

ное исследование показало наличие скрытого мезоморфизма у пальмитата свинца, что доказывает установленное нами ранее правило ионной мезогенности [1, 4].

**РЕЗЮМЕ.** Методами диференційного термічного аналізу та політермічної поляризаційної мікроскопії вивчено температурно-концентраційні області утворення рідких кристалів у потрійній взаємній системі, що складається з ізобутиратів та пальмітатів натрію і свинцю.

**SUMMARY.** Temperature and concentration ranges of liquid crystal formation in ternary reciprocal systems of sodium and lead iso-butyrate and palmitate have been studied by differential thermal analysis and hot-stage polarization microscopy techniques.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 06.06.2008

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

**В.А. Дорошук, Н.А. Гонга, С.А. Куличенко**

## **ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В РАСТВОРАХ НЕИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА TRITON X-100 В ПРИСУТСТВИИ ФЕНОЛА**

Изучено влияние концентрационных условий и кислотности на фазовое расслоение в растворах неионного поверхностно-активного вещества Triton X-100 в присутствии фенола. Исследованы состав и лиофильные свойства образующихся мицеллярных фаз. Оценены возможности применения фенол-индуцированной мицеллярной экстракции для концентрирования микрокомпонентов.

Температурные фазовые переходы в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) широко используются при синтезе различных мезопористых материалов, очистке растворов от ПАВ и самих ПАВ от сопутствующих технологических примесей, определении их гидрофильно-липофильного баланса, моделировании внутриклеточных процессов в биохимии и т.д. [1—3]. В этом плане следует выделить фазовые переходы в точке Крафта для ионных ПАВ и в точке помутнения для неионных ПАВ (НПАВ). Так, одним из наиболее перспективных направлений применения фазового расслоения в растворах полиоксиэтилированных НПАВ при температуре помутнения является мицеллярно-экстракционное концентрирование микрокомпонентов [4, 5]. Мицеллярная экстракция микропримесей легко сочетается с физико-химическими и физическими методами анализа, поз-

воляет снижать абсолютный и относительный пределы определения за счет непосредственного концентрирования микрокомпонентов и модификации аналитической формы неионными ПАВ [6, 7]. Кроме этого, перспективность применения мицеллярно-экстракционного концентрирования обусловливается достижением высоких коэффициентов абсолютного концентрирования при использовании небольших объемов пробы и сравнительной нетоксичностью используемых ПАВ по сравнению с органическими растворителями [8, 9].

Растворимость неионных ПАВ в воде обусловлена образованием водородных связей между атомами кислорода полиоксиэтиленовой цепи НПАВ и молекулами воды [10]. При нагревании водных растворов неионных ПАВ выше некоторой температуры, температуры помутнения ( $T_{\text{п}}$ ), эти связи разрушаются и в системе происходит

© В.А. Дорошук, Н.А. Гонга, С.А. Куличенко, 2008

фазовое расслоение. В результате образуются две фазы: сформированная крупными гидратированными мицеллами мицеллярная фаза НПАВ и водно-мицеллярный раствор с концентрацией НПАВ, близкой к критической концентрации мицеллообразования. Для концентрирования микрокомпонентов используется мицеллярная фаза.

В литературе описано несколько вариантов достижения помутнения и фазового расслоения в растворах неионных ПАВ. Классическим способом стимулирования фазообразования является нагревание растворов до температуры помутнения и разрушение гидратной оболочки полиоксизетиленовой цепи за счет тепловой энергии [10]. Однако нагревание системы вследствие возможного протекания гидролитических реакций или испарения субстратов несколько ограничивает сферу практических применений данного явления [4]. Альтернативным приемом достижения фазообразования является введение в растворы НПАВ гидротропных добавок, способных эффективно понижать температуру помутнения (до комнатной и ниже) [11–13]. В качестве гидротропов используют фенолы, спирты, электролиты, кислородсодержащие блок-сополимеры [11, 12]. В литературе отмечается, что наибольшее понижение величин  $T_{\text{п}}$  растворов НПАВ наблюдается в присутствии фенола [13]. Низкотемпературные варианты мицеллярной экстракции представляются весьма перспективными для концентрирования и разделения легко гидролизующих ионов металлов, летучих пестицидов и биоматериалов [14–16].

Характер распределения субстратов между водной и мицеллярной фазами существенно зависит от условий образования и свойств фаз НПАВ. Однако данные по фазовому расслоению в растворах НПАВ в присутствии фенола практически отсутствуют. Исследования в этой области находятся на начальной стадии и требуют последовательного углубления. Поэтому нами изучено влияние основных факторов на температуру помутнения, объем и лиофильные свойства мицеллярных фаз неионного ПАВ Triton X-100 (ТХ-100) в присутствии фенола для их рационального использования в целях концентрирования.

В качестве неионного ПАВ использовали препарат Triton X-100 (Merck) — 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил-полиэтиленгликоль (4-(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH). Выбор Triton X-100 обусловлен его способностью к более быстрому, по сравнению с другими неионными ПАВ, формированию фаз при нагревании растворов, компакт-

ностью и приемлемой вязкостью формируемой мицеллярной фазы.

Фенол был квалификации ч.д.а. Использовали малахитовый зеленый ч.д.а. и додецилсульфат натрия (Merck). Рабочие растворы Triton X-100, фенола, малахитового зеленого (МЗ) и додецилсульфата натрия (ДДСН) готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде. Кислотность растворов устанавливали добавлением соляной кислоты и гидроксида калия.

Спектры поглощения измеряли с помощью спектрофотометра СФ-46 и фотоколориметра КФК-3. Кислотность растворов измеряли с помощью рН-метра рН-340 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

Охлажденные до 3 °С растворы НПАВ известной концентрации, содержащие все необходимые компоненты (фенол, кислота-щелочь), помещали в калиброванные мерные цилиндры объемом 10 мл, закрепляли в штатив и нагревали до температуры помутнения. Температуру растворов контролировали с помощью термометров, погруженных в цилиндры и непосредственно в баню. Нагревание растворов проводили со скоростью ~0.5 °С/мин. Температуру помутнения фиксировали при появлении характерной опалесценции. Поскольку плотность мицеллярной фазы несколько выше плотности воды, образующаяся фаза НПАВ собиралась на дне мерного цилиндра. Время расслоения фаз составляло 15–30 мин.

Распределение НПАВ между водной и мицеллярной фазами контролировали спектрофотометрически по реакции образования ассоциата малахитового зеленого с додецилсульфат-анионом, стабилизированного неионным ПАВ [17]. Установлено, что при увеличении содержания Triton X100 в исходном растворе с 0.01 до 0.08 М остаточная концентрация препарата в водном растворе после фазового расслоения линейно ( $r=0.99$ ) возрастала с  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $8 \cdot 10^{-4}$  М.

На основании полученных в работе данных рассчитывали мольные доли неионного ПАВ ( $\mu_{\text{ТХ-100}}$ ) и воды ( $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ ), а также мольное соотношение фенола и Triton X-100 в мицеллярной фазе ( $(\nu_{\text{PhOH}}/\nu_{\text{ТХ100}})_{\text{МФ}}$ ).

Эффективные числа гидратации определяли по методике [18] и рассчитывали по формуле:

$$\chi_{\text{г}} = \frac{(d_{\text{НПАВ}} \cdot V_{\text{НПАВ}} - m_{\text{НПАВ}}) \cdot M_{\text{НПАВ}}}{m_{\text{НПАВ}} \cdot 18 \cdot n},$$

где  $V_{\text{НПАВ}}$  — объем мицеллярной фазы, мл;  $m_{\text{НПАВ}}$  — масса НПАВ в мицеллярной фазе, г;  $M_{\text{НПАВ}}$  — средняя молекулярная масса НПАВ;

18 — молекулярная масса воды;  $d_{\text{НПАВ}}$  — плотность мицеллярной фазы, г/мл, которую принимали за единицу;  $n$  — среднее количество оксиэтильных фрагментов в полиоксиэтиленовой цепи НПАВ.

Массу НПАВ в мицеллярной фазе находили по формуле:

$$m_{\text{НПАВ}} = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}) \cdot V_{\text{исх}}}{100},$$

где  $V_{\text{исх}}$  и  $C_{\text{исх}}$  — объем, мл, и исходная концентрация, %, НПАВ в растворе до разделения фаз; 100 — фактор эквивалентности.

Распределение фенола между водной и мицеллярной фазами контролировали рН-метрическим титрованием с гидроксидом калия.

Для описания фазового расслоения в растворах НПАВ в присутствии фенола можно использовать несколько подходов. Наиболее простым является феноменологический описательный подход. Влияние добавок фенола на мицеллярно-экстракционные системы можно также рассматривать в рамках модели межфазового распределения гидротропа между водной и мицеллярной фазами. И наконец, следует учитывать возможность химического взаимодействия фенола и неионного ПАВ. С нашей точки зрения, комплексный подход, учитывающий все возможные в системе процессы, является наиболее удобным.

*Фазовое расслоение в растворах индивидуального Triton X100.* Помутнение и расслоение фаз в 0.25 %-м растворе Triton X100 наблюдается при температуре 67 °С, а объем формирующейся мицеллярной фазы составляет ~0.1 мл (рис. 1). Увеличение концентрации НПАВ приводит к постепенному уменьшению температуры помутнения и в 11 %-м растворе значение  $T_{\text{п}}$  снижается до 64 °С.

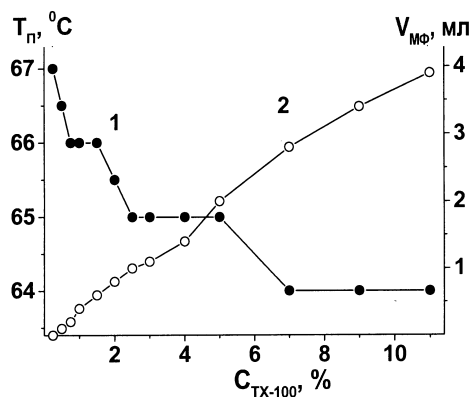


Рис. 1. Зависимость температуры помутнения (1) и объема мицеллярной фазы НПАВ (2) от концентрации Triton X-100 в растворе. рН 6.5;  $V_0=10$  мл.

Аналогичная тенденция снижения температуры помутнения с увеличением содержания НПАВ наблюдалась и для других полиоксиэтилированных алкилфенолов [18]. Однако изменения значений  $T_{\text{п}}$  в растворах ОП-7 и ОП-10 оказались более существенными (~10—15 °С) [18].

В противоположность температуре помутнения, с возрастанием концентрации исходного раствора объем формирующейся мицеллярной фазы ( $V_{\text{МФ}}$ ) Triton X-100 увеличивается (рис. 1). Так, из 1 %-го раствора Triton X-100 выделяется 0.4 мл мицеллярной фазы, а при работе с 11 %-м раствором величина  $V_{\text{МФ}}$  составляет 4.0 мл.

Величина соотношения объемов исходного раствора и объема фазы НПАВ ( $K=V_0/V_{\text{МФ}}$ ), которая определяет возможности абсолютного концентрирования в методе мицеллярной экстракции, является максимальной для разбавленных растворов. Так, для 0.5 %-го раствора Triton X-100  $K \approx 100$ . Увеличение содержания НПАВ приводит к значительному уменьшению коэффициента концентрирования и при экстракции из 11 %-го раствора Triton X-100  $K=2.6$ . Следовательно, для эффективного концентрирования микрокомпонентов целесообразно использовать именно разбавленные растворы неионных ПАВ.

Эффективность и селективность концентрирования субстратов различной гидрофобности существенно зависит от лиофильных свойств мицеллярной фазы, и, соответственно, содержания в ней воды. Поэтому в работе рассчитали мольные доли Triton X-100 ( $\mu_{\text{ТХ-100}}$ ) и воды ( $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ ) в мицеллярной фазе НПАВ. Следует отметить, что полученные результаты оказались несколько неожиданными: мольная доля воды в фазах, формирующихся из 15 %-х растворов Triton X-100, практически в сто раз превышает содержание НПАВ (рис. 2). Так, значения  $\mu_{\text{ТХ-100}}$  и  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  в мицеллярных фазах, формирующихся из 1 %-го раствора НПАВ составляют 0.8 и 99.2 % соответственно. В общем случае, увеличение содержания Triton X-100 в исходном растворе приводит к возрастанию содержания НПАВ в мицеллярной фазе и уменьшению содержания в ней воды (рис. 2). Анализ кривых  $\mu_{\text{ТХ-100}} = f(C_{\text{НПАВ}})$  и  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = f(C_{\text{НПАВ}})$  позволяет выделить два интервала НПАВ с разными тангенсами угла наклона концентрационных зависимостей. Так, в диапазоне концентраций 1—2.5 % мольные доли обоих компонентов практически не изменяются. При  $C_{\text{НПАВ}} > 2.5$  % наблюдается резкое увеличение содержания Triton X-100 в мицеллярной фазе и, соответственно, уменьшение содержания воды. Такой характер зави-

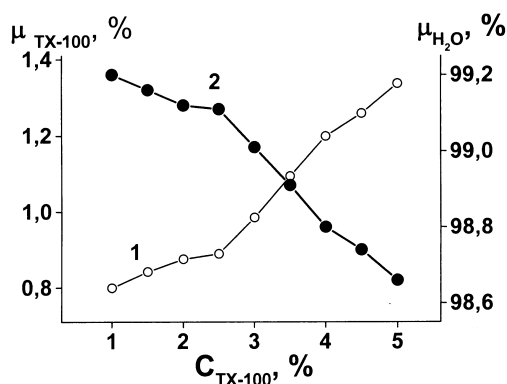


Рис. 2. Зависимость мольной доли Triton X-100 (1) и воды (2) в мицеллярной фазе от концентрации НПАВ в исходном растворе. Здесь и на рис. 3, 4 рН 6.5,  $V_0 = 10$  мл.

симостей  $\mu_{TX-100} = f(C_{НПАВ})$  и  $\mu_{H_2O} = f(C_{НПАВ})$  может свидетельствовать о структурных перегруппировках в растворе Triton X-100 при  $C_{НПАВ} = 2.5$  %. Известно, что ПАВ характеризуются несколькими критическими концентрациями мицеллообразования в растворах ( $ККМ$ ,  $ККМ_2$ ,  $ККМ_n$ ), отвечающих различным формам агрегатов ПАВ — мицеллы различной формы, везикулы, ламеллы и др. Очевидно, некоторый из таких фазовых переходов реализуется и в исследованной системе.

Для сопоставления лиофильных свойств различных мицеллярных фаз в работе определили так называемые эффективные числа гидратации фаз Triton X-100. Рассчитанные значения  $\chi_r$  соответствуют количеству молекул воды, приходящихся на один атом кислорода полиоксиэтиленовой цепи НПАВ в мицеллярной фазе [18]. Установлено, что фазы, формирующиеся из 1—2.5 %-х растворов Triton X-100, характеризуются близкими значениями  $\chi_r$  в интервале 11.9—11.3. Дальнейшее увеличение содержания НПАВ в исходном

растворе приводит к монотонному уменьшению гидратации фаз НПАВ. Так, при  $C_{НПАВ} = 5$  % рассчитанное значение  $\chi_r$  снижается практически в два раза и составляет 7.3.

Таким образом, образованные из разбавленных растворов Triton X-100 мицеллярные фазы содержат большее количество воды и потенциально пригодны для концентрирования умеренно гидрофобных субстратов. И, наоборот, компактные мицеллярные фазы, формирующиеся из концентрированных растворов, с нашей точки зрения, представляются перспективными для концентрирования гидрофобных микрокомпонентов.

*Фазовое расслоение в растворах Triton X-100 в присутствии фенола.* Введение в водные растворы НПАВ фенола приводит к существенному понижению температуры помутнения. Установлено, что введение небольших добавок (0.2 %) фенола к 0.5 %-му раствору Triton X-100 понижает температуру помутнения на  $10^\circ\text{C}$ . Возрастание содержания фенола до 0.8 % приводит к уменьшению значения  $T_p$  в исследованной системе до  $18^\circ\text{C}$  (рис. 3, а). При дальнейшем увеличении концентрации гидротропной добавки величина  $T_p$  практически не изменяется и зависимость  $T_p = f(C_{PhOH}/C_{TX-100})$  выходит на плато при  $T_p = 3^\circ\text{C}$ . Аналогичные кривые были получены и при больших концентрациях НПАВ (рис. 3, а). Примечательно, что с увеличением содержания НПАВ в системе выход зависимости  $T_p = f(C_{PhOH}/C_{TX-100})$  на плато наблюдается при меньшем молярном соотношении фенола и Triton X-100.

Понижение температуры помутнения в растворах НПАВ в присутствии фенола можно объяснить образованием водородных связей между гидроксигруппой фенола и атомом кислорода полиоксиэтиленовой цепи, что приводит к уменьшению гидратации неионного ПАВ и, соответст-

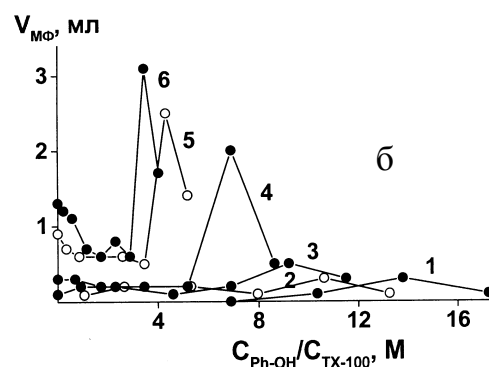
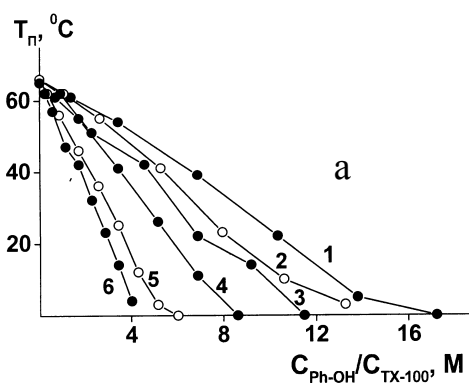


Рис. 3. Зависимость температуры помутнения (а) и объема мицеллярной фазы (б) Triton X-100 от концентрации фенола в исходном растворе.  $C_{TX-100}$  — 0.5 (1); 0.65 (2); 0.75 (3); 1.0 (4); 2.0 (5); 3.0 % (6).

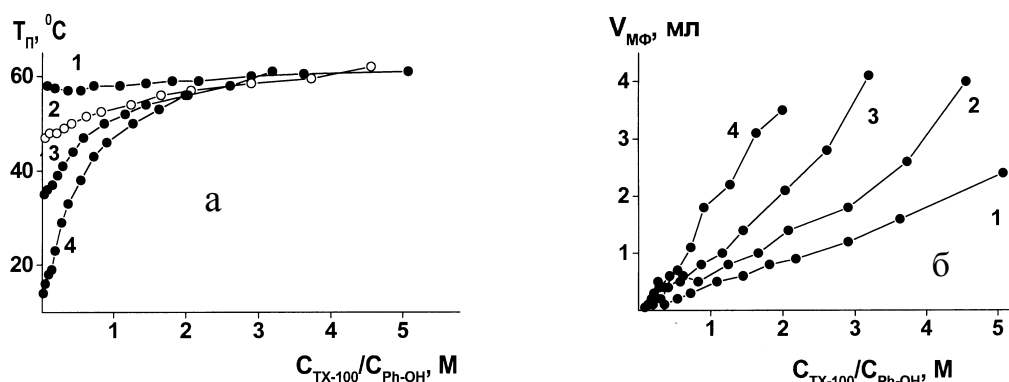


Рис. 4. Зависимость температуры помутнения (а) и объема мицеллярной фазы (б) Triton X-100 от концентрации НПАВ в исходном растворе.  $C_{\text{Ph-OH}}$  — 0.02 (1); 0.04 (2); 0.05 (3); 0.085 М (4).

венно, возрастанию его гидрофобности.

Кривые  $T_{\text{п}} = f(C_{\text{Ph-OH}}/C_{\text{TХ-100}})$ , полученные для разных концентраций неионного ПАВ, характеризуются различными тангенсами угла наклона. С нашей точки зрения, при некотором критическом соотношении концентраций фенола и НПАВ в системе  $(C_{\text{Ph-OH}}/C_{\text{TХ-100}})_{\text{кр}}$ , соответствующем выходу обсуждаемых зависимостей на плато, происходит изменение природы образующейся фазы. При этом полученное экстраполяцией зависимости  $(C_{\text{Ph-OH}}/C_{\text{TХ-100}})_{\text{кр}} = f(C_{\text{TХ-100}})$  на нулевую концентрацию НПАВ значение этого соотношения хорошо коррелирует со степенью оксиэтилирования Triton X-100.

Зависимости объема формирующейся мицеллярной фазы от концентрации фенола в исходном растворе оказались более сложными. В общем случае увеличение содержания Triton X-100 приводит к возрастанию величины  $V_{\text{МФ}}$  (рис. 3, б). Так, при содержании НПАВ и фенола 1.0 и 0.5 % соответственно в системе выделяется 0.2 мл мицеллярной фазы. При увеличении концентрации НПАВ до 2 % величина  $V_{\text{МФ}}$  возрастает до 0.6 мл.

Добавки фенола в широком концентрационном интервале на объем мицеллярной фазы Triton X-100 практически не влияют. Однако при некотором критическом соотношении  $C_{\text{Ph-OH}}/C_{\text{TХ-100}}$  отвечающем также выходу температурных зависимостей на плато, наблюдается существенное увеличение  $V_{\text{МФ}}$  и зависимости  $V_{\text{МФ}} = f(C_{\text{Ph-OH}}/C_{\text{TХ-100}})$  характеризуются наличием максимума.

Увеличение концентрации неионного ПАВ в растворе при постоянном содержании фенола приводит к увеличению температуры помутнения и объема мицеллярной фазы (рис. 4). Так, зависимость  $T_{\text{п}} = f(C_{\text{TХ-100}}/C_{\text{Ph-OH}})$  характеризуется начальным восходящим участком и с увеличением концентрации Triton X-100 значения  $T_{\text{п}}$  и  $V_{\text{МФ}}$  при-

ближаются к аналогичным параметрам растворов индивидуального НПАВ. Логично, что увеличение доли Triton X-100 в системе нивелирует влияние гидротропной добавки и параметры фазообразования возвращаются к показателям чистых растворов НПАВ.

Полученные данные позволяют конструировать оптимальные фенол-индуцированные мицеллярные системы с низкими значениями температуры помутнения и высокими коэффициентами абсолютного концентрирования. При этом применение концентрированных растворов НПАВ для выделения микрокомпонентов нецелесообразно.

Изучение влияния кислотности исходных растворов показало, что в интервале pH 0.5—9.5 значение  $T_{\text{п}}$  и объем мицеллярных фаз практически не изменяется (рис. 5). При дальнейшем увеличении pH температура помутнения резко возрастает и приближается к значениям  $T_{\text{п}}$  в растворах индивидуального НПАВ. Примечательно, что значение pH перегиба зависимости  $T_{\text{п}} = f(\text{pH})$  соответствует эффективному значению  $\text{p}K_{\text{a}}$  фенола

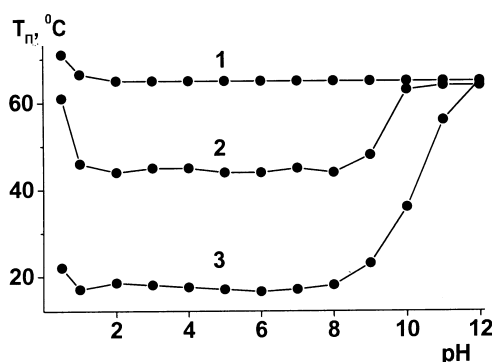


Рис. 5. Зависимость температуры помутнения в индивидуальном растворе Triton X-100 (1) и в присутствии фенола (2, 3) от pH.  $C_{\text{TХ-100}}$  — 2.0 %;  $C_{\text{Ph-OH}}$  — 0.05 (2), 0.1 М (3);  $V_0 = 10$  мл.

в растворах НПАВ. Таким образом, ответственной за гидротропное действие фенола является его молекулярная форма и понижение  $T_{II}$  можно объяснить образованием водородных связей между атомами кислорода полиоксиэтильной цепи НПАВ и водородом гидроксигруппы фенола. Кроме этого, в сильнощелочных растворах наблюдалось уменьшение объема мицеллярной фазы, вызванное, очевидно, деструкцией неионного ПАВ [10].

Интересные результаты были получены при расчете эффективных чисел гидратации фенол-индуцированных мицеллярных фаз Triton X-100 (таблица). Показано, что введение фенола в растворы НПАВ существенно уменьшает гидратацию мицеллярной фазы. Так, 0,25 %-е добавки гидротропа понижают значения  $\chi_r$  фаз, образованных из 1 %-го раствора Triton X-100, в четыре раза. Аналогичная тенденция наблюдалась и для более концентрированных растворов НПАВ (таблица). Следует отметить, что увеличение содержания фенола в широком диапазоне на гидратацию мицеллярных фаз практически не влияет и величины  $\chi_r$  приобретают постоянное значение. Однако при критическом соотношении фенола и НПАВ, отвечающем выделению максимального объема мицеллярной фазы, наблюдается резкое усиление гидратации фаз НПАВ. Увеличение концентрации фенола сверх критической обратно уменьшает значения  $\chi_r$ .

Возрастание содержания Triton X-100 в растворе при постоянной концентрации фенола приводит к увеличению чисел гидратации формирующихся мицеллярных фаз. Так, при  $C_{Ph-OH} = 0,25\%$  с увеличением содержания НПАВ от 1

#### Зависимость эффективных чисел гидратации мицеллярных фаз Triton X-100 от концентрации фенола

| $C_{Ph-OH}, \%$ | $\chi_r$         |                  |                  |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|
|                 | $C_{НПАВ}=1,0\%$ | $C_{НПАВ}=1,5\%$ | $C_{НПАВ}=2,0\%$ |
| 0               | 11.3             | 11.6             | 11.3             |
| 0.25            | 3.7              | 6.3              | 7.6              |
| 0.50            | 4.0              | 6.3              | 7.6              |
| 0.75            | 4.1              | 6.2              | 7.5              |
| 1.00            | 4.2              | 6.2              | 7.4              |
| 1.25            | 85.0*            | 33.0*            | 22.6*            |
| 1.50            | 17.8*            | 18.0*            | —                |

\* Достижение критического соотношения  $(C_{Ph-OH}/C_{TX-100})_{кр}$ .

до 2 % наблюдается двукратное увеличение  $\chi_r$ . Логично, что избыток Triton X-100 препятствует эффективному вытеснению воды из мицеллярной фазы фенолом.

Гидрофобизация мицеллярных фаз Triton X-100 в присутствии фенола может быть использована в практике анализа для концентрирования и разделения высокогидрофобных субстратов. Этот прием может также применяться при разделении фракций биоматериалов в зависимости от их гидрофобности [19].

Установлено, что повышение соотношения  $C_{Ph-OH}/C_{TX-100}$  в исходном растворе приводит к возрастанию содержания фенола в мицеллярной фазе и величина  $(V_{Ph-OH}/V_{TX-100})_{MФ}$  увеличивается (рис. 6). При этом в исследованном диапазоне концентраций фенола молярное соотношение фенола и воды в фазе Triton X-100 меньше, по сравнению

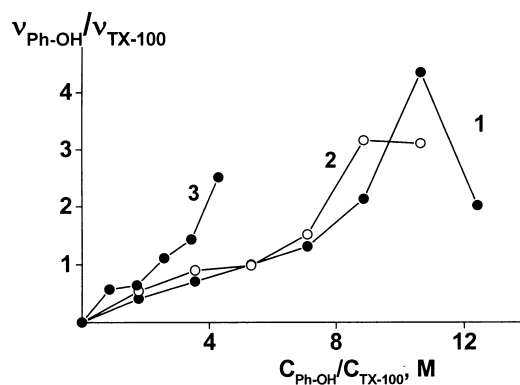


Рис. 6. Зависимость молярного соотношения фенола и Triton X-100 в мицеллярной фазе от их соотношения в исходном растворе.  $C_{TX-100}$  — 1.0 (1); 2.0 (2); 3.0 % (3); рН 6.5,  $V_0=10$  мл.

с аналогичным соотношением в водном растворе. Примечательно, что зависимости  $(V_{Ph-OH}/V_{TX-100})_{MФ} = f(C_{Ph-OH}/C_{TX-100})$  характеризуются двумя тангенсами угла наклона. Так, достижение величины  $(V_{Ph-OH}/V_{TX-100})_{MФ} = 1$  (соотношение НПАВ : фенол = 1 : 1) возможно только при большом избытке фенола в исходном растворе (рис. 6). При достижении такого соотношения наблюдается скачкообразное повышение содержания фенола в мицеллярной фазе и, таким образом, образование аддуктов НПАВ : фенол = 1:1 является лимитирующим. Следует отметить, что даже при большом избытке фенола в исходном растворе значение  $(V_{Ph-OH}/V_{TX-100})_{MФ}$ , отвечающее степени оксиэтилирования НПАВ, не достигается.

В работе также были измерены степени извлечения ( $R$ ) и коэффициенты распределения ( $D$ )

фенола между водной и мицеллярной фазами. Установлено, что зависимость степени извлечения фенола от его концентрации в системе характеризуется участком плато на начальном участке и резким повышением значения  $R$  при концентрации гидротропа, отвечающей выделению максимального объема мицеллярной фазы. Так, при  $C_{\text{ТХ-100}}=1.0\%$  значения  $R$  составляют  $\sim 25$  и  $\sim 50\%$  соответственно. Коэффициент распределения фенола при  $(C_{\text{Р}^{\text{HON}}}/C_{\text{ТХ-100}})_{\text{КР}}$  приближается к единице, то есть распределение фенола происходит между водным раствором и водой мицеллярной фазы. При других соотношениях фенола и НПАВ значения  $D > 1$ , что свидетельствует о химическом взаимодействии между гидротропом и принимающей фазой.

Повышение концентрации НПАВ в исходном растворе приводит к увеличению значений  $R$  и  $D$  фенола, однако общий характер зависимостей не изменяется. При большом избытке неионного ПАВ наблюдается резкое увеличение коэффициента распределения фенола. Логично, что такие условия способствуют полному связыванию фенола с полиоксиэтиленовой цепью НПАВ и значение  $D$  субстрата увеличивается. Такой характер распределения в исследованной системе свидетельствует об образовании умеренно устойчивых аддуктов НПАВ—фенол.

Таким образом, изучено влияние основных факторов — концентрационных условий и кислотности — на фазовое расслоение в растворах неионного ПАВ Triton X-100 в присутствии фенола. Исследованы состав и лиофильные свойства образующихся фенол-индуцированных мицеллярных фаз НПАВ.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено вплив концентраційних умов і кислотності на фазове розшарування у розчинах неіонної поверхнево-активної речовини Triton X-100 у присутності фенолу. Досліджено склад та ліофільні властивості утворюваних міцелярних фаз. Оцінено можливість застосування фенол-індукованої міцелярної екстракції для концентрування мікрокомпонентів.

**SUMMARY.** The influence of the concentration conditions and acidity on the phase separation in non-ionic

surfactant Triton X-100 solutions at the presence of phenol was investigated. The structure and lyophilic properties of the formed micellar phases were studied. Possibilities of the application of phenol-induced micellar extraction for the preconcentrating of the microcomponents were estimated.

1. Weckstrom K., Papageorgiou A.C. // J. Colloid Interface Sci. -2007. -**310**, № 1. -P. 151—162.
2. Blin J.L., Bleta R., Stebe M.J. // Ibid. -2006. -**300**, № 2. -P. 765—773.
3. Materna K., Cote G., Szymanowski J. // Ibid. -2004. -**269**, № 2. -P. 466—471.
4. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. -2002. -**57**, № 10. -С. 1018—1028.
5. Quina F.H., Hinze W.L. // Ind. Eng. Chem. Res. -1999. -**38**, № 11. -P. 4150—4168.
6. Doroschuk V.O., Kulichenko S.A., Lelyushok S.O. // J. Colloid Interface Sci. -2005. -**291**, № 1. -P. 251—255.
7. Дорошук В.А., Куличенко С.А. // Журн. аналит. химии. -2005. -**60**, № 5. -С. 458—463.
8. Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Ishchenko V.B., Kulichenko S.A. // Talanta. -2004. -**64**, № 4. -P. 853—856.
9. Shariati S., Yamini Y. // J. Colloid Interface Sci. -2006. -**298**, № 1. -P. 419—425.
10. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена / Пер. с нем. -М.: Химия, 1982.
11. Briganti G., Puvvada S., Blankschtein D. // J. Phys. Chem. -1991. -**95**, № 22. -P. 8989—8995.
12. Zhao G., Chen S.B. // Langmuir. -2006. -**22**. -P. 9129—9134.
13. Wang Z., Zhao F., Li D. // Colloids Surfaces. -2003. -**216**, № 1—3. -P. 207—214.
14. Saitoh T., Tani H., Kamidate T. et al. // Anal. Sci. -1994. -**10**, № 2. -P. 299—303.
15. Heegaard N.H., Jakobsen D.R., Klattschou D. // Anal. Biochem. -1997. -**253**, № 2. -P. 259—262.
16. Wang L., Cai Y., He B. et al. // Talanta. -2006. -**70**, № 1. -P. 47—51.
17. Сухан В.В., Куличенко С.А., Максимюк Е.Г., Доленко С.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -1991. -**34**, № 6. -С. 41—44.
18. Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Rakhilchuk O.O., Kulichenko S.A. // J. Colloid Interface Sci. -2006. -**1**, № 299. -P. 403—409.
19. Saitoh T., Hinze W.L. // Talanta. -1995. -**42**, № 1. -P. 119—127.