентрации ПАВ мало сказывается на значениях  $T_{\text{FO}}$  (рис. 1, кривая 1). Наблюдающееся изменение характера зависимости  $T_{\text{FO}} = f(C_{\text{ЦПХ}})$  логично связать с перестройкой мицеллярных агрегатов, которая обычно сопровождается изменением физико-химических параметров системы.

Введение электролита в растворы ЦПХ увеличивает температуру фазообразования. Так, в присутствии 0.1 моль/л NaCl значение  $T_{\text{FO}}$  повыша-

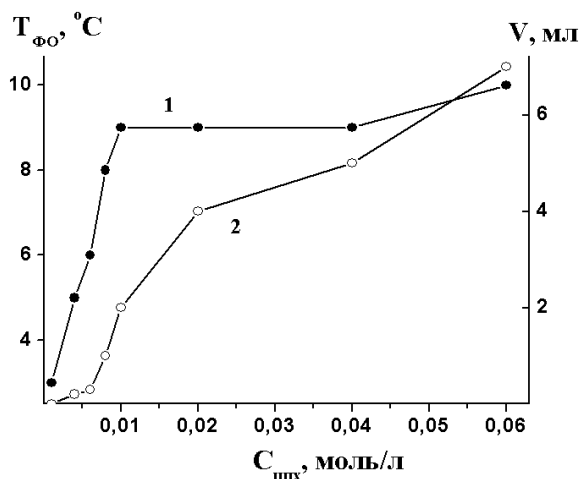


Рис. 1. Зависимость температуры фазообразования (1) и объема формирующейся фазы (2) от концентрации ЦПХ в растворе.  $V_0 = 10$  мл.

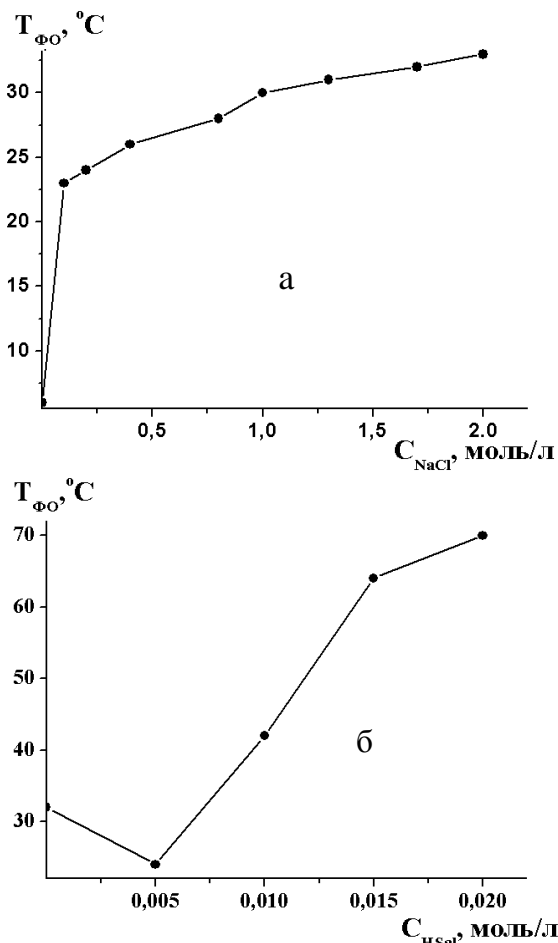


Рис. 2. Зависимость температуры фазообразования в растворах ЦПХ от концентрации хлорида натрия ( $C_{\text{ЦПХ}} = 6 \cdot 10^{-3}$  моль/л) (а) и салициловой кислоты в присутствии хлорида натрия ( $C_{\text{ЦПХ}} = 0.01$ ,  $C_{\text{NaCl}} = 1$  моль/л) (б).

ется до  $23^\circ \text{C}$ , а в присутствии 2 моль/л — до  $33^\circ \text{C}$  (рис. 2, а). С ростом содержания ЦПХ в системе температура фазообразования также увеличивается.

В системе ЦПХ—NaCl формируется устойчивый при комнатной температуре осадок большого объема. Центрифугирование приводит к некоторому уплотнению осадка и дает возможность его отделения от водной фазы декантацией. Однако приемлемые параметры сжатия осадка не достигаются, что в свою очередь не позволяет реализовать предельные значения коэффициента абсолютного концентрирования.

Эффективными добавками, значительно снижающими  $T_{\text{FO}}$  в растворах анионных и неионных ПАВ, являются салициловая (HSal) и, реже используемая, коричневая (HCin) кислоты [14, 15]. Совмес-

тное присутствие электролита и салициловой кислоты в растворах анионных ПАВ способствует формированию в системе жидкой густой фазы небольшого объема [12]. Такие фазы обеспечивают высокие показатели извлечения и концентрирования субстратов. Кроме того, в сопоставимых условиях показано, что эффективность извлечения субстратов в жидкие мицеллярные фазы выше, чем в твердые кристаллические [16]. Модифицированные добавками HSal и NaCl мицеллярно-экстракционные системы на основе додецилсульфата натрия и Triton X-100 успешно используются для концентрирования органических реагентов [14] и нестероидных анальгетиков [17]. Однако введение салициловой кислоты в раствор ЦПХ, наоборот, повышает значение  $T_{\text{ФО}}$ . При этом вязкость исходного раствора увеличивается и изменяется с повышением температуры. Так, при сливании компонентов системы ЦПХ-HSal формируется густая прозрачная жидкость, вязкость которой с ростом температуры уменьшается.

При совместном присутствии салициловой кислоты и хлорида натрия в растворах ЦПХ образование жидкой компактной фазы не наблюдается. Небольшие добавки салициловой кислоты ( $C_{\text{HSal}} \leq 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в систему ЦПХ—NaCl снижают  $T_{\text{ФО}}$ , а при увеличении содержания HSal температура фазообразования увеличивается (рис. 2, б). Вместе с этим применение сформированного в системе обильного осадка для целей концентрирования нецелесообразно.

Изменение кислотности существенно влияет на все параметры фазообразования в системах на основе ЦПХ. Так, с ростом pH температура фазообразования в индивидуальных растворах ЦПХ уменьшается (рис. 3, кривая 1), а в системе ЦПХ—NaCl значение  $T_{\text{ФО}}$ , наоборот, повышается (рис. 3, кривая 2). Аналогичные зависимости для систем ЦПХ—HSal и ЦПХ—HCl характеризуются минимумом при pH 2 (рис. 4). Положение минимумов на зависимостях  $T_{\text{ФО}}=f(\text{pH})$  коррелирует со значением  $pK_{\text{эф}}$  органической кислоты в растворе ПАВ ( $pK_{\text{эф}}$ ). Известно, что поверхностно-активные вещества влияют на кислотно-основные равновесия протолитов в растворах. При этом эффективное значение  $pK$  органических кислот в растворах катионных ПАВ уменьшается [18]. Так, для коричной кислоты  $pK_{\text{a}}=4.4$  в водном растворе, а в 0.01 моль/л растворе ЦПХ  $pK_{\text{эф}} \approx 2.3$ . При  $\text{pH} > 2$  коричная кислота существует в диссоциированной форме и образует с ЦПХ ионный

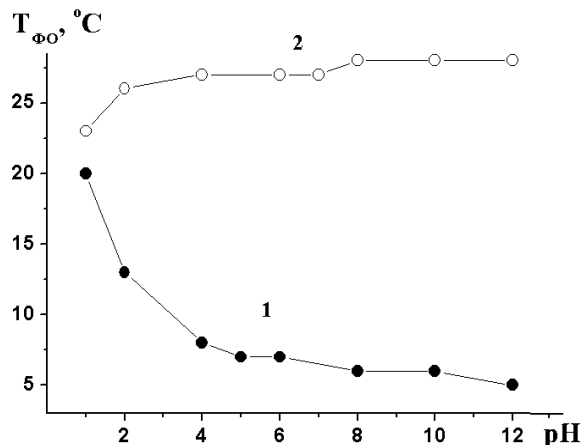


Рис. 3. Зависимость температуры фазообразования в растворах ЦПХ от pH в отсутствие (1) и присутствии электролита (2).  $C_{\text{ЦПХ}}=0.01$ ,  $C_{\text{NaCl}}=1$  моль/л.

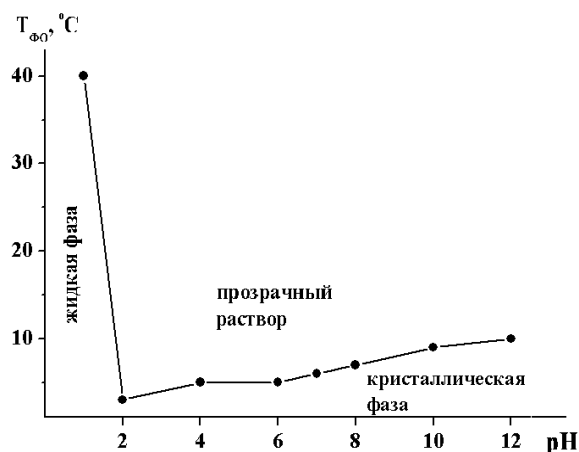


Рис. 4. Зависимость температуры фазообразования в растворах ЦПХ—коричная кислота от pH.  $C_{\text{ЦПХ}}=0.01$  моль/л,  $C_{\text{HCl}}=0.01$  моль/л.

ассоциат, который в условиях эксперимента выпадает в осадок. При  $\text{pH} < 2$  коричная кислота присутствует в молекулярной форме, что способствует формированию в системе компактной жидкой фазы. Иными словами, изменение кислотности влияет не только на значение  $T_{\text{ФО}}$ , но и на объем и агрегатное состояние формирующейся фазы. Так, при некоторой фиксированной температуре, в зависимости от pH, в системе наблюдается образование жидкой компактной фазы, кристаллического осадка или прозрачного однородного раствора.

Температура фазообразования в системах на основе ЦПХ, объем и агрегатное состояние формирующейся фазы зависят также от природы ми-

неральной кислоты, которую использовали для создания необходимого значения pH. Добавки соляной и азотной кислоты в индивидуальные растворы ЦПХ увеличивают значение  $T_{\text{FO}}$ . С другой стороны, влияние добавок серной кислоты на  $T_{\text{FO}}$  невелико. Специфика влияния природы минеральной

Т а б л и ц а 1

**Влияние природы минеральной кислоты на температуру фазообразования в системах на основе ЦПХ ( $C_{\text{ЦПХ}}=0.01$ ,  $C_{\text{HSal}}=0.01$ ,  $C_{\text{NaCl}}=1$  моль/л, pH 1)**

Система	Кислота	$T_{\text{FO}}$ , °C
ЦПХ	—*	9
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9
	HCl	16
	HNO <sub>3</sub>	20
ЦПХ—NaCl	Без кислоты	31
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27
	HCl	28
	HNO <sub>3</sub>	24
ЦПХ—HSal	—*	7
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4
	HCl	2
	HNO <sub>3</sub>	26
ЦПХ—NaCl—HSal	—*	42
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	34
	HCl	36
	HNO <sub>3</sub>	41

\* Без добавок минеральной кислоты.

Т а б л и ц а 2

**Влияние природы органической кислоты на параметры фазообразования в растворах ЦПХ ( $C_{\text{ЦПХ}}=0.01$ ,  $C_{\text{HR}}=0.01$  моль/л, pH 1 (HNO<sub>3</sub>),  $V_0=10$  мл)**

Кислота	$T_{\text{FO}}$ , °C	$V_{\text{МФ}}$ , мл	Состояние фазы*
Коричная	30	0.5	ж
Салициловая	26	0.2	ж
Сульфосалициловая	20	10	т
Изоникотиновая	21	10	т
Анраниловая	18	10	т
Бензойная	13	10	т

\* ж — Жидкая фаза; т — твердая (кристаллическая) фаза.

кислоты на температуру фазообразования наблюдалась и для других систем: ЦПХ—NaCl, ЦПХ—HSal и ЦПХ—NaCl—HSal (табл. 1). В таких системах формировались твердые осадки большого объема (10 мл). Образование компактной жидкой фазы (объемом приблизительно 0.2 мл) наблюдали только из растворов ЦПХ—HSal в присутствии азотной кислоты, которую использовали в дальнейшей работе.

В азотнокислых растворах ЦПХ влияние ароматических кислот на температуру фазообразования и объем формирующейся фазы разнонаправленное (табл. 2). Добавки анраниловой и бензойной кислот снижают  $T_{\text{FO}}$  в растворах ЦПХ. Однако введение сульфосалициловой и изоникотиновой кислот на значение  $T_{\text{FO}}$  почти не влияет. Значительное изменение параметров фазообразования в растворах ЦПХ происходит в присутствии салициловой и коричной кислоты. Кроме увеличения температуры фазообразования, в таких системах наблюдается формирование жидкой вязкой фазы небольшого объема. Такие фазы устойчивы при комнатной температуре, легко отделяются декантацией и представляются наиболее перспективными для концентрирования микрокомпонентов.

Исходя из катионной природы фаз на основе ЦПХ, было логично предположить возможность их рационального использования для извлечения органических субстратов анионной природы. Нами были оценены параметры концентрирования сульфоталеиновых индикаторов в жидкие фазы ЦПХ, формирующиеся в присутствии коричной кислоты. Так, в условиях проведения эксперимента степень извлечения бромфенолового красного ( $R$ ) составила приблизительно 74 %, а для более гидрофобных бромкрезолового пурпурного и бромтимолового синего — 90 и 93 %.

Таким образом, установлено разнонаправленное влияние неорганических и органических кислот на агрегатное состояние и объем фаз, формирующихся при охлаждении растворов катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида. Обнаружено формирование компактных жидких фаз при охлаждении азотнокислых растворов ЦПХ в присутствии салициловой или коричной кислот. При этом изменение кислотности и концентрации компонентов системы позволяет рационально регулировать фазовое состояние и параметры концентрирования. Степень извлечения сульфоталеиновых индикаторов обуславливает целесообразность применения катионно-активных фаз ЦПХ для концентри-

рования гидрофобных органических субстратов анионной природы. При этом на параметры извлечения субстратов влияет не только заряд, но и гидрофобность реагента.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив електролітів, мінеральних та органічних кислот на параметри фазоутворення у водних розчинах катіонної поверхнево-активної речовини цетилпіридиній хлориду. Показано, що зміна кислотності впливає на температуру фазоутворення, об'єм та агрегатний стан утворюваних фаз. Знайдено оптимальні умови формування компактних рідких катіоно-активних фаз для концентрування органічних субстратів аніонної природи.

SUMMARY. The influence of electrolytes, mineral and organic acids on the parameters of phase separation in aqueous solutions of cationic surfactant cetylpyridinium chloride was investigated. The effect of acidity on the temperature of phase formation, volume and aggregative state were shown. The optimum conditions of liquid cationic phase formation for the preconcentrating organic anionic substrates were found.

1. *Stalikas C.D.* // Trends in Analyt. Chem. -2002. -**21**. -P. 343—355.
2. *Jia G., Li L., Qiu J. et al.* // Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. -2007. -**67**, № 2. -P. 460—464.
3. *Goryacheva I.Yu., Shtykov S.N., Loginov A.S., Panteleeva I.V.* // Analyt. Bioanalyt. Chem. -2005. -**382**. -P. 1413—1418.

4. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.
5. *Shang Y., Liu H., Hu Y., Prausnitz J.M.* // Colloids and Surfaces. -2007. -**302**, № 1-3. -P. 58—66.
6. *Nascentes C.C., Arruda M.A.Z.* // Talanta. -2003. -**61**, № 6. -P. 759—768.
7. *Zarei A.R.* // Analyt. Biochem. -2007. -**369**, № 2. -P. 161—167.
8. *Goryacheva I.Yu., Shtykov S.N., Loginov A.S., Panteleeva I.V.* // Analyt. Bioanalyt. Chem. -2005. -**382**, № 6. -P. 1413—1418.
9. *Goryacheva I.Yu., Loginov A.S., Lavrova T.N., Popov M.A.* // J. Analyt. Chem. -2007. -**62**, № 5. -P. 459—464.
10. *Куличенко С.А., Федорчук О.И., Дорошук В.А.* // Доп. НАН України. -2008. -**8**. -С. 131—138.
11. *Paleologos E.K., Giannakopoulos S.S., Zygoura P.D., Kontominas M.G.* // J. Agric. Food Chem. -2006. -**54**, № 15. -P. 5236—5240.
12. *Casero I., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D.* // Analyt. Chem. -1999. -**71**, № 20. -P. 4519—4526.
13. *Merino F., Rubio S., Perez-Bendito D.* // J. Chromatog. -2002. -**962**, № 1-2. -P. 1—8.
14. *Kulichenko S.A., Starova V.S.* // Chem. Papers. -2010. -**64**, № 1. -P. 98—105.
15. *Федорчук О., Дорошук В., Куличенко С.* // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. -2007. -**45**. -С. 44—45.
16. *Куличенко С.А., Старова В.С., Щербина М.Г., Дорошук В.А.* // Укр. хім. журн. -**75**, № 5-6. -С. 39—44.
17. *Федорчук О.І.* Автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2008.
18. *Куличенко С.А., Фесенко С.А.* // Укр. хім. журн. -2002. -**68**, № 10. -С. 100—104.

Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко

Поступила 28.09.2010