

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ
ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

С.А. Куліченко, В.О. Дорощук, С.О. Лелюшок

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНА ХІМІЯ

Організовані середовища

**Навчальний посібник
для студентів для студентів ОР «Магістр»**

Київ
2023

УДК 543.2, 542.61, 542,63

Рецензенти:

Блажесєвський Микола Євстахійович - доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії Національного фармацевтичного університету

Трохимчук Анатолій Костянтинівич - доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка

*Рекомендовано Вченою радою хімічного факультету
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
12-го квітня 2022 року (протокол № 12).*

*Ухвалено методичною комісією хімічного факультету Київського
національного університету імені Тараса Шевченка від 5 квітня 2023 року
(протокол № 5).*

У навчальному посібнику розглянуті теоретичні основи та основні аспекти практичного застосування організованих супрамолекулярних середовищ на основі поверхнево-активних речовин. Розглянуто природу і різновиди супрамолекулярних організованих середовищ, закономірності сольобілізації, асоціації гідрофобних органічних іонів та молекул у водних розчинах, специфіку комплексоутворення іонів металів з органічними реагентами в присутності поверхнево-активних речовин, питання швидкості хімічних реакцій та кислотно-основні рівноваги органічних протолітів в організованих середовищах.

Посібник призначений для студентів хімічного факультету ОР «Магістр».

© **С.А. Куліченко,
В.О. Дорошук,
С.О. Лелюшок**

ЗМІСТ

Вступ	4
Супрамолекулярна концепція хімії	5
Природа та енергетика супрамолекулярних взаємодій	12
Екстракція іонів металів макроциклічними реагентами	21
Міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин при температурі помутніння	24
Організовані середовища на основі поверхнево-активних речовин	43
Специфіка поведінки поверхнево-активних речовин у водних розчинах	51
Солюбілізація у розчинах ПАР	65
Організовані середовища на основі ПАР в методах аналізу	67
Організовані середовища у методах концентрування та розділення	117

ВСТУП

Супрамолекулярна хімія є однією з наймолодших і найзагадковіших областей хімії. За 25–30 років свого існування вона встигла пройти ряд важливих етапів, однак основні ідеї та поняття цієї дисципліни ще маловідомі і не завжди загальноприйнятні. Область супрамолекулярної хімії була визначена Ж.-М. Леном: «Подібно тому, як існує область молекулярної хімії, заснованої на ковалентних зв'язках, існує і область супрамолекулярної хімії, хімії молекулярних ансамблів та міжмолекулярних зв'язків».

Виділяють два широких напрямки супрамолекулярної хімії, які тісно переплітаються між собою. Це хімія супермолекул – чітко визначених олігомолекулярних частинок, що виникають у результаті міжмолекулярної асоціації декількох компонентів (рецептора і його субстрату) і побудованих за принципом молекулярного розпізнавання. Іншу область складає хімія молекулярних ансамблів – полімолекулярних систем, які утворюються у результаті самочинної асоціації невизначеного числа компонентів з переходом у специфічну фазу, що має мікроскопічну організацію і залежні від її природи характеристики (наприклад, клатрати, мембрани, везикули, міцели). Найбільше практичне застосування в аналізі одержали організовані супрамолекулярні системи на основі поверхнево-активних речовин.

Поверхнево-активні речовини (ПАР) є чисельною і різноманітною групою хімічних сполук із специфічними, а, іноді, і унікальними властивостями. З одного боку ПАР являють собою власне аналітичні реагенти, з іншого - здатні ефективно змінювати фізико-хімічні властивості інших речовин у розчинах. Аналітичні реакції ПАР-модифікованих реагентів переважають кращі з багатьох відомих за межею визначення та селективністю. Крім цього, ПАР здатні впливати на колоїдно-хімічний стан аналітичних систем або давати власні колоїдні системи з широким спектром властивостей. Завдяки такій універсальній дії вдалось суттєво розширити межі використання цілої групи аналітичних методів - фотометрії, флуориметрії, атомної абсорбції, потенціометрії, хроматографії та інших. Разом з цим, завдяки широкому використанню в багатьох технологіях та побуті, ПАР являють собою майже постійний компонент складу природних та стічних вод, визначення яких в об'єктах із складним фоновим складом і до теперішнього часу є нетривіальним.

В основу посібника покладено багаторічний досвід читання такого курсу для магістрів хімічного факультету Київського національного університету та комплекс наукових досліджень кафедри аналітичної хімії у цій галузі. Сподіваємось, що видання буде корисним і розширить світогляд студентів та аспірантів хімічних спеціальностей і покладе початок серії методичних видань та підручників з супрамолекулярної хімії поверхнево-активних речовин.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНА КОНЦЕПЦІЯ ХІМІЇ

Термін «супрамолекулярна хімія» та основні поняття дисципліни були введені французьким вченим Ж.-М. Леном ще в 1978 р. Супрамолекулярна хімія визначалась як «хімія поза межами молекули, що вивчає структуру і функції асоціацій двох або більше хімічних частинок, утримуваних разом міжмолекулярними силами». (Lehn J.-M. // Pure and Appl. Chem. 1978. 50. P. 871). Згодом це визначення багато разів переосмислювалось.

За аналогією з системами у молекулярній біології, компоненти супрамолекулярних систем називають молекулярними рецептором і субстратом; останній є меншим за розміром компонентом, зв'язування якого необхідно домогтися.

Для коректного описання хімічного об'єкта необхідно вказати його елементи і типи зв'язків між ними, просторові, геометричні і топологічні характеристики. Слід зазначити, що об'єкти супрамолекулярної хімії, супермолекули, мають таку ж визначеність, як і окремі молекули. «Супермолекули представляють собою по відношенню до молекул те ж, що молекули - по відношенню до атомів, причому роль ковалентних зв'язків у супермолекулах грають міжмолекулярні взаємодії».

Супрамолекулярну хімію можна розбити на дві широкі області:

- хімію супермолекул - чітко визначених олігомолекулярних частинок, що виникають в результаті міжмолекулярної асоціації кількох компонентів - рецептора і його субстрату (субстратів) і будуються за принципом молекулярного розпізнавання;

- хімію молекулярних ансамблів - полімолекулярних систем, які утворюються в результаті спонтанної асоціації невизначеного числа компонентів з переходом в специфічну фазу, що має більш-менш чітко позначену мікроскопічну організацію і залежні від її природи характеристики, наприклад, клатрати, мембрани, везикули, міцели.

Супрамолекулярні сполуки можуть бути охарактеризовані просторовим розташуванням компонентів, їх архітектурою, «супраструктурою», а також

типами міжмолекулярних взаємодій, що утримують компоненти разом. Супрамолекулярні ансамблі характеризуються цілком певними структурними, конформаційними, термодинамічними, кінетичними і динамічними властивостями, в них можуть бути виділені різні типи взаємодій, що розрізняються своєю силою, спрямованістю, залежністю від відстаней і кутів: координаційні взаємодії з іонами металів, електростатичні сили, водневі зв'язки, ван-дер-ваальсові взаємодії, донорно-акцепторні взаємодії... Сила взаємодій змінюється в широкому діапазоні: від слабких та помірних, як при утворенні водневих зв'язків, до сильних - при утворенні координаційних зв'язків з металом. Однак загалом міжмолекулярні взаємодії слабкіші, ніж ковалентні зв'язки, а супрамолекулярні асоціати менш стабільні термодинамічно, більш лабільні кінетично і більш гнучкі динамічно, ніж молекули.

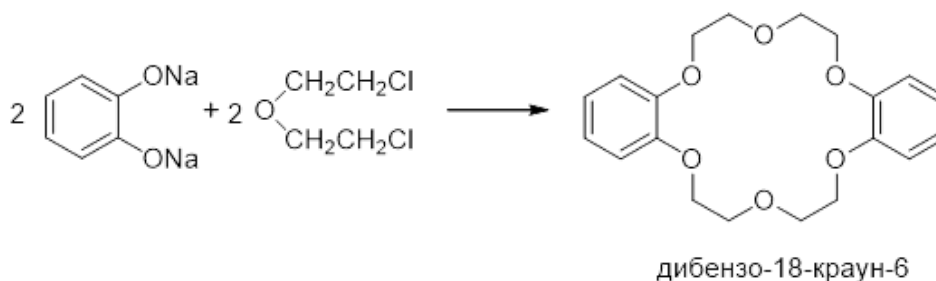
Супрамолекулярна хімія дозволяє розглянути з єдиних позицій всі види молекулярних асоціатів, від найменшого димеру до найбільших - організованих фаз. При цьому об'єкти супрамолекулярної хімії обов'язково містять частини і підсистеми, не зв'язані між собою ковалентно.

Основними функціями супермолекул є молекулярне розпізнавання, перетворення / каталіз і транспорт. Функціональні супермолекули разом з організованими полімолекулярними ансамблями і фазами використовують для створення молекулярних і супрамолекулярних пристроїв.

В розмові про формування концепції супрамолекулярної хімії, крім Ж.М.-Лена слід відзначити Ч. Дж. Педерсена і Д. Дж. Крама, роботи і дослідження яких зіграли важливу роль в становленні науки. У 1987 р ці троє вчених за внесок у розвиток хімії макрогетероциклічних сполук, здатних вибірково утворювати молекулярні комплекси типу «хазяїн-гість», були удостоєні Нобелівської премії з хімії.

Краун-етери. Формально супрамолекулярна хімія почалась з вивчення селективного зв'язування катіонів лужних металів природними і синтетичними макроциклічними лігандами, краун-етерами і криптандами. Так у 1967-1968 роках у «Journal of the American chemical society» з'явилась серія статей

Чарлза Педерсена, в яких наводився синтез нового типу гетероциклічних сполук класу простих етерів. Намагаючись синтезувати інгібітори автоокиснення для нафтових олив, як побічний продукт синтезу Ч.Педерсен отримав дибензо-18-краун-6.



Згодом Ч.Педерсен синтезував і вивчив більше 60 макроциклічних поліетерів з числом кисневих атомів від 4 до 20 і розміром циклу від 12 до 60 членів. Побачивши аналогію між короною монарха та макроциклічним поліетером, в бажанні спростити номенклатуру макроциклів, Ч.Педерсен запропонував називати їх краун-етерами (англ. crown - корона). Дві цифри у назві позначають загальне число атомів у циклі та число кисневих атомів відповідно. Примітним є те, що хімік-органік Ч.Педерсен виявив, що краун-етери утворюють з катіонами лужних і лужноземельних металів стійкі комплекси, які можна виділити у кристалічному стані. Значний інтерес до металокомплексів краун-етерів зумовлений тим, що їх стійкість у розчинах визначається відповідністю розміру порожнини макроциклу і радіусу катіона. Так, 12-краун-4 найкраще зв'яже іони Li^+ , 15-краун-5 краще зв'яже іони Na^+ , 18-краун-6, відповідно, - іони K^+ ...

Відповідність розмірів порожнини краун-етерів і катіонів

M^+	Діаметр катіона, Å	Краун-етер	Діаметр порожнини, Å
Li^+	1,36	12-краун-4	1,2 - 1,5
Na^+	1,90	15-краун-5	1,7 - 2,2
K^+	2,66	18-краун-6	2,6 - 3,2
NH_4^+	2,86	18-краун-6	2,6 - 3,2
Rb^+	2,94	18-краун-6	2,6 - 3,2
Cs^+	3,38	21-краун-7	3,4 - 4,3

За відсутності такої відповідності комплекси також утворюються, однак залежності їх стійкості від розмірів катіона часто характеризуються наявністю максимуму або плато.

Так значення $\lg K_5$ для натрієвого і калієвого комплексів дициклогексано-18-краун-6 становлять відповідно 6,4 і 8,3. Їх співвідношення виступає мірою селективності краун-етеру до іонів Na^+ і K^+ . Відповідно при екстракції краун-етером з розчину з однаковим вмістом іонів натрію та калію, на кожні 100 іонів K^+ припадатиме лише один іон Na^+ .

Дослідження стійкості комплексів краун-етерів знаменували появу нових ефективних реагентів для екстракції і розділення іонів металів. Склад комплексів зазвичай відповідає співвідношенню 1:1. Стійкість комплексів визначається тим, що катіон металу у порожнині макроциклу утримується в ній електростатичним притяганням кисневих атомів, електронні пари яких орієнтовані всередину. Якщо порожнина поліетеру замала для катіону, наприклад для K^+ і 12-краун-4, можливе утворення комплексу складу 2:1 сендвічева типу, в якому катіон зв'язаний з двома молекулами краун-етеру. Коли макроцикл завеликий, всередину можуть увійти два катіона з утворенням комплексу складу 1:2. Великий макроцикл може також огортати катіон. Але у будь-якому з цих випадків стійкість комплексів буде

менше, ніж при оптимальному співвідношенні розмірів катіона і краун-етеру.

Крім відповідності розмірів порожнини хазяїна і гостя-катіона, стійкість комплексів залежить від числа донорних атомів макроциклічного етеру, співвідношення енергій сольватації катіонів і лігандів, розмірів хелатного кільця... Однак перший з цих чинників виявився найбільш значущим. При цьому максимуми стійкості комплексів від співвідношення розмірів реєструється на залежностях як від радіуса катіона, так і від розмірів порожнини макроциклічного етеру.

Краун-етери знайшли широке застосування. За їх допомоги розділяють іони лужних і лужноземельних металів, що має практичне значення в хімічному аналізі, технологіях їх виділення та очистки. Розчинність краун-етерів у різних середовищах зумовлює їх здатність переводити солі лужних металів з водної фази в органічну, тобто солюбілізувати їх. Типовий приклад - перманганат калію. Сам по собі цей окисник в органічних розчинниках практично не розчиняється. Однак у присутності 18-краун-6 він розчиняється в бензолі, утворюючи так званий «пурпурний бензол». Останній характеризується високою окислювальною здатністю, більшою ніж для водних розчинів KMnO_4 . Це пояснюється тим, що у воді іони знаходяться в щільній гідратній оболонці, тоді як у неполярному бензолі вони сольватовані значно менше. На противагу водним розчинам, «пурпурний бензол» вже при кімнатній температурі окиснює олефіни, спирти, альдегіди і навіть алкіли в алкіларенах з утворенням карбонових кислот.

Список сфер застосування краун-етерів у науці та хімічних технологіях вельми довгий. Актуальні вони і в медицині як потенційний засіб для виведення з організму певних іонів, наприклад радіоактивних Cs^+ -137, Sr^{2+} -90 тощо.

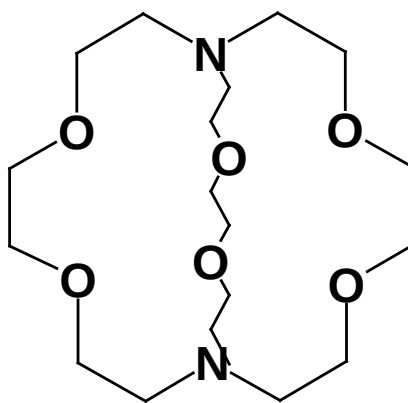
Краун-етери виявилися першими синтетичними аналогами природних іонофорів, які здійснюють перенесення іонів лужних металів через клітинну мембрану. Природні іонофори виконують функцію перемикачів: пройшовши всередину клітини, під дією певних впливів, наприклад кислотності середовища, вони скидають катіон і повертаються за наступним. Швидкість таких човникових операцій сягає декількох тисяч в секунду, при цьому вони можуть здійснюватися

проти концентраційного градієнта.

Криптанди. Дослідження вибіркової взаємодії краун-етерів з іонами металів стимулювали постановку синтезів макроциклічних молекул з порожнинами більшої ємності. Так у 1968 р. Жан-Марі Лен отримав тривимірні аміноетери - криптанди.

Криптанди — макробіциклічні, макротрициклічні і т. д. місткові сполуки, з атомами нітрогену в голові містків. Мають відповідну порожнину всередині своєї клітинної структури для багатоцентрового полідентатного зв'язування йонів металу або інших катіонних частинок, утворюючи комплекси - криптати. Кожен із циклів у полімакроциклічній містковій структурі криптанду виступає лігандом, який має не менше трьох положень для координації «гостя» - іона або нейтральної частинки. У молекулярній порожнині криптанду гість зв'язаний сильніше, ніж з кожним окремим циклом ансамблю.

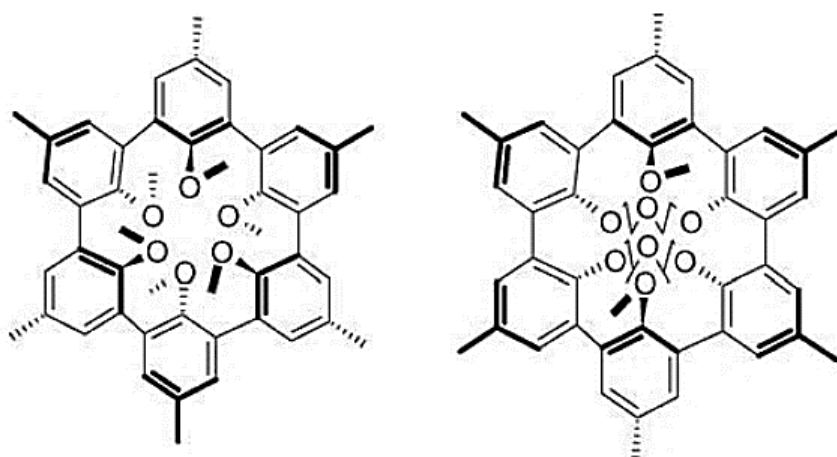
Внутрішня порожнина криптандів захищена з трьох боків атомами кисню, з'єднаних між собою і з містковими атомами нітрогену групами $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Найкраще вивчений криптанд з $m = n = q = 2$ або [2.2.2] криптанд. Його порожнина добре прилаштована для розміщення невеликих катіонів, у тому числі протона, іонів Na^+ і K^+ . Вони утримуються всередині криптанду стінками, тобто просторово, і електростатичним притяганням електронних пар шести атомів кисню і двох атомів азоту. Стійкість таких комплексів на 4-5 порядки вище, ніж відповідних краун-етерів.



[2.2.2] криптанд

Криптанди здатні давати комплекси з аніонами, якщо оточити порожнину позитивно зарядженими центрами. Наприклад, всередину протонованих криптантів добре входить аніон хлору, утворюючи комплекс, в якому хлор утримується водневими зв'язками і електростатично. Оскільки бромід-аніон розміщується у такій порожнині з труднощами, відповідний криптанд може бути застосований для розділення Cl^- і Br^- аніонів.

Сферанди. Д.Крам звернув увагу на недостатню організованість краун-етерів і криптантів для прийому гостей іонів: їх структура наче зморщена, не розправлена. Тому при надходженні катіона всередину порожнини необхідні додаткові енергетичні витрати на її вирівнювання та оптимізацію, що зменшує стійкість комплексу. Виходячи з цих міркувань Д.Крам синтезував так звані «молекули-контейнери» із заздалегідь організованою структурою. Так були отримані сферанди – своєрідні молекулярні чаші, стінки яких викладені ароматичними ядрами, а заглиблення, куди потрапляє гість, – кисневими атомами. У таких чашах є навіть ніжки – зв'язані з фенільними радикалами метильні групи. Такі сполуки утворюють більш стійкі комплекси з катіонами лужних металів, у порівнянні з краун-етерами або криптандами. У чашу кавітанда можуть потрапляти і міцно там утримуватись невеликі нейтральні молекули CH_2Cl_2 , CH_3CN , SO_2 .

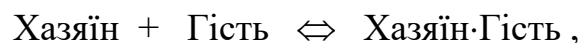


Крам розширив синтез краун-етерів Ч.Педерсена – двомірних органічних сполук, які можуть розпізнавати і вибірково комбінуватися з іонами металів. Сферанди Крама – це тривимірні молекули різної форми, які можуть більш

вибірково взаємодіяти з іншими молекулами або іонами металів за рахунок комплементарності своєї тривимірної структури.

Термодинамічна та кінетична селективність

Важливою характеристикою супрамолекулярного хазяїна є вибірковість – здатність розрізняти одного гостя від іншого. Спорідненість гостя до рецептора оцінюють за допомогою **константи зв'язування K**, яка являє термодинамічну константу рівноваги зв'язування:



$$K = [\text{Хазяїн} \cdot \text{Гість}] / [\text{Хазяїн}][\text{Гість}].$$

Термодинамічну селективність S характеризують відношенням константи зв'язування одного гостя до константи зв'язування другого:

$$S = K_{\text{Гість 1}} / K_{\text{Гість 2}}$$

Селективність цього типу забезпечується через явища і поняття взаємодії «замок-ключ», «попередня організація» і «комплементарність».

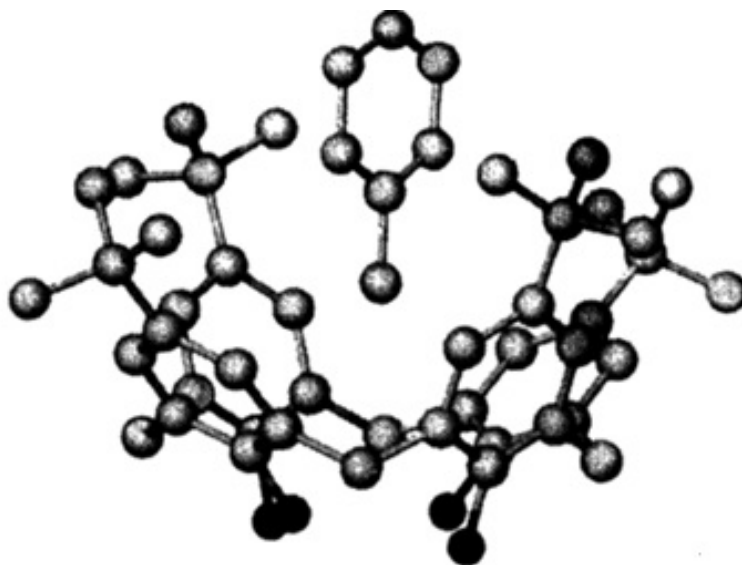
Кінетична селективність обумовлена швидкістю перетворення конкуруючих субстратів в ході реакції. Вона є основою для управління процесами ферментативного каталізу, виявлення і подачі сигналів гостю. Система селективна щодо того гостя, який швидше за інших перетворюється, а не того, що найміцніше зв'язується. Примітно, що в процесах з розділенням у часі великі константи зв'язування інгібують систему внаслідок уповільнення кінетики.

ПРИРОДА ТА ЕНЕРГЕТИКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ

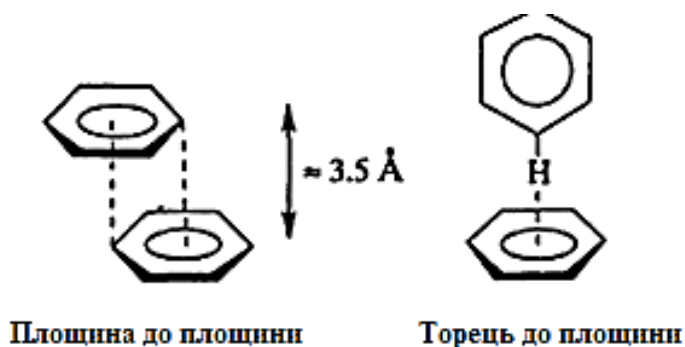
Супрамолекулярні (міжмолекулярні) взаємодії – взаємодії між молекулами, атомами, іонами, при яких не відбувається утворення ковалентного зв'язку. Ці взаємодії суттєво слабші за ковалентні й не призводять до перебудови електронних рівнів взаємодіючих частинок.

Сили Ван дер Ваальса (<5 кДж/моль) виникають завдяки поляризації електронної хмари між сусідніми ядрами, що призводить до слабого електростатичного притягування. Ці сили можна спостерігати між атомами

благородних газів при низьких температурах, коли вони стають рідкими чи навіть твердими. В супрамолекулярній хімії Ван дер Ваальсові сили найбільш важливі при утворенні сполук-включень, в яких невеликі за розміром органічні молекули вільно вбудовуються всередину кристалічної ґратки чи молекулярно порожнини. Це видно на прикладі включення толуолу всередину порожнини макроциклу п-трет-бутилкалікс[4]арену:

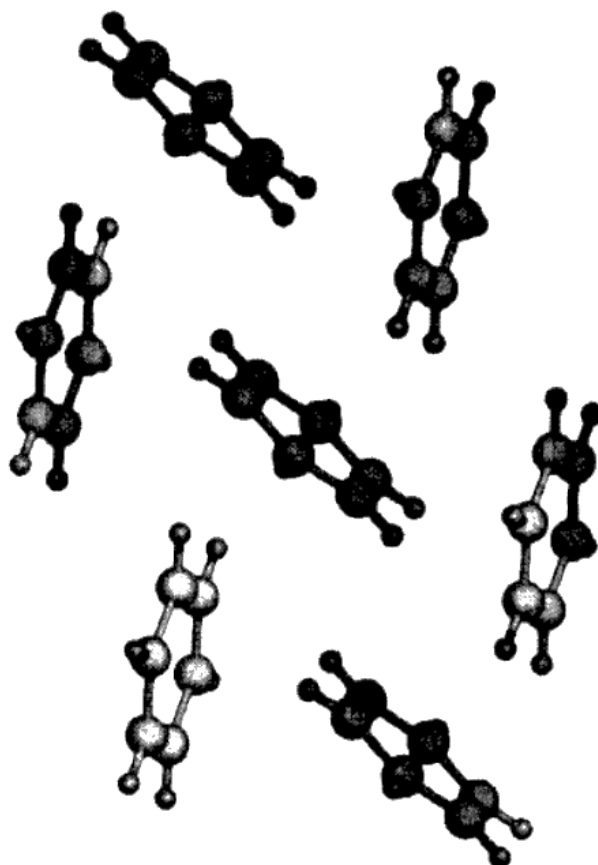


π - π -стекінг (0-50 кДж/моль) – слабка електростатична взаємодія між ароматичними кільцями, одне з яких відносно багате електронами, а інше має їх недостачу. Існує два основних види π - π стекінгу: «площина до площини» і «торець до площини», хоча відома й більша кількість проміжних варіантів.



Взаємодія типу «торець до площини» можна розглядати як слабкий водневий зв'язок між електронодефіцитними атомами водню одного ароматичного кільця і збагаченою електронами π -хмарою іншого кільця.

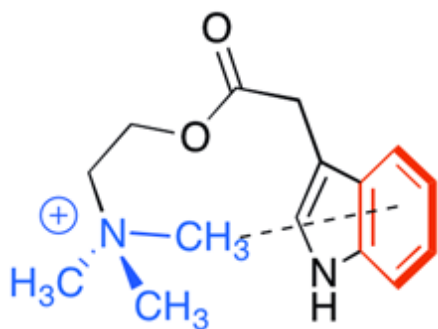
Взаємодії такого типу зумовлюють характерну «ялинкову» упаковку в кристалічних структурах ряду ароматичних вуглеводнів, включаючи бензол.



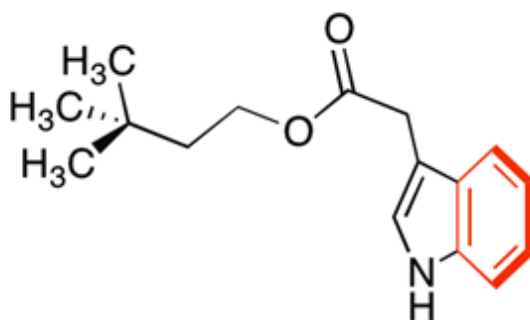
Катіон- π взаємодії (5-80 кДж/моль) відбуваються між гранню електронної π -системи та катіоном. Наприклад, енергія взаємодії K^+ та бензолу в газовій фазі становить приблизно 80 кДж/моль, а на приєднання іону калію до одної молекули води витрачається 75 кДж/моль. Причиною кращої розчинності K^+ у воді є те, що з ним може взаємодіяти багато молекул води (як правило, шість), а бензол може тільки двома своїми молекулами оточувати катіон.



Катіон- π взаємодії спостерігались і в кристалах синтетичних молекул, наприклад холінового естеру індол-3-оцтової кислоти та його незарядженого аналогу. В заряджених частинках спостерігається внутрішньомолекулярна взаємодія катіону ЧАС з індолом, а також міжмолекулярна взаємодія з індольним фрагментом сусідньої молекули. В кристалі нейтрального аналогу такого згортання не спостерігається і відсутня міжмолекулярна взаємодія.

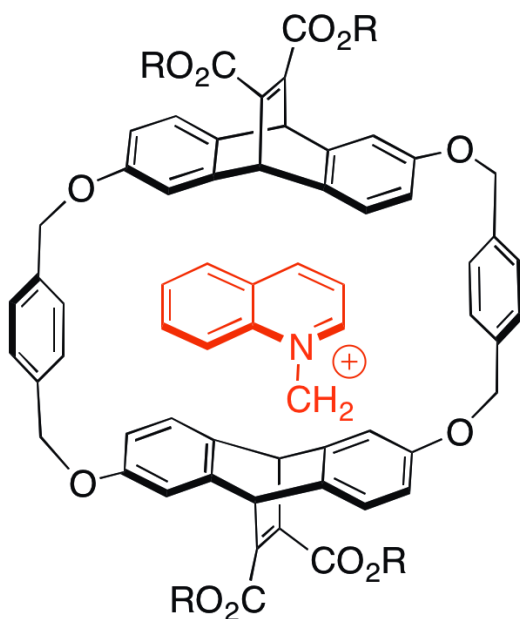


Згорнутий



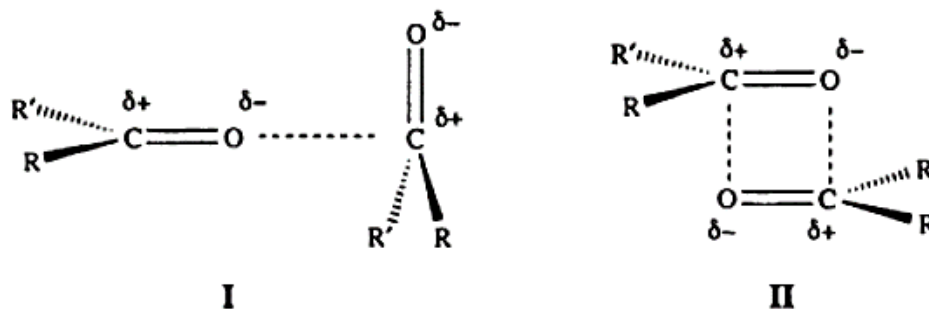
Розгорнутий

Ще один приклад можна взяти із досліджень заряджених азотистих молекул хімії циклофану «хазяїн-гість». Було виявлено, що навіть введення аніонних груп в молекулу хазяїна не заважало катіонним гостям зв'язуватись з π -системою.

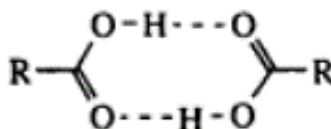


Диполь-дипольні (5-50 кДж/моль) взаємодії

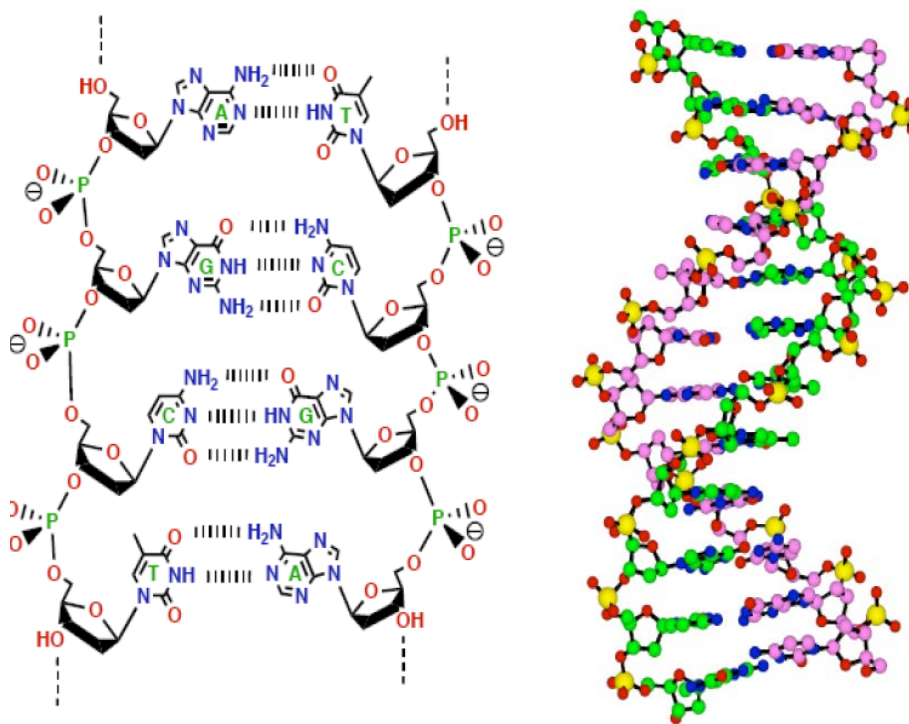
Диполь – фізична модель, що описує систему з двох різнойменних, але рівних по величині електричних зарядів на деякій відстані один від одного. Тож диполь-дипольні взаємодії призводять до притягування завдяки узгодженню або двох полюсів сусідніх молекул (тип I), або одного диполя з іншим (тип II).



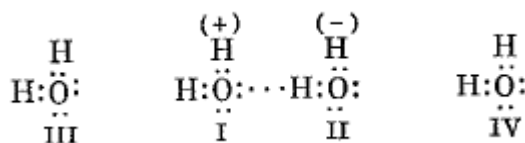
Водневий зв'язок (4-170 кДж/моль) – форма асоціації між електронегативним атомом (наприклад, N, O і F) та атомом водню, що ковалентно зв'язаний з іншим електронегативним атомом. Завдяки своїй відносно сильній та направленій природі, водневий зв'язок вважається «ключовою взаємодією в супрамолекулярній хімії». Як приклад можна навести утворення карбоновими кислотами димерів:



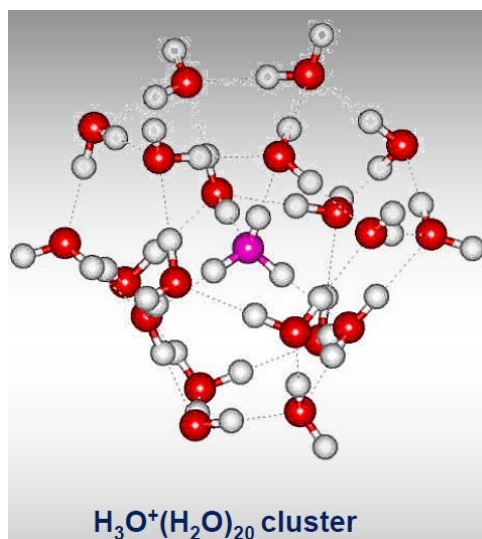
Водневий зв'язок також зумовлює загальну форму багатьох білків, розпізнавання субстратів численними ферментами та структуру подвійної спіралі ДНК.



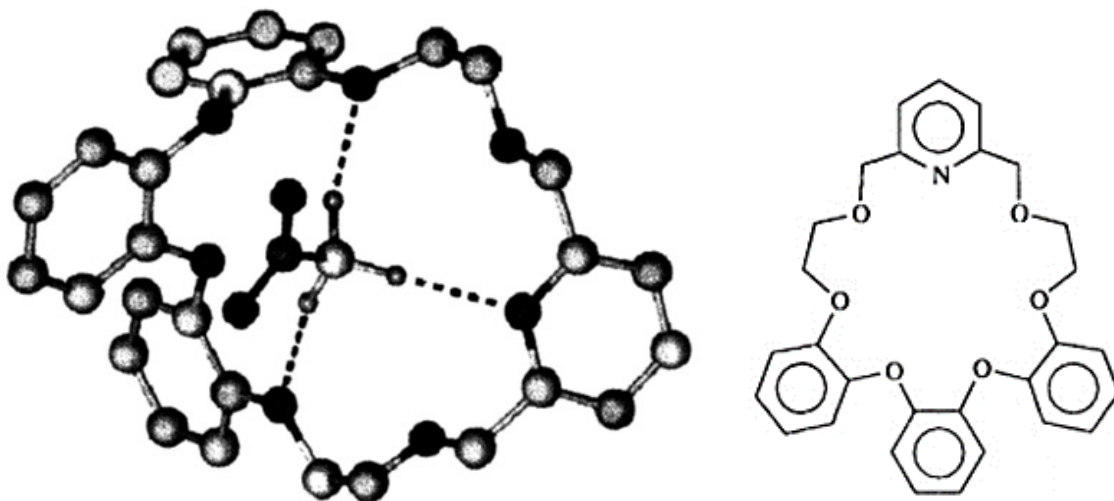
Особливий інтерес у наш час представляє думка про кооперативність водневого зв'язку, наприклад, у воді. Її ілюструє схема:



Якщо між молекулами I і II утворився водневий зв'язок, це призводить до кислотно-основної взаємодії по Льюїсу та, як наслідок, до взаємної поляризації. Це робить молекулу I більш кислотою, а молекулу II – більш основою, ніж незв'язані мономері H_2O . В результаті частинка II легше утворює другий водневий зв'язок, забираючи протон від частинки IV, а молекула I теж легше взаємодіє з частинкою III, зміщуючи до неї свій протон. Більш того, при утворенні цих нових зв'язків між молекулами I-III та II-IV відбувається подальша поляризація, що збільшує міцність зв'язку I-II. Процес продовжується з утворенням ланцюгів. Завдяки цьому можливе утворення водних кластерів, наприклад:

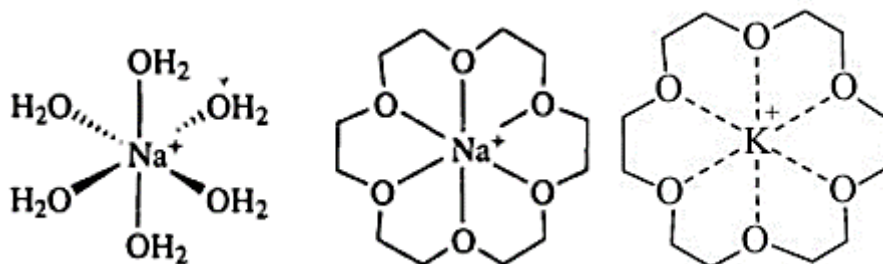


За останній час значний інтерес наукової спільноти викликає водневий зв'язок з участю атомів водню, що зв'язані з атомом вуглецю. Хоча ці взаємодії порівняно слабші, збільшити їх силу допомагає присутність електронегативних атомів біля атому вуглецю. Це збільшує кислотність С-Н протону, що призводить до утворення диполю. Взаємодія метильної групи нітрометану з піридинним краун-естером є яскравим прикладом водневих зв'язків С-Н $\cdots$ N та С-Н $\cdots$ O.

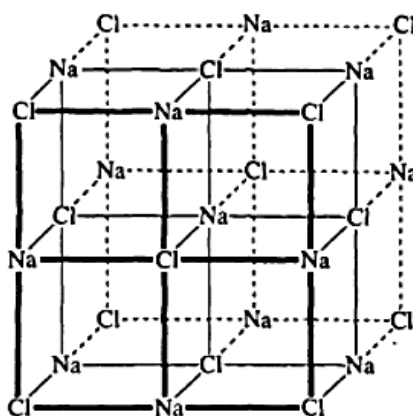


Іон-дипольні (50-200 кДж/моль) взаємодії проявляються між іоном та полярною молекулою. Приклад цього типу взаємодії – зв'язування іону Na^+ з водою, що спостерігається як в твердому стані, так і в розчині. Супрамолекулярною аналогією тут виступають комплекси катіонів лужних

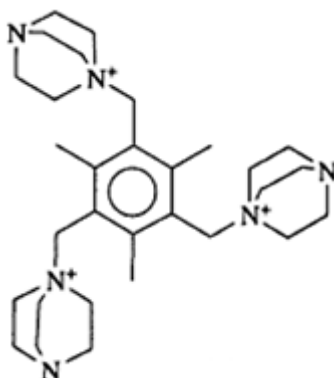
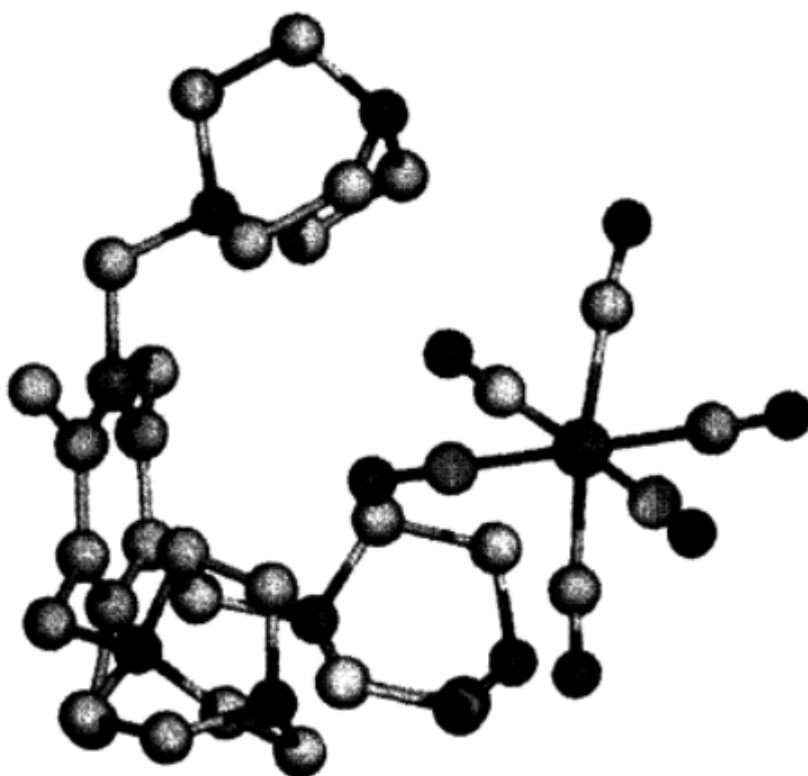
металів з краун-етерами, в яких етерні атоми кисню грають ту ж саму роль, що й полярні молекули води: неподільні електронні пари кисню притягуються до позитивного заряду катіону.



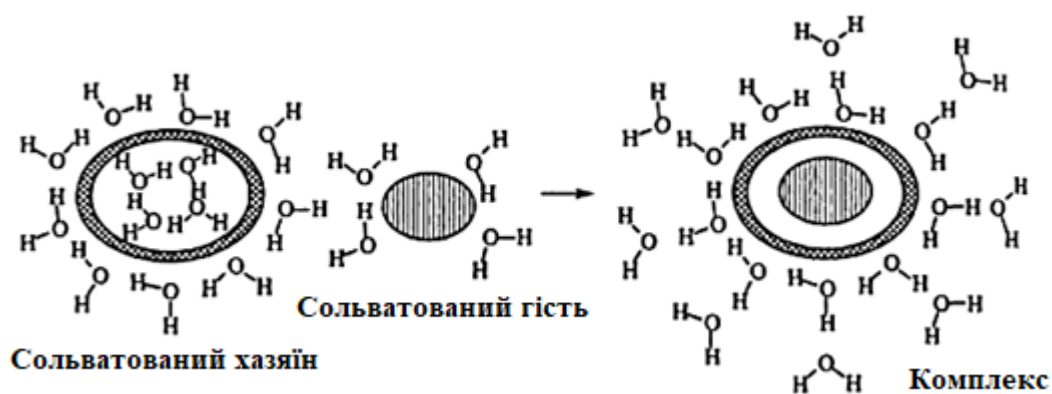
Іон-іонні (100-350 кДж/моль) взаємодії характерні для іонів, що мають різнойменні заряди. Типове іонне тверде тіло – хлорид натрію, що має кубічну ґратку, в якій кожен іон натрію оточений шістьма аніонами хлору.



Більш наочний приклад супрамолекулярних іон-іонних взаємодій – взаємодія хозяїну тріс(метилєн-1,3,5-дїазабїцїклооктан)-2,4,6-трїметїлбензолу, що має заряд $3+$, з аніоном $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.



Гідрофобні взаємодії (ефекти) – процес об'єднання неполярних частинок, що відбувається під впливом зменшення структури води. За рахунок цього відбувається, наприклад, виштовхування слабосольватованих молекул гостя із води у порожнину молекули-хазяїна:



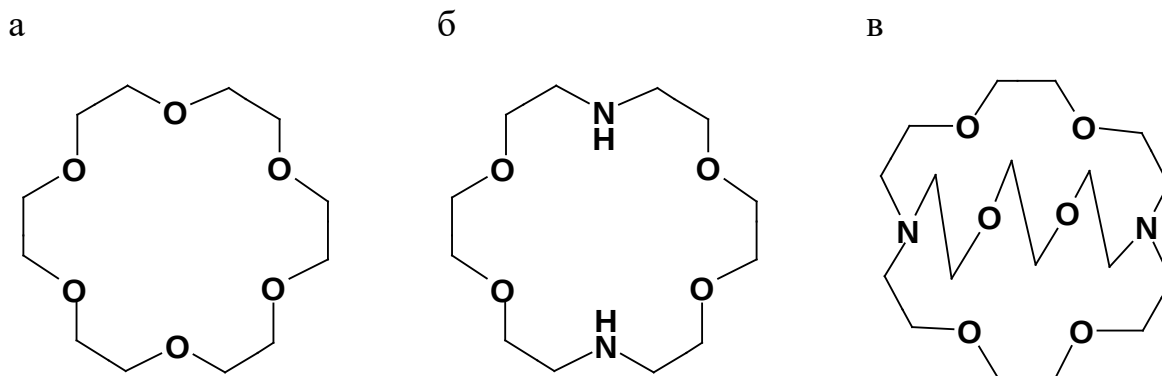
Гідрофобні ефекти можуть бути розділені на дві енергетичні складові: ентальпійну та ентропійну. Ентальпійний гідрофобний ефект являє собою стабілізацію водних молекул, які, зв'язуючи гостя, звільняють порожнину хазяїна. Порожнина хазяїна, як правило, гідрофобна, вода всередині такої порожнини взаємодіє зі стінками хазяїна і є високоенергетичною. По мірі виходу в розчинник відбувається стабілізація молекул води за рахунок їх міжмолекулярної взаємодії. Ентропійний гідрофобний ефект виникає завдяки тому, що молекули води розташовуються навколо двох органічних молекул з утворенням сітчастої структури, клатрату, яка стабілізована водневими зв'язками. Цей процес призводить до більш високої впорядкованості водної фази і чим більша площа контакту води з розчиненими молекулами, тим вищий ступінь впорядкованості. Об'єднання органічних молекул в результаті утворення комплексу призводить до зменшення площі контакту його з розчинником і, як результат, до руйнування клатратів води та приросту ентропії. Це, в свою чергу, зменшує величину вільної енергії Гібса, що сприяє проходженню такої реакції.

ЕКСТРАКЦІЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ МАКРОЦИКЛІЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ

Макроциклічні реагенти об'єднують в одну групу за принципом структурної подібності їх молекул. Поява макроциклічних екстрагентів пов'язана з відкриттям Педерсеном у 60-х роках 20-го століття гетероланцюгових сполук, що представляють собою макроцикли з декількох ефірних фрагментів, просторова будова яких нагадує корону. Зазвичай для екстракції катіонів використовують краун-, азо-краун- та тіо-краун-ефіри. Катіон металу переходить в органічну фазу разом із протиіоном. До теперішнього часу накопичений досить великий експериментальний матеріал по константах утворення катіонів у воді, спиртах і інших органічних рідинах.

Конформаційна гнучкість поліефірної молекули дозволяє атомам оксигену ефірних груп орієнтуватися всередину циклу, створюючи порожнини певного розміру з високою електронодонорною активністю. При цьому, ліпофільність молекул краун-ефірів регулюється введенням різних замісників біля атомів

карбону макроциклічної молекули. Крім того, існує можливість заміщення в краун-ефірах донорних атомів кисню на інші атоми нітрогену та сульфур, що у практичному плані дозволяє змінювати екстракційні властивості краун-сполук. Тривимірні аміноефіри одержали назву криптантів. Їх внутрішня порожнина «захищена» з трьох сторін атомами кисню, сполученими між собою, та атомами нітрогену з двома метиленовими групами.



18 - Краун-6 (а), 4,13-діазо-18-краун-6 (б), [2,2,2]-Криптант (в)

Поєднання рідкісних властивостей - гідрофільності порожнини та гідрофобності зовнішньої сфери з можливістю регулювання просторових розмірів першої, а також природи та числа утворюючих її гетероатомів – виокремлює краун-ефіри в новий клас селективних екстрагентів для вилучення та розділення іонів металів залежно від їх іонних радіусів. Особливе місце серед екстрагентів цього класу займають 18-членні краун-сполуки (18-краун-6, 4,13-діазо-18-краун-6, бензо-18-краун-6, дибензо-18-краун-6, криптант [2,2,2] тощо). Вони характеризуються наявністю порожнини розміром від 2,6 до 2,8 Å і розчиняються в багатьох органічних розчинниках. За існуючими уявленнями висока екстракційна здатність краун-ефірів обумовлена утворенням у органічній фазі комплексів типу «гість-хазяїн». У таких сполуках «хазяїном» виступає молекула макроциклу, а «гостем» - катіон металу.

Селективність комплексоутворення та стійкість комплексів макроциклів із катіонами металів визначаються наступними параметрами:

- відносні розміри катіону та порожнини молекули макроциклу;

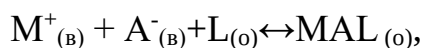
- тип і заряд катіонів;
- тип донорних атомів у молекулі макроциклу;
- природа замісників у молекулі макроциклу;
- природа органічного розчинника.

Підвищена стійкість комплексів циклічних краун-ефірів у порівнянні з комплексами відповідних лінійних поліефірів, що не володіють заздалегідь сформованою внутрішньою порожниною, пов'язується з так званим макроциклічним ефектом. Кількісно це виражається відмінністю констант екстракції (або вільних енергій комплексоутворення) для відповідних комплексів за участю макроциклу і його нециклічного аналога. Константи стійкості для лінійних аналогів краун-сполук знаходяться у діапазоні $\approx 10^2$ - 10^4 ; для краун-ефірів $\approx 10^4$ - 10^6 ; для сполук із криптандами $\approx 10^6$ - 10^8 .

Особливу роль при утворенні комплексів із макроциклічними сполуками відіграє жорсткість структури молекул. Енергія зв'язку між катіоном і макроциклом найбільша в тому випадку, коли всі донорні атоми макроциклу беруть участь у формуванні комплексу. Для краун-ефірів із твердою структурою характерний так званий пік селективності, тобто максимальна вибірковість по відношенню до одного іона в ряду близьких за властивостями й структурними характеристиками іонів. Для більш гнучких макроциклів характерне так зване плато селективності, тобто максимальна вибірковість відносно групи іонів з близькими іонними радіусами.

Стійкість комплексів іонів металів із макроциклічними лігандами зростає зі збільшенням основності гетероатомів. Так, основність атома оксигену, зв'язаного з аліфатичним атомом карбону вища в порівнянні ароматичним аналогом. У свою чергу, азомacroцикли більш основні, ніж оксигенвмісні. Через схильність до протонування атомів нітрогену, вони не здатні екстрагувати іони металів із кислих розчинів.

Процес екстракції іонів лужних та лужноземельних металів може бути описаний як процес екстракції іонних пар:



де M^+ - однозарядний катіон;

A^- - неорганічний або органічний аніон;

L – краун-ефір;

MA_L – екстрагований комплекс.

В органічну фазу переважно переходять іони тих металів, радіуси яких найбільшою мірою відповідають розміру порожнини макроциклу. Наприклад, 18-краун-6 з розміром порожнини 0,28-0,32 нм у порівнянні з іонами інших лужних металів є найбільш селективним до іонів калію та рубідію, іонні діаметри яких складають 0,266 та 0,294 нм, відповідно.

Для катіонів лужних металів спостерігається проста залежність між іонними радіусами та числом атомів кисню в молекулі селективного до цього іона реагенту: для Li^+ - чотири атоми кисню в циклі; для Na^+ - п'ять; для DO^+ - шести; для Cs^+ - вісім атомів кисню.

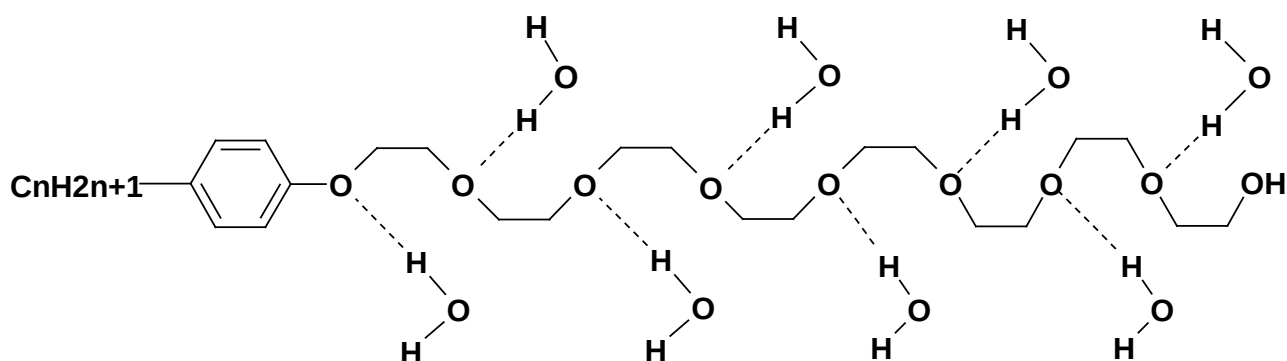
МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ ФАЗАМИ НЕІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОМУТНІННЯ

Міцелярна екстракція вперше була представлена Хірто Ватанабе зі співробітниками у 1978 році, які використали її для концентрування металів у вигляді гідрофобних хелатних комплексів. Пізніше Бордієр розвинув цей метод і застосував для екстракційного вилучення з водних розчинів гідрофобних біологічно активних речовин. У більшості приведених у літературі методик міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) використовується на стадії концентрування іонів металів та органічних речовин або для розділення протеїнів. Кількість публікацій по застосуванню даного методу в аналітичних цілях за останні роки значно зросла, з'явився ряд оглядових робіт, що свідчить про перспективність використання міцелярної екстракції для концентрування та розділення. Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування зумовлена високою селективністю та досягненням високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при використанні для аналізу невеликих об'ємів проби. Крім того, застосування

екстракції фазами неіонних ПАР забезпечує низьку собівартість, простоту та зручність аналітичних методик у порівнянні з екстракцією органічними розчинниками. Міцелярна екстракція легко поєднується зі спектрофотометричним, атомно-абсорбційним, атомно-емісійним, хроматографічними й електрохімічними методами аналізу, що сприяє ефективному використанню методу при створенні гібридних аналітичних методик. Висока селективність міцелярно-екстракційних систем надає додаткові можливості не тільки в класичній аналітичній, але і в біоаналітичній хімії, зокрема, для концентрування та розділення білків, гормонів, вірусів тощо.

Фазове розшарування у водних розчинах неіонних ПАР при температурі помутніння

Неіонні ПАР на основі оксиду етилену розчиняються у воді завдяки утворенню водневих зв'язків між атомами кисню поліоксиетиленового ланцюга та молекулами води. При цьому, атом гідрогену води взаємодіє з вільною парою електронів ефірного атому кисню. Розчинність неіонних ПАР у воді пов'язують із ступенем гідратації 1 : 4. Із стеричних міркувань, приєднання чотирьох молекул води до одного ефірного атому кисню можливе лише при зигзагоподібній формі оксиетильного ланцюга. Слід відмітити, що в залежності від температури та інших умов, ступінь гідратації неіонних ПАР може набувати інших значень 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3; 1 : 5; 1 : 6.



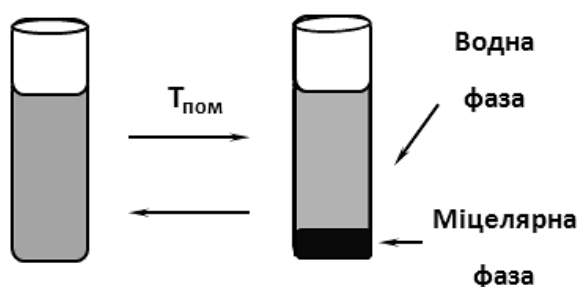
У водних розчинах неіонні ПАР здатні до міцелоутворення. Однією з основних причин міцелоутворення у водних розчинах ПАР є гідрофобні взаємодії, суть яких полягає в підсиленні структурування води навколо

неполярних вуглеводневих радикалів. Таке структурування зменшує ентропію системи в цілому. Внаслідок цього, при збільшенні концентрації ПАР у розчині їх молекули починають об'єднуватися з одночасним звільненням частини структурованої навколо них води.

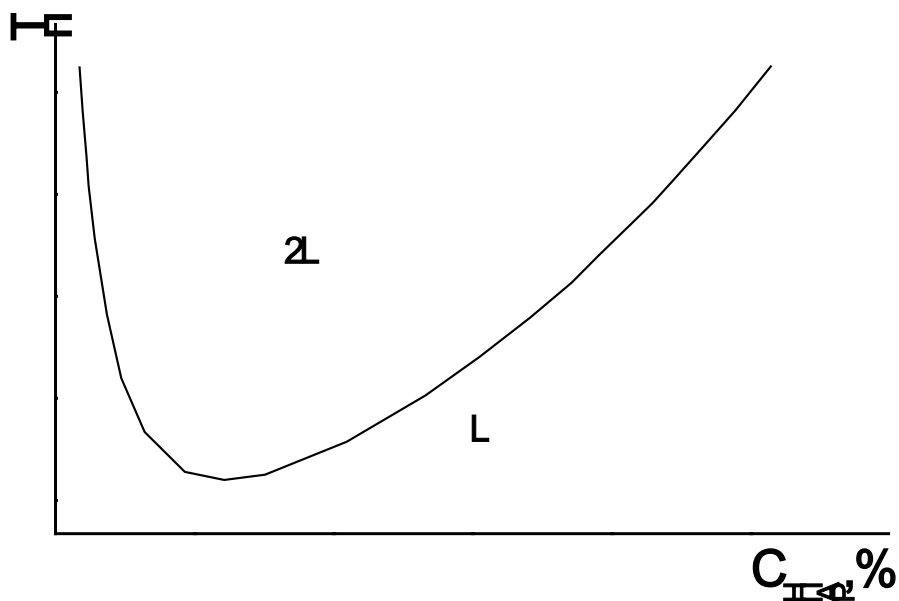
Як вище зазначалося, неіонні ПАР розчиняються у воді завдяки утворенню водневих зв'язків між атомами кисню поліоксиетиленового ланцюга та молекулами води. При нагріванні водних розчинів НПАР вище за деяку температуру, що називається температурою помутніння ($T_{\text{пом}}$), ці зв'язки руйнуються. У результаті відбувається помутніння й наступне розшарування розчину на дві фази. Одна з утворюваних фаз – міцелярна фаза НПАР – складається з великих за розміром гідратованих міцел неіонних ПАР. Інша фаза представляє собою водно-міцелярний розчин неіонної ПАР із концентрацією, близькою до критичної концентрації міцелоутворення.

Умови розшарування водних розчинів неіонних ПАР забезпечуються, перш за все тим, що молекули НПАР мають дві групи: гідрофобну й групу, яка утворює водневі зв'язки. Розділення фаз при температурі помутніння можна пояснити на основі теорії Онзагера: із збільшенням температури відбувається зростання міцел неправильної форми, що обмежує їх рухливість. З ентропійних причин система розділяється на дві фази. Рухливість рідини, що виникає при цьому, дає необхідний приріст ентропії для всієї системи в цілому.

Дійсне фізичне розділення фаз обумовлене різницею між густинами міцелярної та водної фаз. Слід відмітити, що процеси фазового розшарування у водних розчинах НПАР є оберненими. Так, при охолодженні системи до температури помутніння фази змішуються і утворюють ізотропний, гомогенний розчин.



Залежність температури від концентрації НПАР є досить складною і інтенсивно досліджуються. У загальному випадку, підвищення концентрації НПАР у розчині призводить до зменшення температури помутніння. Однак у концентрованих розчинах значення T_{Π} різко зростає. Слід відмітити, що добавки гідротропів, електролітів, органічних розчинників тощо здатні суттєво змінювати температуру помутніння розчинів НПАР. Виміряні для 1%-них розчинів НПАР значення T_{Π} затабульовані в довідниках і можуть бути використані для ідентифікації препаратів неіонних ПАР. У загальному випадку концентраційна залежність температури помутніння має U-подібний характер і відображає наявність двох ділянок фазового стану системи. Ділянка L на діаграмі вказує на однофазний гомогенний стан розчинів, а ділянка 2L відповідає двофазному стану системи.



Типова залежність температури помутніння водних розчинів НПАР від їх вмісту у вихідному розчині.

Точкою помутніння характеризуються водні розчини оксиетильованих спиртів, алкілфенолів та етерів ангідросорбітану, полігліколевих етерів вищих

карбонових кислот, блок-сополімерів оксиду етилену й оксиду пропілену (бутилену) та інших алкоксилатів.

Фазовий перехід при температурі помутніння спостерігається в температурному інтервалі, діапазон якого залежить від будови НПАР, зокрема, від довжини поліоксиетиленового ланцюга. Розчини індивідуальних ПАР із певним числом оксиетиленових ланок мають різко виражену точку помутніння. У технічних ПАР, що є сумішшю олігомер-гомологів і містять технічні домішки (поліетиленгліколі, тощо), температурний інтервал помутніння виражений нечітко, причому, іноді існує два піки мутності.

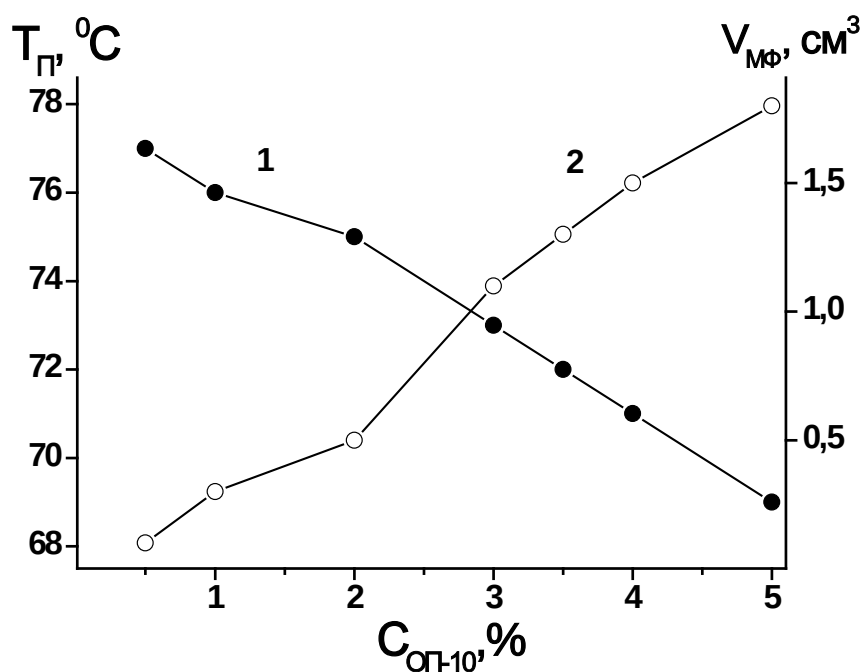
Величини температури помутніння виміряні для багатьох НПАР. У гомологічних рядах температура помутніння знижується зі збільшенням довжини гідрофобного вуглеводневого радикалу або зі зменшенням довжини поліоксиетиленового фрагменту. Блокування кінцевої оксиетильної групи гідрофобною (наприклад, метильною або бензильною) суттєво знижує температуру помутніння. Введення гідрофільної групи (наприклад, гліцидилової) підвищує значення $T_{\text{п}}$, а іоногенних (карбоксиметильної, сульфатної або етансульфонатної) полярних груп, як правило, призводить до зникнення точки помутніння ПАР.

Критична концентрація міцелутворення (ККМ), число агрегації молекул у міцелі (N) та температура помутніння деяких неіонних ПАР

Неіонна ПАР	ККМ, ммоль/дм ³	N	$T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$
Triton X-100	0,17-0,30	120-140	64-65
Triton X-114	0,20-0,35	-	23-25
PONPE-7.5	0,085	-	5-20
PONPE-10	0,07-0,085	100	62-65
Igepal CO-630	-	-	48-52
Genapol X-150	-	-	10,6
Genapol X-80	0,05	-	42
Brij-30	0,02-0,06	40	2-7

Brij-56	0,0006	-	64-69
Brij-97	-	-	85
C ₈ E ₃	5,9-7,5	-	-
C ₁₀ E ₄	0,6-0,8	30	19-21
C ₁₂ E ₅	0,049-0,065	160	23-32
C ₁₄ E ₆	0,01	127	35-42
C ₈ -лецитин	-	500	45
Октил-β-D-тіоглюкозид	9,0	-	10-20
Октил-β-D-глюкозид	20,0-25,0	84	2-20

Збільшення концентрації НПАР у вихідному розчині викликає й збільшення об'єму утворюваної міцелярної фази ($V_{\text{МФ}}$).



Залежність температури помутніння (1) та об'єму утворюваної міцелярної фази НПАР (2) від концентрації неіонного препарату ОП-10 у розчині. $V_0=10 \text{ cm}^3$.

Визначальним фактором, що обумовлює об'єм міцелярної фази, є вихідна концентрація НПАР у розчині. Встановлено, що значення співвідношення об'ємів вихідного розчину й об'єму фази НПАР ($K=V_0/V_{\text{МФ}}$), яке визначає граничні можливості абсолютного концентрування в методі міцелярної

екстракції, є найбільшим для розведених розчинів. Так, для 0,5%-го розчину неіонного препарату ОП-10 значення К становить 100. Із збільшенням вмісту ОП-10 до 5% значення цього параметру зменшується до 5,5. Тому для цілей концентрування доцільно використовувати саме розведені розчини неіонних ПАР.

Міцелярна фаза неіонних ПАР має складну будову та складається з великих міцелярних агрегатів та води. При цьому, саме наявність води у міцелярній фазі обумовлює її ліофільні властивості. На основі розрахунків ефективних чисел гідратації (Чг), які передають кількість води в міцелярній фазі, встановлено, що загальне число молекул води, що припадає на один атом оксигену поліоксиетиленового ланцюгу, може досягати 10-15. Завдяки своїй дифільності фаза НПАР здатна вилучати гідрофобні та гідрофільні субстрати, у тому числі і заряджені частки.

Ефективні числа гідратації (Чг) ОП-10 у міцелярній фазі

С_{НПАР}, %	Чг
0,5	3,4 ± 0,6
2,0	4,9 ± 0,8
3,0	8,7 ± 0,5
4,0	9,1 ± 0,5
5,0	8,4 ± 0,2

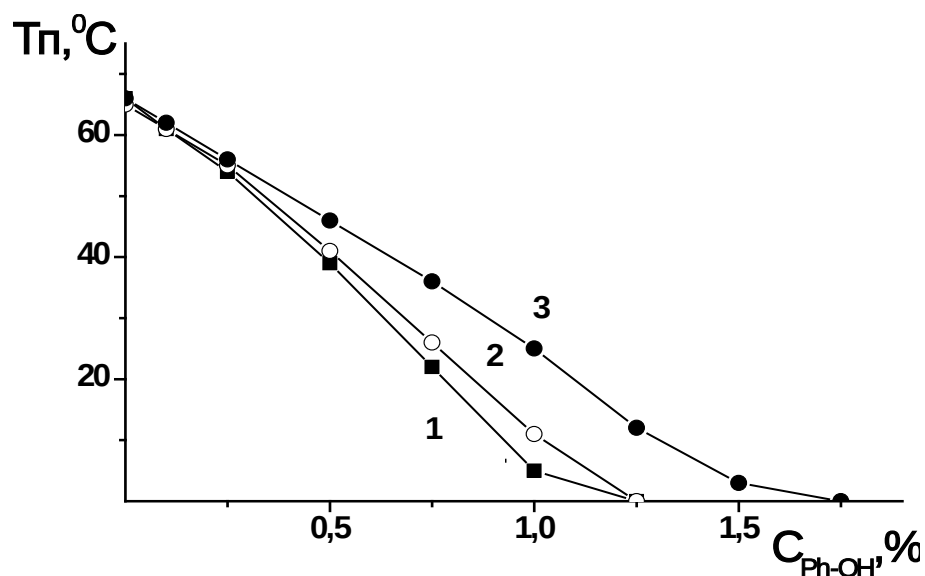
Ліофільні властивості міцелярної фази, що формується при нагріванні, залежить від багатьох факторів: кислотності й концентраційних умов, присутності гідротропних додатків, електролітів, тощо. Так введення неорганічних солей, кислот та основ, змінює температуру помутніння розчинів НПАР. Як правило, при дослідженні впливу додатків на процеси фазового розшарування використовується феноменологічний підхід, що зводиться до вивчення впливу електролітів на температуру помутніння в розчинах НПАР. Показано, що зміна температури помутніння розчинів Triton X-100 у присутності

електролітів різної природи відбувається неоднаково. Зокрема, у ряду LaCl_3 , MgCl_2 , NaCl найбільше зниження $T_{\text{п}}$ спостерігається у присутності хлориду лантану, а в ряду $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, K_2SO_4 , KNO_3 - у присутності гексаціаноферату (III) калію.

Співставлення коефіцієнтів розподілу хлоридів лужних та лужно-земельних металів у системі вода - фаза неіонної ПАР ОП-10 показало, що найбільші значення коефіцієнтів розподілу спостерігаються при міцелярній екстракції електролітів катіони яких проявляють спорідненість до поліоксиетиленового ланцюгу НПАР. Так, у ряду MgCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2 у фазу НПАР найбільш ефективно переходить хлорид барію, катіон якого здатний утворювати міцні комплекси з неіонними ПАР. Збільшення стійкості комплексів металів з неіонними ПАР пояснюється просторовою відповідністю катіону й циклічної структури поліефірного ланцюгу, якого неіонна ПАР здатна створювати в розчинах.

Ряд солей лужних та лужно-земельних металів з об'ємними та полімерними аніонами (гетерополіфосфати, тетрафенілборати, фероціаніди, солі аніонних барвників, поліакрилати, поліметакрилати і ін.) здатні різко знижувати $T_{\text{п}}$ та викликати осадження НПАР.

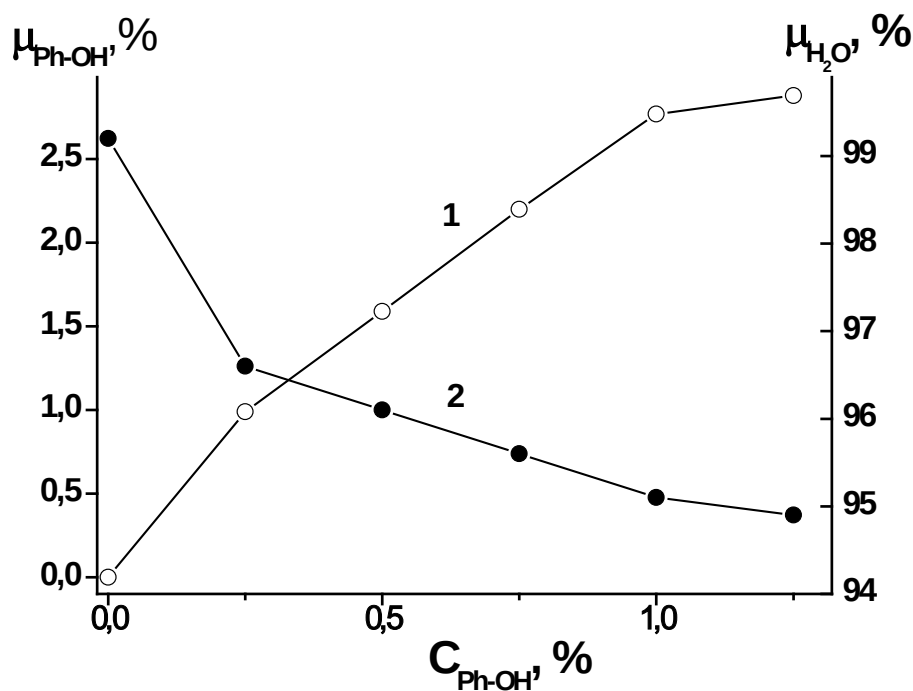
Велика увага приділяється вивченню додатків фенолу і його похідних на параметри розшарування розчинів НПАР. Інтерес до таких систем пояснюється ефективним зниженням величин $T_{\text{п}}$. Так, при деякому співвідношенні НПАР – фенол, помутніння і розшарування фаз може реалізовуватись уже при кімнатній температурі. Відповідною за гідротропну дію фенолу є його молекулярна форма і зниження $T_{\text{п}}$ пояснюється утворенням водневих зв'язків між атомами оксигену поліоксиетиленового ланцюга НПАР і воднем гідроксигрупи фенолу.



Залежність температури помутніння розчинів Triton X-100 від концентрації фенолу. $C_{\text{TX-100}}, \%$ = 0,5(1); 1,0(2); 2,0(3).

При цьому температура помутніння в системі НПАР-фенол, визначається абсолютними концентраціями компонентів системи та їх співвідношенням.

Встановлено збільшення вмісту фенолу та зменшення вмісту води у фенол-індукованій міцелярній фазі зі збільшенням концентрації фенолу у вихідному розчині.



Мольна доля фенолу (1) та води (2) у міцелярній фазі Triton X-100 від концентрації фенолу у вихідному розчині. $C_{\text{TX-100}} = 1.5\%$.

Розрахунками чисел гідратації показано гідрофобізацію міцелярних фаз Triton X-100 при введенні фенолу. Зростання вмісту Triton X-100 у розчині нівелює вплив індукуючої добавки й зумовлює підвищення чисел гідратації фази НПАР. Оцінка співвідношення об'ємів водної і утворюваних міцелярних фаз та їх ліофільних властивостей показує зручність фенол-індукованих міцелярно-екстракційних систем Triton X-100 з низькими значеннями температури помутніння і високими коефіцієнтами концентрування для роботи з біологічними об'єктами.

Відома здатність ароматичних сполук до специфічної взаємодії з атомами кисню полієфірного ланцюга НПАР. Така взаємодія може конкурувати з гідратацією ланцюга та знижувати температуру помутніння. Тому більшість ароматичних солюбілізаторів (толуен, бензен, хлорбензен, нафталін, парабени, феноли, маслорозчинні азобарвники та ін.), локалізуючись у поліоксиетиленовій «мантиї» міцел ПАР, викликають втрату агрегативної стійкості та помутніння розчинів.

Також відомо, що гідрофілізуючі добавки іонних субстратів перешкоджають фазоутворенню й викликають підвищення Тп. Так, у присутності довголанцюгових катіонних ПАР, фаза неіонної ПАР ОП-10 утворюється тільки при їх концентрації у розчині $< 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Такий вплив іонних ПАР на температуру помутніння й об'єм міцелярної фази пояснюється утворенням у розчині змішаних міцел неіонних і аніонних або катіонних ПАР. Додаткова гідратація полярних змішаних міцел призводить до гідрофілізації системи в цілому, та перешкоджає фазовому розшаруванню.

Вплив заряду, гідрофобності та структури субстрату на розподіл у міцелярно-екстракційних системах

Вплив загальної гідрофобності субстрату на характеристики розподілу в міцелярно-екстракційних системах прослідковано для багатьох класів сполук. Аліфатичні монокарбонові кислоти є найбільш зручними для демонстрації основних ефектів. Із ростом числа метиленових груп (n) у вуглеводневому

радикалі ступінь вилучення електронейтральних НА-форм кислот монотонно підвищується. При цьому, гідрофільні кислоти з $n < 4$ міцелярними фазами НПАР екстрагуються слабо. З іншого боку, спостерігається практично повне вилучення довголанцюгових ундеканової та тридеканової кислот. Високі значення R для кислот з $n > 9$ можна пояснити практично повною їх нерозчинністю у воді. У загальному випадку підвищення загальної гідрофобності субстрату призводить до збільшення ступенів вилучення в міцелярну фазу.

Ступені вилучення одноосновних карбонових кислот міцелярними фазами

ОП-10. $C_{\text{НПАР}} = 2\%$, $C_{\text{НА}} = 0,01$ моль/дм³, $V_0 = 10$ см³

Кислота	n	R, %		
		НА	Вільна НА	A ⁻
Мурашина	0	6,6	8,3	0
Оцтова	1	20	6,6	0
Пропіонова	2	25	25	0
Масляна	3	30	30	0
Валер'янова	4	48	35	7
Капронова	5	60	56	10
Енантова	6	70	70	11
Каприлова	7	82	70	25
Капринова	9	86	71	*
Ундеканова	10	>99	87	*
Тридеканова	12	>99	93	*

*- міцелярна фаза ОП-10 не утворюється

Ступінь вилучення вільних кислот, без додавання в систему сильної кислоти або лугу, із збільшенням довжини їх вуглеводневого радикалу, аналогічно до НА-форм, зростає. У таких розчинах присутні як недисоційовані молекули карбонових кислот, так і їх аніони. Стан рівноваги дисоціації кислот залежить від величин їх рК у розчинах НПАР. При цьому, в ряду карбонових

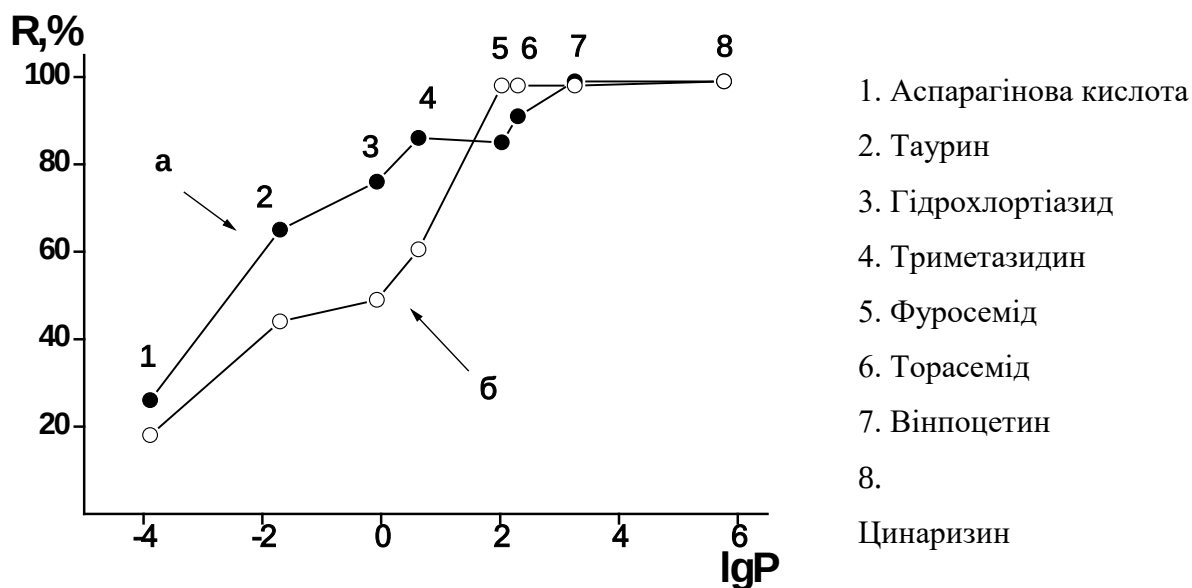
кислот зі збільшенням n їх сила зменшується і частка НА-форми в розчині зростає. Разом із тим, частка аніонної форми в розчинах вільних коротколанцюгових кислот залишається суттєвою. Тому ефективність міцелярної екстракції вільних карбонових кислот залежить також від їх протонодонорних характеристик у міцелярних розчинах ОП-10.

Міцелярна екстракція одноосновних аліфатичних карбонових кислот описується лінійним рівнянням $\lg D = 0,15 + 0,52 \cdot n_{\text{-CH}_3} + 0,19 \cdot n_{\text{-CH}_2}$, де $n_{\text{-CH}_3}$ – кількість метильних груп, а $n_{\text{-CH}_2}$ – кількість метиленових груп в аліфатичному радикалі кислоти. Запропонована регресія описує розподіл карбонових кислот у системі вода-фаза НПАР із достатньою точністю. Слід відмітити, що внесок метильної групи у величину $\lg D$ приблизно в 2,5 рази більший за внесок метиленової групи. Таке співвідношення внесків метильної та метиленової груп у величину $\lg D$ вбачається логічним, оскільки більш гідрофобна метильна група при екстракції кислоти має виконувати функції своєрідного “якоря”, який затягує вуглеводневий радикал кислоти всередину міцели НПАР.

Відмінною рисою міцелярної екстракції є здатність приймаючої фази ПАР забезпечувати ефективну сольватацію як гідрофобних, так і гідрофільних фрагментів молекул субстратів.

При екстракції органічними розчинниками реалізується переважно один механізм сольватації (гідрофільна або гідрофобна). Так, на прикладі аліфатичних карбонових кислот встановлено, що зміни вільної енергії Гіббса пересольватації карбонових кислот при їх переході в міцелярну фазу неіонного ПАР складають, відповідно, $\Delta G_{\text{-CH}_2} = -1,3$ кДж/моль для метиленової групи та $\Delta G_{\text{-COOH}} = -4,2$ кДж/моль для карбоксильної. Розраховане значення $\Delta G_{\text{-CH}_2}$ при міцелярній екстракції карбонових кислот дещо більше, ніж при традиційній екстракції органічними розчинниками, для якої величина $\Delta G_{\text{-CH}_2}$ змінюється в інтервалі $-(2,95 - 3,45)$ кДж/моль. Примітно, що розраховане значення $\Delta G_{\text{-COOH}}$ при вилученні кислот фазами НПАР виявилось набагато меншим, ніж при використанні розчинників.

Універсальним критерієм гідрофобності речовин є їх коефіцієнт розподілу в системі вода – н-октанол (індекс $\lg P$), який часто використовують для описання міжфазового розподілу в міцелярно-екстракційних системах. Зокрема, залежність ступеню вилучення ряду серцево-судинних препаратів (таурину, аспарагінової кислоти, гідрохлортіазиду, триметазидину, фуросеміду, торасеміду, вінпоцетину та цинаризину) від величин їх $\lg P$ у класичній та фенол-індукованій міцелярно-екстракційних системах на основі Triton X-100 наведена на рисунку:



Залежність ступеня вилучення серцево-судинних лікарських речовин у міцелярну фазу НПАР від константи їх міжфазового розподілу в системі вода – н-октанол за відсутності (а) та у присутності (б) фенолу. $C_{\text{TX-100}}=2\%$, $C_{\text{PhOH}}=0,5\%$.

У цьому випадку, гідрофобність лікарських речовин змінюється у широких межах: від гідрофільних (аспарагінова кислота $\lg P = -3,89$) до високогідрофобних (етакринова кислота $\lg P = 3,7$) і вони представляють протоліти кислотної та основної природи. Загалом із збільшенням гідрофобності субстратів ступінь їх вилучення в індивідуальну та фенол-індуковану міцелярні фази зростає з виходом на плато кількісного вилучення для лікарських речовин з $\lg P > 3$. При цьому, досліджені аналіти можна умовно розділити на три групи залежно від їх гідрофобності. До першої умовно виділеної групи віднесли гідрофільні лікарські

речовини з $\lg P < 1$, які більш ефективно вилучаються в індивідуальну міцелярну фазу Triton X-100. Другу групу складають помірно гідрофобні субстрати з $1 < \lg P < 3$, для яких характерна більш ефективна екстракція у фенол-індуковані міцелярні фази НПАР. Високогідрофобні речовини з $\lg P > 3$ кількісно ($R > 98\%$) вилучаються в індивідуальні та фенол-індуковані міцелярні фази й складають третю умовно виділену групу. Для таких субстратів добавки фенолу забезпечують зниження температури помутніння розчинів НПАР та зручність роботи з біологічними рідинами.

На прикладі ароматичних карбонових кислот встановлено вплив структури субстрату на його розподіл між водою та міцелярною фазою. Так, міцелярна екстракція ароматичних одноосновних кислот ефективно описується рівнянням, що враховує загальну гідрофобність кислот, виражену через коефіцієнт розподілу в системі вода-октанол, та їх структуру, яка передається індексом молекулярного зв'язування першого порядку ($^1\chi$): $\lg D = -0,19 + 0,065 \cdot ^1\chi + 0,48 \cdot \lg P$. При розрахунку значення $^1\chi$ кожному атому молекули присвоювали число δ , що відповідає кількості атомів, з якими він безпосередньо зв'язаний і розраховували за формулою: $^1\chi = \sum (\delta_i \cdot \delta_j)^{-0.5}$, де i та j – безпосередньо зв'язані між собою атоми. Рівняння характеризується високим коефіцієнтом лінійної кореляції й може бути використане для передбачення коефіцієнтів розподілу кислот між водою та міцелярною фазою.

Вплив структури субстрату на характеристики розподілу між водою і міцелярною фазою встановлено і для ряду сульфофталеїнових індикаторів, міцелярна екстракція яких описується множинними регресіями, які враховують структуру сульфофталеїнових індикаторів та їх кислотно-основні властивості, виражені величиною pK_a :

$$\lg D_{HR^-} = a_0 + c \cdot n_{o-CH_3} + d \cdot n_{m-CH_3} + e \cdot n_{HC(CH_3)_2} + f \cdot n_{Br} \quad (1),$$

$$\lg D_{HR^-} = a_0 + g \cdot n_{\Sigma CH_3} + e \cdot n_{HC(CH_3)_2} + f \cdot n_{Br} \quad (2),$$

$$\lg D_{HR^-} = a_0 + c \cdot n_{o-CH_3} + d \cdot n_{m-CH_3} + e \cdot n_{HC(CH_3)_2} + f \cdot n_{Br} + h \cdot pK_a \quad (3),$$

$$\lg D_{HR^-} = a_0 + e \cdot n_{\Sigma CH_3} + e \cdot n_{HC(CH_3)_2} + f \cdot n_{Br} + h \cdot pK_a \quad (4),$$

де: a_0 - вільний член;

n_{o-CH_3} – кількість метильних груп у молекулі індикатора у положеннях 3,3',5,5';

n_{m-CH_3} – кількість метильних груп у положеннях 2,2',6,6';

$n_{\Sigma CH_3}$ – загальна кількість метильних груп у молекулі HR;

$n_{-HC(CH_3)_2}$ – кількість ізопропільних груп у положеннях 3,3',5,5';

n_{-Br} – кількість атомів бром у молекулі HR;

b, c, d, e, f, g, h – коефіцієнти регресій.

Міцелярна фаза неіонної ПАР, на відміну від органічних розчинників, здатна частково екстрагувати високозарядні аніони. Так, H_3R^{3-} -форма арсеназо I вилучається у міцелярну фазу на 8%, а у вигляді H_2R^{4-} -форми реагент переходить у міцелярну фазу на 4%. Однак, в умовах існування п'яти- та шестизарядних аніонів арсеназо I та арсеназо III міцелярною фазою не екстрагуються й повністю залишаються у водному розчині. Цікавими виявилися результати, отримані при зіставленні коефіцієнтів розподілу відповідних форм обох досліджених реагентів. Так, значення D для H_4R^{2-} та H_4R^{4-} - форм арсеназо I практично в два рази більші в порівнянні з аналогічними формами арсеназо III. Такий характер розподілу свідчить про вплив структури субстрату на його вилучення в міцелярну фазу: введення в молекулу другої гідрофільної арсоногрупи призводить до зниження ефективності міцелярної екстракції арсеназо III.

Слід відзначити, що підвищення заряду аніона на одиницю зменшує величини коефіцієнтів розподілу обох реагентів практично в 2 рази. На прикладі ароматичних карбонових кислот показано, що на відміну від електронейтральних форм, однозарядні аніони практично не екстрагуються в міцелярну фазу. Це свідчить про те, що заряд частинки є основним фактором, що обумовлює її міцелярну екстракцію й частково нівелює вплив гідрофобності та розгалуженості молекули субстрату на його розподіл між водою та міцелярною фазою НПАР. При цьому, різниця між коефіцієнтами розподілу при переході від електронейтральних форм до однозарядних аніонів більш суттєва, ніж при переході від одно- до двозарядних чи від дво- до трьохзарядних аніонів.

Ступені вилучення та коефіцієнти розподілу різних форм арсеназо I та арсеназо III у системі вода – фаза ОП-10. $C_{HR}=4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{ОП-10}=1\%$

Арсеназо I		
Форма реагенту	R,%	D
H ₄ R ²⁻	18	7,2
H ₃ R ³⁻	8,4	3,1
H ₂ R ⁴⁻	4,3	1,5
HR ⁵⁻	Не екстрагується	
Арсеназо III		
H ₆ R ²⁻	10	3,8
H ₄ R ⁴⁻	2,1	0,7
H ₂ R ⁶⁻	Не екстрагується	
HR ⁷⁻	Не екстрагується	

Експериментальні особливості міцелярно-екстракційного концентрування

У плані техніки виконання експерименту, міцелярна екстракція мікрокомпонентів фазами НПАР при температурі помутніння є простим та зручним методом. Спочатку неіонну або цвітеріонну ПАР додають до водного розчину, що містить визначуваний компонент. Концентрація НПАР у розчині повинна перевищувати ККМ. Утворений розчин нагрівають (у випадку неіонних ПАР) або охолоджують (при використанні цвітеріонних ПАР) до температури помутніння, в результаті чого відбувається розшарування фаз. У залежності від густини міцелярної фази вона може складати верхній або нижній шар. Густину міцелярної фази можна регулювати додаванням електролітів. У більшості випадків міцелярна фаза НПАР знаходиться в рідкому стані й має високу в'язкість. Для зменшення в'язкості фази до рівня, придатного для проведення подальшого інструментального визначення, проводять її розбавлення. У більшості випадків для цього використовують воду, метанол, етанол, ацетонітрил, водний розчин іншої ПАР, тощо.

Ефективність міцелярної екстракції в переважній більшості випадків зростає зі збільшенням концентрації НПАР у вихідному розчині. В роботах показано, що ступінь вилучення речовини і коефіцієнти абсолютного концентрування підвищуються зі збільшенням рівноважної температури, при якій відбувається фазове розшарування. Крім того, час встановлення рівноваги в системі при підвищеній температурі (більше за температуру помутніння) також може впливати на розподіл та вилучення аналіту і більш за все, залежить від природи самого аналіту та типу НПАР, що використовується для екстракції. Початкова концентрація визначуваних речовин, як правило, не впливає на їх вилучення в міцелярну фазу НПАР.

Міцелярна фаза НПАР (вихідна або розбавлена) сумісна зі звичайними носіями, які використовуються в проточно-інжекційному аналізі або водно-органічними чи міцелярними рухомими фазами, які використовуються в методі ВЕРХ. Після розведення, міцелярна фаза також сумісна з буферами, які використовуються у вільнозоновому електрофорезі чи міцелярній електрокінетичній капілярній хроматографії. Крім цього, для визначення аналіту в міцелярній фазі можна використовувати атомно-абсорбційну спектроскопію, спектрофотометрію, двомірний гель-електрофорез, капілярну електрохроматографію, авторадіографію, синтіляційну спектрометрію.

При проведенні міцелярно-екстракційного концентрування слід вибирати ПАР-систему з не дуже високою температурою помутніння. Використання НПАР з високим значенням T_n може призвести до руйнування лабільних мікрокомпонентів або реагентів. Слід також враховувати, що падіння температури на стадії центрифугування (якщо потрібно) може відобразитися на повноті вилучення мікрокомпоненту в міцелярну фазу. Як правило, центрифугування або “вільне” формування фаз проводять при температурі, дещо вищій за температуру помутніння.

У випадку використання міцелярної екстракції на стадії концентрування перед рідинним хроматографічним аналізом потрібно враховувати той факт, що елюювання ПАР може заважати детектуванню аналіту. Це питання особливо

актуальне у випадку використання як НПАР поліоксиетильованих алкілфенолів у поєднанні з ультрафіолетовим чи люмінесцентним детектуванням визначуваних речовин. У такому випадку на хроматограмі великий абсорбційний або люмінесцентний пік буде перекривати слабкий сигнал мікрокількостей аналіту. Щоб запобігти цьому, для концентрування як НПАР необхідно використовувати неароматичні поліоксиетильовані спирти, які не поглинають в області > 210 нм. Внаслідок електрохімічної неактивності більшості НПАР ідеальною альтернативою є електрохімічне детектування аналіту.

При необхідності неіонна ПАР може бути видалена з концентрату за допомогою діалізу або контактуванням фази НПАР із синтетичними гранулами, такими як Bio-Beads SM2 чи Aniberlite XAD-2 – кополімерними матеріалами, що мають спорідненість до поліоксиетильованих НПАР.

При вприскуванні міцелярної фази НПАР у ВЕРХ-систему, часто в проміжках між хроматографічними циклами необхідно вимивати неіонну ПАР із колонки органічними розчинниками. Перед газово-хроматографічним аналізом неіонну ПАР краще видалити з концентрату, так як вона може адсорбуватися на стінках колонки.

Ефективним виявилось використання міцелярно-екстракційного концентрування іонів металів з подальшим атомно-абсорбційним визначенням. Неіонні ПАР зменшують поверхневий натяг розчинів і збільшують дисперсність крапель аерозолі, який подається в полум'я спектрометра. У ряді випадків це призводить до збільшення чутливості визначення, що виражається в 2-4-кратному збільшенні аналітичного сигналу. Крім того, ПАР сприяють підвищенню вибірковості атомно-абсорбційної спектроскопії у зв'язку з суттєвим подавленням впливу заважаючих компонентів.

При використанні для міцелярної екстракції іонів металів органічних реагентів, слід враховувати, що “організовані” середовища ПАР можуть модифікувати аналітичні форми. Можна виділити чотири основні особливості комплексоутворення, які притаманні полідентатним лігандам, модифікованим

ПАР:

- збільшення числа координованих лігандів в аналітичних формах;
- активація комплексоутворення в сильноокислих середовищах;
- підвищення стійкості хелатних комплексів;
- багатоцентрова взаємодія полідентатних реагентів (у випадку використання для міцелярної екстракції цвіттер-іонних ПАР).

Ці фактори обумовлюють збільшення чутливості та селективності а також зміну хіміко-аналітичних характеристик реакцій комплексоутворення за участю ПАР. У більшості досліджених систем, вони, як правило, діють адитивно, однак найбільш яскраво проявляються на певних типах реагентів. Так, збільшення числа координованих лігандів у присутності ПАР найбільш характерне для хелатів фенолкарбонових кислот; багатоцентрова взаємодія та активація комплексоутворення в сильноокислих середовищах найбільш типові для реагентів флуоронового та ксантенового класів, а також пірокатехінового фіолетового; підвищення стійкості комплексів прослідковується практично для всіх систем. Тому перед проведенням міцелярної екстракції доцільно вивчити комплексоутворення в обраній системі безпосередньо у водно-міцелярному розчині.

Питання:

1. Чим обумовлена розчинність неіонних ПАР у воді?
2. Які процеси викликають фазове розшарування в розчинах неіонних ПАР?
3. Які фактори впливають на ліофільні властивості міцелярних фаз?
4. Перерахуйте основні відмінності міцелярних фаз неіонних ПАР від органічних розчинників.
5. Що є визначальним для міцелярно-екстракційного вилучення іонів металів?
6. Як впливає загальна гідрофобність, структура та заряд субстрату на характеристики його розподілу у міцелярно-екстракційних системах?

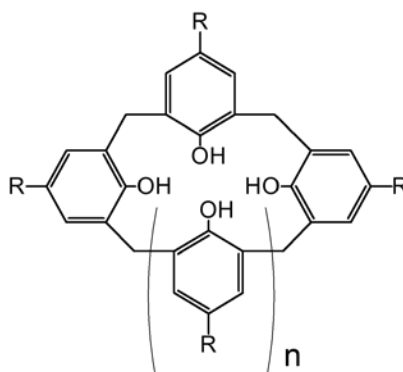
7. Сформулюйте основні переваги використання міцелярно-екстракційного концентрування у практиці аналізу.

ОРГАНІЗОВАНІ СЕРЕДОВИЩА НА ОСНОВІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Термін “організовані середовища” відносять до прозорих, оптично ізотропних розчинів, у яких в основній масі водного або неводного розчинника присутні супра- або супермолекулярні системи, які утворюють власну мікропсевдофазу. Характерною ознакою організованих середовищ є проявлення ефекту “гість – хазяїн”, який лежить в основі принципу молекулярного розпізнавання в аналітичній хімії. Рідкі організовані середовища зазвичай є гомогенними і однофазними на макрорівні, але мікрогетерогенними та двофазними на мікрорівні.

За природою складових компонентів і способом утворення організовані середовища розділяють, як правило, на дві групи. Представниками першої групи є розчини молекул-рецепторів - циклодекстринів, каліксаренів, циклофанів, циклопептидів, тощо, - які утворюють у просторі жорсткі тривимірні порожнини. Такі порожнини виступають в ролі “хазяїв” (рецепторів) для сольобілізованих органічних реагентів або визначуваних молекул - "гостей". Систему "гість-хазяїн" називають супермолекулою. Утворена молекулами-рецепторами порожнина може розглядатись як мікропсевдофаза з притаманними їй локальними властивостями середовища. Основною перевагою таких організованих систем є висока селективність зв'язування компонентів та перебігу аналітичної реакції.

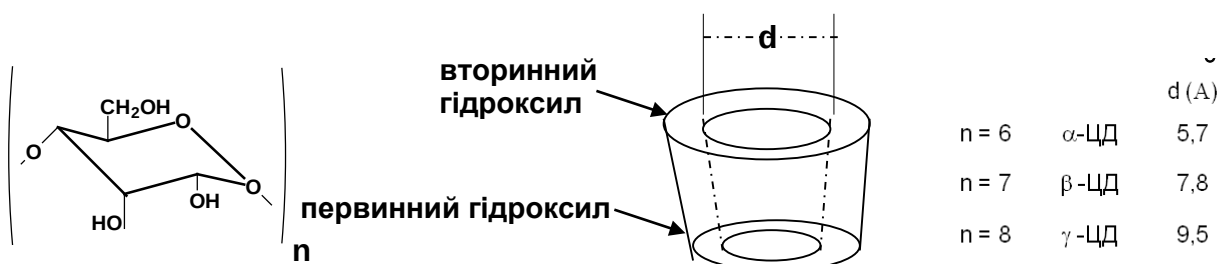
каліксарен



R-Br, CH₃, t-Bu

n=1-5

циклодекстрин



Іншу значну групу організованих середовищ складають міцелярні системи на основі поверхнево-активних речовин, які здатні утворювати у розчинах власну мікропсевдофазу.

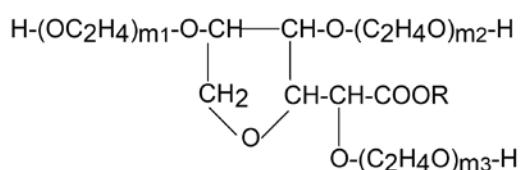
ПАР характеризуються декількома ознаками: по перше, вони знижують поверхневий натяг міжфазної поверхні; молекула ПАР завжди дифільна і має як гідрофобний, так і гідрофільний фрагмент. Вуглеводневий радикал класичних ПАР завжди є витягнутим у ланцюг і вміщує щонайменше 8-9 атомів вуглецю. Лише сукупність означених характеристик дозволяє класифікувати речовину як поверхнево-активну.

Типи поверхнево-активних речовин

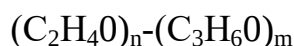
Виділяють такі основні типи поверхнево-активних речовин: катіонні, аніонні та неіонні. Як катіонні поверхнево-активні речовини (**КПАР**) найчастіше використовують четвертинні амонієві солі (**ЧАС**) $[RNRR^I R^{II}]^+ X^-$ та четвертинні

солі піридинію. Із аніонних поверхнево-активних речовин (АПАР) в аналізі використовують натрієві солі сульфоєтерів (алкілсульфати), в основному первинні (ROSO_3Na), сульфових кислот (алкілсульфонати RSO_3Na , алкіларилсульфонати $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$). R , R^I , R^{II} – вуглеводневі радикали, X – хлорид- або бромід іони.

Із неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) найчастіше використовують оксиетильовані похідні спиртів $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, алкілфенолів $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, складних етерів одно- і багатоатомних спиртів та жирних кислот, наприклад препарати серії Tween:



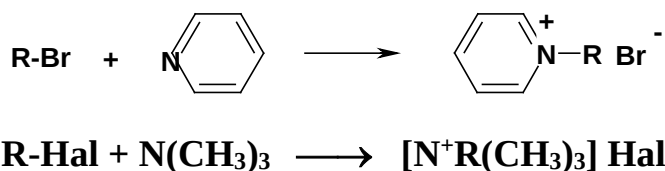
Останнім часом знаходять своє місце в аналізі і високомолекулярні ПАР, які зазвичай є ко-полімерами (блок-кополімерами) на основі оксидів етилену і оксиду пропілену. Поліоксиетиленовий фрагмент таких полімерів виступає як гідрофільний фрагмент, а поліоксипропіленовий – виконує роль гідрофобного фрагменту. Такі препарати відрізняються за ступенем полімеризації, розмірами та розташуванням у молекулі полімеру поліоксиетиленового та поліоксипропіленового блоків.



Невисока розчинність таких препаратів у воді дещо обмежує їх практичне використання у фотометричному або титриметричному аналізі. Однак вони використовуються для модифікації міцелярних систем на основі іонних ПАР. Блоксополімери також ефективно застосовують як піногасії у багатьох технологічних процесах.

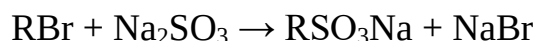
синтез катіонних пар

Синтез четвертинних амонієвих та піридинієвих сполук проводиться в одну стадію при взаємодії відповідного алкілгалогеніду з піридином або третинним аміном:

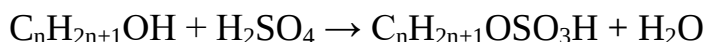


синтез аніонних пар

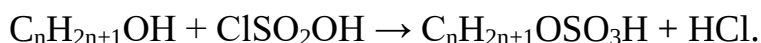
Класична схема синтезу алкілсульфонатів – взаємодія відповідного алкілгалогеніду з сульфідом натрію або амонію:



Алкілсульфати отримують дією на відповідні аліфатичні спирти сірчаною кислотою:

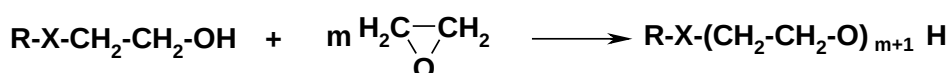
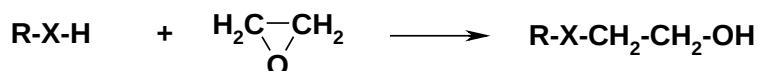


або хлорсульфоновою кислотою:



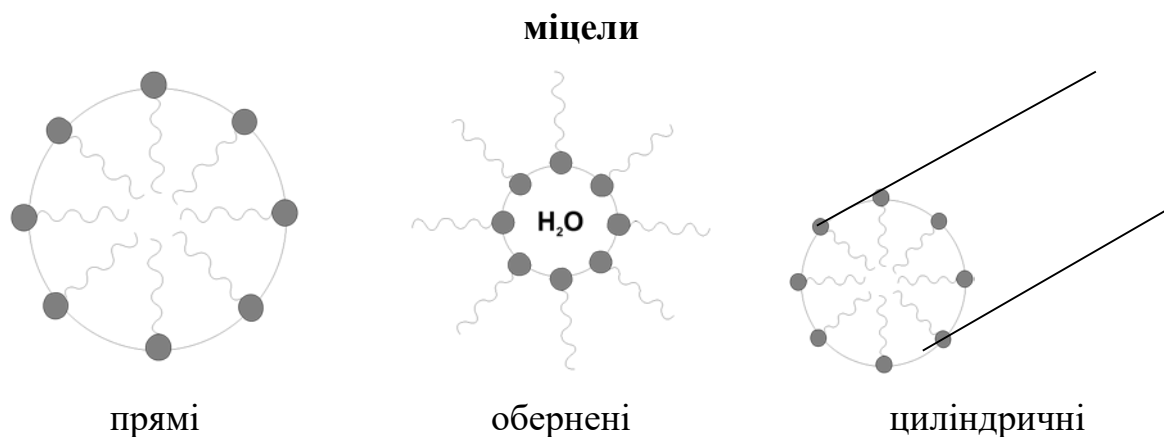
синтез неіонних пар

Промислові способи отримання неіонних ПАР базуються на реакціях послідовного приєднання оксиду етилену до спиртів, алкілфенолів, карбонових кислот тощо:



МІЦЕЛЯРНІ СИСТЕМИ ПАР

Міцелярні системи - це ліофільні ансамблі з декількох десятків дифільних молекул або іонів міцелоутворюючих ПАР, розподілених в загальній масі водного або неводного розчинника. До їх складу, крім ПАР, можуть входити інші компоненти. Міцелярні системи можуть утворюватись не тільки у розчинах, але і на твердій поверхні, формуючи геміміцели і адміцели (адсорбційні бішари). Прямі і обернені міцели, везикули, ліпосоми, плівки Ленгмюра-Блоджетт, утворені дифільними молекулами або іонами ПАР рідкі кристали є характерними прикладами міцелярних систем.

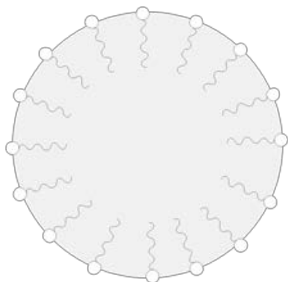


Утворені в результаті самочинної асоціації молекул або іонів ПАР міцелярні системи, формування яких не пов'язане з виникненням міжмолекулярних хімічних зв'язків, дозволяє віднести їх до супрамолекулярних структур. Такі спонтанно агреговані ансамблі молекул колективно утворюють у розчині власну специфічну мікрофазу, яка характеризується певною організацією на мікроскопічному рівні і характерними макроскопічними властивостями. Своєрідність такої мікрофази полягає у відсутності відповідного макроскопічного аналога.

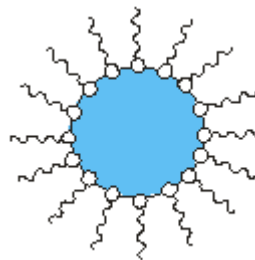
Окремий вид ПАР-вмісних організованих систем складають **емульсії** типу “масло/вода” і “вода/масло”, які самочинно утворюються при змішуванні взаємно нерозчинних води і вуглеводню (масла) в присутності ПАР, і є ізотропними, термодинамічно стійкими дисперсними системами. Оскільки умовою утворення дисперсної системи є практично повна або часткова нерозчинність речовини дисперсної фази в середовищі, тому речовини, що утворюють різні фази повинні суттєво відрізнятися за полярністю. Практичний інтерес та найбільше розповсюдження отримали емульсії, в яких однією з фаз є вода. Іншою фазою є неполярна або малополярна рідина, що в загальному випадку, називається маслом (наприклад: бензен, хлороформ, рослинні або мінеральні масла, тощо). Ці фази утворюють два основних типи емульсій:

- ✓ дисперсії масла у воді (М/В) - прямі емульсії;
- ✓ дисперсії води у маслі (В/М) - обернені емульсії.

емульсії



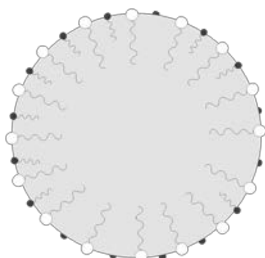
масло / вода



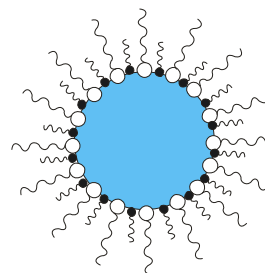
вода / масло

На відміну від макроемульсій, які є трикомпонентними системами, до складу мікроемульсій входить четвертий компонент – ко-ПАР, молекули якого вбудовуються в поверхню розділу міцела/розчинник. Прикладами ко-ПАР є аліфатичні спирти або аміни з числом вуглеводневих фрагментів у радикалі від чотирьох до восьми. Саме наявність в системі двох стабілізаторів – поверхнево-активної речовини та ко-ПАР зумовлює термодинамічну стійкість мікроемульсій. Розміри частинок мікроемульсій (5-50 нм) переважають розміри міцел (2-10 нм).

мікроемульсії



масло / вода



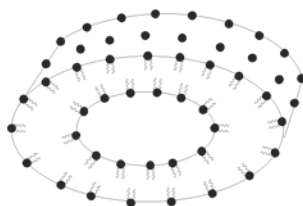
вода / масло

Суттєвою перевагою мікроемульсій та звичайних емульсій, у порівнянні із міцелярними розчинами, є їх більша солюбілізаційна ємність, що може бути використано у методах концентрування і розділення.

Разом з цим, правомірність застосування поняття “міцелярні системи” до мікроемульсійних середовищ, що використовується в літературі при обговоренні властивостей організованих систем, викликає сумнів, адже роль масляної компоненти в емульсії не поступається ролі ПАР-стабілізатору, що наближає

мікроемульсії до емульсійних систем. Саме через це розділення організованих середовищ на певні типи, як і будь-яка інша класифікація, має певні обмеження і не завжди охоплює всю різноманітність таких систем. Так, класичні ПАР-стабілізовані емульсії також можуть розглядатись як організовані середовища. Однак розмір частинок в емульсійних системах значно переважає розмір міцел та часток мікроемульсій, і становить 0,1-1 мкм і більше, що робить їх непрозорими. Крім цього, часто емульсії є термодинамічно нестійкими системами. Разом з цим, простота створення емульсійних систем, їх висока емульгуюча ємність, здатність ефективно змінювати властивості субстрату та впливати на параметри аналітичного сигналу у ряді фізико-хімічних методів, можливість використання в методах концентрування та розділення роблять емульсії перспективними середовищами для проведення аналітичних реакцій.

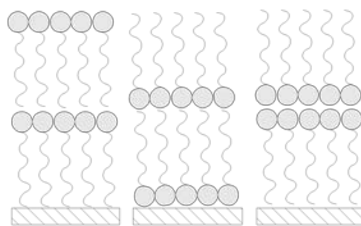
У **везикулах** роль поверхні розділу з водою виконує замкнутий бішар молекул ПАР, які містять, як правило, два вуглеводневих радикали. Всередині везикули також міститься вода. В залежності від способу отримання везикули можуть бути одношаровими з діаметром 20-50 нм або 100-1000 нм, а також багатшаровими з діаметром від 0.5 до 10 мкм, коли всередині однієї везикули міститься ще одна або декілька інших.



Ліпосомами називають везикули, роль ПАР в яких виконують природні фосфоліпіди. Якщо ліпід не містить фосфор, то такі везикули називають наносомами.

Плівки Ленгмюра-Блоджетт отримують послідовним переносом організованих моношарів дифільних молекул з поверхні поділу вода/повітря при багаторазовому опусканні та підніманні твердої підкладки в розчин в спеціальній ванні Ленгмюра. Моношар на поверхні води може бути змішаним, тобто містити, наприклад, хромофорний реагент, люмінофор або хелат, які, таким чином, також

переносяться на підкладку при отриманні багатошарової плівки Ленгмюра-Блоджетт.



Виділяють ряд основних ознак організованих систем на основі ПАР:

- здатність солюбілізувати (розчиняти) речовини, нерозчинні в розчиннику, що утворює дисперсійне середовище;
- здатність зближати і концентрувати компоненти аналітичної реакції в мікрофазі організованої системи, навіть якщо вони значно розрізняються за гідрофобністю;
- багатоцентрова і багатофункціональна (електростатична, донорно-акцепторна, Ван-дер-Ваальсова, гідрофобна) взаємодія компонентів або частин мікрофази з солюбілізованим субстратом, серед яких гідрофобна відіграє головну роль;
- значна радіальна мікрогетерогенність середовища всередині мікропсевдофази, що проявляється у різкій зміні діелектричної проникності, в'язкості, полярності, кислотності та інших фізико-хімічних характеристик середовища;
- орієнтована сорбція й ефект порожнини, при яких природа і геометрична відповідність “хазяїна” і “гостя” є визначальними факторами зв'язування субстрату-аналіту (плівки Ленгмюра-Блоджетт).

Спектроскопічними методами за допомогою молекулярних зондів встановлено, що компоненти аналітичної реакції, у залежності від своєї природи і типу міцелярної системи або молекули-рецептора, локалізуються в різних місцях організованої системи. Так, вони можуть розташовуватися на полярній поверхні розділу фаз іонних міцел або у полярному поліоксиетиленовому шарі міцел неіонних ПАР, вбудовуватися в поверхню розділу між молекулами ПАР, знаходитися в різних частинах ядра міцели. Гідрофільні компоненти реакції концентруються на полярній поверхні розділу міцела-вода, а гідрофобні - в різних частинах гідрофобного ядра. При цьому реалізується їхнє концентрування, зближення і послідовна взаємодія. Так унікальні властивості

водного середовища, необхідні для приведення в активний стан гідрофільних компонентів аналітичної реакції, поєднуються з гідрофобним і орієнтуючим мікрооточенням для неполярних реактантів.

СПЕЦИФІКА ПОВЕДІНКИ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Вода та її структура. Основні аспекти дії ПАР в аналітичних системах безпосередньо пов'язані з особливостями взаємодій ПАР з рідкою водою. Спектроскопічні та рентгенівські дослідження показують, що у рідкому стані молекули води мають чотири полюси зарядів, розташованих у вершинах тетраедра. Таким чином, кожна молекула води може утворити чотири водневих зв'язки, виступаючи як донор й акцептор протонів. Така тетраедрична координація призводить до утворення так званої «ажурної» структури з порожнинами, розмір яких дещо більший за розмір самих молекул води. Така структура води подібна до структури криги. Відмінність полягає лише в тому, що упорядкованість у структурі рідкої води має ближній порядок і зникає на відстані $> 0,8$ нм.

Серед великої кількості запропонованих теорій і моделей, що описують структуру рідкої води слід виділити "моделі двох станів" і "моделі двох структур". Згідно першої моделі, молекули в рідкій воді, з однієї сторони зв'язані водневими зв'язками, утворюючи різні просторові структури з великим числом порожнин, з іншого боку - знаходяться у незв'язаному стані. Загальним для моделі двох станів є представлення про наявність ажурної структури води, однак допускаються різні конфігурації таких структур.

Моделі двох структур засновані на гіпотезі про одночасне існування в рідкій воді принаймні двох неоднакових структур. Властивості води пояснюються одночасним існуванням розірваних або замкнених полімерних асоціатів молекул води (кластерів) і розділених неасоційованими мономерними молекулами з частково зруйнованими водневими зв'язками. При цьому,

утворення і руйнування водневих зв'язків між молекулами води значною мірою обумовлюється кооперативним ефектом: зв'язані молекули води здатні до більш ефективного утворення водневих зв'язків у порівнянні з мономерами.

Однак жодна з існуючих теорій не дає можливості адекватного опису всього різноманіття фізичних властивостей води. При цьому, спроби об'єднання обох груп структурних моделей або розробка незалежних статистично-термодинамічних варіантів таких теорій залишається актуальною науковою проблемою. Тому, при розгляді фізико-хімічних процесів, що відбуваються у водних розчинах, слід виходити з чітко визначеного факту існування асоційованих (незалежно від типу структури) і неасоційованих молекул води.

Гідратація ПАР у водних розчинах. У водних розчинах реалізуються різні механізми розчинення і гідратації полярних і неполярних речовин. Взаємодія будь-якої розчинної частинки з водою включає дві складових різної природи. Перша з них пов'язана із здатністю частинка розчиненої речовини впливати на тепловий (трансляційний) рух молекул води. При цьому може відбуватись як гальмування такого руху, так і його прискорення - позитивна і негативна **гідрофільна гідратація** відповідно. Така гідратація визначається головним чином електростатичними властивостями самих частинок і посилюється із збільшенням напруженості поля навколо розчиненої частинки. Для іонів металів гідрофільна гідратація зростає із збільшенням заряду, зменшенням іонного радіусу і структурованості розчинника. Для води, структура якої руйнується при нагріванні, гідрофільна гідратація посилюється із збільшенням температури.

Друга складова пов'язана з із здатністю частинок розчиненої речовини за рахунок власного розміру створювати бар'єр для трансляційного руху молекул води. Простір, який займає частинка, стає недоступним для молекул води, що створює так званий «ефект перешкод» і призводить до формування навколо частинки шару більш структурованої води (айсберга). Така складова називається **гідрофобною гідратацією** і притаманна для неполярних гідрофобних частинок.

Цей тип гідратації викликає посилення структурування води в найближчому мікрооточенні частинки при одночасному ослабленні взаємодії частка - вода.

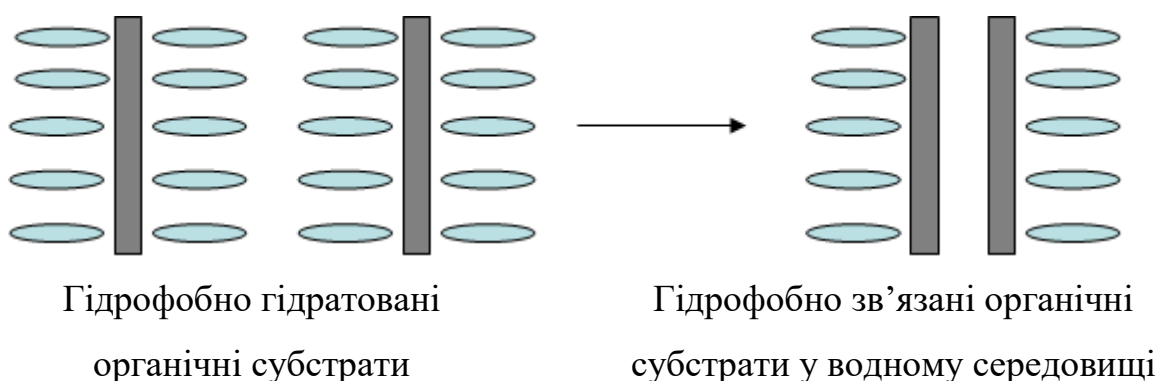
Ентропія гідрофобної гідратації має негативне значення. При цьому, за кімнатної температури, при розчиненні у воді ароматичних і аліфатичних вуглеводнів число водневих зв'язків у системі зростає приблизно на 20%. Вважається, що гідрофобна гідратація має кооперативний характер і відрізняється від гідрофільної гідратації набагато більшим радіусом дії.

Характер гідратації ПАР, що мають як гідрофільні, так і гідрофобні групи, досліджувався багатьма вченими. Встановлена гідрофобна природа гідратації коротколанцюгових катіонних ПАР та четвертинних амонійних солей. Однак, можливість гідрофільної гідратації в таких системах також не виключається. Разом з цим, ентропійна природа міцелоутворення ПАР і спільність термодинамічних властивостей коротколанцюгових ЧАС і довголанцюгових молекул ПАР дозволяють вважати, що останні також гідратовані за гідрофобним механізмом, тобто підсилюють структуруваність води. Гідрофобний характер гідратації довголанцюгових ПАР у водних розчинах підтверджений у багатьох дослідженнях. Не виключено, що збільшення числа вуглецевих атомів у вуглеводневому радикалі більше 6-8 може викликати зменшення ефекту структурування - великий радикал не може вільно проникати в ажурну структуру води без її руйнування.

Слід зазначити, що при розчиненні неполярних органічних молекул у воді завжди реалізуються обидва механізми гідратації. Домінування одного з них визначається природою розчиненої частинки, концентраційними та температурними умовами в системі. Тому чітку диференціацію речовин за природою переважаючого механізму гідратації провести складно. Однак загальноприйнятним є зменшення ролі гідрофільної гідратації органічних молекул / іонів із збільшенням їх гідрофобності і навпаки.

Гідрофобні взаємодії. Підсилення структурування води навколо неполярних вуглеводневих радикалів ПАР зменшує ентропію системи. Це явище не узгоджується з фундаментальною властивістю всіх систем мати максимум

ентропії і при підвищенні концентрації ПАР в розчині окремі молекули або іони починають самовільно об'єднуватися. Підвищення ентропії системи обумовлюється при цьому одночасним вивільненням частини структурованої навколо гідрофобних фрагментів молекул ПАР. Такий процес об'єднання неполярних частинок, що відбувається під впливом зменшення структурування води (збільшення ентропії системи) називається гідрофобним зв'язуванням. Згодом був запропонований ряд інших синонімів такого терміну, зокрема, неполярне зв'язування або **гідрофобні взаємодії**.



Гідрофобні взаємодії, як і гідрофобна гідратація є фундаментальними властивостями водних розчинів органічних сполук, що містять неполярні, гідрофобно-гідратовані ділянки. Гідрофобні взаємодії визначаються ентропійними факторами і не передбачають існування будь-якого типу зв'язку між неполярними частинками. Основна рушійна сила гідрофобних взаємодій полягає у зменшенні контакту між розчиненим субстратом і водою.

Гідрофобні взаємодії мають складну природу і обумовлені рядом процесів у розчині, а саме, зміною структурованості води, виникненням у її структурі нових порожнин, виникненням дисперсійних взаємодій між неполярними частинками, підвищенням ентропії системи за рахунок зменшення структурування води і збільшення конформаційної рухливості неполярних фрагментів. Сили, що обумовлюють гідрофобні взаємодії далекодіючі, оскільки виникають між гідрофобними групами на відстані, що перевищує суму їх Ван-дер-Ваальсових радіусів. Із збільшенням площі контакту неполярних частинок енергія

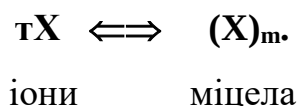
гідрофобних взаємодій зростає і її значення знаходиться в інтервалі 2 - 40 кДж/моль. Однак роль гідрофобних взаємодій не передається лише їх енергетичними характеристиками. Як і для водневих зв'язків, кооперативна природа гідрофобних взаємодій визначає властивості водних розчинах органічних молекул і ПАР. Слід зазначити, що разом із електростатичними взаємодіями (у системах де вони значимі), гідрофобні взаємодії лежать в основі практично всіх аспектів використання поверхнево-активних речовин в аналізі.

Гідрофобна гідратація та гідрофобні взаємодії у водних розчинах органічних молекул і ПАР легко реєструється багатьма фізичними методами досліджень. Вони інтенсивно досліджуються у фізичній, органічній і колоїдній хімії, теорії розчинів, біохімії. Гідрофобні взаємодії лежать в основі утворення міцел ПАР і сольватації ними неполярних речовин, агрегації барвників, органічних реагентів та їх металокомплексів, вносять визначальний внесок в утворення вторинної і третинної структури білка, визначають багато життєво важливих процесів, що протікають у водному середовищі та клітинах.

Міцелоутворення і розчинність ПАР. Типовим проявом гідрофобної взаємодії у водних розчинах ПАР є **міцелоутворення**, ентропійний характер якого доведений у багатьох роботах. Міцелоутворення полягає у кооперативній асоціації великої кількості мономерних молекул/іонів ПАР у більш складні колоїдні агрегати. Характер і властивості утворюваних при міцелоутворенні асоціатів залежать від концентрації та молекулярної структури ПАР, температури, присутності електролітів та органічних іонів/молекул тощо. Важливо, що асоціація під впливом гідрофобних взаємодій притаманна не лише поверхнево-активним речовинам - здатністю до агрегації у водних розчинах володіють барвники, білки, біологічно-активні та лікарські речовини. Так, барвники, що мають жорсткі планарні молекули, поступово агрегують у воді з утворенням як невеликих асоціатів, так і великих, необмежено зростаючих структур. На відміну від розчинів ПАР, така ступінчаста і необмежена асоціація не є кооперативною і не може бути описана критичною концентрацією міцелоутворення (**ККМ**).

Згідно визначенню IUPAC, **критична концентрація міцелоутворення** – це порівняно вузький інтервал концентрацій, що визначає межу, нижче за яку міцели практично не виявляються, а вище якої – практично вся уведена в систему ПАР утворює міцели. Крім того, це діапазон, у якому більшість властивостей розчинів ПАР, графічно побудованих як функція від концентрації, суттєво змінюються. Такими властивостями можуть бути поверхневий натяг, електропровідність, ЕРС, щільність, в'язкість, теплоємність, спектральні властивості тощо.

У літературі запропоновано сотні різних моделей міцелоутворення. Однак, по суті, всі вони зводяться до двох основних підходів. Перший розглядає утворення міцел з точки зору зворотної динамічної рівноваги згідно закону дії мас:



Інший підхід трактує появу міцел як утворення в розчині нової фази. Термодинамічні дослідження показують, що при досить великому числі молекул ПАР у міцелі обидва підходи стають рівноцінними. Однак модель, що використовує закон діючих мас, краще пояснює розчинність ПАР і процеси сольватації. Існування динамічної рівноваги, висока швидкість обміну іонів ПАР між міцелою та розчином відрізняють міцелярні системи ПАР від типових колоїдних розчинів. Міцелоутворення є самовільним процесом і зміна вільної енергії Гіббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Основний внесок у процес міцелоутворення у водному середовищі вносить ентропійний фактор ($T\Delta S$), зумовлений зміною стану молекул ПАР та води. Таким чином, основною причиною міцелоутворення є гідрофобні взаємодії. Термодинаміка міцелоутворення детально розглядається у підручниках з колоїдної хімії та спеціальних монографіях.

Величини ККМ, отримані за допомогою різноманітних методів, іноді відрізняються. Це пов'язано з тим, що різні методи найкраще «відчують» певну стадію перетворення неагрегованих молекул/іонів ПАР у міцелу. Так, найбільш простий і зручний спектрофотометричний метод визначення ККМ заснований на зміні характеру спектрів поглинання індикаторного барвника

внаслідок сольобілізації в міцели (сольватохромія). Однак, така постановка не виключає взаємодій барвника з доміцелярними асоціатами ПАР (димерами, тримерами...), або утворення іонних асоціатів ПАР з індикатором, що у ряді випадків унеможлиблює проведення коректних вимірювань ККМ. У зв'язку з цим рекомендовано в кожному конкретному випадку детально описувати застосовану методику та умови визначення.

Величина ККМ залежить від природи ПАР, довжини і розгалуженості вуглеводневого радикалу, наявності і положення подвійних зв'язків, співвідношення гідрофільних та гідрофобних фрагментів молекул, сольового фону, кислотності середовища, присутності органічних розчинників тощо. Залежність ККМ від числа вуглецевих атомів у радикалі виражається рівнянням:

$$\lg \text{ККМ} = a - bn,$$

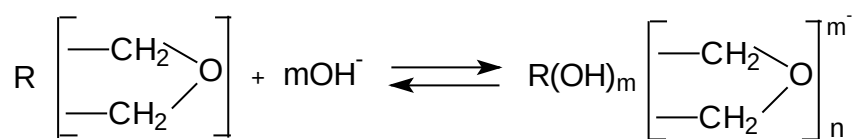
де a і b — константи, характерні для різних гомологічних рядів і температури. Константа a залежить від природи і числа гідрофільних груп і постійна в гомологічному ряду ПАР. Константа b дорівнює приблизно $\lg 2$ для молекул ПАР з однією іонною групою.

При постійній довжині вуглеводневого радикалу ККМ неіонних ПАР аналогічним чином залежить від ступеню оксиетилювання m :

$$\lg \text{ККМ} = a' + b' \cdot m.$$

Рівняння виконується до $m \leq 20-24$. Крім цього, в деяких рядах виявляється невелике відхилення при $m \approx 8-11$, що пов'язують із зміною конформації оксиетиленового ланцюга ПАР в цьому інтервалі значень m .

Сильно знижують ККМ і органічні та великі неорганічні протиіони, наприклад протилежно заряджені ПАР або барвники, перхлорат-аніон. Сильне збільшення ККМ неіонних ПАР в лужному середовищі зв'язано з їхньою денатурацією за схемою:



Зниження ККМ в реальних системах не завжди враховується дослідниками, які часто в своїх висновках про колоїдно-хімічний стан розчинів орієнтуються на табличні значення ККМ, виміряні для чистих водних розчинів. Залежність ККМ від температури досить складна і дотепер однозначно не виявлена.

При високих концентраціях ПАР у розчинах сферичні міцели перетворюються в асиметричні колоїдні угруповання, так звані, еліпсоїдальні, циліндричні або пластинчасті міцели. Таку перебудову міцел слід розглядати як окремий фазовий перехід у розчинах ПАР. Внаслідок різкої зміни фізико-хімічних властивостей при переході від сферичних міцел до асиметричних на кривих залежностей властивість-концентрація ПАР також спостерігається перегин, який характеризує другу критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ₂). Аналогічно до цього, фазові переходи у висококонцентрованих розчинах ПАР іноді пов'язують з третьою та четвертою ККМ.

Загалом розчинність ПАР у воді обумовлюється природою гідрофільного фрагменту та гідрофобністю вуглеводневого радикалу. При цьому, із збільшенням загальної гідрофобності молекули розчинність закономірно зменшується.

В аналітичній практиці вихідні розчини катіонних ПАР звичайно мають концентрацію не вище 10^{-3} - 10^{-1} моль/л. Розчинність **іонних** ПАР із підвищенням температури збільшується. При певній, характерній для кожної конкретної ПАР температурі, спостерігається різке зростання розчинності. Температуру, а точніше вузький температурний інтервал, який відповідає початку такого зростання, називають **точкою Крафта**. Значне підвищення розчинності ПАР у системі пояснюють появою міцел. При температурах нижче за точку Крафта вся ПАР знаходиться в розчині у вигляді мономерних молекул/іонів і концентрація поступово підвищується із температурою. В точці Крафта концентрація неагрегованих молекул/іонів ПАР досягає ККМ і стає достатньою для утворення міцел. Зрозуміло, що при більш високій температурі практично вся наявна в системі ПАР зв'язується у міцели, що і пояснює різке збільшення розчинності.

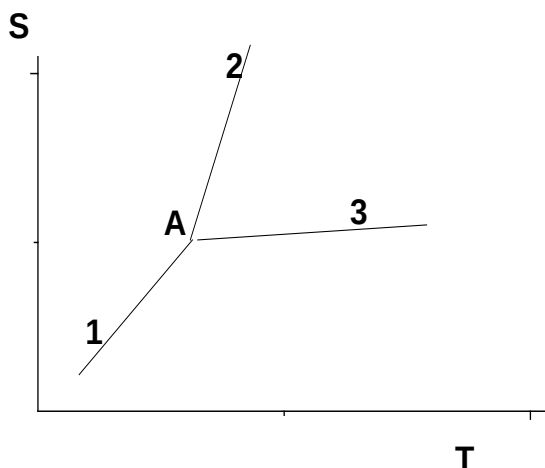


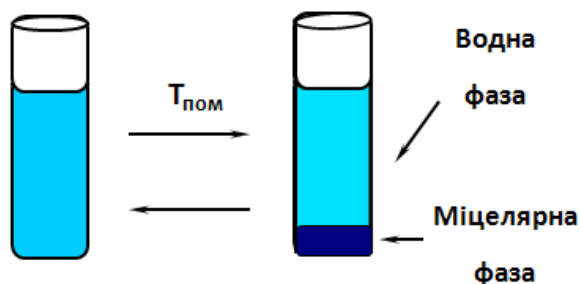
Рис. 2.1. Температурна діаграма розчинності іонних ПАР

1-крива молекулярної розчинності нижче ККМ (область існування кристалів та розчину ПАР); **2** – крива молекулярної і міцелярної розчинності вище ККМ (область існування міцел і молекул ПАР в розчині); **3** – крива молекулярної розчинності вище ККМ (область, коли в розчині присутні лише молекули ПАР); **A**- точка Крафта.

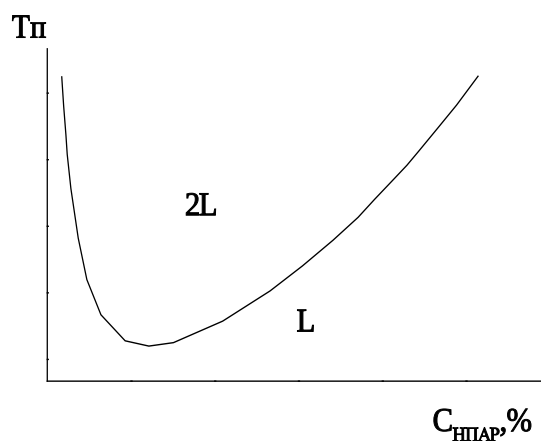
Таким чином, точка Крафта характеризується двома параметрами: температурним, який зазвичай і називають точкою Крафта і концентраційним, який відповідає ККМ у точці Крафта. Цікаво, що значення температури Крафта, аналогічно до температури плавлення, є строго визначеною для кожної ПАР і іноді використовується як критерій чистоти препарату.

Водні розчини неіонних ПАР на основі оксиду етилену проявляють при нагріванні зворотній фазовий перехід, який характеризується **температурою помутніння (T_n)**. Розчинність неіонних ПАР у воді обумовлена утворенням водневих зв'язків між атомами кисню поліоксиетиленового ланцюга та молекулами води. Однак при нагріванні таких розчинів до температури помутніння ці зв'язки руйнуються і в системі утворюються дві фази: сформована великими гідратованими міцелями міцелярна фаза неіонної ПАР і водно-міцелярний розчин НПАР з концентрацією близькою до ККМ. Залежність температури від концентрації НПАР є досить складною і інтенсивно досліджуються. В загальному випадку, підвищення концентрації НПАР у

розчині призводить до зменшення температури помутніння. Однак у концентрованих розчинах значення $T_{\text{пм}}$ різко зростає. Слід відмітити, що добавки гідротропів, електролітів, органічних розчинників тощо здатні суттєво змінювати температуру помутніння розчинів НПАР. Виміряні для 1%-них розчинів НПАР значення $T_{\text{пм}}$ затабульовані в довідниках і можуть бути використані для ідентифікації препаратів неіонних ПАР.



Температура помутніння залежить від концентрації неіонної ПАР у вихідному розчині. У загальному випадку концентраційна залежність температури помутніння має U-подібний характер і відображає наявність двох ділянок фазового стану системи. Ділянка L на діаграмі вказує на однофазний гомогенний стан розчинів, а ділянка 2L відповідає двофазному стану системи.



Типова залежність температури помутніння водних розчинів НПАР від їх вмісту у вихідному розчині

Точкою помутніння характеризуються водні розчини оксиетильованих спиртів, алкілфенолів та етерів ангідрсорбітану, полігліолевих етерів вищих карбонових кислот, блок-сополімерів оксиду етилену і оксиду пропілену (бутилену) та інших алкоксилатів. Слід відмітити, що процеси фазового розшарування у водних розчинах НПАР є зворотніми. Так при охолодженні системи до температури помутніння, фази перемішуються і утворюють ізотропний, гомогенний розчин.

Фазовий перехід при температурі помутніння спостерігається у температурному інтервалі, діапазон якого залежить від будови НПАР, зокрема, від довжини поліоксиетиленового ланцюга. Розчини індивідуальних ПАР з певним числом оксиетиленових ланок мають різко виражену точку помутніння. В технічних ПАР, що є сумішшю олігомер-гомологів і містять технічні домішки (поліетиленгліколі, тощо), температурний інтервал помутніння виражений нечітко, причому, іноді існує два піки мутності.

Величини температури помутніння виміряні для багатьох НПАР. У гомологічних рядах температура помутніння знижується із збільшенням довжини гідрофобного вуглеводневого радикалу або із зменшенням довжини поліоксиетиленового фрагменту. Блокування кінцевої оксиетильної групи гідрофобною (наприклад, метильною або бензильною) суттєво знижує температуру помутніння. Введення гідрофільної групи (наприклад, гліцидилової) підвищує значення T_p , а іоногенних (карбоксиметильної, сульфатної або етансульфонатної) полярних груп, як правило, призводить до зникнення точки помутніння ПАР.

Міцелярна фаза неіонних ПАР має складну будову та складається з великих міцелярних агрегатів та води. При цьому, саме наявність води у міцелярній фазі обумовлює її ліофільні властивості. На основі розрахунків ефективних чисел гідратації встановлено, що загальне число молекул води, що припадає на один атом кисню поліоксиетиленового ланцюгу, може досягати 10-15. Завдяки своїй дифільності фаза НПАР здатна вилучати гідрофобні та гідрофільні субстрати, у тому числі і заряджені частки.

Відмінною рисою міцелярної екстракції є здатність приймаючої фази ПАР забезпечувати ефектину сольватацію як гідрофобних, так і ідрофільних фрагментів молекул субстратів.

При екстракції органічними розчинниками реалізується переважно один механізм сольватації (гідрофільна або гідрофобна). Так, на прикладі аліфатичних карбонових кислот встановлено, що зміни вільної енергії Гіббса пересольватації карбонових кислот при їх переході у міцелярну фазу неіонного ПАР складають, відповідно, $\Delta G_{-CH_2} = -1,3$ кДж/моль для метиленової групи та $\Delta G_{-COOH} = -4,2$ кДж/моль для карбоксильної. Розраховане значення ΔG_{-CH_2} при міцелярній екстракції карбонових кислот дещо більше, ніж при традиційній екстракції органічними розчинниками, для якої величина ΔG_{-CH_2} змінюється у інтервалі $-(2,95 - 3,45)$ кДж/моль. Примітно, що розраховане значення ΔG_{-COOH} при вилученні кислот фазами НПАР виявилось набагато меншим, ніж при використанні розчинників. Близкість від'ємних значень ΔG_{-CH_2} і ΔG_{-COOH} для абсолютно рзних по своїй природі груп є наслідком “організованості” міцелярної фази НПАР.

Ліофільні властивості міцелярної фази, що формується при нагріванні, залежить від багатьох факторів: кислотності і концентраційних умов, присутності гідротропних додатків, електролітів, тощо. Так, введення неорганічних солей, кислот та основ змінює температуру помутніння розчинів НПАР. Як правило, при дослідженні впливу додаків на процеси фазового розшарування використовується феноменологічний підхід, що зводиться до вивчення впливу електролітів на температуру помутніння в розчинах НПАР. Показано, що зміна температури помутніння розчинів Triton X-100 у присутності електролітів різної природи відбувається неоднаково. Зокрема, у ряду $LaCl_3$, $MgCl_2$, $NaCl$ найбільше зниження T_{II} спостерігається у присутності хлориду лантану, а в ряду $K_3Fe(CN)_6$, K_2SO_4 , KNO_3 - у присутності гексаціаноферату (III) калію.

Співставлення коефіцієнтів розподілу хлоридів лужних та лужно-земельних металів у системі вода - фаза неіонної ПАР ОП-10 показало, що

найбільші значення коефіцієнтів розподілу спостерігаються при міцелярній екстракції електролітів, катіони яких проявляють спорідненість до поліоксиетиленового ланцюгу НПАР. Так, у ряду $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$ у фазу НПАР найбільш ефективно переходить хлорид барію, катіон якого здатний утворювати міцні комплекси з неіонними ПАР. Збільшення стійкості комплексів металів з неіонними ПАР пояснюється просторовою відповідністю катіону і циклічної структури поліефірного ланцюгу, якого неіонна ПАР здатна створювати у розчинах.

Ряд солей лужних та лужно-земельних металів з об'ємними та полімерними аніонами (гетерополіфосфати, тетрафенілборати, фероціаніди, солі аніонних барвників, поліакрилати, поліметакрилати і ін.) здатні різко знижувати T_p та викликати осадження НПАР.

Відома здатність ароматичних сполук до специфічної взаємодії з атомами кисню поліефірного ланцюга НПАР. Така взаємодія може конкурувати з гідратацією ланцюга та знижувати температуру помутніння. Тому більшість ароматичних солюбілізаторів (толуен, бензен, хлорбензен, нафталін, парабени, феноли, маслорозчинні азобарвники та ін.), локалізуючись у поліоксиетиленовій «мантиї» міцел ПАР, викликають втрату агрегативної стійкості та помутніння розчинів.

Також відомо, що гідрофілізуючі добавки іонних субстратів перешкоджають фазоутворенню і викликають підвищення T_p . Так, у присутності довголанцюгових катіонних ПАР, фаза неіонної ПАР ОП-10 утворюється тільки при їх концентрації у розчині $< 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Такий вплив іонних ПАР на температуру помутніння і об'єм міцелярної фази пояснюється утворенням у розчині змішаних міцел неіонних і аніонних або катіонних ПАР. Додаткова гідратація полярних змішаних міцел призводить до гідрофілізації системи в цілому, та перешкоджає фазовому розшаруванню.

Велика увага приділяється вивченню додатків фенолу і його похідних на параметри розшарування розчинів НПАР. Інтерес до таких систем пояснюється ефективним зниженням величин T_p . Так, при деякому співвідношенні НПАР –

фенол, помутніння і розшарування фаз може реалізовуватись вже при кімнатній температурі. Відповідною за гідротропну дію фенолу є його молекулярна форма і зниження Тп пояснюється утворенням водневих зв'язків між атомами кисню поліоксиетиленового ланцюга НПАР і воднем гідроксигрупи фенолу. При цьому температура помутніння у системі НПАР-фенол визначається абсолютними концентраціями компонентів системи та їх співвідношенням.

Гідрофільно-ліпофільний баланс ПАР. Властивості розчинів ПАР залежать від співвідношення гідрофільної і гідрофобної (ліпофільної) частини молекул ПАР, яке називають гідрофільно-ліпофільним балансом (ГЛБ). Першою спробою надати терміну ГЛБ кількісний зміст була шкала ГЛБ Гріффіна, в якій кожна ПАР характеризується числом у певному інтервалі. По краях такої шкали розташовані найбільш ліпофільна та найбільш гідрофільна речовини, яким надають значення ГЛБ відповідно 0 і 40. Всі інші ПАР розміщують на шкалі за принципом адитивності величини ГЛБ, порівнюючи їх функціональні властивості з властивостями базових ПАР. Шкала Гріффіна була розрахована на практичне використання. Пізніше Девіс розраховував так звані групові числа (g_i) ГЛБ для ряду угруповань, що складають молекулу. Для гідрофільних угруповань значення $g_i > 0$, для ліпофільних - $g_i < 0$. За Девісом величину ГЛБ розраховують за рівнянням: $\text{ГЛБ} = 7 + \sum g_i$. При цьому, ПАР із значенням параметру $\text{ГЛБ} > 7$ переважно розчинні у воді, а з $\text{ГЛБ} < 7$ - у маслі. Девіс запропонував також термодинамічну інтерпретацію чисел ГЛБ і групових чисел :

$$\text{ГЛБ} = 7 + 0,36 \ln (C_w / C_0)$$

$$\text{ГЛБ} = 7 + 0,36 W / kT,$$

де C_w і C_0 - рівноважні концентрації ПАР у водній і масляній фазах, W - робота переносу молекули ПАР з полярної фази в неполярну, а k і T - відповідно стала Больцмана і абсолютна температура.

Адитивність чисел ГЛБ є відображенням адитивності роботи переносу, а групові числа є парціальні роботи переносу W_i окремих груп молекули: $g_i = 0,36 W_i / kT$.

Робота переносу W звичайно визначається по коефіцієнту розподілу, значення якого відомі для багатьох сполук. При цьому, якщо гідрофільна і ліпофільна частини молекули врівноважені в енергетичному відношенні, то виконується умова:

$$W = 0, \text{ГЛБ} = 7.$$

Слід зауважити, що хоча характеристики ГЛБ базуються на енергетиці молекули ПАР в об'ємі фаз, значення ГЛБ є вдалим, якщо не єдине можливим, кількісним параметром для порівняння і прогнозування поведінки неіонних ПАР різної природи в реакціях комплексоутворення, процесах солюбілізації, стабілізації колоїдних дисперсій тощо.

СОЛЮБІЛІЗАЦІЯ У РОЗЧИНАХ ПАР

Найхарактернішою особливістю міцелярних розчинів ПАР є їх здатність до солюбілізації. Під **солюбілізацією** звичайно розуміють самочинне розчинення міцелярною фазою ПАР речовин, які мало розчиняються в звичайних умовах у дисперсійному середовищі, з утворенням термодинамічно стабільних ізотропних розчинів. Згідно з сучасними уявленнями, солюбілізація – це співрозчинення органічних речовин у міцелях ПАР. Терміном “солюбілізація” передають також процеси перерозподілу субстратів (розчинних та слабо розчинних у воді) між водною та міцелярною мікрофазою ПАР.

Основними факторами, що визначають солюбілізуючу здатність розчинів ПАР, є:

- природа та структура молекули ПАР;
- структура солюбілізату та його фазовий стан;
- температура розчину;
- вплив додатків ко-ПАР, полімерів, електролітів тощо.

У загальному випадку гранична солюбілізаційна здатність максимальна у ПАР з середньою довжиною вуглеводневого радикалу $C_{12}-C_{16}$.

У результаті солюбілізації утворюються термодинамічно стійкі рівноважні ізотропні розчини. Процес солюбілізації відбувається у дві стадії. Одна з них

швидка і обумовлена адсорбцією солюбілізату на поверхні міцели. Друга - більш повільна, і пов'язана з проникненням речовини в міцелу або орієнтацією солюбілізату всередині міцели. При цьому змінюється характер мікрооточення солюбілізату з полярного водного на менш полярне "псевдоорганічне" в солюбілізованому стані. Більш полярні реагенти локалізуються, як правило, на зовнішній поверхні міцели, а менш полярні - поруч, але з її внутрішньої сторони. Вважається, що неполярні вуглеводні здатні проникати в ядро міцели, а при солюбілізації неіонними ПАР найбільш вірогідним місцем локалізації субстрату є поліоксиетиленовий шар міцел.

Солюбілізат динамічно розподіляється між водною і міцелярною фазами залежно від природи та гідрофільно-ліпофільного балансу ПАР і солюбілізату. Для оцінки ефективності солюбілізації введено поняття про солюбілізаційну ємність - кількість грамів солюбілізату, яка може бути солюбілізована одним грамом ПАР. Ефективність солюбілізації передається також через коефіцієнти або константи розподілу речовини між водною та міцелярною фазами. Як правило, кількість солюбілізованої речовини зростає пропорційно концентрації розчину ПАР в області сферичних міцел і додатково зростає при утворенні еліпсоїдальних та пластинчатих структур. Збільшення розміру і зменшення густини поверхневого заряду міцел також сприяє зростанню ефективності солюбілізаційних процесів. Вважається, що здатність до солюбілізації зростає із збільшенням довжини вуглеводного радикалу іонних ПАР, а для неіонних - числа оксиетиленових ланцюгів у молекулі ПАР. Крім цього, на солюбілізацію непередбачуваним чином можуть впливати присутність органічних розчинників, інших ПАР, полярних і неполярних домішок, електролітів, температура, природа і структура самого солюбілізату.

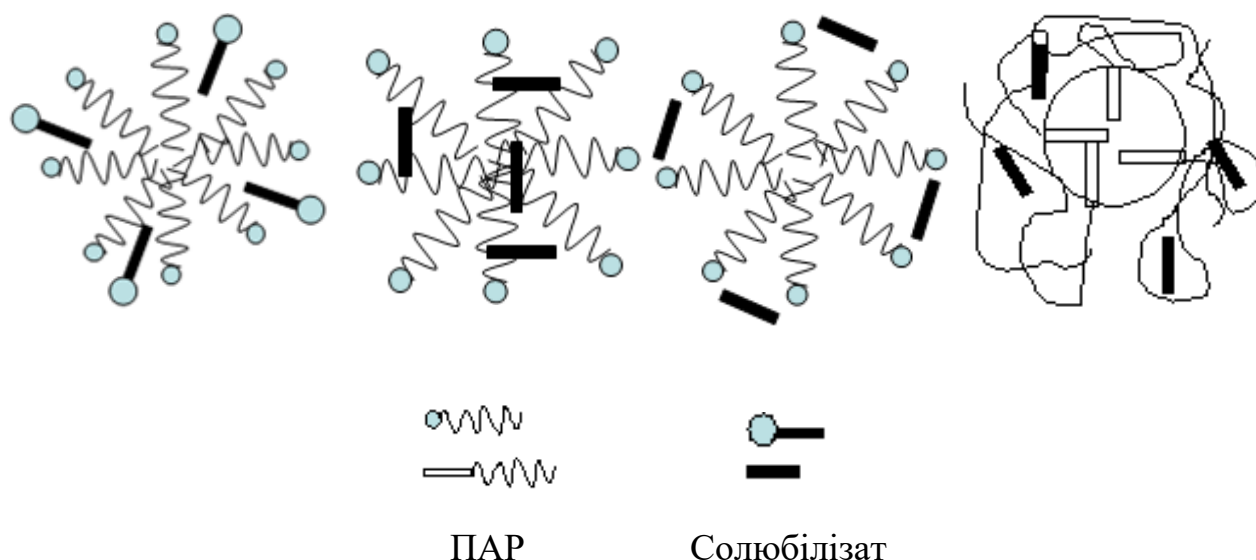


Рис. 2.3. Способи солюбілізації речовин в міцели ПАЕ

Запропоновано велику кількість теорій та механізмів солюбілізації. Хоча в літературі сформульовані певні практичні правила покращення солюбілізації на основі величин ГЛБ молекул ПАЕ-солюбілізатору та солюбілізату, однак, універсальної теорії для адекватного опису всіх систем на основі ПАЕ немає. Слід відмітити, що ефективна солюбілізація нових сполук ще залишається, до певної міри, предметом інтуїції та досвіду науковців.

ОРГАНІЗОВАНІ СЕРЕДОВИЩА НА ОСНОВІ ПАЕ В МЕТОДАХ АНАЛІЗУ

Організовані середовища на основі ПАЕ знайшли широке і різноманітне практичне застосування у молекулярній і атомній, абсорбційній та емісійній видах спектроскопії, електрохімічних методах аналізу, титриметрії, різних варіантах хроматографії, в екстракції, флотації, ультрацентрифугуванні, капілярному електрофорезі, інших методах розділення, концентрування і визначення органічних і неорганічних речовин, а також у методах пробопідготовки. Зараз практично неможливо знайти метод аналізу, у якому не використовується модифікуюча дія ПАЕ. Розглянемо основні напрямки використання організованих середовищ на основі ПАЕ в аналізі.

Використання міцелярних систем на основі ПАР у титриметричному аналізі

У титриметричному аналізі, як і у більшості інших методів, поверхнево-активні речовини використовуються безпосередньо як аналітичні реагенти та модифікатори властивостей середовища для проведення титрування. При цьому в ряді методик ці функції ПАР задіяні одночасно.

Під модифікацією середовища поверхнево-активними речовинами слід розуміти, у першу чергу, солюбілізацію компонентів аналітичної системи та здатність ПАР стабілізувати колоїдно-хімічний стан утворюваних при титруванні дисперсних систем. Така модифікуюча дія ПАР характерна для методів кислотно-основного, псевдооднофазного іон-парного титрування та комплексонометрії.

Іноді модифікація аналітичних систем у титриметрії відбувається і за рахунок утворення нових частинок – у першу чергу, асоціатів реагентів з протиіонами ПАР (модифікація індикаторів у комплексонометрії). Тому застосування терміну “модифікація” до таких систем є не зовсім вдалим, але він широко використовується у літературі. Часто хімічна модифікація супроводжується солюбілізацією.

Переважаюча роль солюбілізаційних процесів у методі кислотно-основного титрування зумовлює його особливе місце серед титриметричних методів з використанням ПАР. Класифікація інших титриметричних методів за критеріями функції і хімізму дії ПАР є менш чіткою та визначеною. Так, розчини іонних ПАР широко застосовують як титранти при іон-парному потенціометричному визначенні неорганічних та гідрофобних органічних іонів у однофазних та двофазних системах. Для стабілізації колоїдно-хімічного стану при іон-парному визначенні гідрофобних органічних сполук, у тому числі й іонних ПАР, безпосередньо у водному розчині використовують додатки неіонних ПАР. Тобто, у методі іон-парного титрування ПАР може виступати титрантом, визначуваною речовиною та модифікатором властивостей середовища.

Слід виокремити такі основні напрямки застосування систем ПАР у титриметрії:

- кислотно-основне титрування малорозчинних у воді кислот і основ органічної природи із застосуванням міцелярних розчинів ПАР та емульсійних систем;
- іонні ПАР як титранти для визначення великих неорганічних іонів та гідрофобних органічних сполук у методах іон-парного та осаджувального потенціометричного титрування;
- неіонні ПАР як стабілізатори колоїдно-хімічного стану розчинів у методі іон-парного та осаджувального титрування;
- підвищення розчинності металоіндикаторних систем та покращення чутливості і контрастності визначень у комплексометричному аналізі у присутності ПАР-систем.

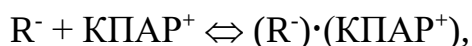
Солюбілізація у методі кислотно-основного титрування. Завдяки явищу солюбілізації водні розчини ПАР є зручною та екобезпечною альтернативою токсичним органічним розчинникам при визначенні мало розчинних у воді органічних протолітів методом кислотно-основного титрування. При цьому спрощується техніка та покращуються метрологічні характеристики методик у порівнянні з традиційним титруванням у середовищах неводних розчинників. Крім того, ПАР дають можливість змінювати кислотно-основні властивості визначуваних протолітів у бажаному напрямку, забезпечуючи покращення точності методик.

В історичному плані перші роботи по використанню міцелярних розчинів ПАР як середовищ для визначення малорозчинних у воді органічних кислот та основ з'явилися наприкінці 70-х років. Як солюбілізатори використовували катіонні ПАР - галогеніди цетилпіридинію та цетилтриметиламонію і аніонний додецилсульфат натрію. Більш широкого використання міцелярних розчинів ПАР у методі кислотно-основного титрування набуло в останні роки. Було визначено напрямки і оцінено величини зміни протолітичних властивостей органічних протолітів різної природи і гідрофобності у міцелярних розчинах ПАР різних типів. Показано, що при титриметричному визначенні гідрофобних

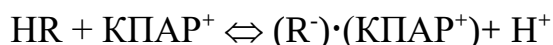
органічних сполук кислотної природи найбільш доцільно використовувати розчини катіонних ПАР, які забезпечують найсильніші протонодонорні властивості кислот і найбільш різку зміну рН у точці еквівалентності. Водно-міцелярні розчини аніонних ПАР ефективні при титриметричному визначенні гідрофобних основ, солей органічних кислот і при роздільному визначенні органічних кислот різної гідрофобності. Розчини неіонних ПАР або їх суміші з СЧАО застосовують для визначення найбільш гідрофобних протолітів.

КИСЛОТНИЙ СУБСТРАТ –

КАТІОННА ПАР

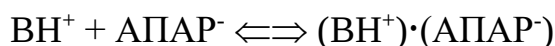
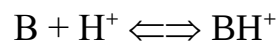


або



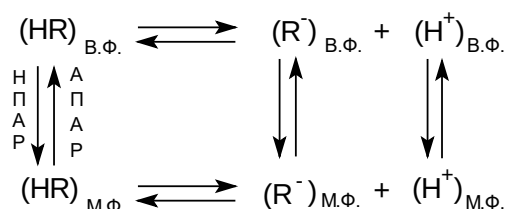
ОСНОВНИЙ СУБСТРАТ –

АНІОННА ПАР



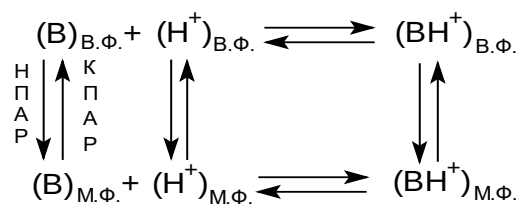
КИСЛОТНИЙ РЕАГЕНТ –

АНІОННА АБО НЕІОННА ПАР



ОСНОВНИЙ РЕАГЕНТ –

КАТІОННА АБО НЕІОННА ПАР



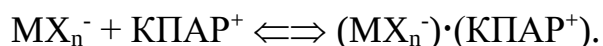
Зміна протолітичних властивостей органічних протолітів у водно-міцелярних розчинах ПАР

У залежності від локалізації у водно-міцелярних розчинах ПАР органічні протоліти розділяють на три групи - гідрофільні водорозчинні, помірно гідрофобні та гідрофобні, які характеризуються різним характером мікрооточення і, як наслідок, різним характером впливу ПАР на їх протолітичні властивості. Це пояснює, зокрема, природу диференціюючої дії міцелярних середовищ ПАР на кислотно-основні властивості органічних протолітів.

Диференціюючу дію ПАР використовують при роздільному визначенні органічних протолітів та їх солей різної гідрофобності у їх сумішах. Зокрема, запропоновано умови роздільного визначення ацетилсаліцилової кислоти та п-ацетамінофенолу, ібупрофену та гідрохлориду новокаїну в їх сумішах із застосуванням міцелярних систем ПАР методом рН-метричного титрування.

Міцелярні розчини ПАР найбільш доцільно використовувати для титриметричного визначення органічних протолітів помірної гідрофобності. Таким вимогам найкраще задовольняють гідрофобні біологічно-активні речовини кислотної та основної природи, що зумовлює прогрес у розробці умов аналізу відповідних фармацевтичних препаратів та готових лікарських форм методом кислотно-основного титрування з використанням водно-міцелярних розчинів ПАР.

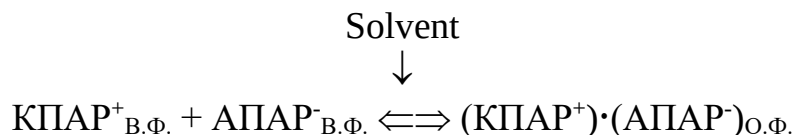
Потенціометричне визначення слабо гідратованих неорганічних аніонів з катіонами ПАР. Катіонні ПАР використовують як титранти для визначення слабо гідратованих аніонів методом осаджувального потенціометричного титрування. Традиційно для цього використовують 0,01-0,05 моль/л розчини зефіраміну, галогенідів цетилпіридинію та цетилтриметиламонію:



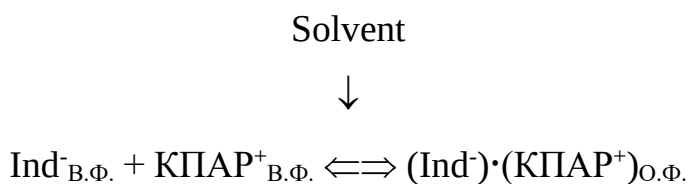
Для встановлення точки еквівалентності використовують звичайні іон-селективні електроди (ІСЕ) на ClO_4^- , NO_3^- , BF_4^- , катодно-поляризований платиновий або графітовий електроди, покриті плівкою розчину диоктилфталату та полівінілхлориду в тетрагідрофурані. Примітно, що іон-селективний електрод на BF_4^- забезпечує найбільш різку зміну потенціалу в точці еквівалентності, тому його використано у більшості робіт. Слід відзначити, що невисока селективність є певним обмеженням всіх згадуваних методик. Застосування маскуючих агентів з метою підвищення вибіркової визначень зазвичай є малоефективним.

Іонні ПАР як титранти у методах двофазного та псевдооднофазного титрування. Методи двофазного титриметричного визначення іонних ПАР та гідрофобних органічних іонів є найбільш надійними і використовуються у державних та міжнародних стандартах. Так, визначення вмісту іонних ПАР у

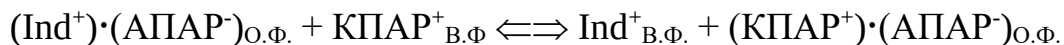
синтетичних миючих засобах (**СМЗ**) та інших концентрованих системах проводять розчином протилежно зарядженої ПАР у присутності органічного розчинника, що не змішується з водою (хлороформ, тетрахлорид вуглецю або дихлоретан). Після додавання кожної порції титранту двофазну систему збовтують і спостерігають забарвлення органічної фази:



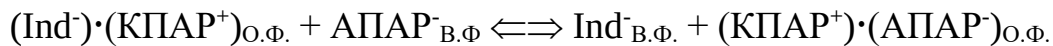
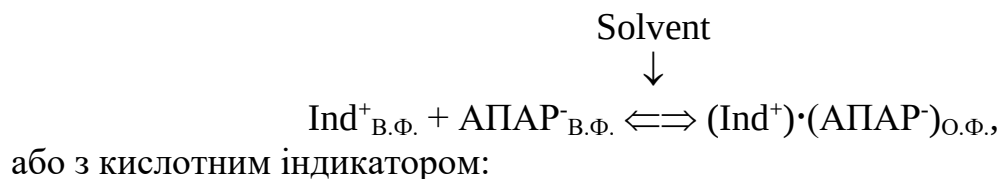
Точку еквівалентності встановлюють за допомогою індикаторів - при визначенні аніонних ПАР використовують індикатори кислотної природи. Після досягнення точки еквівалентності надлишок титранту - катіонної ПАР, - утворює електронейтральний асоціат з аніоном індикатору, який переходить в органічний розчинник і забарвлює його у відповідний колір:



Визначення аніонних ПАР можна також проводити з використанням основних індикаторів. На початку титрування органічна фаза забарвлена у колір асоціату аніону ПАР з катіоном індикатору. При досягненні точки еквівалентності катіон титранту руйнує асоціат індикатор-АПАР, при цьому органічна фаза знебарвлюється:



Визначення катіонних ПАР проводять розчином аніонної ПАР у присутності основного індикатору:



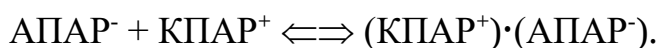
Як індикатори використовують кислотні сульфофталеїнові барвники – бромфеноловий синій (**БФС**), бромкрезоловий зелений, та основні реагенти -

метиленовий синій (МС), вікторію блакитну, етиловий ефір тетрабромфенолфталеїну. Для підвищення надійності встановлення точки еквівалентності часто використовують змішані індикатори - суміші основного та кислотного барвників: димідіуму броміду і кислотного синього, нейтрального червоного і етилового ефіру тетрафенілфталеїну, тимолового синього і метиленового синього.

Методом двофазного титрування визначають і неіонні ПАР. Індикацію точки еквівалентності проводять за допомогою Вікторії синьої В. Як титрант використовують розчин тетракіс(4-фторфеніл)борату. Титрування проводять розчином NaOH до зміни забарвлення органічної фази з червоного на синє. При титруванні розчинів НПАР з концентрацією 0,3-3 г / 10 мл аніонні ПАР заважають визначенню при вмісті $> 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Методики визначення іонних ПАР двофазним титруванням характеризуються низькою селективністю, притаманною всім методам з використанням екстракції несольватованих іонних асоціатів органічними розчинниками. Крім того, необхідність перемішування та очікування розшарування фаз після додавання кожної порції титранту зумовлює значну тривалість визначень. Суттєвим недоліком методу двофазного титрування є також токсичність органічних розчинників, що використовуються. Однак висока надійність та універсальність таких методик зумовлює їх ефективне використання у стандартних методах аналізу.

Визначення іонних ПАР можна проводити також безпосередньо у водних розчинах (псевдоодноразне титрування). Як і у методі двофазного титрування, визначення іонної ПАР проводять стандартизованим розчином протилежно зарядженої ПАР. Осадження електронейтральної солі (КПАР⁺)(АПАР⁻) уникають введенням у систему неіонних ПАР:



Основною перевагою псевдоодноразних методик є реалізація

можливостей двофазних методів при титруванні безпосередньо у водних розчинах. Значно покращуються також метрологічні характеристики визначень. При цьому є можливим визначення вмісту іонних ПАР при концентраціях вище ККМ, що є практично важливим при аналізі об'єктів з високим вмістом ПАР: СМЗ, шампунів, косметичних та аналогічних засобів особистої гігієни, деяких стічних вод, тощо. Суттєвою перевагою методик визначення іонних ПАР у присутності неіонних ПАР, у порівнянні з традиційними методами двофазного титрування, є відмова від використання токсичних органічних розчинників.

Визначення поверхнево-активних речовин методом потенціометричного титрування. В останні роки значно зростає кількість публікацій по визначенню ПАР методами прямої потенціометрії та потенціометричного титрування, які придатні для аналізу об'єктів із складним фоновим складом, наприклад електролітичних розчинів. Потенціометричний метод з використанням ПАР-селективних електродів має ряд переваг: селективність, чутливість, широкий інтервал визначуваних концентрацій, експресність, простота апаратури, можливості вимірювання в малих об'ємах та у каламутних розчинах. Метод потенціометричного титрування використовують для визначення ПАР різних типів, у тому числі неіонних ПАР. У якості титрантів при аналізі аніонних ПАР та мил використовують солі четвертинних амонієвих основ, а при визначенні катіонних ПАР - титрування проводять розчинами аніонних ПАР.

Метод потенціометричного титрування використовують і для аналізу сумішей ПАР. Так, для роздільного визначення НПАР і КПАР запропоновані твердоконтактні електроди, у яких електродно-активною речовиною є іонні асоціати цетилпіридиній-тетрафенілборат. Як титрант при визначенні аніонних ПАР використовують хлорид цетилпіридинію; при аналізі катіонних і неіонних ПАР – розчин тетрафенілборату натрію. Титрування неіонних ПАР проводять у присутності солей барію, які за рахунок комплексоутворення надають останнім властивості катіонних ПАР ("комплексні ПАР").

Модифікація поверхнево-активними речовинами аналітичних систем у комплексонометрії. Модифікуюча дія ПАР на металохромні індикатори пов'язана з їх солюбілізацією та утворенням у розчинах катіонних ПАР трикомпонентних комплексів М-Р-КПАР. Збільшення розчинності металохромних індикаторів у присутності міцел ПАР розширює асортимент використовуваних індикаторів та дозволяє відмовитись від органічних розчинників. Застосування систем реагент-ПАР у ряді випадків призводить до збільшення на 1-2 порядки чутливості комплексонометричних визначень і суттєвого покращення контрастності переходу забарвлення у точці еквівалентності. Разом з цим, катіонні ПАР вносять у комплексонометрію певну специфіку. Так, вибіркове підвищення стійкості хелатів при додаванні катіонних ПАР дещо звужує кількість визначуваних іонів металів при одночасному покращенні селективності аналізу.

Останніми роками явище солюбілізації використовують у комплексонометрії і для підвищення розчинності малорозчинних у воді об'єктів аналізу. Так, значна група традиційних об'єктів (фармпрепарати, косметичні засоби тощо) містять малорозчинні у воді солі гідрофобних органічних кислот і визначення вмісту металів в таких зразках зазвичай проводять комплексонометричним титруванням з використанням органічних розчинників або застосовуючи трудомісткі методи попереднього відділення металу. Дію органічних розчинників у таких системах можна ефективно замінити солюбілізацією міцелами ПАР.

Модифікуюча дія ПАР в інших титриметричних методах. Прикладів використання міцелярних середовищ ПАР у методі окислення та відновлення запропоновано небагато. Як приклад, можна навести непряме визначення α -нафталінаміну, п-нітроаніліну, о-хлораніліну та н-гексиламіну у 0,1 моль/л розчині ДДСН. Використання додатків ПАР дозволяє покращити сигнал електроду при двофазному кислотно-основному потенціометричному титруванні широко вживаних у фармації мало розчинних у воді азотвмісних органічних основ- лідокаїну, прилодаїну, токаїнідину тощо. Є також приклади

раціонального використання обернених міцел неіонних ПАР у аргентометрії.

Використання ПАР-стабілізованих емульсій у методі кислотно-основного титрування. Висока ємність емульсійних систем у поєднанні з нетоксичністю використаних для їх приготування масел є доброю передумовою для їх ефективного застосування у титриметричному аналізі високогідрофобних органічних сполук. В основі більшості методик лежить емульгування визначуваних гідрофобних протолітів, що розглядається як екобезпечна альтернатива токсичним органічним розчинникам.

За характером зміни протолітичних характеристик та місцем локалізації протолітів в емульсійних системах органічні субстрати знову ж таки поділяють на три умовні групи – гідрофільні, помірно гідрофобні та гідрофобні. Однак, в емульсійних системах спостерігається підсилення диференціючої дії середовища на протолітичні характеристики субстратів у залежності від їх гідрофобності.

Надзвичайно ефективним виявилось використання ПАР-стабілізованих емульсій як середовищ при алкалі- та ацидиметричному визначенні високогідрофобних фармацевтичних сполук: індометацину, мефенамової кислоти, напроксену, кетопрофену, фуросеміду, нафтизину, діазоліну при аналізі різноманітних лікарських засобів - пігулок, мазей та супозиторій.

Застосування ПАР-стабілізованих емульсій у комплексонометрії. Найдоцільніше використовувати ПАР-стабілізовані емульсії при комплексонометричному визначенні високогідрофобних металовмісних органічних сполук. В емульсіях на основі катіонних та неіонних ПАР стійкість комплексів лужноземельних металів з трилоном Б, у порівнянні з їх стійкістю у водних розчинах, зменшується, що пов'язане з підсиленням протонодонорних властивостей етилендіамінтетраоцтової кислоти. Невелике збільшення стійкості трилонатних комплексів в емульсії на основі аніонної ПАР пояснюється ослабленням протолітичних властивостей ЕДТА.

Емульсійні середовища використовують при комплексонометричному визначенні гідрофобних карбоксилатів металів у фармацевтичних препаратах, зокрема, стеарату магнію у капсулах “Лінекс”, ундецилатів цинку та купруму в

мазях “Цинкундан” та “Ундецин”, трибромфеноляту бісмуту в присипці “Ксероформ”, в супозиторіях “Анузол” та мазі Вишневського.

Визначення гідрофобних сполук сольової природи іон-парним титруванням у НПАР-стабілізованих емульсіях. Високу ємність та стійкість емульсійних систем на основі неіонних ПАР використовують при титриметричному визначенні аніонних, катіонних ПАР та високогідрофобних органічних солей методом іон-парного титрування. Для встановлення точки кінця титрування застосовують комплекси Мо (VI) з пірогалоловим (ПЧ) та бромпірогалоловим червоним (БПЧ). Індикаторна система Мо-ПЧ використовується для встановлення точки кінця титрування аніонної ПАР додецилсульфату натрію розчином катіонної ПАР. Запропоновано ефективні та зручні методики визначення високогідрофобних не розчинних у воді фармацевтичних препаратів аніонної природи – фуросеміду, індометацину та диклофенаку натрію. Індикаторну систему Мо-БПЧ використовують при іон-парному визначенні сполук катіонної природи – хлориду цетилпіридинію, етонію, новокаїну та хінідину.

ПАР-стібілізовані емульсії для визначення кислотного числа масел та жирів. Емульсії на основі міцелярних розчинів ПАР є зручним середовищем для визначення характеристик масел та жирів, зокрема їх кислотного числа.

Кислотне число (К.ч.) є одним із основних показників, що характеризує якість масел та жирів і відповідає сумарному вмісту жирних кислот, які визначають титриметричним методом. Кількість вільних жирних кислот у маслах та жирах непостійна і залежить від якості жирової сировини, способу отримання масел та жирів, тривалості та умов зберігання.

Існують методи визначення кислотного числа, які базуються на алкаліметричному, йодометричному титруванні, а також методах прямої потенціометрії. Так, згідно ДЕСТу визначення кислотного числа проводять титруванням наважки масла, розчиненої в етанольно-етерній суміші, спиртовим розчином КОН у присутності індикатору фенолфталеїну. Недоліками відомих методів визначення К.ч. є тривалість пробопідготовки, необхідність

використання органічних розчинників та складного обладнання при автоматизації, а також низька, у ряді випадків, точність аналізу. Прийнятні метрологічні характеристики досягаються у методі алкаліметричного титрування (ДЕСТ). Однак необхідність використання токсичних та легко займистих розчинників знижує зручність методики. Екобезпечною та зручною альтернативою методиці ДЕСТу є переведення масел та жирів у нетоксичні та зручні для алкаліметричного визначення К.ч. системи шляхом їх емульгування у розчинах ПАР.

Таким чином, іонні ПАР використовують як титранти при визначенні протиіонів безпосередньо у водній фазі, у методах двофазного титрування та як модифікатори металохромних індикаторів при комплексонометричному визначенні металів. Використання ПАР у комплексонометрії забезпечує покращення контрастності переходу забарвлення металоіндикаторів у точці еквівалентності та підвищення селективності визначень.

Іонні ПАР можуть входити до складу електродноактивної речовини іон-селективного електроду. Іншим компонентом мембрани може бути протиіон іншого ПАР або достатньо гідрофобний органічний чи неорганічний іон з протилежним зарядом. До складу мембрани можуть входити і неіонні ПАР у вигляді асоціату катіонного комплексу барію з НПАР та гідрофобним аніоном. Область використання ПАР-модифікованих ІСЕ постійно розширюється.

Неіонні ПАР проявляють стабілізуючу дію на колоїдно-хімічний стан систем при визначенні іонних поверхнево-активних речовин методом іон-парного титрування. Це дає можливість уникнути утворення осадів у процесі титрування і відмовитися від використання органічних розчинників.

Крім солубілізації, асоціації та стабілізації колоїдного стану, важливим аспектом дії ПАР у титриметричних системах є їх вплив на кислотно-основні властивості органічних аналітичних реагентів та визначуваних сполук-протолітів. Міцелярні та емульсійні системи ПАР у титриметричному аналізі відіграють роль реагентів, модифікаторів властивостей індикаторів та середовищ для проведення реакцій. В результаті стає можливим титриметричне

визначення малорозчинних у воді гідрофобних органічних протолітів без використання органічних розчинників, розширення асортименту титрантів, індикаторних систем, способів визначення кінцевої точки титрування, підвищення швидкості встановлення рівноваги аналітичної реакції і, як наслідок, покращення метрологічних характеристик методик. Зокрема використання емульсій дозволяє долати обмеження міцелярної розчинності по відношенню до найбільш гідрофобних органічних сполук та надає можливість аналізу лікарських форм на жировій основі без попереднього виділення активного компонента.

Лабораторна робота 1

Визначення вмісту аніонної ПАР методом прямого двофазного титрування

За українськими та європейськими стандартами визначення іонних ПАР у синтетичних миючих засобах проводять методом двофазного титрування. Метод полягає у визначенні аніонної ПАР титруванням титрованим розчином катіонної ПАР бензотоніум хлориду у присутності індикатору - суміші катіонного барвника димідіума броміду та аніонного барвника кислотного синього. Реакцію проводять у двофазній системі вода - хлороформ. На початку титрування аніонна ПАР утворює з катіонним барвником сіль, яка розчиняється у хлороформі та надає йому червоно-рожевого забарвлення. У процесі титрування бензотоніум хлорид витісняє димідіум бромід, а червоно-рожеве забарвлення хлороформного шару зникає при переході барвника у водну фазу. Надлишок бензотоніум хлориду після досягнення точки еквівалентності утворює з аніонним барвником сіль, яка розчиняється у шарі хлороформу та забарвлює його у синій колір.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Розчин бензотоніум хлориду, 0,004 моль/л.
2. Хлороформ.
3. Суміш спиртових розчинів димідіум броміду та кислотного синього
4. Спиртовий розчин фенолфталеїну, 1%-ний.
5. Розчин гідроксиду калію, 0,1 моль/л.
6. Розчин сірчаної кислоти, 0,1 моль/л.
7. Мірна колба ємністю 1000 мл.
8. Колби для титрування ємністю 200 мл.
9. Мірні піпетки ємністю 5, 10, 25 мл.
10. Бюретка для титрування.

Методика роботи

Пробу для аналізу розчиняють у воді, додають декілька крапель розчину фенолфталеїну і нейтралізують розчином гідроксиду натрію або сірчаної кислоти до слабо-рожевого забарвлення. Кількісно переносять розчин у мірну колбу ємністю 1000 мл з притертою пробкою, доводять водою до мітки і ретельно перемішують. Аліквотну частину (25 мл) отриманого розчину переносять у колбу для титрування, додають 10 мл води, 15 мл хлороформу і 10 мл розчину змішаного індикатору. Титрують розчином бензотоніум хлориду. Після кожної порції катіонної ПАР колбу закривають пробкою та енергійно струшують. Титрування продовжують до того моменту, поки рожеве забарвлення повністю не зникне з шару хлороформу і він не набуде сіро-блакитного забарвлення.

Масову частку аніонної ПАР (X, %), обчислюють за формулою:

$$X = \frac{V \cdot c \cdot Mr \cdot 1000 \cdot 100}{m_o \cdot 25 \cdot 1000} = \frac{4 \cdot V \cdot c \cdot Mr}{m_o},$$

де V – об'єм розчину бензотоніум хлориду, затрачений на титрування аліквотної частини АПАР, мл;

Mr – молекулярна маса АПАР;

m_o – маса наважки, г;

c – концентрація бензотоніум хлориду, моль/л.

Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Лабораторна робота 2

Роздільне визначення карбонових кислот різної гідрофобності у міцелярному розчині додецилсульфату натрію

Міцелярні розчини ПАР можна використовувати як середовище для визначення гідрофобних органічних протолітів методом кислотно-основного титрування. Це покращує метрологічні характеристики методик та дає можливість відмовитися від використання токсичних органічних розчинників, які традиційно використовуються при титриметричному визначенні погано розчинних у воді органічних кислот.

Із зростанням довжини вуглеводневого радикалу ефективне значення pK карбонових кислот та значення ΔpK ($\Delta pK = pK_{\text{сф}} - pK_a$) у розчинах аніонної ПАР додецилсульфату натрію збільшується і сила кислот послаблюється. В інтервалі співвідношень модельних ундеканової (високогідрофобна кислота) та валеріанової (гідрофільна кислота) кислот (1:2) - (2:1) перша похідна кривої рН-метричного титрування суміші характеризується наявністю двох добре виражених роздільних максимумів, що дає підставу для їх роздільного визначення.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Розчин додецилсульфату натрію, 0,1 моль/л.

2. Валеріанова та ундеканова кислоти.
3. Розчин КОН, 0,05-0,10 моль/л.
4. Склянки ємністю 50 мл.
5. Мірні піпетки ємністю 25 мл.
6. рН-метр.
7. Бюретка для титрування.

Методика роботи

Точну наважку (30-100 мг) суміші ундеканової та валеріанової кислот розчиняють у 25 мл 0,1 моль/л розчину ДДСН і титрують 0,05-0,1 н розчином гідроксиду калію. Вміст кислот у суміші визначають за положенням максимумів на першій похідній кривій титрування. Кількість ундеканової (B_1) та валеріанової (B_2) кислот, у грамах, розраховують за формулою:

$$B_1 = N_{\text{КОН}} \cdot V_{\text{КОН}} \cdot E_{\text{УН}} / 1000,$$

де $N_{\text{КОН}}$ – нормальність гідроксиду калію;

$N_{\text{КОН}}$ – нормальність гідроксиду калію;

$V_{\text{КОН}}$ – об'єм розчину гідроксиду калію, що витрачено на титрування ундеканової кислоти, мл;

$E_{\text{УН}}$ – грам-еквівалент ундеканової кислоти.

$$B_2 = N_{\text{КОН}} \cdot V_{\text{КОН}} \cdot E_{\text{ВЛ}} / 1000,$$

де $N_{\text{КОН}}$ – нормальність гідроксиду калію;

$V_{\text{КОН}}$ – об'єм розчину гідроксиду калію, що витрачено на титрування валеріанової кислоти, мл;

$E_{\text{ВЛ}}$ – грам-еквівалент валеріанової кислоти.

Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Лабораторна робота 3

Йодометричне визначення ацетилсаліцилової кислоти у міцелярному розчині хлориду додецилпіридинію

Аскорбінова кислота часто входить до складу гідрофобних лікарських форм (мазі, супозиторії тощо) і може бути визначена із застосуванням міцелярних розчинів. Йодометричне визначення гідрофобних сполук можна проводити у міцелярних розчинах катіонних та аніонних ПАР, оскільки потенціал систем I_2/I^- і IO_3^-/I_2 у розчинах КПАР хлориду додецилпіридинію становить $0,97 \pm 0,01$ В та $0,53 \pm 0,04$ В, відповідно, а у присутності АПАР додецилсульфату натрію $1,15 \pm 0,04$ В та $0,57 \pm 0,06$ В, відповідно. Слід зауважити, що при йодометричному титруванні у міцелярних розчинах ПАР використовувати крохмаль як індикатор не доцільно. Йодометричне визначення гідрофобних сполук у розчинах неіонних ПАР проводити не можна, оскільки останні утворюють з йодом сполуки типу адуктів.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Розчин хлориду додецилпіридинію, 0,1 моль/л.
2. Ацетилсаліцилова кислота.
3. Розчин тіосульфату натрію, 0,05 моль/л.
4. Йодид та йодат калію.
5. Стандартний розчин йоду, 0,1 н.
6. Склянки ємністю 50 мл.
7. Мірні піпетки ємністю 20, 25 мл.
8. Бюретка для титрування.

Методика роботи

Точну наважку ацетилсаліцилової кислоти (0,1-0,4 г) розчиняють у 25 мл 0,1 моль/л розчину ДДПХ. До отриманого розчину додають суміш 0,5 г КІ і 0,1 г КІО₃ та 20 мл 0,05 моль/л розчину тіосульфату натрію. Надлишок тіосульфату відтитровують 0,1 н розчином йоду до появи слабо-жовтого забарвлення. Паралельно проводять контрольний дослід.

Кількість ацетилсаліцилової кислоти (В) розраховують за формулою:

$$B = (N_{\text{ТН}} \cdot V_{\text{ТН}} - N_{\text{І2}} \cdot V_{\text{І2}}) \cdot E_{\text{АК}} / 1000,$$

де $N_{\text{ТН}}$ – нормальність розчину тіосульфату натрію;

$V_{\text{ТН}}$ – об'єм розчину тіосульфату натрію, мл;

$N_{\text{І2}}$ – нормальність розчину йоду

$V_{\text{ТН}}$ – об'єм розчину йоду, що витрачено на титрування ацетилсаліцилової кислоти, мл;

$E_{\text{АК}}$ – грам-еквівалент ацетилсаліцилової кислоти.

Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Лабораторна робота 4

Визначення додецилсульфату натрію методом іон-парного титрування з індикаторним комплексом купрум (II) - бромпірогалоловий червоний

Реакція комплексу купруму (II) з бромпірогалоловим червоним та катіонними ПАР є високо контрастною і утворюваний трикомпонентний комплекс може бути використаний як індикатор при визначенні аніонної ПАР методом іон-парного титрування. При титруванні додецилсульфату натрію розчином катіонної ПАР після досягнення точки еквівалентності надлишок реагенту утворює трикомпонентний комплекс Cu-БПЧ-КПАР. Так при рН 3,5-7 трикомпонентний комплекс Cu-БПЧ-КПАР із співвідношенням М:R:КПАР=1:2:4 характеризується максимумом поглинання 620 нм (блакитне забарвлення). Максимум поглинання двохкомпонентного комплексу Cu-БПЧ знаходиться при 570 нм (червоно-фіолетове забарвлення).

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Розчин хлорид додецилпіридинію, $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
2. Розчин купруму (II), $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
3. Розчин бромпірогалолового червоного, $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
4. Ацетатний буфер з pH 3,8.
5. Колби для титрування ємністю 200 мл.
6. Мірні піпетки ємністю 1, 5, 20 мл.
7. Бюретка для титрування.

Методика роботи

Аліквотну частину проби (20 мл) переносять у колбу для титрування, додають 5 мл ацетатного буферу; 1 мл $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину купруму (II) та 2 мл $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину БПЧ. Титрують $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчином хлориду цетилпіридинію до зміни забарвлення з червоно-фіолетового на блакитне.

Кількість додецилсульфату натрію (В) розраховують за формулою:

$$B = N_{\text{КПАР}} \cdot V_{\text{КПАР}} \cdot E_{\text{ДДСН}} / 1000,$$

де $N_{\text{КПАР}}$ – нормальність хлориду цетилпіридинію,

$V_{\text{КПАР}}$ – об'єм розчину хлориду цетилпіридинію, що витрачено на титрування, мл,

$E_{\text{ДДСН}}$ – грам-еквівалент додецилсульфату натрію.

Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Лабораторна робота 5

Визначення ефективного значення рК довголанцюгової карбонової кислоти у стабілізованій неіонною ПАР емульсії

ПАР-стабілізовані емульсійні системи за рахунок наявності масляної компоненти здатні розчиняти високогідрофобні органічні сполуки. Такі середовища не втрачають переваг екобезпеки при використанні для їх приготування нетоксичних харчових масел. Висока ємність емульсійних систем у поєднанні з нетоксичністю використаних масел є доброю передумовою для їх ефективного застосування у титриметрії гідрофобних органічних сполук, зокрема гідрофобних аліфатичних або ароматичних кислот.

Як стабілізатор емульсійного середовища у роботі використовують неіонну ПАР Triton X-100.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

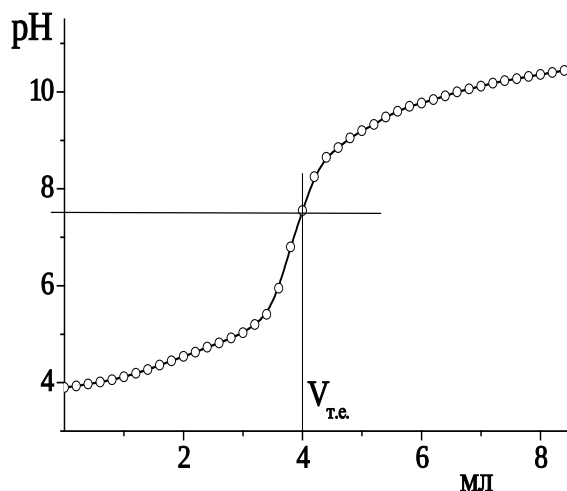
1. Розчин Triton X-100, 0,1 моль/л.
2. Рафінована соняшникова олія.

3. Ундеканова або тридеканова кислота.
4. Стандартний розчин КОН, 0,1 моль/л.
5. Склянки ємністю 50 мл.
6. Мірні піпетки ємністю 25 мл.
7. рН-метр.
8. Бюретка для титрування.

Методика роботи

Для приготування емульсії в склянку ємністю 50 мл поміщають 0,25 г олії, додають 25 мл 0,1 моль/л розчину Triton X-100 та перемішують на магнітній мішалці протягом 15-20 хв. До приготованої емульсії додають 0,1 г ундеканової або тридеканової кислоти і перемішують суміш до повного розчинення останньої. Проводять рН-метричне титрування емульсійної системи розчином КОН. На основі отриманих кривих рН-метричного титрування за допомогою програми „Hyperquad“ розраховують ефективне значення рК емульгованої кислоти.

Паралельно розраховують значення pK_{ef} графічним методом як значення рН системи при $V=1/2V_{\text{т.е.}}$.



Лабораторна робота 6

Визначення кислотного числа харчових масел та жирів в емульсії на основі суміші катіонної та неіонної ПАР

Визначення кислотного числа харчових масел та жирів ґрунтується на переведенні останніх у нетоксичні та зручні для титрування системи шляхом їх емульгування у розчинах ПАР. Перевагою такого підходу є зручність пробопідготовки при визначенні К.ч. Використання розчинів ПАР також забезпечує можливість цілеспрямованої зміни кислотно-основних властивостей емульгованих протолітів.

Для емульгування харчових масел, зокрема вершкового масла, використовують суміші

катионної ПАР хлориду додецилпіридинію (ДДПХ) та неіонної ПАР Triton X-100 у співвідношенні 1:1 ($C_{\text{КПАР}} + C_{\text{НПАР}} = 5,0 \%$). Такі суміші забезпечують оптимальний компроміс між стійкістю емульсій, їх здатністю до емульгування гідрофобних субстратів та протонодонорними властивостями визначуваних кислот. Точку кінця титрування встановлюють за допомогою індикатору крезолового червоного.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Вершкове масло (масло витримують при кімнатній температурі на світлі та доступі повітря протягом двох тижнів).
2. Розчин Triton X-100, 5 %.
3. Розчин хлориду додецилпіридинію, 5 %.
4. Розчин крезолового червоного, 0,05 %.
5. Стандартний розчин КОН, 0,02 моль/л.
6. Склянки ємністю 50 мл.
7. Мірні піпетки ємністю 25 мл.
8. Бюретка для титрування.

Методика роботи

Точну наважку вершкового масла ($\approx 0,50$ г) емульгують при перемішуванні в 25 мл розчину суміші ДДПХ та Triton X-100 з сумарною концентрацією 5,0 %. Додають 2-3 краплі розчину крезолового червоного і титрують 0,02 моль/л розчином КОН до зміни забарвлення системи з жовтого на пурпурне.

Паралельно проводять контрольний дослід.

Кислотне число, яке відповідає кількості мг КОН, яке пішло на нейтралізацію 1 г масла, розраховують за формулою:

$$K.ч. = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 1000}{g},$$

де a – об'єм розчину КОН, що пішов на титрування, мл;

b – об'єм холостої проби, мл;

g – наважка масла, г;

T – титр розчину КОН, мг/мл.

Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Лабораторна робота 7

Комплексонометричне визначення вмісту ундециленату цинку в мазі “Ундецин” у середовищі емульсії на основі аніонної ПАР

Гідрофобні карбоксилати цинку широко використовуються у фармації. Зокрема, ундециленат цинку у складі мазі “Ундецин” використовують для лікування грибкових захворювань шкіри.



Визначення ундециленату цинку ґрунтується на його розчиненні в емульсії на основі аніонної ПАР додецилсульфату натрію з наступним комплексонометричним титруванням з мурексидом.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Мазь “Ундецин”.
2. Розчин додецилсульфату натрію, 0,1 моль/л.
3. Рафінована соняшникова олія.
4. Розчин мурексиду, 0,1 %-ний.
5. Аміачний буферний розчин (рН 9).
6. Розчин трилону Б, 0,005 моль/л.
7. Склянки ємністю 50 мл.
8. Мірні піпетки ємністю 25 мл.
9. Бюретка для титрування.

Методика роботи

Для приготування емульсії в склянку ємністю 50 мл поміщають 0,25 г олії, додають 25 мл 0,1 моль/л розчину ДДСН та перемішують на магнітній мішалці протягом 15-20 хв. Точну наважку мазі “Ундецин” (0,5-1,0 г) розчиняють при перемішуванні в отриманій емульсії, додають 2,0 мл аміачного буферного розчину з рН 9 і 3-4 краплини розчину мурексиду. Титрування проводять 0,005 моль/л розчином трилону Б до переходу забарвлення системи з жовтого на фіолетове.

Кількість ундециленату цинку (В), розраховують за формулою:

$$B = N_{\text{ТР}} \cdot V_{\text{ТР}} \cdot E_{\text{УЦ}} / 1000,$$

де $N_{\text{ТР}}$ – нормальність трилону Б,

$V_{\text{ТР}}$ – об’єм розчину трилону Б, що витрачено на титрування, мл,

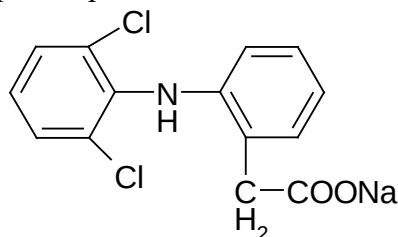
$E_{\text{УЦ}}$ – грам-еквівалент ундециленату цинку (216,2).

Розраховують процентний вміст ундециленату цинку в мазі та порівнюють його з оголошеним вмістом. Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Лабораторна робота 8

Визначення вмісту основної речовини у гелі «Диклофенак натрію» методом іон-парного титрування у НПАР-стабілізованій емульсії

Визначення гідрофобних фармацевтичних препаратів аніонної природи, зокрема диклофенаку натрію, методом іон-парного титрування ґрунтується на титруванні емульгованих субстратів стандартним розчином катіонної ПАР.



Точку кінця титрування встановлюють за допомогою комплексу молібдену (VI) з пірогалоловим червоним. Вибір індикаторної системи обумовлений високою контрастністю реакції утворення трикомпонентних комплексів у системі Мо-ПЧ -КПАР.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Гель «Диклофенак натрію».
2. Розчин Triton X-100, 2,5%-ний.
3. Розчини додецил- або цетилпіридиній хлориду, 0,005 моль/л.
4. Рафінована соняшникова олія.
5. Розчин пірогалолового червоного, $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
6. Розчин молібдату амонію, $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
7. Склянки ємністю 50 мл.
8. Мірні піпетки ємністю 25 мл.
9. Бюретка для титрування.

Методика роботи

Для приготування емульсії в склянку ємністю 50 мл поміщають 0,25 г олії, додають 25 мл 2,5%-ного розчину Triton X-100 та переміщують на магнітній мішалці протягом 15-20 хв. Точну наважку (~1,0 г) гелю «Диклофенак натрію» розчиняють при перемішуванні та слабкому нагріванні в отриманій системі. Додають індикаторну суміш: 0,5 мл $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину молібдату амонію та 1 мл $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину пірогалолового червоного. Розчином КОН створюють необхідне значення $pH \approx 9$, перемішують та проводять титрування емульсійної системи 0,005 моль/л розчином хлориду додецил- або цетилпіридинію до зміни забарвлення з малиново-фіолетового на синє.

Зміна забарвлення системи в точці еквівалентності обумовлена утворенням асоціату Мо-ПЧ-КПАР при появі у розчині надлишку катіонної ПАР.

Кількість диклофенаку натрію (В) розраховують за формулою:

$$B = N_{\text{КПАР}} \cdot V_{\text{КПАР}} \cdot E_{\text{ДН}} / 1000,$$

де $N_{\text{КПАР}}$ – нормальність розчину катіонної ПАР,

$V_{\text{КПАР}}$ – об'єм розчину катіонної ПАР, що витрачено на титрування, мл,

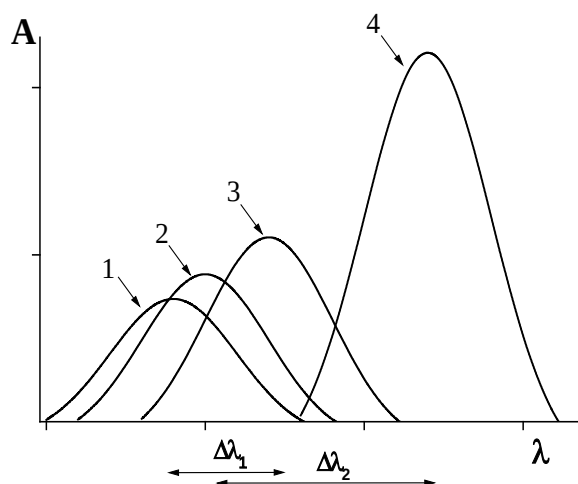
$E_{\text{ДН}}$ – грам-еквівалент диклофенаку натрію (303).

Розраховують процентний вміст диклофенаку натрію в гелі та порівнюють його з оголошеним вмістом. Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Використання поверхнево-активних речовин у спектрофотометричному аналізі

У спектрофотометрії найчастіше використовується здатність ПАР до ефективної модифікації систем метал – органічний аналітичний реагент. При цьому виділяють два основних способи такої модифікації: утворення іонних асоціатів реагентів з протиіонами ПАР і потрійних різнолігандних комплексів М-Р-ПАР та солубілізація металохелатів у міцели. Перший спосіб є характерним для іонних, переважно катіонних, ПАР і здатних до утворення іонних асоціатів аналітичних реагентів. Інший шлях модифікації властивий для неіонних, у меншій мірі аніонних, ПАР і досі залишається мало вивченим і слабо передбачуваним.

При введенні катіонних ПАР у розчини комплексів іонів металів з органічними реагентами зазвичай спостерігається значний батохромний зсув максимуму поглинання комплексу з одночасним підсиленням його інтенсивності (гіперхромний ефект). При цьому спектри поглинання самого реагенту під дією ПАР змінюються мало.



Характерні зміни у спектрах поглинання реагентів та їх хелатів при введенні ПАР. 1 – R; 2 – R-ПАР; 3 – M-R; 4 – M-R-ПАР.

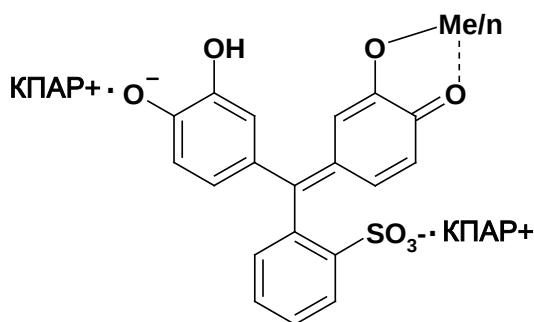
Так, для деяких систем комплексоутворення металів з органічними реагентами в міцелах ПАР супроводжується 2-5-разовим збільшенням інтенсивності поглинання розчину і батохромним зсувом у спектрах на 50-200 нм. Такі явища зумовлені зміною гідратації реагентів і їх хелатів з гідрофільної на переважно гідрофобну під дією ПАР. При цьому, збільшення чутливості і селективності фотометричних визначень пов'язані з утворенням різнолігандних потрійних комплексів, у яких зазвичай катіонна ПАР відіграє роль одного з лігандів. При цьому комплексоутворення часто супроводжується сольобілізацією.

Загалом виділяють такі особливості комплексоутворення іонів металів з полідентатними лігандами у присутності ПАР:

1. Збільшення числа координованих лігандів. Ефект полягає у збільшенні числа лігандів, що координуються до іона металу при проведенні реакції у присутності ПАР, і пояснюється "розпушенням" гідратної оболонки іона металу внаслідок гідрофобної гідратації комплексу. Збільшення числа координованих лігандів є надзвичайно важливим явищем для аналітичної практики і забезпечує утворення цінних аналітичних форм з більш високими значеннями молярного коефіцієнту поглинання та контрастності реакцій. До

того ж, послаблення взаємодії ПАР-модифікованих комплексів з водою призводить до зменшення ширини смуг і появи достатньо вузьких і добре розділених спектрів поглинання з чітким значенням $\lambda_{\max}$. Ефект спостерігається в багатьох системах, зокрема, в реакціях комплексоутворення фенолкарбонових кислот трифенілметанового ряду з іонами Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} тощо; бромпірогалолового червоного з Мо (VI) та іншими металами. У відсутності ПАР у цих системах утворюються переважно комплекси складу $\text{M}:\text{R}=1:1$. У присутності катіонних та неіонних ПАР у розчинах переважають комплекси із співвідношенням $\text{M}:\text{R}=1:2$ та $1:3$.

2. Багатоцентрова взаємодія полідентатних реагентів з іонами металів і катіонними ПАР. Ефект полягає у приєднанні більшого числа катіонів ПАР до зв'язаного у комплекс з металом реагенту у порівнянні з іонним асоціатом реагенту з катіоном ПАР. Явище зазвичай розглядається на прикладі комплексів пірокатехінового фіолетового з купрумом. Так, до зв'язаного у хелат реагенту в слабкокислих розчинах приєднується два катіони ПАР. З іншого боку, до вільного реагенту у відповідних умовах приєднується лише один катіон ПАР. Приєднання додаткового катіону ПАР супроводжується сильним батохромним ефектом і пояснюється координацією катіону ПАР за незадіяною на комплексоутворення оксигрупою. Це стає можливим внаслідок ослаблення зв'язку цієї гідроксильної групи під впливом комплексоутворення з металом. Такий характер взаємодій з полідентатними реагентами з розгалуженою π -електронною системою дозволяє максимально розкрити можливості реагентів з точки зору контрастності їх реакцій з іонами металів.



3. Активація комплексоутворення у сильноокислих середовищах.

Ефект полягає у розширенні інтервалу взаємодії іонів металів з ПАР-модифікованими реагентами на 1-2 одиниці рН у кисло та лужну області і активації комплексоутворення у сильноокислих розчинах ряду іонів металів, що легко гідролізують (W (VI), Sn (IV), Mo (VI), Ge (IV), Ti (IV) Nb (V), Ta (V) тощо). У присутності ПАР комплексоутворення відбувається за такої кислотності, при якій взаємодія у системах М-Р зазвичай відсутня. Явище має практично важливе значення, оскільки суттєво підвищує селективність і відтворюваність визначення високовалентних елементів. Так, у присутності ПАР комплексоутворення Ti (IV) з ксантеновими трифенілметановими реагентами спостерігається навіть в 10 н розчині кислоти.

Ефект пояснюється підсиленням дисоціації оксигруп реагентів внаслідок депротонування гетероатому в молекулах останніх під дією приєднаних по сульфогрупах катіонів ПАР, збільшенням реакційної здатності оксигруп і лежить в основі суттєвого підвищення селективності і відтворюваності визначень.

4. Підвищення стійкості хелатів металів з органічними лігандами.

Ефект полягає у підвищенні міцності зв'язку метал-реагент у ПАР-модифікованих різнолігандних комплексах у порівнянні з відповідними бінарним сполуками. Явище детально досліджувалось на комплексах міді та олова з дисульфогенілфлуороном і пояснюється переходом від переважно іонного характеру зв'язку метал-реагент у бінарному комплексі до переважно ковалентного в ПАР-модифікованому комплексі. У більшості випадків введення ПАР підвищує константу стійкості М-Р комплексів на 2-3 порядки. Підвищення стійкості хелатів у присутності ПАР відбувається за рахунок заміни полярного водного середовища на менш полярне псевдоорганічне мікрооточення комплексів при їх модифікації катіонами ПАР або внаслідок сольобілізації у міцели.

Вплив ПАР на колоїдно-хімічний стан розчинів. Дія цього фактору часто ігнорується, але, по суті, цей вплив простежується практично для всіх систем, що використовуються на практиці. Неоднорідність фазового стану

розчинів завжди негативно позначається на метрологічних характеристиках фотометричних методик. Загалом, із збільшенням концентрації катіонної ПАР у розчинах металокомплексів каламутність зростає і досягає максимуму при стехіометричному співвідношенні компонентів системи. При подальшому збільшенні вмісту іонної ПАР каламутність зменшується внаслідок утворення менш агрегованих субстехіометричних асоціатів. Як правило, у таких системах концентрація ПАР дещо більша за реальне значення ККМ і перебіг солубілізаційних процесів запобігає колоїдоутворенню у системі. Багатьом розчинам бінарних М-Р комплексів притаманна колоїдна природа, незважаючи на традиційне уявлення про їх молекулярний ступінь дисперсії. Слід підкреслити, що будь-яке колоїдоутворення у системі призводить до нестабільності аналітичного сигналу та завжди негативно позначається на відтворюваності фотометричних визначень. Використання надлишку катіонної ПАР нівелює такий вплив, переводить систему до псевдомолекулярного рівня дисперсності і часто відтворюваність результатів аналізу з використанням потрібних М-Р-КПАР систем виявляється набагато кращою у порівнянні з відповідними бінарними М-Р розчинами.

Певну роль у фотометричному аналізі відіграють і більш прості системи за участю ПАР, коли дія останньої полягає, в основному, в підвищенні розчинності органічного реагенту і його комплексу з металохелатом. Здебільшого тут використовують неіонні ПАР, які характеризуються найбільшою солубілізаційною ємністю. Стабілізація колоїдно-хімічного стану аналітичних систем може також реалізовуватись при додаванні високомолекулярних ПАР (желатина, метилцелюлозу, гуміарабік, тощо). Деякі з них призводять до додаткових бато- та гіперхромних ефектів.

Вплив четвертого компонента на системи М-Р-ПАР. Встановлена можливість додаткового підсилення максимуму поглинання та зсуву комплексоутворення в кислу область при введенні у систему М-Р-ПАР четвертого компонента - сумішей ПАР різної природи, полярних органічних розчинників, електролітів, тощо.

Вплив додатків НПАР. Найбільш яскраві переваги досягаються при використанні як четвертого компоненту неіонних ПАР. Так, при додаванні неіонних ПАР групи Triton до хелатних асоціатів хромазурулу S та його аналогів з іонами Fe, Be, Sc, Al та цетилтриметиламонію спостерігається збільшення світлопоглинання, зменшенням напівширини спектру, розширенням інтервалу рН комплексоутворення у лужну область, розширення інтервалу визначуваних концентрацій металу, збільшення констант стійкості хелатних асоціатів. У системах, що містять реагенти ксантенового ряду, збільшення інтенсивності поглинання при додаванні неіонних ПАР також супроводжується зсувом максимуму у спектрах світлопоглинання.

Вплив інших додатків. Можна виділити декілька типів таких додатків: комплексоутворювачі основного, кислотного або нейтрального характеру, високомолекулярні сполуки, неорганічні аніони, тощо. У більшості випадків такі добавки приймають участь в утворенні чотирьохкомпонентного комплексу, взаємодіючи з іоном-комплексоутворювачем. Найбільш часто використовують добавки основного характеру (піридин, дипіридил, фенантролін, аліфатичні аміни, тощо). При введенні таких основ часто спостерігаються посилення бато- та гіперхромних ефектів.

Розглядаючи вплив різних додатків – сумішей ПАР, солей, розчинників, інших комплексоутворюючих сполук, що призводять до утворення чотирьохкомпонентних систем, можна відмітити, що у ряді випадків модифікуюча дія ПАР може бути додатково покращена. При цьому розширюється число іонів металів та систем, для яких досягаються граничні фотометричні характеристики.

Усі зазначені вище фактори лежать в основі збільшення чутливості і селективності реакцій за участю ПАР, сприяють утворенню цінних аналітичних форм з високими значеннями молярних коефіцієнтів поглинання і контрастності. На цій основі до теперішнього часу запропоновано більше тисячі фотометричних методик визначення більше сорока металів з покращеними метрологічними характеристиками.

Лабораторна робота 9

Фотометричне визначення молібдену (VI) з бромпірогалоловим червоним у присутності катіонної ПАР хлориду цетилпіридинію

Фотометричне визначення молібдену (VI) з бромпірогалоловим червоним та катіонною ПАР хлоридом цетилпіридинію ґрунтується на утворенні трикомпонентного комплексу Мо-БПЧ-ЦПХ. Так, введення у систему Мо-БПЧ хлориду цетилпіридинію призводить до батохромного зсуву максимуму поглинання комплексу. Трикомпонентний комплекс із співвідношенням Мо:БПЧ:КПАР = 1:2:4 утворюється у широкому інтервалі кислотності і характеризується максимумом світлопоглинання при $\lambda=630$ нм.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Розчин молібдену (VI), $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
2. Розчин бромпірогалолового червоного, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
3. Розчин хлориду цетилпіридинію, $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
4. Розчин H_2SO_4 , 0,5 моль/л.
5. Мірні колби ємністю 25 мл.
6. Мірні піпетки ємністю 1, 5, 10 мл.
7. Спектрофотометр.

Методика роботи

Вибір оптимальних умов спектрофотометричного визначення. Для вибору робочої довжини хвилі вимірюють спектри світлопоглинання розчинів бромпірогалолового червоного, комплексу БПЧ з хлоридом цетилпіридинію, бінарного комплексу молібдену з БПЧ та потрійного комплексу Мо-БПЧ-ЦПХ. Для цього в першу мірну колбу ємністю 25 мл вносять 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину БПЧ, в другу таку саму колбу додають 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину БПЧ і 1,5 мл $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ЦПХ, в третю колбу додають 2,5 мл $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину Мо і 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину БПЧ, в четверту колбу вносять 2,5 мл $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину Мо, 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину БПЧ, 1,5 мл $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ЦПХ. В усі колби вносять по 1 мл 0,5 моль/л розчину H_2SO_4 , доводять водою до мітки, добре перемішують і на спектрофотометрі вимірюють оптичну густину в діапазоні довжин хвиль 400-700 нм в кюветах товщиною 1 см. Як розчин порівняння використовують дистильовану воду. На основі отриманих даних малюють спектри світлопоглинання та обирають оптимальну довжину хвилі для визначення молібдену.

Побудова калібрувального графіка. В 5 мірних колб ємністю 25 мл вносять 0,3; 0,6...2,0 мл $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину молібдену, 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину БПЧ, 1 мл $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ЦПХ, 1 мл 0,5 моль/л розчину H_2SO_4 , доводять водою до мітки. Вміст колб перемішують та вимірюють світлопоглинання розчинів при $\lambda=620$ нм ($l=1$ см). Розчин порівняння готують наступним чином: в мірну колбу ємністю 25 мл вносять 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину БПЧ, 1 мл $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ЦПХ, 1 мл 0,5 моль/л розчину H_2SO_4 та доводять водою до мітки.

Для визначення молібдену в розчині з невідомою концентрацією до 3 мірних колб ємністю 25 мл, що містять виданий викладачем розчин задачі, додають 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину БПЧ, 1 мл $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ЦПХ, 1 мл 0,5 моль/л розчину H_2SO_4 та доводять водою до мітки. Вміст колб перемішують та вимірюють оптичну густину розчинів, дотримуючись тих самих умов, що при побудові калібрувального графіка. Вміст молібдену знаходять за допомогою калібрувального графіка. Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Лабораторна робота 10

Фотометричне визначення цинку з пірокатехіновим фіолетовим та хлоридом цетилпіридинію

Пірокатехіновий фіолетовий (ПКФ) у присутності катіонної ПАР хлориду цетилпіридинію утворює з цинком трикомпонентний комплекс із співвідношенням Zn -ПКФ-ЦПХ = 1:2:2. В той час як бінарний комплекс цинку з ПКФ має максимум поглинання при 500 нм, асоціат $Zn(ПКФ)_2(ЦПХ)_2$ максимально поглинає світло при 660 нм ($\epsilon = 3 \cdot 10^4$). Оптимальними умовами реакції є рН 8,6, 3-5 кратний надлишок ПКФ та 20-40 кратний надлишок ЦПХ.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Розчин цинку, 2,0 мкг/мл.
2. Розчин пірокатехінового фіолетового, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
3. Розчин хлориду цетилпіридинію, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
4. Розчин боратного буферу (рН 8,6).
5. Мірні колби ємністю 25 мл.
8. Мірні піпетки ємністю 1, 5, 10 мл.
9. Спектрофотометр.

Методика роботи

Побудова калібрувального графіка. У 5 мірних колб ємністю 25 мл вносять 1 мл боратного буферу, 1,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ПКФ, 1 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчину ЦПХ та 0,25; 0,5, 1...2,5 мл розчину цинку з концентрацією 2,0 мкг/мл, доводять водою до мітки та вимірюють світлопоглинання розчинів при $\lambda = 660$ нм ($l = 1$ см). Як розчин порівняння використовують дистильовану воду.

Для визначення цинку в розчині з невідомою концентрацією до 3 мірних колб ємністю 25 мл вносять 1 мл боратного буферу, 1,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ПКФ, 1 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчину ЦПХ, додають аліквотну частину задачі, розбавляють водою до мітки, перемішують та вимірюють оптичну густину розчинів, дотримуючись тих самих умов, що при побудові калібрувального графіка. Вміст цинку знаходять за допомогою калібрувального графіка.

Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Лабораторна робота 11

Визначення складу і стійкості асоціатів бромфенолового синього з катіонною ПАР хлоридом цетилпіридинію

Утворення іонних асоціатів аналітичних реагентів кислотної природи, зокрема, бромфенолового синього з катіонами ПАР, у водних та водно-міцелярних системах неіонних ПАР широко відоме. При додаванні хлориду цетилпіридинію до розчину бромфенолового синього утворюються асоціати БФС : КПАР = 1:2 за рахунок координації катіонів ПАР по окси- та сульфогрупі барвника, що супроводжується появою нової смуги поглинання при ~ 620 нм.

При стехіометричному співвідношенні реагенту та КПАР система БФС-ЦПХ є колоїдним розчином. Введення неіонних ПАР у розчини асоціатів реагентів з катіонами ПАР підвищує їх розчинність, світлопоглинання та стійкість. Так, при додаванні міцелярної концентрації неіонної ПАР Triton X-100 до розчину асоціату БФС-ЦПХ система переходить до псевдомолекулярного ступеню дисперсності.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Стандартний розчин бромфенолового синього, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
2. Стандартний розчин хлориду цетилпіридинію, $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
3. Розчини Triton X-100 або Triton X-305, $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
4. Мірні колби ємністю 25 мл.
5. Мірні піпетки ємністю 1, 5, 10 мл.
6. Спектрофотометр.

Методика роботи

Вибір оптимальних умов спектрофотометричного вимірювання. Для вибору довжини хвилі вимірюють спектри світлопоглинання розчинів бромфенолового синього у воді та міцелярному розчині неіонної ПАР Triton X-100, а також асоціату БФС з хлоридом цетилпіридинію у міцелярному розчині Triton X-100. Для цього в першу мірну колбу ємністю 25 мл вносять 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину БФС і доводять до мітки дистильованою водою. В другу мірну колбу вносять 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину БФС, додають 5 мл $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину Triton X-100 і доводять до мітки дистильованою водою. В третю колбу вносять 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину БФС, додають 1 мл $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ЦПХ і 5 мл $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину Triton X-100. За допомогою лугу встановлюють рН 9 і на спектрофотометрі вимірюють оптичну густину в діапазоні довжин хвиль 400-700 нм в кюветах товщиною 1 см. Як розчин порівняння використовують дистильовану воду. На основі отриманих даних малюють спектри світлопоглинання та обирають оптимальну довжину хвилі для подальшої роботи.

Визначення констант стійкості асоціату БФС-ЦПХ. Визначення констант стійкості асоціату бромфенолового синього з хлоридом цетилпіридинію проводять за методом Бента-Френча. Для цього готують серію міцелярних розчинів на основі Triton X-100 з постійною концентрацією БФС та різним вмістом ЦПХ: в 9 мірних колб ємністю 25 мл вносять 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину БФС, 5 мл $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину Triton X-100 та 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,8; 1; 1,5 мл $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ЦПХ, встановлюють рН 9 і доводять дистильованою водою до мітки. Вимірюють оптичну густину розчинів при $\lambda=620$ нм ($l=1$ см). Розчини порівняння містять всі компоненти, окрім БФС.

Отримані дані записують у табл. 3.1. Будують графіки в координатах:

$$A = f(C_{\text{ЦПХ}}) \quad (1)$$

$$\lg A_i / (A_{\max} - A_i) = f(\lg C_{\text{ЦПХ}}) \quad (2),$$

де A_i – оптична густина i -го розчину,

$A_{\max}$ – максимальна оптична густина на кривій насичення.

За тангенсом кута нахилу прямої (2) знаходять n – кількість лігандів, що координуються до однієї молекули БФС.

Таблиця 3.1

Поглинання розчинів залежно від концентрації хлориду цетилпіридинію та результати обробки початкової ділянки кривої методом Бента і Френча

№	$C_{\text{ЦПХ}}$, моль/л	A_i	$\lg C_{\text{ЦПХ}}$	$\lg A_i / (A_{\max} - A_i)$	$[\text{ЦПХ}]$, моль/л
1					

У спрощеному варіанті для обрахунку константи стійкості комплексу на кривій (1) знаходять $A_{1/2} = A_{\max}/2$. Якщо рівноважна концентрація реагенту $[R] = C_{R1/2} - n \cdot C_{\text{БФС}}/2$, тоді для константи стійкості можна записати:

$$K = \frac{A_i}{(A_{\max} - A_i)} \cdot \frac{1}{[R]^n} = \frac{1}{[R]^n} = \frac{1}{(C_{R1/2} - n \cdot C_{\text{БФС}}/2)^2},$$

де $[R]$ – рівноважна концентрація ЦПХ,

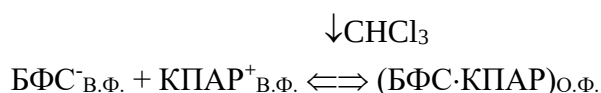
$C_{R1/2}$ – концентрація ЦПХ при $A_{1/2} = A_{\max}/2$, моль/л,

$C_{\text{БФС}}$ – концентрація БФС, моль/л.

Лабораторна робота 12

Екстракційно-фотометричне визначення катіонної ПАР хлориду цетилпіридинію з бромфеноловим синім

Електронеутральні асоціати іонних ПАР з протиіонами органічних аналітичних реагентів добре вилучаються органічними розчинниками. Методика базується на утворенні розчинного у хлороформі забарвленого в жовтий колір асоціату катіонної ПАР з кислотним барвником – бромфеноловим синім. Визначення проводять при рН 2, при якому БФС у водному розчині існує у вигляді жовтого моноаніону:



Діапазон визначуваних концентрацій у пробі 0,02-0,25 мг. Методика використовується для визначення вмісту катіонних ПАР у водах різних категорій, зокрема у стічних водах (ДЕСТ).

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Робочий розчин бромфенолового синього. Розчиняють 0,15 г БФС у 200 мл 0,01 моль/л NaOH і доливають 42 мл 0,1 моль/л HCl.
2. Розчин цитратного буферу з рН 2.
3. Розчин соляної кислоти, 0,1 моль/л.
4. Хлороформ.
5. Розчини NaOH, 1,0 та 0,01 моль/л
6. Робочий розчин хлориду цетилпіридинію, 0,01 мг/мл.
7. Мірні колби ємністю 50 мл.
8. Мірні піпетки ємністю 1, 5, 10 мл.
9. Ділильні лійки ємністю 200 мл.
10. Спектрофотометр.

Методика роботи

Побудова калібрувального графіка. У 7 мірних колб ємністю 50 мл вносять 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25 мл розчину хлориду цетилпіридинію з концентрацією 0,01 мг/мл і розводять дистильованою водою до мітки. Отримані розчини поміщають у ділильні лійки, приливають 5 мл цитратного буферу з рН 2, 2,5 мл 1 моль/л соляної кислоти, 1 мл робочого розчину БФС і 25 мл хлороформу. Струшують протягом 3 хв, хлороформний екстракт фільтрують через фільтрувальний папір, попередньо промитий хлороформом, перші 3-5 мл фільтрату відкидають. Вимірюють світлопоглинання фільтрату при $\lambda=416$ нм в кюветах товщиною 2-5 см по відношенню до хлороформу, отриманому при проведенні через весь аналіз 50 мл дистильованої води. Будують калібрувальний графік в координатах оптична густина-вміст ЦПХ (мг).

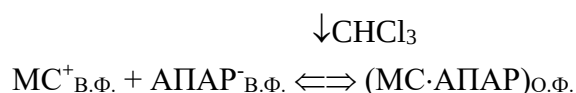
Для визначення ЦПХ в розчині з невідомою концентрацією в ділильну лійку поміщають 50 мл досліджуваної води і приливають 5 мл цитратного буферу з рН 2, 2,5 мл 1 моль/л соляної кислоти, 1 мл робочого розчину БФС і 25 мл хлороформу. Вміст колб збовтують протягом 3 хв, хлороформний екстракт фільтрують через фільтрувальний папір, попередньо промитий хлороформом, перші 3-5 мл фільтрату відкидають та вимірюють оптичну густину розчинів, дотримуючись умов побудови калібрувального графіка.

Вміст ЦПХ знаходять за допомогою калібрувального графіка. Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Лабораторна робота 13

Екстракційно-фотометричне визначення аніонної ПАР додецилсульфату натрію з метиленовим синім

Метод базується на утворенні розчинних у хлороформі асоціатів аніонних ПАР з аналітичних реагентом метиленовим синім, що забарвлені у синій колір. Сам реагент у хлороформі не розчиняється.



Метод дуже чутливий, молярний коефіцієнт світлопоглинання $2,2 \cdot 10^3$, дозволяє визначати вміст аніонних ПАР у водах на рівні ГДК.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Розчин метиленового синього. Нейтральний розчин: розчиняють 0,35 г МС в 1 л дистильованої води. Кислий розчин: розчиняють 0,35 г МС в 0,5 л дистильованої води, додають 6,5 мл сірчаної кислоти (конц.) і розбавляють водою до мітки.
2. Фосфатний буферний розчин (рН 10).
3. Хлороформ.
4. Розчини NaOH, 1 та 0,01 моль/л
5. Розчин додецилсульфату натрію, 0,01 мг/мл.
6. Мірні колби ємністю 50, 100 мл.
7. Мірні піпетки ємністю 1, 5, 10 мл.
8. Ділильні лійки ємністю 200-250 мл.
9. Спектрофотометр.

Методика роботи

Для визначення ДДСН у розчині у ділильну лійку ємністю 200-250 мл вносять 100 мл досліджуваної води (попередньо сконцентрованої упарюванням, якщо у 100 мл знаходиться менше 20 мкг АПАР), додають 10 мл фосфатного буферу з рН 10, 5 мл нейтрального розчину

МС і 25 мл хлороформу. Струшують протягом 1 хв і витримують 1 хв до повного розшарування фаз. Зливають шар хлороформу в іншу ділильну лійку, в яку попередньо наливають 110 мл дистильованої води і 5 мл кислотного розчину МС. Проводять екстракцію і фільтрують нижній хлороформний шар через насичений хлороформом ватний тампон у мірну колбу ємністю 50 мл.

У першу лійку наливають ще 10 мл хлороформу і повторюють описані вище операції. Екстракцію повторюють порціями хлороформу 10 мл і 5 мл. Всього у мірній колбі повинно зібратись близько 40 мл хлороформного екстракту. Вміст колби доводять до мітки хлороформом, перемішують, і вимірюють світлопоглинання фільтрату при $\lambda = 650$ нм в кюветах товщиною 3 см по відношенню до хлороформу, отриманого при проведенні через весь аналіз 100 мл дистильованої води.

Побудова калібрувального графіка. У 7 мірних колб ємністю 100 мл вносять 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30 мл розчину ДДСН з концентрацією 0,01 мг/мл і розводять дистильованою водою до мітки. Кожний розчин переносять у ділильні лійки, обробляють так, як і досліджувані проби, та вимірюють оптичні густини отриманих хлороформних екстрактів.

Будують калібрувальний графік у координатах "оптична густина - вміст ДДСН". Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Використання міцелярних розчинів ПАР у флуориметричному аналізі. Люмінесцентні властивості органічних сполук і хелатів металів з органічними аналітичними реагентами в організованих середовищах на основі ПАР почали вивчати порівняно недавно. У порівнянні із спектрофотометрією спектральні і аналітичні ефекти у люмінесцентному аналізі виявилися більш значними. Суттєве збільшення інтенсивності аналітичного сигналу (у ряді випадків 100- та 1000-разове) дозволило знизити межу виявлення багатьох елементів і органічних сполук до рівня нано- та пікограм.

Застосування ПАР у флуориметрії забезпечує збільшення чутливості аналітичних реакцій, зумовлене зростанням квантових виходів і інтенсивності світіння в десятки разів. Солубілізація реагентів у розчинах ПАР забезпечує необхідну жорсткість молекул. При цьому витрата енергії на обертальні та коливальні рухи знижується, кількість зіткнень зменшується, а дія молекул-гасіїв частково нівелюється. Принциповим також є підвищення стійкості комплексних сполук при визначенні металів у вигляді хелатних комплексів з

органічними реагентами та покращення вибіркової визначень у таких системах.

Підсилена ПАР флуоресценція для визначення іонів металів.

Флуориметричні методи визначення іонів металів з реагентами класу флавонів є одними з найбільш чутливих. Їх недоліками вважають малу вибірковість аналітичних реакцій і наявність, особливо у морину, власної флуоресценції. Вивчені аналітичні і спектральні характеристики флуоресціюючих у мицелярних розчинах хелатів морину з великою кількістю іонів, зокрема Al(III) , Nb(V) , Ti(IV) , Ta(V) , Sn(IV) , Zn(II) , Pb(II) та ін.

Водорозчинний аналог оксихіноліну 8-оксихінолін-5-сульфо кислота відомий як флуориметричний реагент на іони магнію, кальцію, цинку, скандію тощо. Збільшення флуоресценції комплексів алюмінію, лантану, ітрію, гадолінію, лютецію спостерігається у присутності катіонних ПАР. Як правило, максимального значення флуоресценція досягає поблизу ККМ. У таких системах неіонні ПАР або не впливають, або гасять флуоресценцію, а аніонні - тільки гасять.

На флуоресцентні властивості хелатів у присутності ПАР впливають такі **фактори:**

- Концентрація ПАР - як правило, найбільші ефекти спостерігаються поблизу ККМ.
- Заряд ПАР, який для іонних ПАР повинен бути протилежним заряду реагенту або комплексу.
- Довжина вуглеводневого радикалу ПАР - чим довший вуглеводневий радикал, тим менше значення ККМ і, відповідно, концентрація ПАР для досягнення максимальної флуоресценції.
- Хімічна природа ПАР.

Як і у фотометрії, зміна характеру мікрооточення частинок реагенту та комплексних сполук металів у присутності ПАР внаслідок гідрофобних взаємодій є основою причиною покращення метрологічних характеристик флуориметрії. Також є значимими ефекти збільшення числа координованих

лігандів, зміни протолітичних характеристик реагентів і кислотності комплексоутворення.

Підсилена ПАР флуоресценція в аналізі органічних сполук. Найбільш цікаві результати були отримані у фосфориметрії. Здатність міцел поверхнево-активних речовин концентрувати частинки, збільшувати ступінь жорсткості молекул, зменшувати витрати енергії на коливальний та обертальний рух лягла в основу створення нового напрямку флуориметричного аналізу – міцелярно- та емульсійно-стабілізованої фосфоресценції при кімнатній температурі (ФКТ). Саме завдяки використанню організованих систем стало можливим спостерігати аналітичний сигнал фосфоресценції не у заморожених розчинах (77 К), а при кімнатній температурі. Переваги ФКТ полягають у прискоренні пробопідготовки зразків, розширенні інтервалу лінійності градувальних залежностей, підвищенні селективності люмінесцентних визначень органічних сполук та високій відтворюваності результатів аналізу.

Молекулярна люмінесцентна спектроскопія у поєднанні з використанням ПАР-вмісних систем є одним з найбільш поширених методів визначення ароматичних вуглеводнів. Так, метод ФКТ використаний для одночасного визначення фенантрону, флуорантену та бензантрацену у каві; пірену, аценафтену, флуорантену, бензпірену та бензантрацену у придорожньому пилі; аценафтену у морській воді. При цьому, спостерігається зниження межі визначення вуглеводнів до рівня нанограм.

ПАР-стабілізовані мікроемульсії використовують у проточно-інжекційних системах з флуориметричним детектуванням: мікроемульсії мають ідеальну поверхню поділу фаз для перебігу реакції між розчинними у воді реагентами та розчинними у маслі гідрофобними речовинами.

Таким чином, можна сформулювати такі специфічні особливості міцелярних розчинів ПАР та ПАР-стабілізованих систем, які є найбільш важливими для покращення люмінесцентних методів аналізу:

- ПАР створюють більш жорстке, структуроване мікрооточення, яке стабілізує молекулу флуоресцентного комплексу, зменшує його вібраційну

дезактивацію, внутрішню конверсію і, як наслідок, збільшує чутливість флуоресцентного аналізу.

- ПАР сприяють депротонуванню та дегідратації органічних реагентів, що зміщує комплексоутворення у кисле середовище, збільшують селективність і реакційну здатність високозарядних іонів металів. При цьому гідроліз іонів металів зменшується, а їх координаційна ємність збільшується.
- Міцелярні розчини ПАР сприяють виникненню флуоресценції у комплексних сполук, що не випромінюють у водних розчинах. ПАР та ПАР-стабілізовані емульсії забезпечують розвиток нового методу люмінісцентного аналізу – фосфоресценції при кімнатній температурі, більш чутливого та селективного, у порівнянні із звичайною низькотемпературною фосфоресценцією, методом.

Лабораторна робота 14

Флуориметричне визначення алюмінію з люмогаліоном у присутності катіонної ПАР етонію

Флуориметричне визначення алюмінію з люмогаліоном (ЛГ) ґрунтується на 4-кратному збільшенні інтенсивності флуоресценції утворюваного хелату у присутності катіонної ПАР етонію. У присутності КПАР утворення флуоресціюючого комплексу Al (III) з ЛГ спостерігається у більш лужному середовищі, межа визначення алюмінію при цьому на порядок знижується.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Розчин алюмінію, 0,1 мкг/мл.
2. Розчин люмогаліону, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
3. Розчин етонію, 0,1 моль/л.
4. Розчин КОН.
5. Розчин H_2SO_4 .
6. Мірні колби ємністю 25 мл.
7. Мірні піпетки ємністю 1, 5, 10 мл.
8. Спектрофлуориметр

Методика роботи

Побудова калібрувального графіка. У 6 мірних колб ємністю 25 мл вносять 0, 0,2, 0,5, 0,7, 1,0, 1,2 мл кислого розчину алюмінію з концентрацією 0,1 мкг/мл, додають 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину люмогаліону, розведеним розчином КОН встановлюють рН 5, додають

3 мл 0,1 моль/л розчину етонію та доводять до мітки дистильованою водою. Через 5-10 хв вимірюють інтенсивність флуоресценції при 570 нм.

Для визначення алюмінію у розчині з невідомою концентрацією до 3 мірних колб ємністю 25 мл, що містять виданий викладачем розчин задачі, додають 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину люмогаліону, розведеним розчином КОН встановлюють рН 5, додають 3 мл 0,1 моль/л розчину етонію та доводять до мітки дистильованою водою. Через 5-10 хв вимірюють інтенсивність флуоресценції при 570 нм.

Вміст алюмінію знаходять за допомогою калібрувального графіка. Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Лабораторна робота 15

Екстракційно-флуориметричне визначення броміду цетилпіридинію з еозином

Флуориметричне визначення катіонної ПАР цетилпіридиній броміду (ЦПБ) з ксантоновим барвником тетрабромфлуоресцеїном (еозином – ЕО) ґрунтується на утворенні флуоресціюючого асоціату ЦПБ з еозином. Асоціат екстрагується хлороформом та має жовто-оранжеву флуоресценцію ($\lambda_{\text{макс}}^{\Phi} = 550-560$ нм), інтенсивність та забарвлення якої зберігаються постійними протягом 1 год. При додаванні ацетону до водного розчину стійкість та екстракційна здатність асоціату ЦПБ-ЕО збільшується. У присутності ацетону оптимальний діапазон рН визначення 6-7. Прямолінійна залежність інтенсивності флуоресценції хлороформних екстрактів ЦПБ-ЕО спостерігається при вмісті ЦПБ 0,01-0,10 мкг/мл.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Розчин броміду цетилпіридинію, 0,01 мкг/л.
2. Розчин еозину, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
3. Розчин трилону Б, 0,05 моль/л.
4. Ацетон.
5. Ацетатно-аміачний буферний розчин (рН 6).
6. Мірні колби ємністю 25 мл.
7. Мірні піпетки ємністю 1, 5, 10 мл.
8. Ділильні лійки ємністю 100 мл.
9. Спектрофлуориметр

Методика роботи

Побудова калібрувального графіка. У 6 мірних колб ємністю 25 мл вносять 0, 1, 2, 3, 5, 8 мл розчину ЦПБ з концентрацією 0,01 мкг/л, додають 0,5 мл 0,05 моль/л розчину трилону Б (для усунення впливу заважаючих елементів), 0,2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину еозину, 4 мл ацетону і 2 мл ацетатно-аміачного буферу з рН 6 та доводять дистиліатом до риски. Через 30

хв переносять розчин у ділильну лійку та протягом 1 хв екстрагують 10 мл хлороформу. Вимірюють інтенсивність флуоресценції екстракту.

Для визначення ЦПБ у розчині з невідомою концентрацією до 3 мірних колб ємністю 25 мл, що містять виданий викладачем розчин задачі, додають 0,5 мл 0,05 моль/л розчину трилону Б, 0,2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину еозину, 4 мл ацетону і 2 мл ацетатно-аміачного буферу з рН 6 та доводять дистиллятом до мітки. Через 30 хв переносять розчин у ділильну лійку та екстрагують 10 мл хлороформу протягом 1 хв. Вимірюють інтенсивність флуоресценції екстракту. Вміст ЦПБ знаходять за допомогою калібрувального графіка. Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Лабораторна робота 16

Екстракційно-флуориметричне визначення додецилсульфата натрію з акридиновим оранжевим

Основний барвник азинового ряду – акридиновий оранжевий (АО), реакційною формою якого є однозарядний катіон, утворює іонний асоціат з аніонною ПАР, зокрема додецилсульфатом натрію. Такий асоціат використовують для екстракційно-флуориметричного визначення мікрокілостей ДДСН. Прямолінійна залежність інтенсивності флуоресценції екстрактів асоціатів аніонних ПАР з акридиновим оранжевим спостерігається в широкому діапазоні концентрацій: від 0,001 до 1,500 мг/л (рН 1,6-2,0, $\lambda_{\text{макс}}^{\Phi}=436$ нм).

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Розчин додецилсульфату натрію, 0,1 мг/л.
2. Розчин акридинового оранжевого, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
3. Бутилацетат.
4. Розчин H_2SO_4 ,
5. Мірні колби ємністю 25 мл.
6. Ділильні лійки ємністю 100 мл.
7. Мірні піпетки ємністю 1, 5, 10 мл.
8. Спектрофлуориметр

Методика роботи

Побудова калібрувального графіка. У 6 мірних колб ємністю 25 мл вносять 0, 0,5, 1, 3, 5, 10 мл розчину ДДСН з концентрацією 0,1 мг/л, додають 2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину акридинового оранжевого, створюють рН 2 розведеною H_2SO_4 та доводять дистильованою водою до мітки. Отриманий розчин переносять у ділильну лійку ємністю 100 мл, доливають

20 мл бутилацетату та екстрагують протягом 1 хв. Після розділення фаз водний розчин зливають, а екстракт переносять у мірну колбу ємністю 25 мл та доводять бутилацетатом до мітки. Вимірюють інтенсивність флуоресценції екстракту.

Для визначення ДДСН у розчині з невідомою концентрацією до 3 мірних колб ємністю 25 мл, що містять виданий викладачем розчин задачі, додають 2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину акридинового оранжевого, створюють рН 2 та доводять дистильованою водою до мітки. Отриманий розчин переносять у ділильну лійку ємністю 100 мл, доливають 20 мл бутилацетату та екстрагують протягом 1 хв. Після розділення фаз водний розчин зливають, а екстракт переносять у мірну колбу ємністю 25 мл та доводять бутилацетатом до мітки. Вимірюють інтенсивність флуоресценції екстракту. Вміст ДДСН знаходять за допомогою калібрувального графіка. Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Лабораторна робота 17

Фосфориметричне визначення поліциклічних вуглеводнів у бензині з використанням додецилсульфату натрію

Поліциклічні ароматичні вуглеводні внаслідок їх канцерогенної дії входять до кола пріоритетних забруднювачів навколишнього середовища. У зв'язку з цим існує необхідність контролю за їх вмістом у різних видах палива, у тому числі в бензині.

Визначення вмісту пірену, флуорену і антрацену в бензині методом фосфоресценції при кімнатній температурі проводять після їх вилучення міцелярною екстракцією з використанням додецилсульфату натрію.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Зразки бензину.
2. Розчин додецилсульфату натрію, 0,1 моль/л.
3. Модельні розчини пірену, флуорену і антрацену в гексані.
4. Розчин акридинового оранжевого, готують розчиненням наважки в 0,1 моль/л розчині ДДСН.
5. Мірні піпетки на 10, 20 мл.
6. Ультразвукова баня.
7. Спектрофотометр.
8. Спектрофлуориметр.

Методика роботи

Міцелярна екстракція поліциклічних вуглеводнів. До проби бензину 20 мл додають 20 мл 0,1 моль/л розчину ДДСН і перемішують в ультразвуковій ванні протягом 5 хв. Отриману емульсію переносять в ділильну лійку, де вона розшаровується на дві фази. Розшарування контролюють візуально за прозорістю водно-міцелярної фази.

Визначення вмісту поліциклічних вуглеводнів методом ФКТ. В отриманому міцелярному екстракті визначають вміст пірену, вимірюючи його фосфоресценцію при кімнатній температурі при стаціонарному збудженні, $\lambda_{\text{фс}}=597$ нм. ФКТ флуорену реєструють при $\lambda_{\text{фс}}=447$ нм після збудження імпульсним методом. Використання останнього дозволяє уникнути накладання флуоресцентного випромінювання інших поліциклічних вуглеводнів. Антрацен не має власної фосфоресценції і його визначають по гасінню ФКТ акридинового оранжевого, $\lambda_{\text{фс}}=600$ нм.

Вміст вуглеводнів знаходять за допомогою калібрувального графіка, побудованого на модельних розчинах поліциклічних вуглеводнів у гексані. При розрахунку концентрації кожного аналіту в бензині враховують ступінь його екстракції, а також розведення вихідного екстракту в ході аналізу. Ступінь міцелярно-екстракційного вилучення антрацену, пірену і флуорену становить 23, 27, 36 %, відповідно. Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Використання міцелярних розчинів ПАР та ПАР-стабілізованих емульсій у методах атомної спектроскопії

У методах атомної спектроскопії міцелярні системи ПАР використовують у двох напрямках. З одного боку, ПАР безпосередньо впливають на параметри аналітичного сигналу, а з іншого, - знаходять широке використання на стадії пробопідготовки при аналізі гідрофобних зразків: нафти, бензинів, смол тощо. Вперше збільшення сигналу поглинання було зафіксовано у 1947 р. при атомно-абсорбційному визначенні міді та нікелю у присутності додецилсульфату натрію. Однак практичного застосування цей факт у той час, на жаль, не знайшов, оскільки хибно трактувався як заважаючий ефект. Перші систематичні дослідження впливу ПАР на атомно-абсорбційне визначення іонів металів були проведені пізніше японськими вченими (Кодама та співр.), які встановили підвищення аналітичного сигналу при визначенні хрому, ванадію, титану, свинцю та ін.

В цілому, застосування ПАР, емульсій та мікроемульсій у методах атомної спектроскопії призвело до 2-4-разового збільшення чутливості визначення та суттєвого підвищення селективності методу за рахунок нівелювання заважаючого впливу компонентів матриці, спрощення пробопідготовки, підвищення експресності, розширення інтервалу рН та концентрацій

визначуваних іонів металів. Крім того, додатки ПАР сприяють розширенню інтервалу кислотності визначення мікроелементів у лужну область на 3-5 одиниць рН за рахунок попередження гідролізу. У багатьох випадках значно покращується відтворюваність результатів аналізу. Описано приклади використання ПАР для покращення характеристик визначення більш ніж 20 металів, а також силіцію, арсену, селену та стибію. Неметали та ртуть визначають методом генерації гідридів.

Знайдені закономірності інтуїтивно пояснювались впливом ПАР на дисперсійний склад аерозолів та можливими взаємодіями ПАР з визначуваними компонентами. Припускалось підвищення відновних властивостей полум'я за рахунок згоряння частинок ПАР. Логічно, що найкраще вивчені можливості використання ПАР в ААС-методиках з полуменевою атомізацією і значно менше у високотемпературних варіантах електротермічної атомізації.

Важливим також є застосування солубілізуючої та емульгуючої дії ПАР в атомно-абсорбційній спектроскопії для переведення гідрофобних проб у розчинний стан, що виключає використання органічних розчинників та мінералізацію проб. Так, наприклад, стабілізовані неіонними та аніонними ПАР емульсії використані для атомно-абсорбційного визначення цинку в гідрофобних лікарських препаратах ундециленату та піритіонату цинку. Розроблено методику визначення цинку в полістиролі з використанням емульсій неіонних ПАР. При цьому, метали визначають після емульгування зразку та прямого всмоктування утвореної емульсії у розпилювач.

Надзвичайно ефективним виявилось використання ПАР-стабілізованих емульсій як середовищ при аналізі нафтопродуктів. Традиційно атомно-абсорбційне визначення металів у нафтопродуктах проводять після попереднього сухого або мокрого озолення або із застосуванням органічних розчинників. Використання емульсій дало можливість виключити стадії мінералізації та розчинення проби у токсичних розчинниках, дозволило працювати з градуовальними графіками на основі стандартних водних розчинів неорганічних солей. Так, емульсії неіонних ПАР типу Tween, Triton та серії ОП

використані як середовище при полуменовому атомно-абсорбційному визначенні молібдену, феруму, плюмбуму, купруму, нікелю, цинку та хрому у відпрацьованих машинних мастилах.

Показана ефективність використання ПАР-стабілізованих систем і в електротермічному атомно-абсорбційному аналізі. Електротермічна атомізація має ряд переваг перед полуменовою, головними з яких є суттєве зниження межі виявлення елементів та необхідного для аналізу об'єму проби. Описано використання мікроемульсій при електротермічному ААС-визначенні стибію, стануму, хрому, аргентуму у відпрацьованих мастилах; мангану, стибію, селену та арсену в газоліні та керосині; ванадію та нікелю у нафті та котельному паливі.

Останнім часом організовані середовища на основі ПАР почали використовувати в емісійній полуменовій фотометрії та атомно-емісійній спектроскопії (АЕС) з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП) для зниження впливу матриці та стабілізації утворення гідридів. Завдяки винятковим аналітичним характеристикам (можливість одночасного визначення до 70 елементів у пробі, низька межа виявлення, можливість проведення аналізу як у водних, так і органічних розчинах) атомно-емісійна спектроскопія з ІЗП перетворилася у потужний метод аналізу, що інтенсивно розвивається.

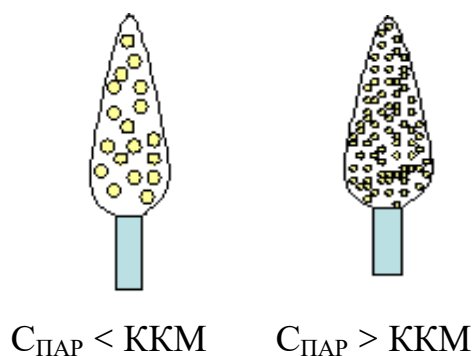
Емульсії на основі ПАР широко використовують при АЕС визначенні багатьох металів та неметалів у нафтопродуктах. Запропоновано методики атомно-емісійного визначення кальцію, плюмбуму, нікелю та феруму у відпрацьованих мастилах у середовищі НПАР-стабілізованої емульсії, методики визначення слідів Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb та V в емульгованих нафтопродуктах.

Використання емульсій виявилось ефективним при АЕС аналізі харчових продуктів: запропоновано методики визначення Cu, Fe, Ni, Cr, Pb, Zn, Mn та Cd в емульгованих неіонними ПАР груп Triton та Tween рослинних оліях. НПАР-стабілізовані емульсії використані також як середовища при АЕС-ІЗП визначенні деяких неметалів: сірки у зразках неочищеної нафти і нафтопродуктах та фосфору у харчових маслах.

Основи дії ПАР у методах атомної спектроскопії складають чинники як фізичного характеру, так і хімічні взаємодії у системі.

Поверхневий натяг розчинів. Концентрування на поверхні розподілу фаз. Зменшення поверхневого натягу розчинів під дією ПАР призводить до зменшення гідродинамічного опору розчинника у капілярі на його шляху до полум'я і, як наслідок, відбувається суттєве збільшення швидкості подачі аналіту і його ефективної концентрації у полум'ї.

Разом з цим, зміна поверхневого натягу розчинів впливає на дисперсійний склад утворюваного аерозолі. Встановлено, що до критичної концентрації міцелоутворення частка крапель у полум'ї з малим діаметром незначна. При підвищенні концентрації ПАР у розчині вище ККМ вміст невеликих краплин у полум'ї суттєво збільшується.



У системі також відбувається перерозподіл іонів металів, який призводить до насичення ними крапель саме малого розміру, число яких в області ККМ є максимальним. Логічно очікувати, що асоціати іон металу - ПАР легше утворюватимуть подвійний шар на поверхні розподілу за умови протилежності заряду аналіту та частинки ПАР, підвищуючи при цьому поверхневу концентрацію визначуваного іону. Зменшення розміру крапель супроводжується підвищенням ступеню монодисперсності аерозолі, що додатково підвищує стабільність аналітичного сигналу, і, як наслідок, відтворюваність результатів аналізу.

Загалом, залежності поглинання світла від концентрації ПАР у атомно-абсорбційній спектроскопії характеризуються екстремумами або появою ділянок

плато при $C_{\text{ПАР}} \approx \text{ККМ}$. При подальшому збільшенні вмісту ПАР у розчині інтенсивність аналітичного сигналу, як правило, знижується.

Вплив природи ПАР. Зв'язок між зниженням поверхневого натягу розчинів та підсиленням ААС сигналу простежується для багатьох систем і частково залежить від природи ПАР-модифікатора та хімічних взаємодій у системі. Так, найбільш ефективними модифікаторами виявились аніонні ПАР (ДДСН), які потенційно здатні до іон-парних взаємодій з катіонами металів. Однак хімізм впливу природи ПАР на ААС-визначення металів залишається дискусійним, оскільки для багатьох систем додатки катіонних та неіонних ПАР виявились також ефективними. У таких системах вплив природи ПАР реалізується більше через стабільність аерозолів і/або емульсій, ніж безпосередньо через оптичні характеристики систем. Це узгоджується з певними аналогіями впливу ПАР і органічних розчинників на параметри аналітичного сигналу в методі ААС.

Лабораторна робота 18

Дослідження модифікуючої дії ПАР на атомно-абсорбційне визначення плумбуму

Введення поверхнево-активних речовин у розчин при атомно-абсорбційному визначенні металів значно покращує чутливість, селективність методу та відтворюваність методик, розширює робочий діапазон рН. Метою роботи є з'ясування модифікуючої дії ПАР різних типів на атомно-абсорбційне визначення плумбуму з полуменевою атомізацією. Плумбум відноситься до токсичних екотоксикантів техногенного походження і контроль за його вмістом в об'єктах довкілля є однією з важливих задач аналізу.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Розчини плумбуму, $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
2. Розчин додецилсульфату натрію, 0,2 моль/л.
3. Розчин хлориду додецилпіридинію, 0,2 моль/л.
4. Розчин ОП-10, 10 %-ий.
5. Розчин азотної кислоти.
6. Мірні колби ємністю 25 мл.
7. Мірні піпетки ємністю 1, 5, 10 мл.
8. Атомно-абсорбційний спектрометр. Склад горючої суміші пропан-бутан-повітря.

Методика роботи

Модифікуюча дія аніонної ПАР додецилсульфату натрію.

В 6 мірних колб ємністю 25 мл вносять 0,5 мл $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчину плюмбуму, додають 0, 0,1, 0,5, 1, 5, 10 мл 0,2 моль/л розчину ДДСН, за допомогою розчину азотної кислоти встановлюють рН 2, розводять дистильованою водою до мітки та проводять атомно-абсорбційне визначення плюмбуму. Будують графік у координатах: інтенсивність аналітичного сигналу ААС визначення плюмбуму - концентрація ДДСН.

Модифікуюча дія катіонної ПАР додецилпіридиній хлориду.

В 6 мірних колб ємністю 25 мл вносять 0,5 мл $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчину плюмбуму, додають 0, 0,1, 0,5, 1, 5, 10 мл 0,2 моль/л розчину ДДПХ, за допомогою розчину азотної кислоти встановлюють рН 2, розводять дистильованою водою до мітки та проводять атомно-абсорбційне визначення плюмбуму. Будують графік у координатах: інтенсивність аналітичного сигналу ААС визначення плюмбуму - концентрація ДДПХ.

Модифікуюча дія неіонної ПАР ОП-10.

В 7 мірних колб ємністю 25 мл вносять 0,5 мл $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчину плюмбуму, додають 0, 0,5, 1, 2,5, 5, 7,5, 10 мл 10 %-ого розчину ОП-10, за допомогою розчину азотної кислоти встановлюють рН 2, розводять дистильованою водою до мітки та проводять атомно-абсорбційне визначення плюмбуму. Будують графік у координатах: інтенсивність аналітичного сигналу ААС визначення плюмбуму - концентрація ОП-10.

Порівнюють хід усіх залежностей, встановлюють оптимальний модифікатор та концентраційні умови його застосування.

Лабораторна робота 19

Атомно-абсорбційне визначення вмісту цинку в соняшниковій олії у вигляді АПАР-стабілізованої емульсії

Традиційно атомно-абсорбційне визначення цинку та інших важких металів у маслах та жирах проводять у середовищі токсичних органічних розчинників або, за методикою ДЕСТу, після екстракції металу із жиру розчинами концентрованих кислот. Визначення вмісту цинку в жирах і маслах, у тому числі і у нерафінованій соняшниковій олії, можна проводити після розчинення останньої у мицелярних розчинах ПАР з утворенням емульсії. Це значно спрощує пробопідготовку і підвищує екобезпечність аналізу.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Розчин цинку, $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
2. Нерафінована соняшникова олія.
3. Рафінована соняшникова олія ТУУ 18.503-98.
4. Розчини додецилсульфату натрію, 0,1, 0,25 моль/л.
5. Мірні колби ємністю 25 мл.
6. Мірні піпетки ємністю 1, 5, 10 мл.
7. Атомно-абсорбційний спектрометр. Склад горючої суміші пропан-бутан-повітря.

Методика роботи

Точну наважку нерафінованої соняшникової олії (1,0 г) розчиняють у 25 мл 0,1 моль/л розчину ДДСН, перемішуючи на магнітній мішалці до утворення однорідної емульсії, підкислюють систему до $\text{pH} \approx 3$ розчином азотної кислоти та проводять ААС визначення цинку. Вміст металу в олії знаходять за калібрувальним графіком.

Побудова калібрувального графіка. У 5 мірних колб об'ємом 25 мл вносять 1,0 г рафінованої олії ТУУ 18.503-98 та 0,2; 0,4; ...1,0 мл $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину цинку, додають 10 мл 0,25 моль/л розчину ДДСН, доводять до мітки дистильованою водою та перемішують на магнітній мішалці. Будують графік у координатах: інтенсивність аналітичного сигналу ААС визначення цинку - концентрація цинку.

Результати визначення вмісту цинку в нерафінованій олії перевіряють методом добавок. Для цього до підкисленої до $\text{pH} 3$ аналізованої емульсії додають 0,5, 1,0 та 1,5 мл $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину цинку, перемішують на магнітній мішалці, вимірюють аналітичний сигнал та проводять відповідні розрахунки. Вміст цинку у нерафінованій соняшниковій олії порівнюють з гранично допустимою концентрацією цинку в харчових жирах ($\text{ГДК} = 5 \text{ мкг Zn/г}$).

Застосування організованих середовищ на основі ПАР в електрохімічних методах аналізу

Поверхнево-активні речовини у полярографічному аналізі. Впродовж тривалого проміжку часу поверхнево-активні речовини та організовані середовища на ПАР не знаходили широкого використання в електрохімічних методах аналізу. Це пояснюється складністю процесів, недостатнім розумінням впливу ПАР на структуру подвійного електричного шару та кінетику і термодинаміку електронного переносу. Однак, за останні роки був досягнутий певний прогрес.

При використанні мицелярних розчинів ПАР в електрохімічних дослідженнях, як правило, розглядаються два процеси: адсорбція ПАР на електродній поверхні та сольобілізація аналітично-активної частинки у мицелах. У результаті адсорбції ПАР на електроді може змінюватись величина граничного струму, потенціалу напівхвилі, тощо. Зсув потенціалу напівхвилі, окрім адсорбції, може визначатися процесами іонної асоціації ПАР з протилежно зарядженими частинками або сольобілізацією в мицелах, а також зміною характеру гідратації речовин або полярності їх мікрооточення у

ПАР-стабілізованих системах.

Загалом, солюбілізуюча дія ПАР у вольт-амперометрії використовується для вирішення таких задач:

1. Збільшення електрохімічної активності ряду сполук;
2. Визначення формальних стандартних потенціалів нерозчинних у воді органічних сполук для дослідження їх електрохімічної поведінки;
3. Розширення кола титрантів-медіаторів при використанні міцелярно-солюбілізованих реагентів;
4. Раціональна зміна коефіцієнтів дифузії та переносу речовин;
5. Забезпечення, на відміну від органічних розчинників, високої електропровідності розчинів;
6. Збільшення чутливості визначення за рахунок зростання виходу окисленого та відновленого продукту.

Як наслідок, використання солюбілізаційних систем та емульсій суттєво розширило коло визначуваних субстратів, зокрема високогідрофобних органічних сполук. Показано, що завдяки домінуванню водної природи дисперсійного середовища застосування М/В емульсій при полярографічному визначенні гербіцидів, пестицидів та антиоксидантів дозволяє долати практичні труднощі, які виникають при проведенні аналізу в органічних розчинниках. Зокрема, при використанні емульсійних систем можна уникнути втрат аналіту, які виникають в результаті його випаровування разом з органічним розчинником. Модифікуюча дія ПАР використана для полярографічного визначення ряду гербіцидів: азипротрину, десметрину, тербутрину; деяких хлорорганічних пестицидів: диелдрину, гептахлору, ендосульфону, а також антиоксиданту трет-бутилгідрокінону в об'єктах довкілля і харчових продуктах.

Традиційно солюбілізація та емульгування раціонально та ефективно використовуються для пробопідготовки та наступного полярографічного аналізу нафтопродуктів.

Поверхнево-активні речовини у потенціометричному аналізі. Іон-селективні електроди з використанням ПАР як складової електродно-активної

речовини використовують для визначення аніонних, катіонних, неіонних ПАР, іонів металів, барвників, біологічно-активних речовин, неорганічних та органічних аніонів методами прямої потенціометрії та потенціометричного титрування. Такі електроди також можуть бути використані і для визначення критичної концентрації міцелоутворення ПАР. Електродно-активною речовиною є подвійні асоціати визначуваних сполук з ПАР і трикомпонентні комплекси, у яких ПАР виступає лігандом. Висока стійкість таких асоціатів та комплексів є запорукою чутливості та вибіркової ІСЕ на основі ПАР.

Потенціометричний метод з використанням ПАР-селективних електродів має ряд переваг: селективність, чутливість, широкий інтервал визначуваних концентрацій, експресність, простота апаратури, проведення вимірювань у малих об'ємах та каламутних розчинах.

На практиці найширше використовують ІСЕ з рідинною або плівковою пластифікованою полімерною мембраною. У рідинних мембранах для визначення аніонних та катіонних ПАР як електродно-активну речовину використовують іонні асоціати, одним з протиіонів яких є ПАР: наприклад, асоціати АПАР-КПАР, іонна ПАР - барвник, катіон СЧАО - АПАР. Мембрани для визначення неіонних ПАР зазвичай містять асоціат катіонного барієвого комплексу НПАР з аніоном тетрафенілборату.

Лабораторна робота 20

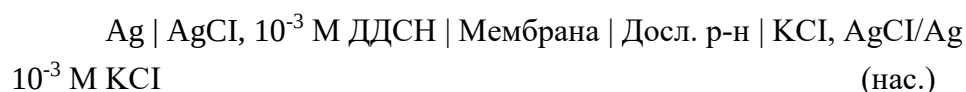
Визначення додецилсульфату натрію потенціометричним титруванням з використанням АПАР-селективного електроду

При аналізі синтетичних мюючих засобів проводять визначення вмісту в них аніонних ПАР, зокрема додецилсульфату натрію. Метою роботи є визначення вмісту ДДСН у досліджуваному розчині методом потенціометричного титрування з використанням плівкового іон-селективного електроду на основі іонного асоціату кристалічний фіолетовий - додецилсульфат натрію. Електродна функція такого електроду виконується у діапазоні концентрацій 10^{-6} - 10^{-2} моль/л.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Розчини додецилсульфату натрію, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л і $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
2. Розчин хлориду цетилпіридинію, $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
3. Хлоридсрібний електрод ЕВЛ-1М3.
4. Склянки для титрування ємністю 50, 100 мл.
5. Мірні піпетки ємністю 20, 25 мл.
6. Цифровий вольтметр.
7. рН-метр.

Іон-селективний електрод виготовляють нанесенням плівки з електродно-активною речовиною до полівінілхлоридного корпусу. Використовують ланцюг:



Методика роботи

Досліджувану пробу 20-25 мл поміщають у склянку для титрування, вводять додецилсульфатний ІСЕ, електрод порівняння і титрують $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчином хлориду цетилпіридинію, додаючи поблизу точки еквівалентності титрант порціями по 0,05 мл при постійному перемішуванні. Час встановлення рівноважного потенціалу ІСЕ складає приблизно 30 с.

За отриманими даними будують криву потенціометричного титрування, точку еквівалентності знаходять за нульовим значенням другої похідної d^2E/d^2V . Розраховують вміст ДДСН у досліджуваній пробі. Обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Лабораторна робота 21

Визначення неіонних ПАР у синтетичних миючих засобах потенціометричним титруванням з використанням НПАР-селективного електроду

Для визначення поліоксиетильованих неіонних ПАР у розчинах та синтетичних миючих засобах використовують мембрани на основі асоціату катіонного барієвого комплексу неіонної ПАР з тетрафенілборат-аніоном. При взаємодії катіону барію з поліоксиетиленовим ланцюгом НПАР утворюються так звані «комплексні» ПАР катіонної природи. В основі такої взаємодії лежать притаманні організованим середовищам ефекти «гість-хазяїн». Як титрант використовують розчин тетрафенілборату натрію.

Електродна функція електроду на основі асоціату (Ва-НПАР)-тетрафенілборат виконується в діапазоні концентрацій 10^{-5} - 10^{-2} моль/л. Як електрод порівняння використовують хлоридсрібний електрод.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Розчин неіонної ПАР, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

2. Розчин тетрафенілборату натрію, $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
3. Розчин хлориду барію, 1 моль/л.
4. Хлоридсрібний електрод ЕВЛ-1МЗ.
5. Мірні колби ємністю 100, 250 мл.
6. Склянки для титрування ємністю 50, 100 мл.
7. Мірні піпетки ємністю 20, 25 мл.
8. Іонометр.

Методика роботи

Наважку СМЗ (0,100-0,700 г) розчиняють у дистильованій воді і кількісно переносять в мірну колбу ємністю 100-250 мл, розбавляють до мітки дистильованою водою. Відбирають аліквотну частину 20 мл і поміщають в склянку для титрування. Додають 2 мл 1 моль/л розчину хлориду барію, вводять ІСЕ, електрод порівняння і титрують $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчином тетрафенілборату натрію, додаючи поблизу точки еквівалентності титрант порціями по 0,05 мл при постійному перемішуванні. Час встановлення рівноважного потенціалу ІСЕ складає приблизно 3 хв.

За отриманими даними будують криву потенціометричного титрування, точку еквівалентності знаходять за нульовим значенням другої похідної d^2E/d^2V . Розраховують вміст НПАР у пробі та у миючому засобі. Обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

ОРГАНІЗОВАНІ СЕРЕДОВИЩА У МЕТОДАХ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА РОЗДІЛЕННЯ

Міцелярна екстракція фазами неіонних пар при температурі помутніння. Міцелярна екстракція фазами неіонних ПАР є високоефективним та екобезпечним методом концентрування мікрокомпонентів, що інтенсивно розвивається останнім часом. Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування зумовлена високою селективністю та досягненням високих коефіцієнтів абсолютного концентрування ($K=20-200$) при використанні для аналізу невеликих об'ємів проби. Крім того, застосування екстракції фазами неіонних ПАР забезпечує низьку собівартість, простоту та зручність аналітичних методик у порівнянні з екстракцією органічними розчинниками. Міцелярна екстракція легко поєднується із спектрофотометричним, атомно-абсорбційним, атомно-емісійним, хроматографічними і електрохімічними методами аналізу, що сприяє ефективному використанню методу при створенні гібридних аналітичних

методик. Висока селективність міцелярно-екстракційних систем надає додаткові можливості не тільки у класичній аналітичній, але і в біоаналітичній хімії, зокрема, для концентрування та розділення білків, гормонів, вірусів тощо.

У практиці аналізу міцелярна екстракція використовується для концентрування та розділення іонів металів, органічних токсикантів та біологічно-активних речовин.

Для міцелярно-екстракційного вилучення іонів металів у фазу неіонних ПАР використовують як органічні, так і неорганічні реагенти. Іони металів екстрагують у вигляді хелатів, неорганічних комплексів та іонних асоціатів, в яких катіонні ПАР виступають катіонною складовою, а аніоном є хелатний або ацидокомплексний аніон.

Найчастіше міцелярно-екстракційне концентрування металів проводять у вигляді внутрішньокмплесних сполук (**ВКС**). Кількісні параметри екстракції ВКС залежать від гідрофобності ліганду і утворюваного комплексу. Згідно до базової екстракційної моделі Кольтгофа-Сендела, ефективність вилучення ВКС в органічний розчинник підвищується із зменшенням константи розподілу ліганду, тобто із зменшенням його гідрофобності. При міцелярній екстракції внутрішньокмплесних сполук спостерігається протилежний вплив гідрофобності комплексоутворювача на вилучення металокомплексів. Саме гідрофобність ліганду у поєднанні з його будовою є основними критеріями раціонального вибору реагенту при створенні ефективних міцелярно-екстракційних систем для концентрування металів. Загалом, підвищення гідрофобності та дифільності ліганду сприяє кількісному вилученню металу у фазу неіонної ПАР. У зв'язку з цим, виділяють декілька груп органічних реагентів, які найбільш доцільно використовувати у міцелярно-екстракційних системах: азореагенти, оксихіноліни, трикомпонентні комплекси типу іонних асоціатів.

Карбонові кислоти та їх суміші з аліфатичними амінами також використовують для міцелярно-екстракційного вилучення металів. Повнота вилучення досягається при використанні як реагентів сумішей довголанцюгових

карбонових кислот та аліфатичних амінів внаслідок утворення високогідрофобних амінокарбоксилатних комплексів.

Міцелярно-екстракційне концентрування з наступним хроматографічним визначенням широко використовують в аналізі органічних екотоксикантів. У порівнянні з традиційною екстракцією розчинниками, використання міцелярної екстракції забезпечує додаткові переваги: запобігання втрат аналіту при випаровуванні розчинника, попереджує адсорбцію аналіту на стінках посуду, що суттєво збільшує термін зберігання проб. У більшості випадків, після міцелярного концентрування визначення органічних токсикантів проводять методом високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з ультрафіолетовим, флуоресцентним або електрохімічним детектуванням, а також методом газової хроматографії з полуменево-іонізаційним детектуванням.

Міцелярна екстракція є ефективним прийомом розділення та очистки компонентів біологічних рідин, у тому числі протеїнів. Як правило, гідрофобні протеїни екстрагуються у міцелярну фазу НПАР, а гідрофільні залишаються у водному розчині. Оскільки міжфазовий розподіл біоматеріалів визначається гідрофобністю молекул субстрату, коефіцієнт розподілу біологічних речовин у системі вода – фаза НПАР може використовуватись для оцінки ліофільності фракцій біоматеріалів. Ряд методик біохімічної очистки протеїнів з використанням міцелярної екстракції фазами НПАР прийняті як стандартні.

Використання неіонних ПАР для міцелярно-екстракційного розділення та концентрування біомолекул висуває до них ряд специфічних вимог – препарати НПАР повинні характеризуватись низькими значеннями температури помутніння та забезпечувати екстракційну селективність по відношенню до певних біологічних субстратів.

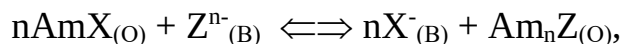
Загалом ефективність міцелярної екстракції визначається трьома основними факторами: зарядом, гідрофобністю та структурою субстрату. Заряд частинки є основним чинником міцелярної екстракції мікрокомпонентів. Так, ступені вилучення аніонів одноосновних аліфатичних карбонових кислот у 5-10 разів менші, ніж відповідних електронейтральних НА-форм. Така тенденція має

універсальний характер і простежується при міцелярній екстракції сполук різних класів. Встановлена здатність міцелярної фази НПАР екстрагувати і високозарядні аніони органічних реагентів. При цьому, із збільшенням заряду реагентів відбувається зменшення їх коефіцієнтів розподілу. При переході від електронейтральних форм до однозарядних аніонів різниця між коефіцієнтами розподілу більш суттєва, ніж при переході від одно- до двозарядних чи від дво- до трьохзарядних аніонів.

Другим важливим фактором, що визначає ефективність міцелярної екстракції є загальна гідрофобність субстрату. Так, міцелярна екстракція аліфатичних карбонових кислот залежить від їх гідрофобності. Із збільшенням довжини вуглеводневого радикалу ефективність вилучення кислот фазами НПАР зростає. При цьому, близькість розрахованих від'ємних значень вільної енергії пересольватації різних за своєю природою метиленових і карбоксильних груп при міцелярній екстракції кислот показує принципову відмінність між властивостями фаз неіонних ПАР та органічними розчинниками. Це проявляється у здатності фази НПАР екстрагувати як гідрофобні, так і гідрофільні сполуки. Тенденція підвищення ефективності вилучення мікрокомпонентів із збільшенням їх гідрофобності зберігається і при міцелярній екстракції хелатів металів.

Суттєвим також є вплив структури молекули субстрату на характер його розподілу між водою та міцелярною фазою НПАР. Так, міцелярна екстракція сульфоталеїнових індикаторів описується за допомогою лінійних регресій, що пов'язують розподіл реагентів з особливостями будови їх молекул. Розподіл ароматичних карбонових кислот та реагентів тропеолінового ряду описується рівнянням, що пов'язує коефіцієнт розподілу електронейтральних форм з їх коефіцієнтом розподілу між водою і н-октанолом та індексом молекулярного зв'язування першого порядку. Такі параметри характеризують загальну гідрофобність та розгалуженість молекули субстрату. Запропоновані регресії дозволяють передбачати коефіцієнти розподілу речовин відповідних класів у системі вода – фаза НПАР при температурі помутніння.

Рідинна екстракція довголанцюговими амінами та четвертинними амонієвими солями. Розчини ПАР цього типу в органічних розчинниках відносять до типу рідких аніонообмінників. Це пов'язано з тим, що аніон катіонної ПАР в органічній фазі обмінюється на інший аніон водної фази:

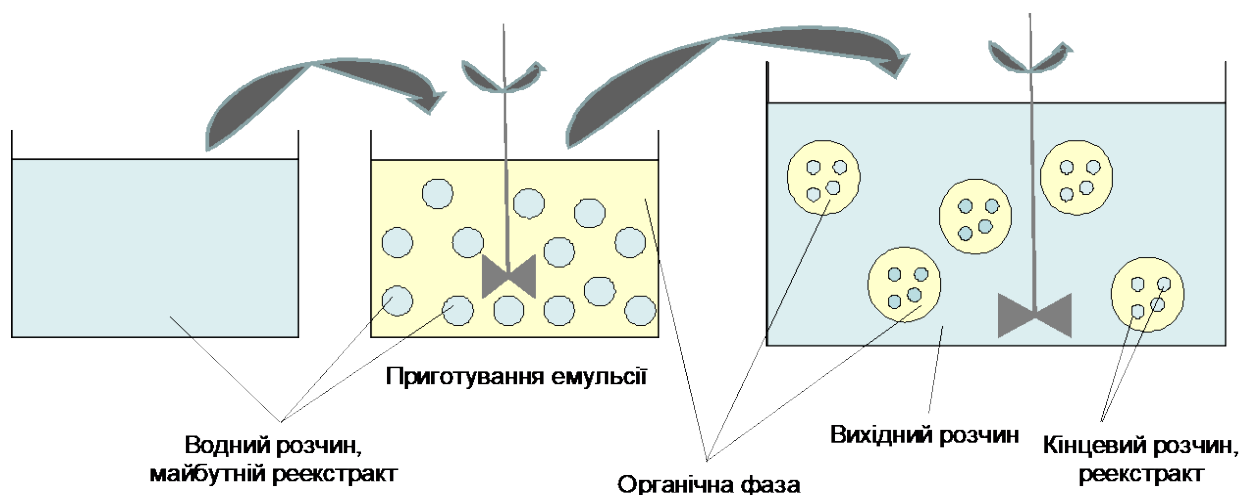


де Z^{n-} - визначуваний ацидокомплексний або хелатний аніон; AmX – сіль аміну.

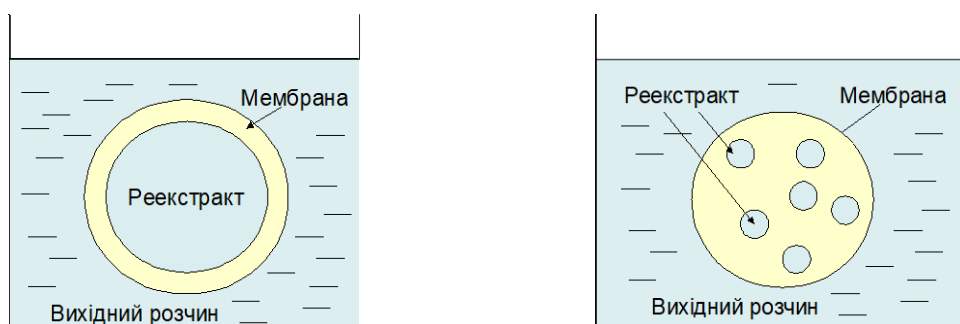
Запропоновано умови екстракційно-фотометричного визначення Fe(III) , Co(II) , Cu(II) , Al(III) , Mo(VI) , Ti(IV) , Zr(IV) , Pd(II) , Pt(II) та багатьох інших металів у таких системах. Із реагентів використовують пірокатехіновий фіолетовий, ксиленоловий оранжевий, піридилазорезорцин. Як катіонну ПАР – галогеніди алкілпіридиніїв та алкілтриметиламоніїв, ряд спеціальних технічних препаратів, наприклад, зефірамін. Найкращими для екстракції виявились хлорвмісні розчинники, зокрема хлороформ.

Рідинна екстракція аніонними ПАР. Для екстракції катіонів металів використовують алкілнафталінсульфокислоти, які за своєю будовою виступають як аніонні ПАР. У двофазних системах вода-органічний розчинник молекули таких кислот локалізуються як в об'ємі розчинника, так і на межі поділу фаз. Орієнтовані на міжфазній поверхні полярними групами до води частинки АПАР захоплюють катіони металів і переносять їх в органічний шар. Катіони металів, що не приймають участь у хелатоутворенні, залишаються у водній фазі, чим забезпечується вибірковість екстракції.

Екстракційне концентрування емульсіями та емульсійними рідинними мембранами. У практиці аналізу використовують екстракцію за допомогою емульсійних рідинних мембран - емульсій типу вода/масло/вода (**В/М/В емульсії**). Метод забезпечує високі коефіцієнти абсолютного концентрування (K 500-1000) і за ефективністю часто переважає екстракцію органічними розчинниками.



Послідовність операцій при отриманні екстракційної системи. Мембранна екстракція у множинній емульсії



Принципова схема мембранної екстракції у множинній емульсії

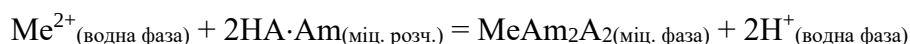
В/М/В емульсії використовують для екстракційного концентрування іонів металів. Внутрішню фазу емульсійних мембран складають соляна кислота, керосин та розчинений у ньому аналітичний реагент. Як емульгатори для стабілізації зовнішнього шару використовують неіонні ПАВ. Процес концентрування полягає в екстракції металу у вигляді комплексу з реагентом із зовнішньої водної в органічну фазу емульсії з наступним його руйнуванням у внутрішньому солянокислому водному шарі. Після руйнування емульсії вміст металів визначають атомно-абсорбційним методом. Метод може бути використаний і для розділення близьких за своїми хіміко-аналітичними характеристиками іонів металів. В/М/В емульсії використовують також і у проточно-інжекційному варіанті концентрування.

Лабораторна робота 22

Групове міцелярно-екстракційне концентрування купруму та цинку з природної води каприновою кислотою та октиламін

Купрум та цинк відносяться до групи біометалів з низьким вмістом в об'єктах навколишнього середовища. Одними з найкращих екстрагентів для міцелярно-екстракційного вилучення металів є суміші довголанцюгових карбонових кислот та амінів. При рН 9 у присутності капринової кислоти та октиламіну купрум та цинк практично повністю ($R > 99\%$) переходять у міцелярну фазу неіонної ПАВ.

Співвідношення метал : капринова кислота у комплексах, що вилучаються, становить 1:2. Міцелярну екстракцію у системі можна представити рівнянням:



Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Розчин купруму, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
2. Розчин цинку, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
3. Препарат ОП-10.
4. Капринова кислота.
5. Октиламін.
6. Водний розчин ОП-10, 20%-ний.
7. Склянки ємністю 150 мл.
8. Мірні піпетки ємністю 25 мл.
9. Мірні колби ємністю 25, 250 мл.
10. Ультразвукова баня.
11. Атомно-абсорбційний спектрометр.

Методика роботи

У природній воді більша частина металів знаходиться у вигляді комплексів з фульво- та гуміновими кислотами, що може перешкоджати їх екстракційному вилученню. Заважаючого впливу природних комплексантів позбуваються попередньою обробкою води ультразвуком.

Ультразвукова обробка води. У колбу на 250 мл вносять 150 мл підкисленої до рН 1-1,5 води і обробляють на ультразвуковій бані протягом 3 хв.

Усунення заважаючого впливу карбонат-іонів. Заважаючий вплив іонів CO_3^{2-} позбуваються кип'ятінням підкисленої до рН 1,5-2 проби води протягом 15 хв.

Побудова калібрувальних графіків. Для побудови калібрувальних графіків у 6 мірних колб об'ємом 25 мл вносять по 0,7; 1,0; 1,5;...; 3,0 мл $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчинів купруму і цинку та доводять до мітки 20%-ним розчином ОП-10, що відповідає концентрації НПАВ в екстракті після розведення. Проводять ААС визначення купруму та цинку.

Методика атомно-абсорбційного визначення купруму та цинку з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

В склянку об'ємом 150 мл вносять 100 мл підготовленої води і розчиняють в ній 1,0 г

неіонної ПАР ОП-10. До отриманого розчину додають 0,090 г капрінової кислоти та 0,130 г октиламіну і перемішують до повного розчинення реагентів. За допомогою гідроксиду калію встановлюють рН 9,0. Отриманий розчин нагрівають на водяній бані до температури помутніння ($\approx 75^{\circ}\text{C}$) і витримують при цій температурі протягом 20 хв до повного розшарування фаз. Після охолодження водну фазу відділяють декантацією, а міцелярну фазу ($V_{\text{мф}}=3$ мл) розбавляють двома мілілітрами дистильованої води. Проводять ААС визначення купруму та цинку. Вміст металів у пробі знаходять за калібрувальними графіками. Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Лабораторна робота 23

Електротермічне атомно-абсорбційне визначення аргентуму у мінеральних водах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням з 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолом

Утворення комплексної сполуки аргентуму з 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолом (ТАН) у розчині неіонної ПАР ОП-7 спостерігається при рН 7-12. Співвідношення аргентум: ТАН у комплексі становить 1:1 і координація аргентуму відбувається до атому кисню о-оксигрупи і азоту діазогрупи з утворенням п'ятичленного хелатного циклу.

Межа електротермічного ААС визначення аргентуму з використанням міцелярного концентрування становить 0,5 мкг/л, що забезпечує можливість його визначення у мінеральних водах.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Розчин аргентуму, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
2. 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтол.
3. Препарат ОП-7.
4. Водний розчин ОП-7, 20%-ний.
5. Склянки ємністю 150 мл.
6. Мірні піпетки ємністю 25 мл.
7. Мірні колби ємністю 25, 250 мл.
8. Ультразвукова баня.
9. Атомно-абсорбційний спектрометр.
10. Мінеральна вода "Регіна" або "925".

Методика роботи

Ультразвукова обробка води. У колбу на 250 мл вносять 150 мл підкисленої до рН 1-1,5 води і обробляють на ультразвуковій бані протягом 3 хв.

Усунення заважаючого впливу карбонат-іонів. Заважаючий вплив іонів CO_3^{2-} позбуваються кип'ятінням підкисленої до рН 1,5-2 проби води протягом 15 хв.

Методика атомно-абсорбційного визначення аргентуму з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

У 10 мл звільненої від вуглекислого газу проби мінеральної води розчиняють 0,2 г препарату ОП-7. До отриманого розчину додають 0,0025 г 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолу і перемішують до повного розчинення реагенту. За допомогою гідроксиду калію встановлюють рН 9,0. Отриманий розчин нагрівають на водяній бані до температури помутніння ($\approx 70^\circ\text{C}$) і витримують 20 хв до повного розшарування фаз. Після охолодження водну фазу відділяють декантацією, а міцелярну фазу ($V_{\text{мф}} \approx 0,7$ мл) розбавляють дистильованою водою до 1 мл і проводять атомно-абсорбційне визначення аргентуму з електротермічною атомізацією.

Вміст аргентуму у пробі знаходять за методом добавок вводячи у досліджуваний розчин 0,1 та 0,5 мл стандартного розчину аргентуму. Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Лабораторна робота 24

Атомно-абсорбційне визначення мангану у природних водах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом

Манган (II) відноситься до групи біометалів. Так, іони Mn^{2+} , які завжди присутні в природних водах, беруть участь у біоциклах.

Утворення комплексних сполук мангану з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом (ПАН) у міцелярному розчині ОП-7 спостерігається у широкому інтервалі кислотності з максимальним виходом при рН 9,7-11,8. Співвідношення манган: ПАН у комплексі, що вилучається, становить 1:2. Висока гідрофобність 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу забезпечує практично повне вилучення мангану ($R > 99\%$) у міцелярну фазу ОП-7.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Розчин мангану, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
2. 1-(2-піридилазо)-2-нафтол.
3. Препарат ОП-7.
4. Водний розчин ОП-7, 20%-ний.
5. Сегнетова сіль.
6. Склянки ємністю 150 мл.
7. Мірні піпетки ємністю 25 мл.
8. Мірні колби ємністю 25, 250 мл.
9. Ультразвукова баня.
10. Атомно-абсорбційний спектрометр.

Методика роботи

Ультразвукова обробка води. У колбу на 250 мл вносять 150 мл підкисленої до рН 1-1,5 води і обробляють на ультразвуковій бані протягом 3 хв.

Усунення заважаючого впливу карбонат-іонів. Заважаючий вплив іонів CO_3^{2-} позбуваються кип'ятінням підкисленої до рН 1,5-2 проби води протягом 15 хв.

Внаслідок обмеженої розчинності ПАН у мицелярних системах, його комплексоутворення з магнієм та кальцієм попереджали додаванням сегнетової солі.

Побудова калібрувального графіка. Для побудови калібрувального графіку у 6 мірних колб об'ємом 25 мл вносять 0,1; 0,2; ...; 0,6 мл $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину мангану і доводять до мітки 20%-ним водним розчином ОП-7, що відповідає концентрації НПАР в екстракті після розведення.

Методика атомно-абсорбційного визначення мангану з попереднім мицелярно-екстракційним концентруванням

У склянку об'ємом 150 мл вносять 1,0 г препарату ОП-7 і розчиняють у 100 мл води, що аналізується. До отриманого розчину додають 0,012 г 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу, 1 мл 1%-ного розчину сегнетової солі та перемішують. За допомогою розчину гідроксиду калію встановлюють рН системи 10,0. Нагрівають розчин на водяній бані до температури помутніння ($\approx 68^\circ\text{C}$) і витримують при цій температурі протягом 20 хв до повного розшарування фаз. Після охолодження водну фазу відділяють декантацією, а мицелярну фазу (3 мл) розбавляють до 5 мл дистильованою водою та проводять ААС визначення мангану. Вміст мангану у пробі знаходять за калібрувальним графіком. Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Застосування ПАР у хроматографічних методах аналізу

Мицелярні розчини ПАР та ПАР-стабілізовані емульсії знайшли широке та різноманітне застосування у хроматографічному аналізі. Вони використовуються як модифікатори рухомих та нерухомих фаз у високоефективній рідинній (ВЕРХ), тонкошаровій (ТШХ), електрокінетичній хроматографії, тощо. Час утримування і селективність розділення мікрокомпонентів у цих методах визначається концентрацією і природою ПАР; величиною рН і іонною силою розчинів; величинами констант зв'язування організованих систем з субстратами.

Мицелярна рідинна хроматографія. Використання розчинів ПАР з концентрацією вище критичної концентрації мицелоутворення як рухомих фаз в

обернено-фазовій високоефективній рідинній хроматографії призвело до виникнення міцелярної рідинної хроматографії (МРХ), яка є альтернативою класичній ВЕРХ з водно-органічними елюентами. Міцелярна рідинна хроматографія об'єднує можливості міцелярних розчинів з роздільною здатністю рідинної хроматографії.

Завдяки амфіфільній природі ПАР можливе одночасне розділення сумішей гідрофобних і гідрофільних субстратів. Особливо цікаві можливості виникають при використанні міцелярних елюентів в аналізі рослинних матеріалів, біологічних зразків та інших об'єктів, що містять мало розчинні у воді сполуки. Пробопідготовка таких об'єктів суттєво спрощується за рахунок солюбілізації компонентів міцелями ПАР. Використання міцелярних елюентів дозволяє не тільки покращити розділення, але і одночасно збільшити інтенсивність аналітичного сигналу за рахунок більш ефективного детектування, особливо при використанні флуоресцентного або фосфоресцентного детекторів. Міцелярна рідинна хроматографія потребує набагато менші кількості органічних розчинників, ніж у традиційних варіантах ВЕРХ.

Метод МРХ знаходить широке застосування в аналізі фармацевтичних препаратів, наприклад при аналізі стероїдів, сульфонамідів, амінокислот тощо. Ряд методик з використанням МРХ включені до Фармакопей провідних країн. Метод МРХ використовують і при аналізі біологічних матеріалів (препарати плаценти, крові тощо).

Ефективним виявилось застосування ПАР-стабілізованих мікроемульсій як рухомих фаз при аналізі харчових продуктів. Так, наприклад, мікроемульсія, стабілізована ДДСН та н-пропанолом, використовується при МРХ визначенні синтетичних антиоксидантів у молочних продуктах та дієтичних добавках. Мікроемульсії харчових масел використовуються у вигляді рухомих фаз для визначення в них вмісту антиоксидантів методом ВЕРХ з УФ-детектуванням.

Міцелярна тонкошарова хроматографія (МТШХ). Після перших публікацій Армстронга у 1979 р. ПАР-стабілізовані рухомі фази у ТШХ стали об'єктом пристальної уваги завдяки високій селективності, низькій собівартості

та низькій токсичності. Все це дозволило значно розширити можливості тонкошарової хроматографії.

В основу механізму утримання у МТШХ, як і в інших варіантах міцелярної хроматографії, покладені наступні властивості міцел:

- здатність солюбілізувати і концентрувати речовини;
- вибірковий характер солюбілізації за рахунок електростатичних, донорно-акцепторних і гідрофобних взаємодій, що обумовлює диференціювання і розділення сполук з різними константами зв'язування;
- здатність окремих іонів і молекул ПАР сорбуватися на поверхні сорбенту і у динамічному режимі змінювати властивості нерухомої фази.

Ефективність зв'язування речовин міцелами визначається як особливостями самих міцел ПАР, так і природою субстрату. Так, прямі міцели зв'язують гідрофобні сполуки, а обернені міцели – гідрофільні. Більш тонке диференціювання речовин обумовлено такими факторами, як співвідношення заряду міцели і субстрату (наприклад, міцели АПАР зв'язують катіонні субстрати); присутністю функціональних груп у молекулах ПАР і субстрату; наявністю у вуглеводневому радикалі ароматичних кілець та ін.

На відміну від класичної тонкошарової хроматографії з водно-органічними розчинниками, субстрати у МТШХ розподіляється не тільки між рухомою та нерухомою фазами, але і додатково всередині рухомої фази – між водою і міцелами ПАР.

Міцелярні рухомі фази у ТШХ використовують для розділення поліциклічних ароматичних вуглеводнів, пестицидів, нуклеотидів, амінокислот, харчових барвників, лікарських препаратів, зокрема, сульфаніламідів, пеніцилінів, водорозчинних вітамінів тощо. У методі МТШХ ефективним виявилось використання як рухомих фаз і ПАР-стабілізованих емульсій. Так, мікроемульсії на основі ДДСН та н-пентанолу використані як модифікатор рухомої фази при розділенні алкалоїдів, ароматичних амінів, аліфатичних та ароматичних амінокислот.

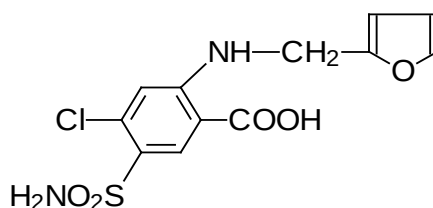
Міцелярна електрокінетична хроматографія (МЕКХ). Важливим результатом використання міцелярних розчинів у капілярному зонному електрофорезі є створення у 1984 р. методу міцелярної електрокінетичної хроматографії, що поєднує переваги вискоефективної рідинної хроматографії та капілярного зонного електрофорезу. Висока швидкість та ефективність розділення нейтральних і заряджених, низькомолекулярних і високомолекулярних сполук, хелатів металів, енантіомерів, оптичних ізомерів у їх сумішах є причинами інтенсивного розвитку МЕКХ в останні роки. Метод широко використовується не тільки для розділення і визначення речовин, але і для вивчення різноманітних процесів у розчинах. Ефективним виявилось і застосування у методі МЕКХ мікроемульсій, які використовують, зокрема, для розділення фенольних антиоксидантів, водорозчинних та жиророзчинних вітамінів.

Таким чином, заміна традиційних органічних та водно-органічних рухомих фаз на міцелярні та мікроемульсійні надала ряд переваг, головними з яких є збільшення швидкості та селективності розділення речовин, розширення можливостей методу та підвищення екобезпечності хроматографічного аналізу.

Лабораторна робота 25

Визначення фуросеміду методом міцелярної рідинної хроматографії

Фуросемід є ефективним диуретичним засобом. Фуросемід не розчинний у воді і при його визначенні звичайно використовують органічні розчинники. Метод міцелярної рідинної хроматографії дозволяє швидко та екобезпечно визначати фуросемід у лікарських формах та біологічних рідинах.



Нижня межа визначення фуросеміду методом МРХ становить 3 нг/мл. Рухома фаза складається з додецилсульфату натрію та модифікатору н-пропанолу. Після приготування рухому фазу пропускають через фільтр з розміром пор 0,45µm.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Субстанція фуросеміду.
2. Розчини фуросеміду, 10 та 100 мкг/мл.
3. Розчини додецилсульфату натрію, 0,06 та 0,10 моль/л.
4. Пропанол.
5. Фосфатний буферний розчин (рН 3), 0,01 моль/л.
6. Мікропіпетка ємністю 20-200 µл.
7. Мірні піпетки ємністю 1, 5 мл.
8. Мірні колби ємністю 25, 100 мл.
9. Хроматограф з УФ-детектором.
10. Колонки C₁₈ (Hewlett-Packelheim; розмір: 5µm, 125·4,6 mm).

Методика роботи

Приготування розчину фуросеміду. Наважку препарату 10 мг розчиняють у 10 мл етанолу, переносять у колбу на 100 мл, додають фосфатний буферний розчин з рН 3, доводять до мітки 0,1 моль/л розчином ДДСН і перемішують.

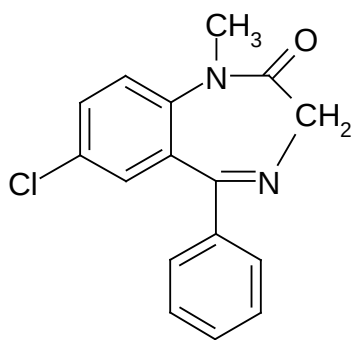
Побудова калібрувального графіка. У шість мірних колб ємністю 25 мл вносять 1, 2, 3, 4, 5 мл розчину фуросеміду з концентрацією 100 мкг/мл, розводять до мітки 0,1 моль/л розчином додецилсульфату натрію та перемішують. Відбирають аліквоти отриманих розчинів мікропіпеткою і вводять у хроматографічну систему з C₁₈ колонкою, використовуючи як рухому фазу 8%-ний розчин пропанолу у 0,06 моль/л розчині ДДСН при рН 3. Проводять УФ-детектування системи при $\lambda=274$ нм.

Для визначення фуросеміду у розчині з невідомою концентрацією у мірну колбу ємністю 25 мл, що містять виданий викладачем розчин задачі, додають до мітки 0,1 моль/л розчин додецилсульфату натрію і перемішують. Відбирають аліквоти отриманого розчину мікропіпеткою і вводять у хроматографічну систему. Проводять УФ-детектування системи при $\lambda=274$ нм. Вміст фуросеміду знаходять за допомогою калібрувального графіка. Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

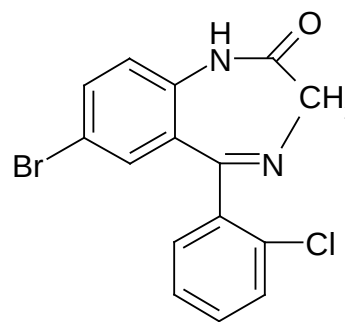
Лабораторна робота 26

Визначення діазепаму та феназепаму методом міцелярної рідинної хроматографії

Діазепам та феназепам широко використовуються у медицині завдяки їх знеболюючим, антидепресивним та седативним властивостям.



діазепам



феназепам

Міцелярна рідинна хроматографія дає можливість швидкого, селективного та екобезпечного визначення цих препаратів у біологічних рідинах, зокрема у крові. МРХ дозволяє також проводити аналіз таких гідрофобних сполук без попереднього розчинення і екстракції матриці в органічний розчинник. Прямолінійна залежність сигналу хроматографічної системи від концентрації препаратів у розчині спостерігається при вмісті діазепаму та феназепаму 150-1500 нг/мл та 50-250 нг/мл, відповідно. Нижня межа МРХ визначення препаратів становить 3 нг/мл та 2 нг/мл, відповідно. Рухома фаза складається з додецилсульфату натрію та модифікатора 1-бутанолу. Після приготування рухому фазу пропускають через фільтр з розміром пор 0,45μm.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Субстанції діазепаму та феназепаму.
2. Розчини діазепаму і феназепаму у 0,1 моль/л розчині ДДСН, 1 та 100 мкг/мл.
3. Розчин додецилсульфату натрію, 0,06 та 0,1 моль/л.
4. 1-бутанол.
5. Фосфатний буферний розчин (рН 7), 0,01 моль/л.
6. Мірні піпетки ємністю 1, 10 мл.
7. Мікропіпетка ємністю 20-200 μл.
8. Хроматограф з УФ-детектором.
9. Колонки C₁₈ (Hewlett-Packelheim; розмір: 5μm, 120·4,6 mm).
10. Термостат (25±0,2 °C).

Методика роботи

Визначення діазепаму.

Побудова калібрувального графіка. Для побудови калібрувального графіка у шість мірних колб ємністю 25 мл вносять 4, 7, 10, 16, 20 мл розчину діазепаму з концентрацією 1 мкг/мл, розводять до мітки 0,1 моль/л розчином додецилсульфату натрію та перемішують. Відбирають аліквоти отриманих розчинів мікропіпеткою і вводять у хроматографічну систему з C₁₈ колонкою при температурі 25±0,2 °C, використовуючи як рухому фазу 5%-ний розчин бутанолу в 0,06 моль/л розчині ДДСН при рН 7. Проводять УФ-детектування системи при λ=230 нм.

Визначення феназепаму.

Побудова калібрувального графіка. Для побудови калібрувального графіка у шість мірних колб ємністю 25 мл вносять 1,5, 2, 3, 4, 6 мл розчину феназепаму із концентрацією 1 мкг/мл, розводять до мітки 0,1 моль/л розчином додецилсульфату натрію та перемішують. Відбирають аліквоти отриманих розчинів мікропіпеткою і вводять у хроматографічну систему з C_{18} колонкою при температурі $25 \pm 0,2$ °C, використовуючи як рухому фазу 5%-ний розчин бутанолу в 0,06 моль/л розчині ДДСН при рН 7. Проводять УФ-детектування системи при $\lambda = 230$ нм.

Для визначення діазепаму та феназепаму у розчині з невідомою концентрацією у мірні колби ємністю 25 мл, що містять виданий викладачем розчин задачі, додають до мітки 0,1 моль/л розчин додецилсульфату натрію і перемішують. Відбирають аліквоти отриманих розчинів мікропіпеткою і вводять у хроматографічну систему. Проводять УФ-детектування при $\lambda = 230$ нм.

Вміст діазепаму та феназепаму знаходять за допомогою калібрувальних графіків. Проводять статистичну обробку результатів аналізу: обчислюють стандартне відхилення результатів визначення та довірчий інтервал.

Лабораторна робота 27

Одначасне визначення водо- та жиророзчинних вітамінів методом вискоєфективної тонкошарової хроматографії з використанням міцелярної рухомої фази

Вітаміни B_1 і B_{12} є іонними сполуками, вітамін B_6 проявляє гідрофільні властивості, а жиророзчинні вітаміни А та Е відносяться до гідрофобних сполук. Методом вискоєфективної тонкошарової хроматографії при застосуванні фракційного елюювання за допомогою водно-міцелярної рухомої фази можливе одночасне визначення гідрофільних та гідрофобних вітамінів у їх суміші. Як першу рухому фазу використовують бензен, другим елюентом є міцелярний розчин додецилсульфату натрію. Для приготування стандартних розчинів вітамінів групи В використовують водні ампульні розчини, а для вітамінів А і Е - масляні.

Необхідні реагенти, посуд, прилади

1. Водні стандартні розчини вітамінів групи В, 0,25 мг/мл.
2. Метанольні стандартні розчини вітамінів А і Е, 0,25 мг/мл.
3. Розчин додецилсульфату натрію, 0,02 моль/л.
4. Пластини «Сорбфіл» для ТШХ.
5. Бензен.
6. УФ-лампа, $\lambda = 254$ нм.
7. Камери для ТШХ.
8. Мікрошприц МШ-1.

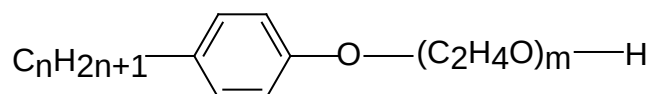
Методика роботи

На пластини «Сорбфіл» наносять по 1 мкл розчинів вітамінів групи В та 3 мкл розчинів вітамінів А та Е. Пластини піддають фракційному елююванню – спочатку використовують бензен для розділення гідрофобних вітамінів А та Е, а потім пропускають міцелярну рухому фазу додецилсульфату натрію до нижньої межі плями вітаміну А. Пластини висушують на повітрі та проводять детектування в УФ-світлі при $\lambda=254$ нм.

ВЛАСТИВОСТІ ПАР: ДОВІДНИКОВІ ДАНІ

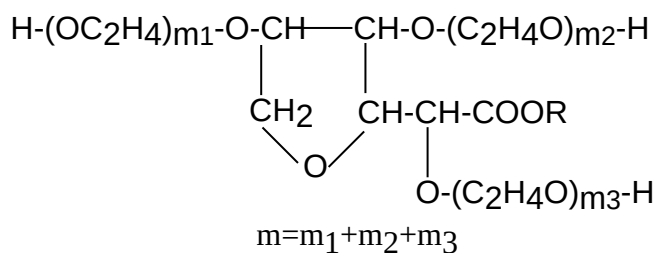
НЕІОННІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

НПАР на основі алкілфенолів:



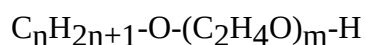
Препарат	n	m	Мм	ККМ, ммоль/л
ОП-7	8-10	6-7	~484	0,12
ОП-10	8-10	10-12	~647	0,20
Тритон Х-100	8	~10	~646	0,21
Тритон Х-305	8	~30	1528	~0,3
Тритон Х-405	8	~40	1966	~0,3

НПАР на основі ефірів сорбітану



Препарат	m	Мм	ГЛБ
Tween 20	21-22	1128	16,7
Tween 21	18-24	523	13,3
Tween 40	18-22	1284	8,7
Tween 60	18-22	1312	14,9
Tween 80	21-26	1310	15,0

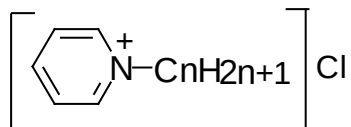
НПАР на основі первинних жирних спиртів:



Препарат	n	m	Мм
Синтанол ДС-10	10-18	8-10	710
Синтанол АЛМ-10	12-14	9	596
Синтанол АЦСЭ-12	16-20	9	694
ОС-20	14-18	20	~1180

КАТІОННІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

Хлориди алкілпіридинію:



Препарат	n	Мм	ККМ, ммоль/л, t=30°C
хлорид децилпіридинію	10	255,8	59
хлорид ундецилпіридинію	11	269,8	31
хлорид додецилпіридинію	12	283,9	16
хлорид тридецилпіридинію	13	297,7	8,5
хлорид тетрадецилпіридинію	14	312,0	4,5
хлорид пентадецилпіридинію	15	325,9	2,3
хлорид цетилпіридинію	16	340,0	1,2

Література

Ariga K., Kunitake T. Supramolecular Chemistry - Fundamentals and Applications. 2006. -208 p.

Atwood J. Steed J. Encyclopedia Supramolecular Chemistry. Vol. 1, 2. 2004. – 1648 p.

Tharwat F. Tadros Applied Surfactants: Principles and Applications. – Wiley-VCH, 2005. -654 p.

Куліченко С.А., Дорошук В.О. Організовані середовища поверхнево-активних речовин в аналізі. – К.: Київ. ун-т, 2010. - 107 с.

Навчальне видання

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Куліченко Сергій Анатолійович

Дорошук Володимир Олександрович

Лелюшок Сергій Олександрович

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНА ХІМІЯ

Організовані середовища

Навчальний посібник

Комп'ютерна верстка - С.А. Куліченко