

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

$$\begin{aligned} (\mu_1')_{T_p} &= (\mu_1^{So})_{T_p}; \\ \mu_1^{lo} + RT_p \ln a_1' &= (\mu_1^{So})_{T_p}; \\ RT_p \ln \gamma_1' &= (-\Delta G_{пл.})_{1,T_p} - RT_p \ln x_1'; \\ \Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_1^{надп.} &= -\Delta G_{пл.,1} - RT \ln x_1'. \end{aligned} \quad (1)$$

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:

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

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 Mg₂Si, Mg₂Sn, Mg₂Pb. 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): Mg₂Si 1085; Mg₂Ge 1117; Mg₂Sn 771; Mg₂Pb 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

кількості НПАР [2; 7; 8; 10]. Загалом, використання поверхнево-активних речовин (ПАР) в атомно-абсорбційній спектроскопії (ААС) є перспективним прийомом покращення метрологічних характеристик аналізу [9;11]. При введенні ПАР у багатьох випадках покращується чутливість, селективність та точність ААС визначення іонів металів, іноді розширюється робочий діапазон кислотності [6]. Модифікуюча дія ПАР в атомно-абсорбційній спектроскопії з полуменевою атомізацією зазвичай пояснюється зменшенням розмірів крапель аерозолу, підвищенням ступеня його монодисперсності та дегідратацією іонів металів під дією ПАР [5]. Іноді проводяться аналогії дії ПАР з впливом органічних розчинників і допускається значимість фактору підвищення температури полум'я за рахунок згорання органічного компоненту проби. При цьому, ефективність модифікуючої дії у таких системах обумовлюється природою ПАР та їх вмістом у пробі. Разом з цим, у літературі відсутні критерії раціонального вибору умов використання та типу ПАР-модифікатора і здійснення вибору часто проводять після всебічного дослідження впливу ПАР на аналітичний сигнал з урахуванням температури атомізації, типу приладу тощо. Практично єдиними узагальненнями у цій області є рекомендація по використанню протилежно зарядженої по відношенню до заряду металу ПАР. При цьому відзначається певна "магічна" роль критичної концентрації міцелотворення ПАР (ККМ), при якій метрологічні характеристики методики стають оптимальними [5]. Тому раціональне застосування поверхнево-активних речовин в атомно-абсорбційному аналізі потребує детального дослідження і накопичення масиву експериментальних даних.

У роботі досліджено вплив ПАР різних типів на атомно-абсорбційне визначення кадмію, плумбуму, срібла, кобальту, нікелю та мангану. Ці метали відносяться до екотоксикантів техногенного походження або біометалів з низьким вмістом в об'єктах довкілля і контроль за їх вмістом без попереднього концентрування практично неможливий [4]. Важливо також було порівняти вплив широко використовуваних у міцелярній екстракції препаратів ОП-7 та ОП-10 на параметри ААС визначення з дією інших неіонних ПАР, що використовуються або можуть бути використані у таких системах (препарати типу неонол, Triton, Tween тощо). Для систематизації отриманих даних паралельно також прослідковували вплив іонних ПАР на атомно-абсорбційне визначення металів. Використання іонних ПАР дозволило також дослідити вплив загальної гідрофобності та заряду ПАР-модифікатора на характеристики ААС визначення досліджуваних металів.

Реагенти та апаратура. У роботі використали неіонні ПАР ОП-7, ОП-10, неонол АФ₉-10, Tween 40 та Tween 60. Як катіонні ПАР (КПАР) у роботі були використані хлориди та броміди алкілпіридинію з різною довжиною вуглеводневого радикалу. Хлориди додецилпіридинію (n=12) та цетилпіридинію (n=16) були фірми "Merck" з вмістом основної речовини > 99,5 %. Бромід тетрадецилпіридинію (n=14) та хлорид децилпіридинію (n=10) були синтезовані конденсацією піридину з відповідними алкілгалогенідами за методикою [1]. Вміст основної речовини в очищених перекристалізацією препаратах КПАР контролювали двофазним титруванням [1] і становив >99,5 %. Як аніонну ПАР (АПАР) у роботі використали додецилсульфат натрію фірми "Merck" з вмістом основної речовини > 99 %.

Вихідні робочі розчини срібла, кобальту, нікелю готували розчиненням точної наважки металу в азотній кислоті (1:1) згідно [3]. Для приготування робочих розчинів кадмію був використаний стандартний зразок

ГСОРМ ПК-1; розчини плумбуму та мангану готували з використанням зразків ГСОРМ-23.

У роботі був використаний атомно-абсорбційний спектрометр "Сатурн" (склад горючої суміші пропан - бутан - повітря).

Методика експерименту. У мірні колби об'ємом 25 мл вносили розраховану кількість розчину металу (V < 1 мл) і доводили до мітки водним розчином ПАР певної концентрації. Проводили вимірювання інтенсивності ААС сигналу розчинів металів з різними типами ПАР. Вимірювали інтенсивність отриманого за різних умов аналітичного сигналу та розраховували параметри градувальних графіків (ГГ) визначення металів: $I = a + b \cdot C_M$ (мкг/мл).

Порівняння коефіцієнтів a і b (співвідношення "шум - чутливість") ГГ дозволило адекватно оцінити перспективність використання досліджених ПАР для підвищення чутливості прямого ААС визначення металів, а у випадку неіонних ПАР – чутливості ААС визначення металів з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

Результати та їх обговорення.

КАДМІЙ. Встановлено, що збільшення концентрації неіонних ПАР ОП-7, ОП-10, неонол АФ₉-10, Tween 40 та Tween 60 в інтервалі концентрацій 1-10% підвищує аналітичний сигнал кадмію і нижня межа визначення зменшується. Так, у присутності ОП-7 межа виявлення кадмію (розрахована за 3σ-критерієм) зменшується у п'ять разів. Цікаво, що при використанні препаратів інших неіонних ПАР найбільше підвищення аналітичного сигналу спостерігається при концентрації НПАР-модифікатору, близькій до ККМ.

Введення у систему іонних ПАР, аналогічно дії неіонних препаратів, також дещо підвищує ААС сигнал кадмію. При цьому, суттєвої різниці модифікуючої дії катіонних та аніонних ПАР не спостерігається. Примітно, що збільшення гідрофобності катіонних ПАР в ряду солей алкілпіридинію з n=11-16 на величину сигналу ААС визначення кадмію практично не впливає.

НИКЕЛЬ. Встановлено, що додатки неіонних ПАР у широких концентраційних межах на параметри ААС визначення нікелю не впливають. На противагу до цього, додавання іонних ПАР дещо підвищує сигнал ААС визначення нікелю. Так, у присутності хлоридів додецил- та цетилпіридинію при концентрації на рівні ККМ спостерігається практично дворазове підвищення аналітичного сигналу, рис. При подальшому збільшенні вмісту катіонної ПАР залежність $I=f(C_{\text{КПАР}})$ виходить на плато.

Введення у систему додецилсульфату натрію також збільшує величину аналітичного сигналу нікелю. На відміну від катіонних ПАР, зростання концентрації ДДСН призводить до поступового підвищення чутливості визначення нікелю. Такий характер впливу ДДСН ілюструє сформульоване у літературі положення про підвищення ефективності дії протилежно зарядженої ПАР на ААС визначення металів [5] і може бути використаний при концентруванні іонів металів у фазу аніонних ПАР.

МАНГАН. Встановлено, що у присутності неіонного ОП-7 при концентрації > ККМ чутливість ААС визначення мангану зростає практично у півтора рази. Введення у систему додецилсульфату натрію та катіонних ПАР при $C_{\text{ПАР}} \leq \text{ККМ}$ також підвищує чутливість визначення металу. Однак, при подальшому збільшенні вмісту КПАР чутливість дещо зменшується, а у випадку аніонної ПАР - залишається постійною. Таким чином, у випадку мангану найбільш ефективним модифікатором виступає неіонна ПАР ОП-7.

ПЛУМБУМ. Доміцелярні концентрації ОП-7 зменшують сигнал атомно-абсорбційного визначення плумбуму. Подальше збільшення вмісту ОП-7 понад кри-

тичну концентрацію міцелоутворення навпаки підвищує чутливість такого визначення. Вплив аніонної ПАР на характеристики ААС визначення плюмбуму виявився дещо складнішим. Так, збільшення вмісту ДДСН до ККМ призводить до поступового підвищення аналітичного сигналу і при $C_{ПАР} \approx ККМ$ спостерігається дворазове підвищення чутливості. Подальше підвищення вмі-

ту аніонної ПАР дещо зменшує аналітичний сигнал ААС визначення іонів плюмбуму.

На прикладі неіонної та аніонної ПАР при атомно-абсорбційному визначенні плюмбуму ілюструється "магічна" дія ПАР в області ККМ.

Встановлено, що у широкому інтервалі концентрацій неіонної ПАР на параметри градувальних залежностей визначення кобальту та срібла не впливають.

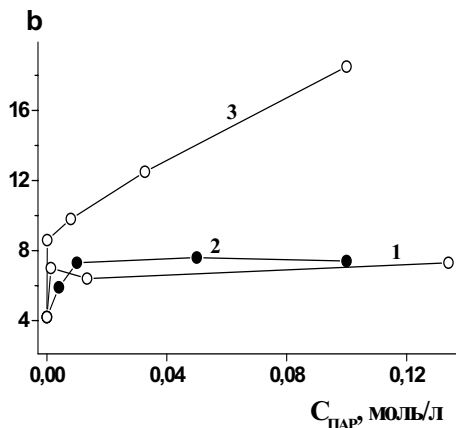


Рис. Залежність чутливості ААС визначення нікелю від концентрації ПАР: неонол АФ₉-10 (1), ДДПХ (2), ДДСН (3)

Таблиця

Вплив ПАР-модифікатора на сигнал ААС визначення металів з полуменевою атомізацією

ПАР	Метал					
	Pb	Mn	Cd	Co	Ni	Ag
Неіонні						
ОП-7	+	++	++	0	0	0
ОП-10	-	-	+	0	0	0
Неонол АФ ₉ -10	-	-	+	0	0	0
Твееп-40	-	-	+	0	0	0
Твееп-60	-	-	+	0	0	0
Катіонні						
УДПХ (n=11)	-	-	+	-	+	-
ДДПХ (n=12)	-	+	+	-	+	0
ТриДПХ (n=13)	-	-	+	-	+	-
ТДПХ (n=14)	-	-	+	-	+	-
ПДПХ (n=15)	-	-	+	-	+	-
ЦПХ (n=16)	-	+	+	-	+	0
Аніонні						
ДДСН	+	+	+	-	++	0

(0) - приріст сигналу відсутній

(+) - реєструється приріст аналітичного сигналу

(++) - суттєвий приріст аналітичного сигналу

(-) - не досліджували

Висновки. Аналіз отриманих у роботі та зведених у табл. даних показує, що використання неіонних ПАР як модифікаторів аналітичного сигналу дозволяє знизити межу атомно-абсорбційного визначення плюмбуму, мангану та кадмію. При цьому, специфічних проявів модифікуючої дії катіонних ПАР (впливу гідрофобності) не спостерігали. Разом з цим, для нікелю та плюмбуму показано вплив заряду ПАР та "магічної" дії ККМ на чутливість ААС визначення металів.

1. Абрамзон, А.А., Зайченко, Л.П., Файнгольд, С.И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, применение // Под. ред. Абрамзона А.А. - Л.: Химия, 1988. - 200 с. 2. Дорошук, В.О., Куліченко, С.А. Концентрирование кадмия фазами неионного ПАВ ОП-10 при температуре помутнения // Журн. аналит. хим. - 2005. - Т. 60, №5. - С. 458-463. 3. Корестелев, П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1964. 311 с. 4. Набиванець, Б.Й., Сухан, В.В., Калабіна, Л.В. Аналітична хімія навколишнього середовища. -К.: Либідь, 1996. -304 с. 5. Саввин, С.Б., Чер-

нова, Р.К., Штыков, С.Н. Поверхностно-активные вещества -М.: Наука, 1991. - 251 с. 6. Штыков, С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. химии. - 2000. - Т. 55, №7. - С. 679-686. 7. Chen, J., Xiao, S., Wu, X., Fang, K., Liu, W. Determination of lead in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction // Talanta. - 2005. - Vol.67, №5. -P. 992-996. 8. Coelho, L.M., Arruda, M.A. Preconcentration procedure using cloud point extraction in the presence of electrolyte for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta. - 2005. - Vol. 60, - P. 473-478. 9. 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. 10. Ohashi, A., Ito, H., Kanai, H., Imura, H., Ohashi, K. Cloud point extraction of iron(III) and vanadium(V) using 8-quinolinol derivatives and Triton X-100 and determination of 10⁻⁷ mol dm⁻³ level iron(III) in riverine water reference by a graphite furnace atomic absorption spectroscopy // Talanta. - 2005. - Vol. 65, №2. - P. 525-530. 11. 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.

Надійшла до редколегії 25.03.08