

стю ~ 1°C / хв. Температуру помутніння реєстрували при появі характерної опалесценції розчинів. За рахунок більшої густини міцелярної фази у порівнянні із густиною водної фази, утворювана фаза НПАР збиралась на дні мірного циліндра. Час фазового розшарування становив 15-30 хвилин.

Результати та їх обговорення. У роботі вивчено фазоутворення у системі на основі неіонної ПАР Triton X-100 у присутності фуросеміду та фенолу. Так, помутніння й розшарування фаз в 10 мл 1 %-ного розчину НПАР спостерігається при 66 °С. В аналогічних умовах у присутності 0,5 % фенолу значення T_p становить 39 °С. Зниження температури помутніння у досліджуваній системі можна пояснити частковим заміщення молекул води у сольватній оболонці НПАР фенолом, водень гідроксильної групи якого також може утворювати водневі зв'язки із атомами поліоксетиленового ланцюгу молекули Triton X-100.

Введення в досліджені системи 0,001 моль/л добавок фуросеміду веде до додаткового зменшення температури помутніння досліджуваних розчинів на 4 °С в обох випадках.

Висновок. Встановлено, що введення у водні розчини НПАР фенолу призводить до суттєвого зниження температури помутніння. Таким чином, низькотемпературні варіанти міцелярної екстракції вбачаються досить перспективними для концентрування лабільних субстратів.

1. Дорошук, В.О., Куліченко, С.А. Концентрирование кадмия фазами неіонного ПАВ ОП-10 при температуре помутнения // Журн. аналит. хим. - 2005. - Т. 60, №5. - С. 458-463. 2. Логунова, И.В., Богомолова, Н.С., Чистяков, В.В. Определение проксодолола в сыворотке крови с использованием ВЕЖХ. // Хим.-фарм. журн. - 2006. - Т. 40, №2. - С. 44-46. 3. Рухадзе, М.Д., Окуджава, В.М., Алексишвили, М.М., и др. Определение хлорпромазына в плазме крови методом ион-парной ВЕЖХ: изучение фармакокинетики хлорпромиазана на кроликах // Хим.-фарм. журн. - 1999. - Т. 33, №7. - С. 41-43. 4. Штыков, С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. - 2002. - Т. 57, №10. - С. 1018-1028. 5. Briganti, G., Puvvada, S., Blankschein, D. Effect of Urea on Micellar Properties of Aqueous Solutions of Nonionic Surfactants // J. Phys. Chem. - 1991. - Vol. 95, №22. - P. 8989-8995. 6. Capella-Peiro, M., Bose, D., Gil-Agust, A., Esteve-Romero, J. Direct injection micellar liquid chromatographic

determination of benzodiazepines in serum // Journal of Chromatography B. - 2002. - Vol. 780. - T. 40, №2. - P. 241-249. 7. Donbrow, M., Azaz, E. Solubilization of Phenolic Compounds in Nonionic Surface-Active Agents. II. Cloud Point and Phase Changes in Solubilization of Phenol, Cresols, Xylenols, and Benzoic Acid // Journal of Colloid and Interface Science. - 1976. - Vol. 57, №1. - P. 20-27. 8. Doroschuk, V.O., Kulichenko, S.A., Lelyushok, S.O. The influence of substrate charge and molecular structure on interphase transfer in cloud point extraction systems // J. Colloid Interface Sci. - 2005. - Vol. 291, №1. - P. 251-255. 9. Doroschuk, V.O., Lelyushok, S.O., Ishchenko, V.B., Kulichenko, S.A. Flame atomic absorption determination of manganese (II) in natural water after cloud point extraction // Talanta. - 2004. - Vol. 64, №4. - P. 853-856. 10. Filik, H., Sener, I., Cekic, S.D., et al. Spectrophotometric Determination of Paracetamol in Urine with Tetrahydroxycalix arene as a Coupling Reagent and Preconcentration with Triton X-114 Using Cloud Point Extraction // Chem. Pharm. Bull. - 2006. - Vol. 54, №6. - P. 891-896. 11. Garrido, M., Di Nezio, M.S., Lista, A.G., et al. Cloud-point extraction/preconcentration on-line flow injection method for mercury determination // Anal. Chim. Acta. - 2004. - Vol. 502, №2. - P. 173-177. 12. Guifang Jia., Chenglu Bi., Qiuxia Wang., et al. Determination of Etopenprox in environmental samples by HPLC after anionic surfactant micelle-mediated extraction (coacervation extraction) // Anal. Bioanal. Chem. - 2006. - Vol. 384. - P. 1423-1427. 13. Hinze, W.L., Pramauro, E.A. Critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud point extractions): theory and applications // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. - 1993. - Vol. 24, №2. - P. 133-177. 14. Lopes, A.S., Garcia, J.S., Catharino, R.R., et al. Cloud point extraction applied to casein proteins of cow milk and their identification by mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. - 2006. - Vol. 590. - P. 166-172. 15. Martinavaro-Dominguez, A., Capella-Peiro, M., Gil-Agusti, M., et al. Therapeutic Drug Monitoring of Anticonvulsant Drugs by Micellar HPLC with Direct Injection of Serum Samples // Clinical Chem. - 2002. - Vol. 48, №10. - P. 1-7. 16. Quina, F.H., Hinze, W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind. Eng. Chem. Res. - 1999. - Vol. 38, №11. - P. 4150-4168. 17. Shariati, S., Yamini, Y. Cloud point extraction and simultaneous determination of zirconium and hafnium using ICP-OES // J. Colloid Interface Sci. - 2006. - Vol. 298, №1. - P. 419-425. 18. Shi, Z., Zhu, X., Zhang, H. Micelle-mediated extraction and cloud point preconcentration for the analysis of aesculetin and aesculetin in Cortex fraxini by HPLC // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. - 2007. - Vol. 44. - P. 867-873. 19. Wang, C.C., Luconi, M.O., Masi, A.N., et al. Determination of terazosin by cloud point extraction-fluorimetric combined methodology // Talanta. - 2007. - Vol. 27. - P. 1779-1783. 20. Wang, Z., Zhao, F., Li, D. Determination of solubilization of phenol at coacervate phase of cloud point extraction // Colloids Surfaces. - 2003. - Vol. 216, №1-3. - P. 207-211. 21. Yu, H., Man, B.K., Chan, L., et al. Cloud-point extraction of nodularin-R from natural waters // Analytica Chimica Acta. - 2004. - Vol. 509. - P. 63-70. 22. Yu, H., Man, B.K., Chan, L.L., et al. Cloud-point extraction of nodularin-R from natural waters // Anal. Chim. Acta. - 2004. - Vol. 509. - P. 63-70.

Надійшла до редколегії 17.03.08

УДК 541.122; 536.7

В. Судацова, д-р хім. наук, М. Шевченко, студ., В. Єременко, інж.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ SI-MG

Методом калориметрії при 1200 К визначені парціальні ентальпії змішування розплавів системи кремній-магній, і змодельовані термодинамічні активності компонентів з координат лінії ліквідусу.

Thermochemical properties of alloys in system silicon-magnesium are defined by calorimetric method at 1200 K, and thermodynamic activities of components are modeled from liquidus coordinates.

Вступ. Силіцій та силіційвмісні лігатури використовують для розкиснення, легування сплавів, нанесення захисних покриттів, створення великих інтегральних схем та сонячних батарей. Всі ці процеси пов'язані з плавленням, тому для їх вдосконалення необхідні відомості про фізико-хімічні властивості рідких сплавів, основними з яких є термодинамічні. Систематичне вивчення термодинамічних властивостей рідких і твердих сплавів дозволяє встановити оптимальні умови їх одержання й експлуатації, а також поповнити бази даних.

Термодинамічні властивості розплавів Si-Mg вивчені ізопієстичним методом при 1350 К [8], методом точки кипіння при 1389 К [5] і калориметрії при 1130 К [7]. Так як між цими даними є розбіжності, ми уточнили ентальпії змішування розплавів Si-Mg методом калориметрії при 1200 К. Виявилось, що одержані у [8] і нами дані співпадають у межах експериментальних похибок. Згідно з нашими даними, інтегральна ентальпія розчинення до $X_{Si} \leq 0,09$ змінюється плавно, при $0,09 \leq X_{Si} \leq 0,14$

вона не залежить від складу, а для сплавів з $X_{Si} \geq 0,14$ зменшується і навіть приймає додатні значення. З цього ясно, що при $T = 1200$ К і $X_{Si} = 0,09$ досягається межа розчинності силіцію у рідкому магнії.

Порівняння з діаграмою стану системи Si-Mg [3] показало, що у межах похибок експериментів границі розчинності співпадають (на діаграмі стану $X_{Si} = 0,09$). Встановлено, що перша парціальна ентальпія розчинення кремнію складає -52 ± 3 кДж/моль.

Встановлено, що результати [7-8] задовільно узгоджуються між собою. Використовуючи значення активностей силіцію у розплавах системи Si-Mg при 1350 К, встановлені ізопієстичним методом [8], і встановлені нами $\Delta \bar{H}_{Si}$ розраховані ентропії змішування. Встановлено, що $\Delta \bar{S}_{Si}$ у вивченому інтервалі складів є невеликими додатними величинами, а із збільшенням вмісту силіцію вона різко

зменшується і прямує у від'ємну область. Це пов'язано з тим, що при $x_{Si} = 0,333$ утворюється сполука, яка плавиться конгруентно, і при підході до цієї області відбувається упорядкування в розплаві. Враховуючи, що радіуси Si і Mg близькі, а потенціал іонізації магнію значно менший, ніж у силіцію, тому сильна міжчасткова взаємодія у розплавах системи Si-Mg є зрозумілою.

Система Mg-Si характеризується наявністю сполуки Mg_2Si , що плавиться конгруентно при $1085^\circ C$, і двох евтектик при мольних частках Mg 0.47 та 0.9884, при температурах $945^\circ C$ та $637.6^\circ C$ відповідно. Ентальпія утворення сполуки Mg_2Si наведена в [4] і дорівнює -26.3 кДж/моль.

Активності Si при температурі ліквідусу розраховані в інтервалі $0 \leq x_{Mg} \leq 0.47$ за рівнянням Шредера: $a_{Si} = \exp(\Delta S_{пл}(Si) \cdot (T_{лік} - T_{пл}(Si)) / RT_{лік})$, а при $0.47 \leq x_{Mg} \leq 0.9884$ – за рівнянням Хауффе-Вагнера:

$$\Delta \mu(Si) = \Delta S_{melt}(Mg_2Si) \cdot \left(-\frac{x_2}{x_2 - y_2} \cdot (T_{melt} - T_{liq}) - y_2 \cdot \int_{y_2}^{x_2} \frac{T_{melt} - T_{liq}}{(x_2 - y_2)^2} dx \right)$$

Інтегруванням рівняння Гіббса-Дюгема: $x_{Mg} \cdot d \ln \gamma_{Mg} + x_{Si} \cdot d \ln \gamma_{Si} = 0$ обчислено активності Mg розплавів Mg-Si. Ці значення можна порівняти із даними [2], де наведений тиск насиченої пари над розплавом Mg-Si. При температурах $1000-1300^\circ C$ леткістю Si можна знехтувати (так, при $T=1300 K$ $p(Si)=0.0021$ Па). Отже, тиск насиченої пари над

розплавом є тиском Mg. Враховуючи це, ми оцінили активності Mg. Отримані значення активностей Mg хоч і не зовсім співпадають, проте виявляють чітку кореляцію між собою. Виявлено, що коефіцієнт активності Si розплавів Mg-Si в інтервалі $0 \leq x_{Mg} \leq 0.47$ складає 1-0.7, тоді як активність Mg розплавів Mg-Si швидко зменшується в інтервалі $x_{Mg} 0.7 \leq x_{Mg} \leq 1$ (рис.1а).

Також за координатами лінії ліквідусу при $x_{Mg} 0-0.47$ можна оцінити парціальні та інтегральні ентальпії змішування Mg та Si розплавів Mg-Si в наближенні регулярних розчинів за розв'язком системи рівнянь

$$(a - b \cdot T_{liq}) x_{Mg}^2 = \Delta S_{пл}(Si) \cdot (T_{лік} - T_{пл}(Si)) - R \cdot T_{лік} \cdot \ln(x_{Si});$$

тоді інтегральна ентальпія змішування розплавів Mg-Si

$\Delta H = a \cdot x_{Mg} \cdot x_{Si}$. Визначено, що $\Delta \overline{H}_{Si}^\infty = a = -44$ кДж/моль. Отримане значення дещо відрізняється від експериментального, бо точність визначення координат лінії ліквідусу з діаграми стану є обмеженою.

На рис.1(б) наведені активності в розплавах Mg-Si, Mg-Ge, Mg-Sn, Mg-Pb. Із графіку видно, що залежність активностей компонентів сплавів від складу розплаву для цих систем є дуже схожою. Лінія $a(Mg)$ -інтегр розрахована нами з активностей Si інтегруванням рівняння Гіббса-Дюгема; лінія $a(Mg)\#$ - літературні дані [8]; лінія $a(Mg)$ -тиск – активності, розраховані за даними по тиску насиченої пари [2].

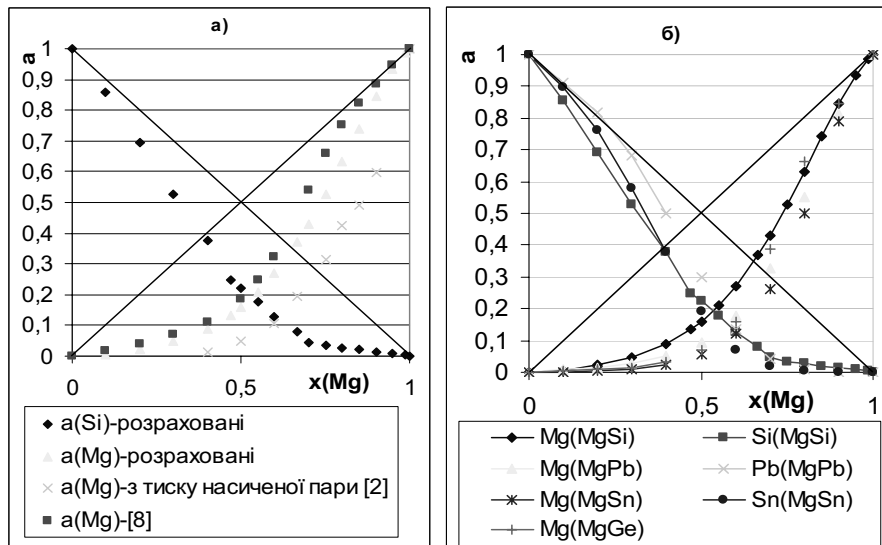


Рис. 1. Активності Mg та Si (а) та компонентів розплавів двохкомпонентних систем Mg-Si, Ge, Sn, Pb (б)

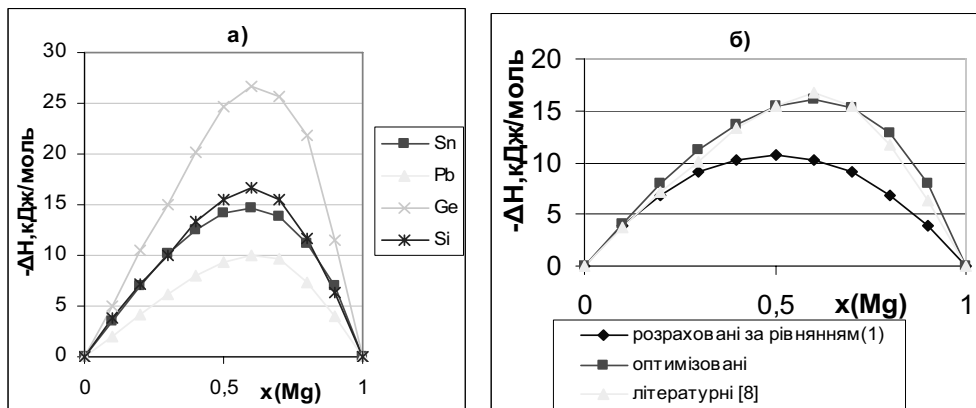


Рис. 2. Інтегральні ентальпії змішування розплавів систем Mg-Si, Ge, Sn, Pb (а); системи Mg-Si, отримані різними методами (б)

Парціальні та інтегральні ентальпії змішування для системи Mg-Si оцінені за розробленою нами методикою, яка базується на наступних рівняннях:

$$\begin{aligned} (\mu_1^i)_{T_p} &= (\mu_1^{So})_{T_p}; \\ \mu_1^o + RT_p \ln a_1^i &= (\mu_1^{So})_{T_p}; \\ RT_p \ln \gamma_1^i &= (-\Delta G_{пл.})_{1,T_p} - RT_p \ln x_1^i; \\ \Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_1^{надп.} &= -\Delta G_{пл.,1} - RT \ln x_1^i. \end{aligned} \quad (1)$$

Так як $\Delta \bar{H}_1$ і $\Delta \bar{S}_1^{надп.}$ мало змінюються з температурою, ми припустили, що вони є функціями тільки складу. З іншого боку, парціальні мольні властивості компонентів рідких сплавів змінюються із складом плавно і їх можна апроксимувати яким-небудь класом аналітичних функцій, наприклад, ступеневими поліномами. Для знаходження коефіцієнтів цих функцій ми застосували дані діаграм стану, оскільки рівняння (1) в кінці кінців можна представити так:

$$\sum_i a_i x_2^i - T_p \sum_i b_i x_2^i = \Delta S_{пл.,1}(T_p - T_{пл.,1}) - RT \ln x_1^i.$$

Якщо із діаграм стану зняти достатньо велику кількість координат кривої ліквідус, то в результаті отримаємо перевизначену систему рівнянь, яку можна перетворити в нормальну з використанням методу найменших квадратів та потім розв'язати, наприклад, за методом Гаусса. Весь розрахунок виконувався на комп'ютері за спеціально розробленою програмою.

Відомо, що парціальні термодинамічні функції найкраще описувати поліномами 3-4 ступеню. Додатковим критерієм є не дуже значна розбіжність між значеннями

$$\left(\Delta \bar{G}_1\right)_{T_i} \text{ і } \left(\Delta \bar{G}_1\right)_{T_{осл.}}$$

Виявилось, що при підвищенні показника ступеню з 2 до 3 погіршується узгодження між розрахованими та дослідними величинами. Це обумовлено неточностями в значеннях T_p і X_i , які ми визначаємо з графічно представленої діаграми стану з точністю ± 5 K та 0,01 відповідно. Оскільки значення X_i підносяться у ступінь (2, 3 тощо), то вплив похибок дуже значний. Тому краще за все обмежитися показником ступеню, рівним 2.

Це є наближенням регулярних розчинів, тоді як, порівнюючи з системами Mg-Sn та Mg-Pb, можна помітити певну асиметричність залежності інтегральної ентальпії змішування від складу розплаву. Максимум інтегральної ентальпії зміщений від еквімолярного співвідношення в напрямку стійких сполук Mg_2Si , Mg_2Sn , Mg_2Pb . Для всіх сис-

тем Mg-IVa-метал максимум інтегральної ентальпії змішування розплавів знаходиться близько $x_{Mg}=0,6$.

Згідно з дослідженнями, виконаними методом калориметрії, парціальна ентальпія кремнію в системі Mg-Si при нескінченному розведенні становить -51 ± 2 кДж/моль, а моделювання за діаграмою стану дало $a_2 = -43$ кДж/моль.

Як видно з рис.2, наближення регулярних розчинів (рис.1 - розраховані) недостатньо добре корелює з експериментальними даними (рис.1 – літературні [8]). Близькість інтегральних ентальпій спостерігається лише при малих кількостях Mg. Однак, якщо замість формули $\Delta H = a_2 \cdot x_{Mg}^*(1-x_{Mg})$ використовувати модель, у якій $\Delta H = a_2 \cdot f^*(1-f) \cdot k$, де $f = x_{Mg}/((1-k) \cdot x_{Mg} + k)$, а $k = 1/(1-x_{maxMg}) - 1$ (ця модель генерує функцію з максимумом при $x_{maxMg}=0,6$), то результати (рис.2 - оптимізовані) дуже добре співпадають з літературними даними.

На рис.2 також порівняні інтегральні ентальпії змішування розплавів систем Mg-Si, Mg-Ge, Mg-Sn, Mg-Pb. Як видно, у системі Mg-Ge наявний максимальний екзотермічний ефект змішування, а при переході до сплавів систем Mg-Si та Mg-Pb цей ефект зменшується. Цей факт можна пояснити, по-перше, тим, що електронегативність Ge (2,0) більша, ніж у Si (1,9) та Sn (1,93); водночас електронегативність Mg становить 1,2 (згідно [1]). Атомні радіуси елементів [6] є такими (нм): Mg 0,160; Si 0,0134; Ge 0,139; Sn 0,158; Pb 0,175. Отже, достатньо велика різниця між атомними радіусами спостерігається у системах Mg-Si та Mg-Pb, що також зменшує екзотермічні ефекти змішування в них. Аналогічно ΔH змінюються і температури плавлення сполук (°C): Mg_2Si 1085; Mg_2Ge 1117; Mg_2Sn 771; Mg_2Pb 550. Тобто, найбільш енергетично вигідні сполуки є водночас і найбільш тугоплавкими.

1. Бацанов, С. Структурная химия. Факты и зависимости. – М.: Диа-лог-МГУ, 2002. – 292 с. 2. Глазов, В.М., Павлова, Л.В., Поляков, К.Б. р-Т-х-Диаграммы двойных систем Mg-Si, Mg-Ge, Mg-Sn // Неорганические материалы – 1983 – Т.19, №9. – С. 1465-1469. 3. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1998, Том 1. 4. Кубашевский, О., Олкокк, С.Б. Металлургическая термохимия (пер. с англ.). М.: Металлургия. 1982, с. 391. 5. Поляков, К.Б. Исследование термодинамических свойств и термической стабильности полупроводниковых соединений магния с элементами IV группы Периодической системы Д.И. Менделеева // Автореф. дисс. ...к.х.н. – М., 1981. 6. Современная кристаллография. – М.: Наука, 1979 г. – В 4х томах. 7. Судавцова, В.С., Баталин, Г.И., Зеленина, Л.Н. Термодинамические свойства расплавов систем Si – (Mg, Sb) // Укр. хим. журн. – 1988. – Т. 54, № 6. – С. 655-657. 8. Eldidge, J.M., Miller, E., Komarek, K.L. Thermodynamic Properties of Liquid Magnesium-Silicon Alloys. Discussion of the Mg-Group IV B Systems // Trans. Met. Soc. AIME. – 1967. – Vol. 239, №6. – P. 775-787.

Надійшла до редколегії 07.03.08

УДК 543.422, 661.183.1

С. Лелюшок, канд. хім. наук, М. Іщенко, канд. хім. наук, С. Куліченко, канд. хім. наук, В. Дорошук, канд. хім. наук

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ПОЛУМЕНЕВОЮ АТОМІЗАЦІЄЮ

Досліджено вплив ПАР різних типів на сигнал атомно-абсорбційного визначення металів і показана можливість зниження межі атомно-абсорбційного визначення свинцю, мангану та кадмію за рахунок модифікуючої дії неіонних ПАР. На прикладі нікелю та свинцю показано вплив заряду ПАР та "магічної" дії критичної концентрації міцелотворення на чутливість атомно-абсорбційного визначення металів.

The influence of the different type of surfactants on the analytical signal of flame atomic absorption determination of heavy metals was investigated. The possibility of the decrease of the limit determination of lead, manganese and cadmium at the expense of modifying actions of non-ionic surfactants was shown. On the example of nickel and lead the influence of charge of the surfactant and "magical" action of the critical micelle concentration on the detection sensitivity of atomic absorption determination of heavy metals was shown.

Вступ. У методі міцелярної екстракції колектором мікродомішок виступає фаза неіонної поверхнево-активної

речовини (НПАР) і подальше атомно-абсорбційне визначення металів проводиться за присутності у пробі значної