

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ СОЛИ НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДНЫХ СИСТЕМ С ПАВ ОКСИФОС Б

Гусев С.В.

*Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь, Россия (614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4), e-mail: [goosess@mail.ru](mailto:goosess@mail.ru)*

Изучено изменение температуры помутнения (температуры фазового разделения) растворов анионного поверхностно-активного вещества оксифос Б в зависимости от концентрации и природы неорганической соли с целью дальнейшего использования полученных данных в процессах мицеллярной и ферментативной микробиологической экстракций. Показано, что рост концентрации соли, в большинстве случаев, ведет к постепенному снижению температуры помутнения, а также увеличению размера мицелл и изменению их формы со сферической на эллипсоидную. Максимальный эффект снижения температуры помутнения наблюдается в присутствии сульфата, хлорида и дигидрофосфата натрия. Однозарядные катионы металлов снижают температуру сильнее двухзарядных (лиотропный ряд). Использование в процессах экстракции роданида и фосфата натрия, хлорида алюминия по разным причинам является нецелесообразным.

Ключевые слова: температура помутнения ПАВ, мицеллярная экстракция, размер мицеллы.

## TEMPERATURE AND INORGANIC SALTS CONCENTRATION INFLUENCE ON PHASE STATE OF SURFACTANT OXYPHOS B WATER SYSTEMS

Gusev S.V.

*Natural Science Institute of Perm State University National Research, Perm, Russia (614990, Perm, Genkel Str., 4), e-mail: [goosess@mail.ru](mailto:goosess@mail.ru)*

Cloud point temperature (or phase separation temperature) of anionic surface-active substance oxyphos B solutions change in dependence on concentration and nature of inorganic salt for the purpose of received data further use in micellar and fermentative microbial extraction processes was investigated. It was shown that introduction of inorganic salt in solution, in most cases, led to intensive depressing of cloud point temperature with increase in salt concentration, and also carries to step-by-step increase in the size of micelles and change of their form with spherical to ellipsoidal. The maximum effect of cloud point depression is rendered by sodium sulfate, chloride and dihydrogen phosphate. Single-charged cations more intensive decrease cloud point temperature than double-charged (based on lyotropic series). Use of sodium thiocyanate and phosphate, aluminum chloride is inexpedient since the salts nature do not allow to optimize a condition of carrying out the extraction.

Key words: surfactant cloud point, micellar extraction, micelle size.

### Введение

Развитие химической, фармакологической, пищевой промышленности, а также биотехнологии, экологии, медицины ведет к появлению различных по своей природе многокомпонентных объектов, которые требуют разработки современных методов анализа. В области экстракции и концентрирования относительно новым подходом является использование водных растворов ПАВ (гомогенных и однофазных в макромасштабе, но микрогетерогенных и двухфазных на наноуровне [4]), которые при нагревании до определенной температуры (температура помутнения, cloud point,  $T_{п}$ ) или при введении в раствор неорганической соли делятся на две изотропные фазы. Меньшая по объему фаза ПАВ используется для целей концентрирования. В литературе отражено применение всех типов ПАВ в методах экстракционного концентрирования [2,3,5,6].

Мицеллярная и ферментативная микробиологическая экстракции зарекомендовали себя в аналитической химии и биотехнологии как эффективные, простые, экспрессные, экологичные и безопасные методы извлечения и концентрирования компонентов различной природы [3,5,6,8]. Несомненным плюсом использования систем с ПАВ является отсутствие органических растворителей, высокая степень биоразлагаемости ПАВ, возможность экстрагирования из различных сред, возможность автоматизации [1,7]. Особенности проведения процессов мицеллярной и ферментативной микробиологической экстракции требуют знания величины температуры помутнения водных растворов ПАВ.

Цель настоящей работы – установить и оптимизировать условия проведения указанных экстракций путем снижения температуры помутнения при введении в водный раствор ПАВ оксифос Б неорганической соли.

#### **Объекты и методы исследования**

В работе использованы:

- анионогенное ПАВ оксифос Б (калий бис-(алкилполиоксиэтилен)-фосфат  $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m]_2POOK$ ,  $n=8-10$ ,  $m=6$  [1]);
- неорганические соли  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $NaCNS$  классов «ч.д.а.» и «х.ч.»;
- дистиллированная вода  $n_D^{25^\circ} = 1,3325$ .

Температура помутнения определена визуально-политермическим методом (методики описаны в ГОСТ Р 50346-92). Эксперимент проводился в запаянных ампулах, которые нагревались в термостате со скоростью  $1^\circ C/5$  мин и периодически встряхивались. Точность измерения температуры  $\pm 0,5^\circ C$ . В качестве теплоносителя использован глицерин. Навески общей массой 8 г набирались на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0002$  г. При достижении  $T_n$  наблюдали характерную опалесценцию растворов и расслоение фаз.

#### **Результаты и их обсуждение**

Построены графики зависимости температуры помутнения от концентрации воды в смесях, располагающихся вдоль сечений, проведенных из вершины воды в точки с соотношением ПАВ: соль 100:0, 95:5, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 соответственно (рис.1). В треугольниках состава систем построены изолинии температуры помутнения (рис.2).

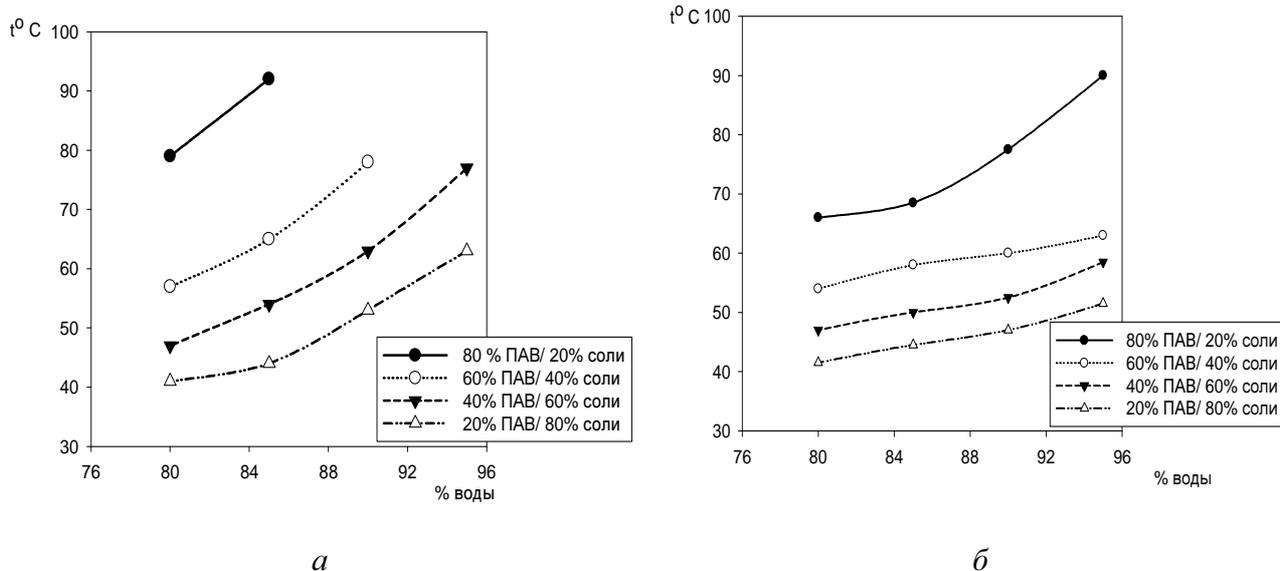


Рис.1 Температура помутнения в системах: оксифос Б-КCl-вода (а), оксифос Б- NH<sub>4</sub>Cl-вода (б)

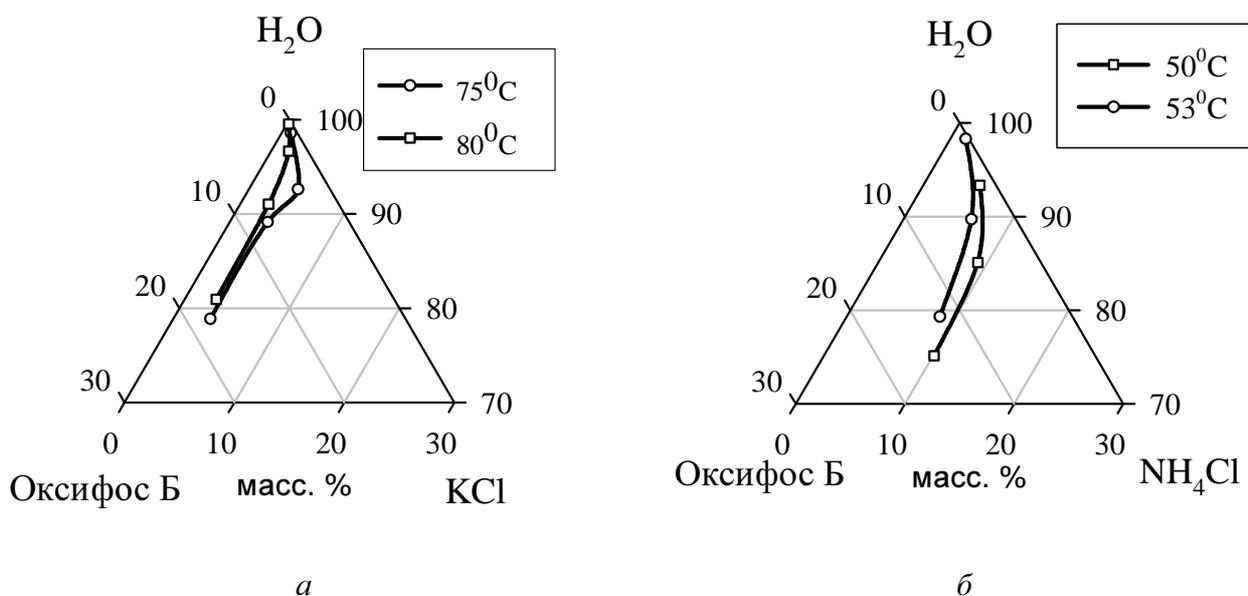


Рис.2 Изолинии температур помутнения в системах оксифос Б-КCl-вода (а), оксифос Б- NH<sub>4</sub>Cl-вода (б)

Установлено, что большинство использованных солей понижают температуру помутнения водных растворов ПАВ (depression of cloud point). По степени понижения температуры помутнения их можно расположить в ряд (минимальная температура фазового разделения в сечении с максимальным содержанием соли):



Наиболее интенсивное снижение температуры достигается в присутствии сульфата (температура помутнения раствора ПАВ в отсутствие соли больше 100°C, в сечении ПАВ:соль 20:80 – система гомогенизируется при температурах ниже нуля) и хлорида натрия

( $\Delta t$  44°), минимальное – нитрата натрия ( $\Delta t$  35°). Введение в раствор роданида натрия повышает температуру помутнения, прибавление небольшого количества хлорида кальция вызывает выпадения мелкодисперсного белого осадка (вероятно, в результате взаимодействия оксифоса Б с ионами кальция). Использование хлорида алюминия в качестве агента, снижающего температуру помутнения, является нецелесообразным, ввиду его малой растворимости.

Соли, в состав которых входят однозарядные катионы, в большей степени снижают температуру помутнения растворов ПАВ, чем двухзарядные, что может быть объяснено различием их гидратирующей способности (положение в лиотропном ряду), а также радиусом гидратированного иона.

Для того, чтобы определить зависит ли эффективность экстракция от формы мицелл, начаты работы по определению среднего диаметра мицелл ПАВ оксифос Б в зависимости от концентрации хлорида натрия методом динамического рассеяния света. Установлено, что в отсутствие соли размер мицелл в широком интервале концентраций (от  $10^{-4}$  до 0,05 моль) постепенно возрастает от 29 до 67 нм. Введение соли приводит к резкому увеличению среднего диаметра мицеллы до десятков мкм, а также к изменению вида распределения по размерам частиц от мономодального (один пик с узким основанием) к би- и полимодальным (рис.3), что, косвенно свидетельствует о смене геометрии мицелл в растворе со сферической на вытянутую эллипсоидную или стержневую.

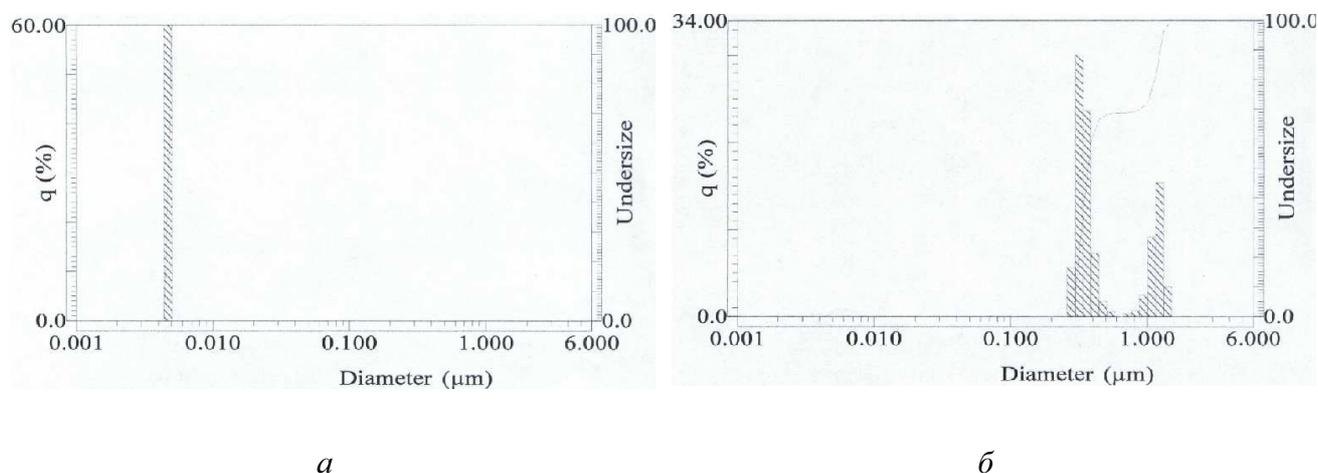


Рис.3 Распределение по размерам частиц(мицелл) в системах: оксифос Б – вода (а), NaCl-оксифос Б – вода (б)

Таким образом, введение неорганических солей в водные растворы оксифоса Б позволяет снизить температуру помутнения до некоторого оптимального значения, а также влияет на размер и форму мицелл, что должно отразиться на характеристиках процессов экстракции.

## Список литературы

1. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой М.Г. и др. Поверхностно-активные вещества // Справочник. – Л.: Химия,- 1979. – С. 288
2. Горячева И.Ю., Логинов А.С., Лаврова Т.Н., Попов М.А.. Экстракционное концентрирование анионными поверхностно-активными веществами в кислой среде // Журн. анал. хим.- 2007.- Т. 62.- №5.- С. 459.
3. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития //Журн. анал. хим.- 2000. - Т. 55.- №7.- С. 679-686.
4. Штыков С.Н. Организованные среды - мир жидких наносистем // Природа. - 2009. - N 7. - С. 12-20
5. Ojeda C.B., Rojas F.S. Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications // Microchimica Acta.- 2012.- V. 117.- №1-2.- P. 1.
6. Ojeda C.B., Rojas F.S. Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview // Anal. Bioanal. Chem.- 2009.- V. 394.- №3.- P. 759.
7. Silva M.F., Cerutti E.S., Martinez L.D. Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis // Microchim. Acta.- 2006.- 155.- P. 349–364
8. Wang Z., Dai Z.. Extractive microbial fermentation in cloud point system// Enzyme and Microbial Technology. – 2010.- 46.- P. 407–418

### Рецензенты:

Леснов Андрей Евгеньевич, д.х.н., с.н.с. института технической химии УрО РАН, г.Пермь.

Мазунин Сергей Александрович, д.х.н., зав. кафедрой неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь.