

М.Г.Щербина, Я.В.Базилук, С.А.Куличенко

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МИЦЕЛЛЯРНЫМИ ФАЗАМИ ИОННЫХ И НЕИОННОГО ПАВ

Установлены закономерности межфазового распределения алифатических карбоновых кислот и органических аналитических реагентов в мицеллярно-экстракционных системах на основе ПАВ разных типов. Изучено влияние гидрофобности, заряда и строения субстратов на степень извлечения в мицеллярные фазы ПАВ. Рассчитана свободная энергия пересольватации карбоновых кислот при их мицеллярной экстракции в модифицированные катионные фазы. Показана целесообразность применения катионных мицеллярных фаз для концентрирования анионных гидрофобных органических микрокомпонентов.

ВВЕДЕНИЕ. Мицеллярная экстракция фазы неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) при температуре помутнения широко применяется в аналитической практике для разделения и концентрирования микрокомпонентов [1, 2]. По сравнению с традиционной экстракцией органическими растворителями мицеллярная экстракция характеризуется повышенными коэффициентами концентрирования, возможностью извлечения заряженных частиц, гидрофобных и гидрофильных субстратов. Фазы на основе НПАВ успешно использовались для концентрирования металлокомплексов [3], красителей [4] и полициклических ароматических углеводородов [5]. Однако необходимость нагревания растворов ограничивает применение метода для концентрирования летучих органических соединений и лабильных биологических субстратов.

Низкотемпературные фазовые переходы в растворах ионных ПАВ (ИПАВ) выступают рациональной альтернативой высокотемпературной экстракции неионными фазами. Формирование фаз в растворах ИПАВ при охлаждении ниже температуры Крафта обусловлено исчезновением мицеллярной составляющей растворимости, а избыток ПАВ формирует кристаллический осадок. Фазаобразование можно стимулировать также введением кислот, электролитов и органических модифицирующих добавок [6, 7]. Фазы на основе анионных ПАВ использованы для извлечения пирена [8], 1,4-дихлорбензола [9] и витамина Е [10]. Введение электролитов в индивидуальные растворы ИПАВ способст-

вуют формированию малоприспособных для извлечения микрокомпонентов твердых осадков и предельные значения коэффициентов абсолютного концентрирования не достигаются.

Из всего многообразия органических добавок, испытанных для регулирования условий фазаобразования, наиболее эффективными оказались фенол (PhOH) и салициловая кислота (H₂Sal) [11, 12]. Добавки этих модификаторов в растворы разных ПАВ способствуют образованию компактных жидких мицеллярных фаз. Такие фазы технологически удобны и обеспечивают высокие показатели концентрирования. В сопоставимых условиях показано, что извлечение субстратов в жидкие мицеллярные фазы выше, чем в твердые кристаллические [13]. Жидкие фенол-индуцированные мицеллярные фазы НПАВ успешно использовали для концентрирования органических кислот и микроколичеств лекарственных веществ [14].

Эффективность модификации мицеллярных фаз ПАВ салициловой кислотой в значительной степени зависит от кислотности среды. Так, в условиях существования молекулярной формы H₂Sal, при pH < pK_{эф}, в системе формируются жидкие фазы небольшого объема уже при комнатной температуре. С увеличением pH в растворах ионных ПАВ образуются обильные твердые осадки, а в растворах неионных ПАВ степень извлечения субстратов уменьшается. Анионные и неионные салицил-модифицированные фазы применяли для концентрирования белков [15] и нестероидных анальгетиков [16].

В настоящее время для мицеллярно-экстракционного концентрирования микрокомпонентов преимущественно используют фазы на основе неионных и анионных ПАВ. Вместе с этим основные правила межфазового распределения в катионных фазах в литературе практически отсутствуют. Поэтому целью работы было изучить закономерности распределения органических субстратов в модифицированные фазы на основе катионного ПАВ в сравнении с извлечением микрокомпонентов в фазы на основе неионного и анионного ПАВ.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для получения катионных мицеллярных фаз в работе применяли цетилпиридиний хлорид (ЦПХ). Выбор ЦПХ был обусловлен оптимальными значениями его растворимости, температуры Крафта, критической концентрации мицеллообразования и солубилизационной емкости. Анионные и неионные мицеллярные фазы на основе додецилсульфата натрия (ДДСН) и препарата Triton X100 (ТХ-100) готовили согласно [12, 16]. Все использованные препараты ПАВ были фирмы Merck, содержание основного вещества >99 %. Растворы салициловой кислоты и фенола квалификации ч.д.а, а также растворы ПАВ готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде.

В работе использовали алифатические монокарбоновые кислоты общей формулы $C_nH_{n+1}COOH$ с $n = 3-15$. Жидкие карбоновые кислоты были квалификации ч.д.а, твердые — ч. Последние дополнительно очищали перекристаллизацией из водно-этанольных смесей. Рабочие растворы карбоновых кислот готовили растворением точных навесок в 0.025 моль/л растворе ЦПХ.

Растворы ибупрофена, ацетилсалициловой кислоты и индометацина с содержанием основного вещества ≥ 99.5 % (ЗАО Борщаговский фармацевтический завод) готовили растворением точных навесок в 0.025 моль/л растворе ЦПХ. Гидрофобность лекарственных веществ передавали через константу распределения субстратов в системе вода—октанол — IgP .

Распределение катионных субстратов изучали на примере трифенилметановых красителей — малахитового зеленого, метилового фиолетового, кристаллического фиолетового и метилового зеленого. Поведение анионных субстра-

тов моделировали сульфоталеиновыми индикаторами: феноловым красным, ксиленоловым синим, тимоловым синим, бромфеноловым красным, бромкрезоловым пурпурным, бромтимоловым синим и бромфеноловым синим. При изучении межфазового распределения цвиттер-ионных реагентов использовали метиловый красный, метиловый оранжевый, конго красный, тропеолин 0, тропеолин 00 и тропеолин 000. Все органические реагенты были квалификации ч.д.а. Их рабочие растворы готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде. Спектры поглощения растворов измеряли на спектрофотометрах СФ-46 и КФК-3. Кислотность растворов контролировали с помощью рН-метра рН-340 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

Условия образования модифицированных мицеллярных фаз ЦПХ следующие. Эффективное значение константы диссоциации салициловой кислоты в мицеллярном растворе ЦПХ ≈ 2.0 . При $pH > 2$ салициловая кислота присутствует в диссоциированной форме и образует с ЦПХ малорастворимый ионный ассоциат. При $pH < 2$ салициловая кислота существует в молекулярной форме и обеспечивает формирование в системе компактной жидкой фазы.

Добавки фенола в растворы ЦПХ снижают температуру фазообразования, однако образование жидких мицеллярных фаз не наблюдается. Формирование компактных фенол-индуцированных катионных фаз происходит при дополнительном введении в систему ЦПХ—PhOH нитрата натрия в интервале pH 2–5. Аналогичные процессы фазообразования происходят также в трехкомпонентных системах на основе анионного ДДСН, где в качестве электролита использовали NaCl [12].

Мицеллярно-экстракционное концентрирование проводили следующим образом. Водные растворы ПАВ, содержащие все необходимые компоненты, помещали в калиброванные мерные цилиндры объемом 10 мл, закрепляли в штативе и переносили в водяную баню. Растворы ИПАВ постепенно нагревали до гомогенизации системы, а НПАВ — до температуры помутнения. После этого растворы охлаждали в водяной (ледяной) бане до полного фазового разделения. По достижении в системе равновесия измеряли объем сформированных фаз и разделяли их декантацией.

Межфазовое распределение органических красителей контролировали спектрофотометрическим методом, измеряя светопоглощение растворов до и после расслоения фаз, а также мицеллярной фазы после ее разбавления. Распределение карбоновых кислот и лекарственных веществ контролировали рН-метрическим титрованием их растворов до и после расслоения фаз, а также титрованием мицеллярной фазы после ее разбавления.

На основе полученных данных рассчитывали степень извлечения (R) и коэффициент распределения (D) субстратов в системе вода—фаза ПАВ. Расчет значений D проводили с учетом объемов мицеллярных фаз и использовали для расчета констант экстракции и свободной энергии пересольватации карбоновых кислот [17]. Мицеллярную экстракцию карбоновых кислот осуществляли в условиях их существования в молекулярной форме.

На примере монокарбоновых кислот жирного ряда изучили влияние общей гидрофобности субстрата на его извлечение мицеллярными фазами на основе ЦПХ. Установлено, что с ростом длины углеводородного радикала кислоты эффективность перехода в катионную фазу увеличивается. Так, степень извлечения масляной, валериановой и капроновой кислот в модифицированную салициловой кислотой мицеллярную фазу составила 17, 21 и 26 % соответственно.

Из-за близости значений $rK_{\text{эф}}$ салициловой и алифатических карбоновых кислот для изучения распределения кислотных субстратов более удобной является фенол-индуцированная фаза ЦПХ. Показано, что с ростом длины углеводородного радикала карбоновой кислоты степень извлечения в модифицированную фенолом мицеллярную фазу также увеличивается (рис. 1). При этом характер зависимости $R = f(n)$ позволяет условно разделить исследованные карбоновые кислоты на несколько групп. Так, гидрофильные кислоты с $n < 3$ извлекаются катионной фазой слабо ($R < 20\%$). Степень извлечения малоуглеводородных кислот с $n = 3—5$ с ростом длины углеводородного радикала монотонно увеличивается. Извлечение умеренно гидрофобных карбоновых кислот с $n = 5—7$ с повышением их гидрофобности возрастает более резко и тангенс угла зависимости $R = f(n)$ скачкообразно увеличивается. Для гидрофобных субстратов с $n > 7$ зави-

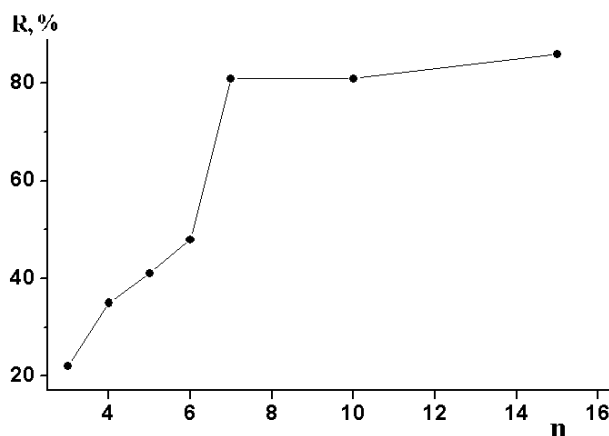


Рис. 1. Зависимость степени извлечения алифатических карбоновых кислот в катионную фазу ЦПХ от числа атомов углерода в их углеводородном радикале. $C_{\text{ЦПХ}} = C_{\text{PhOH}} = C_{\text{HA}} = 0.01$ моль/л; $C_{\text{NaNO}_3} = 0.1$ моль/л.

симость $R = f(n)$ выходит на плато, однако полнота извлечения длинноцепочечных кислот в фазу ЦПХ не достигается. Возможность аналогичного разделения алифатических карбоновых кислот по группам гидрофобности при их извлечении в неионные и анионные мицеллярные фазы отмечалась ранее в работе [14]. Примечательно, что длинноцепочечные карбоновые кислоты также количественно не извлекаются в анионные фазы. Неполное извлечение гидрофобных карбоновых кислот в ионные фазы объясняется большей гидрофильностью их мицеллярных систем по сравнению с неионными, для которых наблюдается количественное концентрирование таких субстратов.

На основе полученных данных в рамках аддитивной модели экстракции [17] оценили величины свободной энергии пересольватации метиленового фрагмента (ΔG_{CH_2}) и карбоксильной группы (ΔG_{COOH}) малоуглеводородных карбоновых кислот при их мицеллярной экстракции в фазу ЦПХ. Показано, что катионная фаза, равно как и другие типы мицеллярных фаз, по отношению к кислотам с $n = 3—5$ является преимущественно гидрофобной. Об этом свидетельствует близость отрицательных значений ΔG_{CH_2} для соответствующих мицеллярных систем (табл. 1). С другой стороны, сольватация гидрофильной карбоксильной группы в катионной фазе проходит хуже, чем в неионных фазах. Наличие полиоксигетиленового фрагмента в молекуле НПАВ

Т а б л и ц а 1

Свободная энергия пересольватации молекулярных фрагментов карбоновых кислот с $n = 3—5$ при мицеллярной экстракции в модифицированные фазы

Система	$\Delta G_{\text{СН}_2}$	$\Delta G_{\text{СООН}}$	Литература
	кДж/моль		
ЦПХ—H ₂ Sal	-0.5	1,1	—
ЦПХ—PhOH—NaNO ₃	-0.3	-1.2	—
ДДСН—H ₂ Sal—NaCl	-0.1	0.95	[18]
Triton X-100	-0.3	-2.6	[14]
Triton X-100—PhOH	-0.2	-3.4	[14]

обеспечивают лучшую сольватацию карбоксила и наименьшее значение $\Delta G_{\text{СООН}}$ при сольватации мицеллами неионных ПАВ.

Отсутствие полноты извлечения длинноцепочечных алифатических субстратов в ионные фазы может быть связано также с меньшим, по сравнению с неионными ПАВ, размером их структурных элементов — мицелл. Справедливость суждения подтверждается возможностью количественного извлечения в катионную фазу гидрофобных органических субстратов, в молекулах которых вытянутые радикалы отсутствуют. Так, ибупрофен с $\lg P = 3.7$ извлекается в фазу ЦПХ практически полностью. С другой стороны, имеющий разветвленную структуру и более гидрофобный индометацин ($\lg P = 4.3$), в связи с соответствующим ограничением, извлекается в фазу КПАВ всего на 75 %. Степень извлечения гидрофильной ацетилсалициловой кислоты ($\lg P = 1.19$) составляет только 13 %.

Влияние гидрофобности и заряда частиц субстрата на параметры межфазового распределения в мицеллярно-экстракционных системах ПАВ изучили на примере сульфоталеиновых индикаторов, основных реагентов трифенилметанового ряда и азокрасителей.

Гидрофобность сульфоталеиновых индикаторов изменяется в широком диапазоне, однако схожесть строения позволяет передавать их гидрофобность через молекулярную массу. Межфазовое распределение индикаторов изучали при рН 1, в условиях существования сульфоталеи-

нов в форме моноаниона. В работе сопоставили эффективность мицеллярно-экстракционного концентрирования индикаторов в фазы различного типа. С этой целью измерили степень извлечения субстратов в неионную салицил-модифицированную фазу и расширили представленные в литературе данные по распределению в анионные фазы (табл. 2).

С ростом гидрофобности сульфоталеиновых индикаторов степень их извлечения в модифицированные салициловой кислотой мицеллярные фазы ПАВ увеличивается. Характер полученных зависимостей $R=f(M_r)$ позволяет условно разделить исследованные сульфоталеины в зависимости от их гидрофобности на три группы. Так, степень извлечения преимущественно гидрофильных реагентов с M_r в интервале 354—470 в неионную мицеллярную фазу не превышает 50 %. Примечательно, что параметры извлечения таких субстратов в фазы КПАВ и АПАВ практически одинаковы и изменение молекулярной массы, как и изменение заряда мицеллярной фазы, на их распределение влияет слабо. Для умеренно гидрофобных реагентов с M_r 470—540 прослеживается влияние гидрофобности и с ростом молекулярной массы субстрата степень извлечения увеличивается с последующим выходом на плато. Практически полное извлечение гидрофобных сульфоталеинов в катионную фазу достигается за счет сочетания гидро-

Т а б л и ц а 2

Степень извлечения сульфоталеиновых индикаторов в модифицированные мицеллярные фазы *

Индикатор	M_r	R, %		
		НПАВ	КПАВ [19]	АПАВ
Феноловый красный	354	20	63	62
Ксиленоловый синий	410	45	65	63
Тимоловый синий	467	49	65	63
Бромфеноловый красный	512	65	77	66**
Бромкрезоловый пурпурный	540	80	98	84**
Бромтимоловый синий	624	86	98	88**
Бромфеноловый синий	670	85	98	87**

* Здесь и в табл. 3 НПАВ: $C_{\text{ТХ-100}} = C_{\text{H}_2\text{Sal}} = 0.015$ моль/л; КПАВ: $C_{\text{ЦПХ}} = C_{\text{H}_2\text{Sal}} = 0.01$ моль/л; АПАВ: $C_{\text{ДДСН}} = 0.1$, $C_{\text{H}_2\text{Sal}} = 0.04$, $C_{\text{NaCl}} = 1.0$, $C_{\text{HInd}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; рН 1, $V_0 = 10$ мл; ** данные [12].

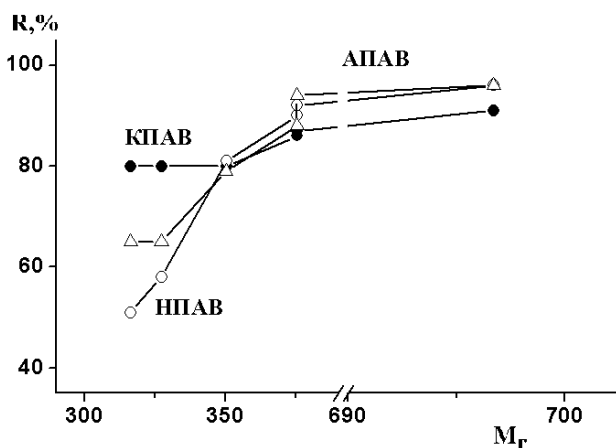


Рис. 2. Зависимость степени извлечения азокрасителей от их молекулярной массы в модифицированные мицеллярные фазы. НПАВ: $C_{\text{ТХ-100}} = C_{\text{H}_2\text{Sal}} = 0.015$ моль/л; КПАВ: $C_{\text{ЦПХ}} = C_{\text{H}_2\text{Sal}} = 0.01$ моль/л; АПАВ: $C_{\text{ДДСН}} = 0.1$, $C_{\text{H}_2\text{Sal}} = 0.04$, $C_{\text{NaCl}} = 1.0$, $C_{\text{HInd}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; pH 1, $V_0 = 10$ мл.

фобных и электростатических взаимодействий между реагентом и принимающей фазой. Неполное извлечение гидрофобных субстратов в неионные фазы ПАВ объясняется их существованием в форме моноаниона. Парадоксально высокие степени извлечения анионных реагентов в анионные фазы достигаются за счет высокой гидрофобности сульфоталетонов, нивелирующей отталкивание одинаково заряженных частиц субстрата и фазы.

В условиях эксперимента исследованные азокрасители присутствовали в форме цвиттер-иона. С ростом молекулярной массы реагентов степень их извлечения в мицеллярные фазы разных типов ПАВ возрастает и при некотором значении гидрофобности выходит на плато (рис. 2).

Весьма примечательной представляется инверсия эффективности извлечения цвиттер-ионов при переходе от преимущественно гидрофильных к гидрофобным субстратам. Так, гидрофильные реагенты с $M_r \leq 350$ лучше всего извлекаются в катионную фазу, что объясняется эффективным связыванием "якорной" сульфогруппы красителя с принимающей фазой. Более низкие параметры извлечения таких субстратов наблюдаются для анионной фазы. В неи-

онную мицеллярную фазу гидрофильные цвиттер-ионы извлекаются в наименьшей степени и, наоборот, для гидрофобных азокрасителей с $M_r > 350$ высокие степени извлечения достигаются в системах АПАВ и НПАВ.

В условиях мицеллярной экстракции трифенилметановые красители присутствуют в катионной форме. Логично, что за счет электростатических взаимодействий между субстратом и принимающей фазой практически полное извлечение всех трифенилметанов наблюдается в анионную фазу. Проследить влияние гидрофобности на межфазовое распределение реагентов удалось в системах НПАВ и КПАВ: установлено, что с ростом гидрофобности степень извлечения красителей увеличивается. Заниженные значения R для метилового зеленого обусловлены существованием реагента в форме дикатиона (табл. 3).

На основании проведенного исследования были сформулированы рекомендации по выбору типа фазы в зависимости от природы извлекаемой частицы. Так, неионные мицеллярные фазы целесообразно использовать для концентрирования высокогидрофобных незаряженных форм субстратов. При извлечении заряженных форм реагентов в неионные фазы высокие степени извлечения не достигаются. Максимальные параметры извлечения положительно заряженных субстратов реализуются в системах анионного ПАВ. Для извлечения цвиттер-ионов анионные фазы менее удобны. Вследствие электростатического отталкивания между субстратом и принимающей мицеллярной фазой использовать системы на основе анионных ПАВ для концентрирования отрицательно заряженных субстратов нецелесообразно. По этой причине катионные мицеллярные фазы не эффективны при извлечении

Т а б л и ц а 3

Степень извлечения трифенилметановых красителей в модифицированные мицеллярные фазы

Краситель	M_r	R, %		
		НПАВ	КПАВ [19]	АПАВ
Малахитовый зеленый	329	55	20	97
Метилловый фиолетовый	346	72	28	98
Кристаллический фиолетовый	372	80	35	99
Метилловый зеленый	387	70	6	99

органических положительно заряженных реагентов. Высокие степени извлечения при концентрировании гидрофобных цвиттер-ионов в катионные фазы также не достигаются. Мицеллярные фазы ЦПХ наиболее пригодны для концентрирования гидрофобных органических анионов и гидрофильных цвиттер-ионов.

ВЫВОДЫ. Проведено сопоставление закономерностей межфазового распределения алифатических карбоновых кислот и органических аналитических реагентов в салицил- и фенол-модифицированные мицеллярные фазы ПАВ. Показана специфика извлечения гидрофильных и гидрофобных субстратов в фазы на основе ПАВ различных типов. Расчетом свободной энергии пересольватации карбоновых кислот показана преимущественно гидрофобная природа катионных мицеллярных фаз, однако сольватация гидрофильной карбоксильной группы в такой системе проходит хуже, чем в неионных и анионных фазах ПАВ. Сформулированы рекомендации по выбору типа мицеллярной фазы в зависимости от природы извлекаемого субстрата.

РЕЗЮМЕ. Встановлено закономірності міжфазового розподілу алифатичних карбонових кислот та органічних аналітичних реагентів у мицелярно-екстракційних системах на основі ПАР різних типів. Вивчено вплив гідрофобності, заряду та будови субстратів на ступінь вилучення в мицелярні фази ПАР. Розраховано вільну енергію пересольватації карбонових кислот при їх мицелярній екстракції в модифіковані катіонні фази. Показано доцільність використання катіонних мицелярних фаз для концентрування аніонних гідрофобних органічних мікрокомпонентів.

SUMMARY. The principles of interphase distribution of aliphatic carboxylic acids and organic analytical reagents in micellar extraction systems based on surfactants of different types were established. The influence of hydrophobicity, structure and protolytic properties of substrates on the extraction into the micellar phase was studied. The solvation free energy of carboxylic acids at

micellar extraction into modified cationic phases was calculated. The appropriateness of application of cationic micellar phases for preconcentrating of hydrophobic organic anionic microcomponents was shown.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. -2002. -**57**, № 10. -С. 1018—1028.
2. Stalikas D.C. // Trends in Analyt. Chemistry. -2002. -**21**, № 5. -P. 343—355.
3. Ghaedi M., Niknam K., Niknam E., Soyak M. // J. Chinese Chem. Soc. -2009. -**56**. -P. 981—986.
4. Pourreza N., Elhami S. // J. Iran. Chem. Soc. -2009. -**6**, № 4. -P. 784—788.
5. Pongpiachan S. // Southeast asian j. trop. med. public health. -2009. -**40**, № 2. -P. 392—400.
6. Nascentes C.C., Arruda M.A.Z. // Talanta. -2003. -**61**, № 6. -P. 759—768.
7. Varade D., Bahadur P. // J. Surfactants and Detergents. -2004. -**7**, № 3. -P. 257—261.
8. Goryacheva I.Yu., Loginov A.S., Lavrova T.N., Popov M.A. // J. Analyt. Chemistry. -2007. -**62**, № 5. -P. 459—464.
9. Paleologos E.K., Giannakopoulos S.S., Zygoura P.D., Kontominas M.G. // J. Agric. Food Chem. -2006. -**54**, № 15. -P. 5236—5240.
10. Casero I., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D. // Analyt. Chemistry. -1999. -**71**, № 20. -P. 4519—4526.
11. Куличенко С.А., Федорчук О.И., Дорошук В.А. // Доп. НАН України. -2008. -**8**. -С. 131—138.
12. Kulichenko S.A., Starova V.S. // Chemical Papers. -2010. -**64**, № 1. -P. 98—105.
13. Куличенко С.А., Старова В.С., Щербина М.Г., Дорошук В.А. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 5—6. -С. 39—44.
14. Куличенко С.А., Гонта Н.А., Дорошук В.О. // Доп. НАН України. -2009. -**7**. -С. 132—13.
15. Старова В.С., Куличенко С.А. // Журн. аналит. химии. -2010. -**65**, № 12. -С. 1244—1249.
16. Куличенко С.А., Федорчук О.И., Кочетов Г.М. // Методы и объекты хим. анализа. -2010. -**5**, № 4. -С. 202—212.
17. Чарыков А.К., Осипов Н.Н. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. -Л.: Химия, 1991.
18. Старова В.С. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 2011.
19. Куличенко С.А., Щербина М.Г. // Методы и объекты хим. анализа. -2011. -**6**, № 2. -С. 98—102.