

локсан, використовуються в мікроелектронній промисловості для виробництва сілікон-діоксидної плівки [27]. Деякі з речовин цього класу є гепатотоксичними [16].

Додатково необхідно зазначити, що деякі зразки, особливо ті, що були відібрані з каналів, куди скидають відходи з цехів переробки електроніки, містили речовини, які неможливо було достовірно ідентифікувати. Хромато-мас-спектри цих невідомих сполук були характерними для хлоро- або бромо-вмісних органічних сполук, що підтверджується співвідношенням інтенсивностей головних ізотопних піків [25]. Ці зразки, поміж інших, містили низку галогеновмісних сполук, включаючи різноманітні ізомери хлорованих бензолів, хлорованих нафталінів, та бромованих діфеніл ефірів. Враховуючи примітивність технологій, що застосовуються при переробці електроніки в цьому секторі, ймовірно утворення додаткових галогеновмісних сполук в результаті неповного спалювання або спонтанних хімічних реакцій, що можуть виникати в таких комплексних сумішах відходів.

Висновки. Результати даного дослідження підтверджують, що переробка електричних або електронних відходів є джерелом надходження токсичних органічних речовин у навколишнє середовище. У зразках ґилу, ґрунтів та донних осідань, що були відібрані з місць переробки відходів електроніки, були ідентифіковані органічні речовини, які використовуються у виробництві електричних або електронних виробів, включаючи різноманітні інгібітори горіння, пластифікатори та інші присадки до пластиків. Велике занепокоєння викликає присутність у цих зразках широкого спектру токсичних галогеновмісних сполук, серед яких найчастіше зустрічались бромовані діфеніл ефіри, поліхлоровані біфеніли та хлоровані бензоли.

1. Слободяник, М., Лабунська, І., Бригден, К. Визначення речовин, що потрапляють до навколишнього середовища у місцях переробки відходів електроніки. Частина 1. метали // Вісн. Київ. ун-ту ім. Т. Шевченка. – 2007. – Т. 45. – С. 53. 2. ATSDR. Toxicological Profile for Mirex and Chlordane // United States Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry – Atlanta, 1995. 3. ATSDR. Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs) // United States Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry – Atlanta, 2000. 4. ATSDR. Toxicological profile for hexachlorobenzene // United States Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry – Atlanta, 2002. 5. Carlsson, H., Nilsson, U., Becker, G., et al. Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in the indoor environment: Analytical methodology and occurrence // Environmental Science & Technology. – 1997. – Vol. 31, №10. – P. 2931-2936. 6. Chien, Y.-C., Wang, H.P., Lin, K.-S., et al. Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit board wastes // Chemosphere. – 2000. – Vol. 40. – P. 383-387. 7. Eriksson, P., Viberg, H., Ankarberg, E., et al. Polybrominated diphenylethers (PBDEs): a novel class of environmental neurotoxicants in our environment // In: Asplund, L.; Bergman, A.; de Wit, C., et al. eds. Proceedings of the

Second International Workshop on Brominated Flame Retardants, BFR 2001. – Stockholm, 2001. – P: 71-73. 8. Falandysz, J. Polychlorinated naphthalenes: an environmental update // Environmental Pollution. – 1998. – Vol. 101. – P. 77-90. 9. Hayward, D. Identification of bioaccumulating polychlorinated naphthalenes and their toxicological significance // Environmental Research Section. – 1998. – Vol. A76. – P. 1-18. 10. Hoppin, J.A. Male reproductive effects of phthalates: an emerging picture // Epidemiology. – 2003. – Vol. 14, №3. – P. 259-260. 11. IPCS. Triphenyl Phosphate, Environmental Health Criteria 111 // International Programme on Chemical Safety. – UNEP/ILO/WHO, ISBN 92 4 157111 X. – 1991. 12. Jobling, S., Coey, S., Whitmore, J.G., et al. Wild intersex roach (*Rutilus rutilus*) have reduced fertility // Biology of Reproduction. – 2002. – Vol. 67, №2. – P. 515-524. 13. Jobling, S., Reynolds, T., White, R., et al. A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic // Environmental Health Perspectives. – 1995. – Vol. 103, №6. – P. 582-587. 14. Jobling, S., Sheahan, D., Osborne, J.A., et al. Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals // Environmental Toxicology and Chemistry. – 1996. – Vol. 15, №2. – P. 194-202. 15. Jones, A., Hedgecott, S., Zabel, T.F. Information related to proposed "Red List" substances // WRC Report PRU 1901-M/2. – 1988. – 73PP. 16. McKim, Jr. J. M., Wilga, P. C., Kolesar, G. B., et al. Induction of hepatic phase I and phase II metabolizing enzymes in the female fischer 344 rat by cyclic siloxanes // Toxicology Letters. – 1998. – Vol. 95, Supplement 1. – P. 101. 17. Meerts, I.A., Letcher, R.J., Hoving, S., et al. In vitro estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated PBDEs and polybrominated bisphenol A compounds // Environmental Health Perspectives. – 2001. – Vol. 109, №4. – P. 399-407. 18. OECD. Technical guidance for the environmentally sound management of specific waste streams: used and scrap personal computers // Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) Working Group on Waste Prevention and Recycling. – 2003. – ENV/EPOC/WGWP(2001)3/FINAL. 19. Rice, D.C. Behavioral impairment produced by low-level postnatal PCB exposure in monkeys // Environmental Research. – 1999. – Section A 80. – P. S113-S121. 20. Safe, S.H. Polychlorinated biphenyls // IN: Kroschwitz, J.I. & Howe-Grant, (Eds). The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition. – Wiley-Interscience, N.Y. – 1993. – Vol. 6. – P.127-139. 21. Sanchez, C., Ericsson, M., Carlsson, H., et al. Determination of organophosphate esters in air samples by dynamic sonication-assisted solvent extraction coupled on-line with large-volume injection gas chromatography utilizing a programmed-temperature vaporizer // Journal of Chromatography. – 2003. – Vol. A 993, №1-2. – P. 103-110. 22. She, J., Winkler, J., Visita, P., et al. Analysis of PBDEs in seal blubber and human breast adipose tissue samples // Organohalogen Compounds. – 2000. – Vol. 47. – P. 53-56. 23. Strandman, T., Koistinen, J., Kiviranta, H., et al. Levels of some polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish and human adipose tissue in Finland // Organohalogen Compounds. – 1999. – Vol. 40. – P. 355-358. 24. Swedish EPA. Persistent Organic Pollutants. A Swedish view of an International Problem // Text: Claes Bernes. – 1999. – ISBN 91-620-1189-8. 25. Tu, C., Prest, H.F. Determination of polybrominated diphenyl ethers in polymeric materials using the 6890 GC/ 5973N inert MSD with electron impact ionization // Application Note 5989-2850EN. Environmental. Component Testing. Agilent Technologies Inc. Printed in the USA. April 5, 2005. 26. Weistran, C., Lundén, A., Norén, K. Leakage of polychlorinated biphenyls and naphthalenes from electronic equipment in a laboratory // Chemosphere. – 1992. – Vol. 24, №9. – P. 1197-1206. 27. Zajickova, L., Janca, J., Perina, V. Characterization of silicon oxide thin films deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition from octamethylcyclotetrasiloxane/oxygen feeds // Thin Solid Films. – 1999. – Vol. 338, №1-2. – P. 49-59.

Надійшла до редколегії 20.02.08

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

В. Старова, асп., М. Щербина, студ., С. Куліченко, канд. хім. наук

ФАЗОУТВОРЕННЯ У РОЗЧИНАХ АНІОННОЇ ПАР ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ У ПРИСУТНОСТІ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ

Досліджено закономірності формування фаз з розчинів додецилсульфату натрію у присутності добавок катіонного поліелектроліту полігексаметиленуанідиний хлориду. З'ясовано вплив додатків поліакрилової кислоти, желатину, неіонної ПАР ОП-7 та інших гідротропів на параметри фазоутворення у системі. Знайдено оптимальні концентраційні та температурні умови отримання фаз на основі ДДСН для цілей концентрування.

The regularities of formation of surfactant-rich phases from the solutions of sodium dodecylsulphate at the presence of cationic polyelectrolyte polyhexamethyleneguanidine chloride were investigated. The influence of polyacrylic acid, gelatin, nonionic surfactant OP-7 and other hydrotropic additions on the conditions of surfactant-rich phase formation was studied. The optimal concentration and temperature conditions for the preconcentrating of the microcomponents by surfactant-rich phases were found.

Вступ. Міцелярна екстракція фазами поверхнево-активних речовин (ПАР) є методом концентрування мікрокомпонентів, що найбільш інтенсивно розвивається останнім часом [11; 19]. Перспективність застосування міцелярної екстракції зумовлена досягненням високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при викорис-

танні невеликих об'ємів проби, здатністю фази ПАР вилучати гідрофобні, гідрофільні та іонні речовини, можливістю сполучення з різними фізико-хімічними методами аналізу [3; 15]. Найбільш використовуваним у практиці аналізу для концентрування мікродомішок є фазоутворення у розчинах неіонних ПАР при температурі помут-

ніння [10]. Однак, необхідність нагрівання системи обмежує можливості застосування міцелярної екстракції фазами НПАР для концентрування легко гідролізуючих та летких речовин. Альтернативою високотемпературній міцелярній екстракції фазами НПАР можуть бути низькотемпературні фазові переходи у розчинах іонних ПАР. Використання фаз на основі іонних ПАР може сприяти створенню нових експресних та зручних методик концентрування мікрокомпонентів, що дало б змогу проводити експеримент при низькій температурі та суттєво розширити асортимент визначуваних речовин. Однак, раціональне застосування фаз іонних ПАР для концентрування і розділення мікрокомпонентів, як і саме явище фазового розшарування у розчинах іонних ПАР, потребує систематичного дослідження.

Утворення іонних міцелярних фаз можна пояснити виходячи з температурної діаграми розчинності іонних ПАР [8]. Так, при охолодженні розчинів іонних ПАР нижче за температуру Крафта зникає міцелярна складова розчинності і надлишок ПАР формує кристалічний осад [7; 8]. Крім того, фазове розшарування у розчинах іонних ПАР може реалізовуватися за рахунок висоложуючої дії електролітів [13; 17; 18; 21; 22], а у випадку змішаних міцел іонних та неіонних ПАР, фазоутворення відбувається при додаванні кислот [12], гідротропних добавок карбаміду та різних органічних розчинників [16]. Виходячи з природи таких добавок перспективним вбачається використання поліелектролітів (ПЕ) для ініціювання фазового розшарування у розчинах іонних ПАР. Модифікація таких систем поліелектролітами створює передумови для раціонального конструювання ефективних аналітичних міцелярно-екстракційних систем на основі іонних ПАР.

У результаті взаємодії поліелектролітів та іонних ПАР утворюється нерозчинний комплекс, що потенційно здатний завдяки сольоблізації концентрувати мікрокомпоненти [1; 2]. Комплекси іонних міцелуютьворюючих ПАР з протилежно зарядженими поліелектролітами – це складні самоорганізовані системи, склад і будова яких визначаються взаємним впливом ПЕ й іонних ПАР [4]. Взаємодія протилежно заряджених поліелектролітів і ПАР у водних розчинах відбувається за рахунок електростатичного зв'язування і гідрофобних взаємодій аліфатичного ділянок молекул ПАР з гідрофобними фрагментами полімерного ланцюга [4]. Особливі процеси самоорганізації у таких системах досліджені у літературі на прикладі комплексів поліакрилової кислоти (ПАК) з солями четвертинних амонієвих основ (СЧАО) [4; 20; 23], додецилсульфату натрію з хлоридом полідіалілдиметиламонію [4] та етил(гідроксиетил)целюлозою [14]. У роботах [5; 23] вивчено вплив додатків електролітів на фазоутворення у системах ПЕ - іонна ПАР. Показана зміна властивостей полііонів у залежності від концентрації протиіону: невеликі додатки електролітів здатні екранувати поверхневий заряд і перешкоджають розгортанню ланцюга полііона. Збільшення концентрації електролітів призводить до висолоювання іонної ПАР [5]. При цьому, добавки електролітів зменшують концентраційний інтервал утворення гелеподібної міцелярної фази [23].

Вважається, що при взаємодії іонних ПАР з ПЕ утворюються так звані "внутрішньомолекулярні міцели". Формування внутрішньомолекулярної міцелярної фази обумовлює їх застосування як сорбентів, флокулянтів, моделей біологічних мембран тощо. Так, у [6] перевірено сольоблізуючу здатність комплексу поліелектроліт - ПАР та досліджено умови формування комплексів поліметакрилової кислоти з хлоридом додецилпіридинію у присутності метилового оранжевого. Асоціат СЧАО з ПАК також

використано як псевдостационарну фазу у міцелярній електрокінетичній хроматографії для розділення та визначення амінокислот і похідних фенолу [21].

Тому метою роботи було дослідження основних закономірностей фазоутворення у системі катіонний ПЕ – аніонна ПАР та з'ясування можливостей застосування таких систем для цілей концентрування.

Реагенти та апаратура. В якості основного фазоутворювача у роботі використовували аніонну ПАР додецилсульфат натрію ("Merck", вміст основної речовини > 98,5 %). Полігексаметиленгуанидиній хлорид (ПГМГ) та поліакрилова кислота (ПАК) були кваліфікації "ч". Концентрації ПГМГ та ПАК передавали в моль/л у перерахунку на молекулярну масу мономерного фрагменту. Як гідротропні добавки були використані октиловий та ноніловий спирти, саліцилова, бензойна, каприлова та ундеканова кислоти кваліфікації "ч.д.а". Як неіонну ПАР у роботі використовували поліоксиетильований алкілфенол ОП-7 з середнім ступенем оксиетильовання 6-7. Органічні аналітичні реагенти кристалічний фіолетовий (КФ), метиловий оранжевий (МО), бромфеноловий синій (БФС) та бромкрезолівий зелений (БКЗ) були кваліфікації "ч.д.а". Робочі розчини ДДСН, ПГМГ, ОП-7, гідротропів, хлориду натрію та органічних аналітичних реагентів готували розчиненням точної наважки у дистильованій воді. Розчини поліакрилової кислоти, октилового та нонілового спиртів, каприлової та ундеканової кислот готували розчиненням відповідної наважки у 0,2 моль/л розчині ДДСН. Вихідні розчини кадмію та плюмбуму готували розчиненням точної наважки височистого металу в азотній кислоті.

Спектри поглинання розчинів вимірювали за допомогою спектрофотометрів СФ-46 і КФК-3. Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метру "рН-340" із скляним електродом ЭСЛ-43-07.

Методика експерименту. У калібровані мірні циліндри об'ємом 10 см³ поміщали розчини ДДСН, поліелектроліту, інших необхідних компонентів та доводили дистильованою водою до мітки. При дослідженні закономірностей фазоутворення змінювали порядок зливання і концентрації компонентів у системі, фіксували об'єм та агрегатний стан утвореної "міцелярної фази". Для визначення температури фазоутворення розчини спочатку поступово нагрівали до 95 °С та фіксували температуру при якій починає розчинятися отримана фаза. Після цього розчини поступово охолоджували до 3 °С і за появою характерної опалесценції фіксували температуру фазоутворення та об'єм утвореної фази. Отриманий комплекс ДДСН-ПЕ збирався на дні циліндра. Після фазового розділення водну фазу відокремлювали декантацією.

Розподіл органічних реагентів контролювали спектрофотометричним методом, вимірюючи світлопоглинання при довжині хвилі максимуму поглинання відповідної форми реагенту. Розподіл плюмбуму та кадмію у системі вода-міцелярна фаза контролювали атомно-абсорбційним методом за допомогою спектрометра "Сатурн", склад горючої суміші пропан-бутан-повітря.

Результати та обговорення. У роботі були досліджені залежності температури фазоутворення та об'єму сформованої "міцелярної фази" від концентрації компонентів у наступних системах: ДДСН-ПГМГ, ДДСН-ПГМГ-ПАК, ДДСН-ПГМГ-желатин, ДДСН-ПГМГ-ОП-7, ДДСН-ПГМГ-гідротропні добавки. На прикладі органічних аналітичних реагентів різної природи була перевірена можливість використання таких систем в аналізі для цілей концентрування.

Система ДДСН-ПГМГ. Гелеподібна фаза у системі ДДСН-ПГМГ утворюється при зливанні компонентів за

кімнатної температури. Зміна температури на об'єм та агрегатний стан сформованої фази не впливає. Тому температуру початку фазоутворення у системі ДДСН-ПГМГ зафіксувати не вдалося. При зниженні температури до 3 °С спостерігається утворення додаткової кристалічної фази над осадом поліелектролітного комплексу, що можна пояснити зменшенням розчинності ДДСН.

При вивченні мицелярно-екстракційних систем об'єм фази є важливим параметром, бо він визначає ефективність процесу концентрування, а співвідношення об'ємів водної і мицелярної фаз відповідає коефіцієнту абсолютного концентрування мікродомішок. Так, при концентраціях ПГМГ 0,5 % і ДДСН 0,1 моль/л утворюється 0,5 мл компактної, щільної фази, яка легко відділяється декантацією (рис.). Подальше збільшення кон-

центрації компонентів призводить до зростання об'єму мицелярної фази та перешкоджає повному розшаруванню фаз. Водна фаза над осадом за таких умов опалесціє. Найбільш придатною для цілей концентрування мікрокомпонентів є фаза поліелектролітного комплексу, що утворюється при мольному співвідношенні ДДСН : ПГМГ ~ 3:1. Знайдений термогравіметричним методом (висушування при 70 °С) вміст води у досліджуваній фазі становить ~70 %. При цьому зміна рН розчину мало впливає на умови фазоутворення. Фаза ДДСН-ПГМГ не розчинна у неполярних розчинниках, але добре розчиняється у кетонах і спиртах. Такий характер розчинності фази ДДСН-ПГМГ свідчить про її певні полярні властивості.

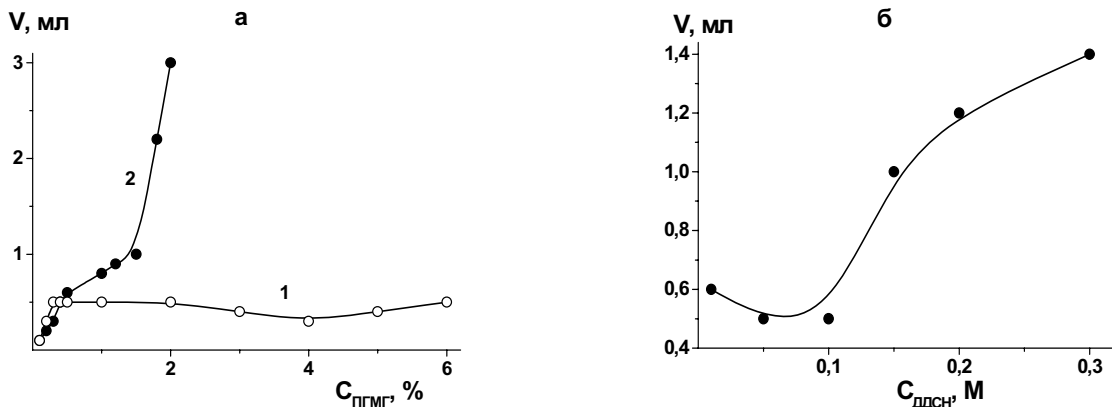


Рис. Вплив концентрації ПГМГ (а) та ДДСН (б) на об'єм утворюваної мицелярної фази. $C_{\text{ДДСН}}=0,1$ моль/л (1), $0,01$ моль/л (2), $C_{\text{ПГМГ}}=3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V_0=10$ мл

У роботі досліджено розподіл різних форм органічних реагентів та неорганічних іонів між водною та мицелярною фазою ДДСН-ПГМГ. Як об'єкти дослідження були використані сульфогфталейнові, основні трифенілметанові реагенти та барвники цвіттер-іонної природи, а також соляна, оцтова та ундеканова кислоти, молібдат та фторид іони. Встановлено, що у дослідженому ряду в фазу ДДСН-ПГМГ найбільш ефективно вилучаються моноаніони реагентів, що на нашу думку можна пояснити структурою утворюваного поліелектролітного комплексу. При цьому, збільшення заряду субстрату призводить до зменшення ступеню його вилучення з водного розчину. Так, діаніон бромфенолового синього, цвіттер-іон метолового оранжевого та катіон кристалічного фіолетового у фазу ДДСН-ПГМГ практично не

екстрагуються (табл.). Ступінь вилучення ундеканової та соляної кислот становить ~11 %, оцтової - 7,6 %, фенолу - 9,3 %, молібдат-іону - 8,4 % та фторид-іону ~1,2 %. Отримані результати свідчать про малу екстракційну ємність фаз ДДСН-ПГМГ до модельних субстратів, що може бути викликано малим розміром пор в утворюваній фазі та впливом стеричного фактора на екстракцію субстратів різної природи. Зміна рН розчину в умовах існування однієї форми субстрату мало впливає на ефективність його вилучення мицелярною фазою. На основі отриманих даних по розподілу реагентів можна зробити висновок про те, що утворювана мицелярна фаза має позитивний характер, що обумовлює меншу ефективність вилучення катіонних форм реагентів у порівнянні з екстракцією аніонних субстратів.

Таблиця
Ступінь вилучення органічних аналітичних реагентів фазами на основі ДДСН. $C_R=4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ДДСН}}=0,1$ моль/л, $C_{\text{ПГМГ}}=0,5$ % ($3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л), $C_{\text{ПАК}}=1,6 \cdot 10^{-2}$ % ($2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л), $C_{\text{желатину}}=2$ %, $V_0=10$ мл, $V_{\text{мф}}=0,5$ мл

Реагент	Форма реагенту	$R_{\text{мф}}$, %
ДДСН-ПГМГ		
КФ	R^+	~0,6
МО	R^{\pm}	5,3
МО	R^-	11
БКЗ	R^-	12
БФС	R^-	13
БФС	R^{2-}	4,2
ДДСН-ПГМГ-ПАК		
КФ	R^+	17
МО	R^{\pm}	0
БФС	R^-	0
ДДСН-желатин-ПГМГ		
КФ	R^+	97
МО	R^{\pm}	95
БФС	R^-	84

Система ДДСН-ПГМГ-ПАК. Для підвищення ефективності вилучення мікрокомпонентів у мицелярну фазу було досліджено вплив добавок поліакрилової кислоти, желатину, неіонної ПАР ОП-7 та різних гідротропів на фазове розшарування у розчинах ДДСН-ПГМГ.

Встановлено, що при додаванні поліакрилової кислоти до індивідуального розчину ДДСН за кімнатної температури (25 °С) фазоутворення не відбувається. При зменшенні температури до 20 °С у розчині ДДСН-ПАК спостерігається утворення кристалічного осаду додецилсульфату натрію. При одночасному додаванні до розчину ДДСН поліакрилової кислоти та полігексаметиленгуанідиній хлориду формується фаза, що за агрегатним станом та температурними інтервалами утворення подібна до осаду ДДСН-ПГМГ.

Підвищення концентрації ПАК викликає поступове збільшення об'єму утворюваної у системі ДДСН-ПГМГ фази. Зокрема, при вмісті ПАК $2 \cdot 10^{-2}$ % об'єм мицелярної фази становить 0,2 мл, а при концентрації ПАК 0,2 % – 0,5 мл. Встановлено, що зміна рН розчинів на умови фазоутворення у системі ДДСН-ПГМГ-ПАК істотно не впливає.

Дослідження розподілу субстратів між водною та мицелярною фазами у системі ДДСН-ПГМГ-ПАК показало, що найбільш ефективно вилучаються реагенти катіонної природи, а аніонні й цвіттер-іонні реагенти мицелярною фазою взагалі не екстрагуються (табл.). Встановлено, що при збільшенні концентрації ПАК у системі ДДСН-ПГМГ-ПАК ступінь вилучення катіонного субстрату в осад поліелектролітного комплексу зменшується, а ступінь вилучення цвіттер-іонної форми реагенту поступово збільшується. Так, при концентрації ПАК 0,2 % ($2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л) ступінь вилучення кристалічного фіолетового ($\text{pH}=6$; R^+) складає 8 %, а метилового оранжевого ($\text{pH}=1$; R^+) – 1,3 %, що відрізняється від отриманих даних по ефективності вилучення цих субстратів фазою ДДСН-ПГМГ-ПАК при концентрації поліакрилової кислоти 0,02 % ($2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л) (табл.). По-суті, введення ПАК у систему ДДСН-ПГМГ призводить до зміни характеру ряду вибіркової зв'язування субстратів у залежності від їх заряду.

У мицелярній та традиційній екстракції органічними розчинниками аліфатичні карбонові кислоти використовують для концентрування іонів багатьох металів [9]. У роботі було досліджено можливість використання поліакрилової кислоти для зв'язування та мицелярно-екстракційного вилучення іонів плумбуму і кадмію у фазу ДДСН-ПГМГ-ПАК. Дослідження впливу рН розчину на ефективність вилучення металів фазою ДДСН-ПГМГ-ПАК показало, що у кислому середовищі іони плумбуму та кадмію практично не вилучаються ($\text{pH}=2$, $\text{R}_{\text{Pb}} \approx 4$ %, $\text{R}_{\text{Cd}} \approx 5$ %). Збільшення рН призводить до невеликого зростання ефективності вилучення плумбуму. Так при рН 4 $\text{R}_{\text{Pb}} \approx 12,5$ % і при подальшому збільшенні рН це значення не змінюється. Встановлено, що оптимальним для концентрування іонів Pb^{2+} та Cd^{2+} фазою ДДСН-ПГМГ-ПАК є рН 6, при цьому плумбум вилучається на 13 %, а кадмій – на 18 %.

Системи ДДСН-ПГМГ-ОП-7 та ДДСН-ПГМГ-гідротропна добавка. Додавання до розчину ДДСН-ПГМГ неіонної ПАР ОП-7 сприяє збільшенню розчинності утворюваної у системі фази. Так при підвищенні концентрації ОП-7 об'єм утворюваної фази поступово зменшується, а при концентрації ОП-7 4 % "мицелярна фаза" вже не утворюється.

Введення у систему ДДСН-ПГМГ різних гідротропних добавок також сприяє підвищенню розчинності сформованої фази ДДСН-ПГМГ. Так, при введенні у досліджену систему ДДСН-ПГМГ 0,04 моль/л додатків октилового та нонілового спиртів, ундеканової та каприлової кислот осад поліелектролітного комплексу взагалі не утворюється. У присутності добавок ароматич-

них саліцилової та бензойної кислот сформована фаза ДДСН-ПГМГ частково розчиняється. Зокрема, об'єм мицелярної фази у системі ДДСН-ПГМГ-саліцилова кислота становить 0,3 мл, а у системі ДДСН-ПГМГ-бензойна кислота ~ 0,1 мл (об'єм фази ДДСН-ПГМГ за цих умов становив 0,5 мл).

Система ДДСН-ПГМГ-желатин. Додавання желатину до розчину ДДСН-ПГМГ сприяє набуханню фази і збільшенню її об'єму. При цьому, компактний осад ДДСН-ПГМГ стає більш в'язким та рихлим. Із збільшенням концентрації желатину поступово зменшується інтенсивність опалесценції водної фази. Зокрема, при концентрації желатину 2 % водна фаза прозора, а "мицелярна фаза" ДДСН-ПГМГ компактна (0,3 мл) та легко декантується.

У роботі досліджено вплив порядку зливання компонентів та кислотності розчину на характер фазоутворення у системі ДДСН-ПГМГ-желатин. Встановлено, що у кислому середовищі при рН 0,5-3 у системі ДДСН-ПГМГ-желатин утворюється в'язка гелеподібна фаза, мало об'єму, що добре декантується і за фізичними властивостями придатна для подальшого використання для концентрування. При цьому, в інтервалі рН 4-10 така фаза взагалі не утворюється.

При рН=0,2 в індивідуальному розчині ДДСН утворюється гелеподібна фаза малої в'язкості, що важко відділяється декантацією. При додаванні желатину до кислому мицелярного розчину ДДСН утворюється в'язка мицелярна фаза. Введення у розчин ДДСН-желатин полігексаметиленгуанідиній хлориду у широкому інтервалі кислотності (рН 0,2-3) сприяє утворенню гелеподібної фази. При цьому, додавання ПГМГ сприяє підвищенню в'язкості утворюваної гелеподібної фази. Таку фазу можна легко нанести на скло чи іншу поверхню, а при висиханні вона здатна утворювати тонку щільну плівку, яку потенційно можна використовувати в практиці аналізу для приготування плівкових сенсорів.

Характер фазоутворення у розчинах ДДСН-желатин-ПГМГ суттєво залежить від моменту встановлення рН системи. Так, якщо необхідна кислотність встановлюється в останню чергу, після зливання всіх компонентів, у системі утворюється гелеподібна фаза. При цьому, при поступовому збільшенні рН розчину від 0,5 до 2 об'єм мицелярної фази практично лінійно зменшується від 0,7 до 0,2 мл, а при рН ≥ 3 гелеподібна фаза ДДСН-желатин-ПГМГ взагалі не утворюється. При додаванні ПГМГ до розчину ДДСН-желатин вже після встановлення рН у розчині утворюється "мицелярна фаза", що складається з гелю та осаду. Зміна рН у такій системі менше впливає на об'єм утворюваної гелеподібної фази. Зокрема, об'єм фази ДДСН-желатин-ПГМГ в інтервалі рН 0,5-3 складає 0,5 мл, а при рН ≥ 4 фаза вже не утворюється.

На прикладі кристалічного фіолетового досліджено ефективність вилучення органічних субстратів від рН вихідного розчину у системі ДДСН-желатин-ПГМГ. Встановлено, що із збільшенням рН ступінь вилучення реагенту істотно зменшується. Так, в інтервалі рН 0,5 – 1 КФ практично повністю вилучається в "мицелярну фазу" і $\text{R}=99$ %; при рН=1,5 ступінь вилучення КФ становить 57 %; при збільшенні рН до 2 КФ вилучається лише на 14 %. Такий характер впливу кислотності на ефективність вилучення субстратів є аналогічним дії рН на об'єм утворюваної фази у системі ДДСН-желатин-ПГМГ у випадку встановлення кислотності розчину після зливання всіх вихідних компонентів. При додаванні ПГМГ до розчину ДДСН-желатин вже після встановлення рН, утворювана "мицелярна фаза" має дещо меншу ефективність вилучення субстратів. Так, при рН 2 основний реагент у фазу ДДСН-желатин-ПГМГ практично не вилучається.

Проведені дослідження показали, що майже всі форми досліджених органічних аналітичних реагентів ефективно вилучаються в фазу ДДСН-желатин-ПГМГ.

При цьому найкраще вилучаються субстрати катіонної природи, дещо менша ефективність екстракції цвіттер-іонних реагентів, а аніонні форми реагентів вилучаються найменше (табл.).

Таким чином, найбільш перспективною для концентрування мікрокомпонентів виявилась фаза, утворювана у системі ДДСН-желатин-ПГМГ. Крім зручних фізичних властивостей, така фаза має здатність до ефективного концентрування реагентів катіонної природи.

Висновки. У роботі досліджено закономірності формування фаз з розчинів додецилсульфату натрію у присутності добавок катіонного поліелектроліту полігексаметиленгуанідиний хлориду. Досліджено вплив добавок поліакрилової кислоти, желатину, неіонної ПАВ ОП-7 та різних гідротропних добавок на параметри фазоутворення у системі поліелектроліт – аніонна ПАВ. Знайдено оптимальні концентраційні та температурні умови отримання фаз ДДСН-ПГМГ, які потенційно можна використовувати для ефективного концентрування мікрокомпонентів. При цьому, утворювана у системі ДДСН-желатин-ПГМГ фаза забезпечує ефективне вилучення з водних розчинів субстратів катіонної природи.

1. Касаикин, В.А., Литманович, Е.А., Кабанов, В.А. и др. Самоорганизация мицеллярной фазы при связывании додецилсульфата натрия полидиметилдиаллиламмоний хлоридом в разбавленном водном растворе // ДАН. – 1999. – Т. 367, №3. – С. 359-362. 2. Касаикин, В.А., Ефремов, В.А., Кабанов, В.А. и др. Образование внутримолекулярной мицеллярной фазы как необходимое условие связывания амфифильных ионов противоположно заряженными полиэлектролитами // ДАН. – 1997. – Т. 354, №4. – С. 498-501. 3. Куличенко, С.А., Дорошук, В.А. Атомно-абсорбционное определение цинка с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием фазы неионных ПАВ // Журн. аналит. хим. – 2003. – Т. 58, №6. – С. 586-590. 4. Мажоров, И.Р., Билялов, А.В., Третьякова, А.Я. Определение параметров внутримолекулярного мицеллообразования в системе полиелектролит-ПАВ в рамках "двухфазной" модели раствора полимера // ВМС, серия Б. – 1996. – Т. 38, №8. – С.1411-1414. 5. Основы колоїдної хімії. Фізична хімія дисперсних систем і поверхневих явищ. / Под ред. М.О. Мчедлов-Петросян. – Харків, 2004. 6. Пышкина, О.А., Захарова, Ю.А., Сергеев, В.Г. Формирование комплексов полиакриловой кислоты с додецилпиридиний хлоридом в

присутствии метилового оранжевого // ВМС, серия Б. – 1996. – Т. 38, №8. – С. 1427-1430. 7. Русанов, А.И. Мицеллообразование в растворах ПАВ. – Санкт-Петербург, 1992. 8. Савин, С.Б., Чернова, Р.К., Штыков, С. Н. Поверхностно-активные вещества. – М., 1991. 9. Чарыков А.К., Осипов Н.Н. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. – Л., 1991. 10. Штыков, С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. хим. – 2002. – Т. 57, №10. – С. 1018-1028. 11. Штыков, С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. хим. – 2000. – Т. 55, №7. – С. 679-686. 12. Goryacheva, I.Y., Shlykov, S.N., Loginov, A.S., et al. Preconcentration and fluorimetric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on the acid-induced cloud-point extraction with sodium dodecylsulfate // Anal Bioanal Chem. – 2005. – Vol. 382. – P. 1413-1418. 13. Kalur, G.C., Raghavan, S.R. Anionic wormlike micellar fluids that display cloud points: Rheology and phase behavior // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109, №18. – P. 8599-8604. 14. Kjoniksen, A.L., Kenneth, D.K. Phase separation and structural properties of semidilute aqueous mixtures of ethyl(hydroxyethyl)cellulose and an ionic surfactant // European Polymer Journal. – 2005. – Vol. 41, № 9. – P. 1954-1964. 15. Kulichenko, S.A., Doroshuk, V.O., Lelyushok, S.O. The cloud point extraction of copper (II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase // Talanta. – 2003. – Vol. 59, №4. – P. 767-773. 16. Kumar, S., Khan, Z. Clouding phenomenon in ionic micellar solutions: Role of the counterion // Journal of Surfactants and Detergents. – 2004. – Vol. 7, №4. – P. 367-371. 17. Man, B.K., Lam, M.H., Lam, P.K., et al. Cloud-point extraction and preconcentration of cyanobacterial toxins (microcystins) from natural waters using a cationic surfactant // Environmental science and technology. – 2002. – Vol. 36, №18. – P. 3985-3990. 18. Nascentes, C.C., Arruda, M.Z. Cloud point formation based on preconcentration // Talanta. – 2003. – Vol. 61. – P. 759-768. 19. 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. 20. Shpak, A.V., Pirogov, A.V., Shpigun, O.A. The selectivity in MEKC of pseudo-stationary phases based on polyelectrolyte complexes: Composition of the complex // Anal Bioanal Chem. – 2005. – Vol. 382, №2. – P. 504-512. 21. Tagashira, S., Murakami, Y., Yano, M., et al. Extraction and stripping of copper (I) as a neocuproine complex in a surfactant system and determination of copper in steel // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1998. – Vol. 71. – P. 2137-2140. 22. Tagashira, S., Murakami, Y., Otobe, S., et al. Stripping of cadmium (II) xanthato complex from the anionic surfactant phase of sodium dodecylsulfate gel to the aqueous phase // Analytical sciences. – 1998. – Vol. 13. – P. 857-858. 23. Yingying, P., Yazhuo, S., Changjun, P., et al. Phase behavior of gemini surfactant hexylene-1,6-bis(dodecyldimethylammonium bromide) and polyelectrolyte NaPAA // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. – Vol. 299, №1. – P. 410-415.

Надійшла до редколегії 25.02.08

УДК 541.128

А. Яцимирський, канд. хім. наук, наук. співроб.,
О. Іщенко, д-р. хім. наук, проф., Т. Шкода, асп.

ВЗАЄМОДІЯ КАРБОН МОНООКСИДУ З ПОВЕРХНЕЮ ПАЛАДІЮ

Методом самоузгодженого поля Хартрі-Фока в базисі "sbkjc" пакетом GAMESS 6.4 розраховані енергії активації десорбції CO з поверхні Pd. На поверхні металічного паладію CO адсорбується в двох формах: двоточковій та триточковій. Отримані розрахунком дані добре узгоджуються з експериментальними даними.

Activation desorption energy were calculated by Hartree-Fock self-consistent field method in "sbkjc" basis set for CO on Pd surface. Two different forms (twofold and threefold) of carbon monoxide adsorbs on palladium surface. The calculated data agrees good with experimental data.

Окиснення CO є екологічно важливим процесом і відомою реакцією гетерогенного каталізу у газовій фазі [2]. Поширеним каталізатором окиснення CO є паладій. На перебіг цієї реакції суттєвий вплив має характер взаємодії карбон монооксиду з поверхнею каталізатора, зокрема, міцна хемосорбція CO може гальмувати окиснення CO.

Стан хемосорбованих на поверхні металічного паладію молекул CO вивчався методом програмованої термодесорбції з мас-спектрометричним аналізом частинок, що десорбуються. Термодесорбційні (ТД) спектри знімалися в інтервалі температур від 20 до 600 °C з лінійним нагрівом зразка 10°C/хв.

Для виготовлення зразків використовували порошок металічного паладію, отриманий відновленням PdNO₃ гідрозин-гідратом. Зразки відпалювалися в вакуумі при різних температурах і на них проводилася адсорбція CO при 70 °C протягом 30 хв. Після цього вони охолоджувалися до 21 °C та знімалися ТД спектри.

За асиметричною формою десорбційного піку та температурою максимуму десорбції (Т_м) можна визначити дві молекулярні форми хемосорбованого CO, позначені далі, як α₁ та α₂. Отримані дані наведено у табл.1, де також приведені розраховані за методом Цветановича [3] енергії активації десорбції (E_d) CO.

Таблиця 1

Характеристики хемосорбованого CO, отримані методом ТД.

Зразок	Температура відпалу, °C	T _m , °C		E _d , кДж/моль	
		α ₁	α ₂	α ₁	α ₂
1	140	234 (0,86)	315 (1,00)	145	169
2	250	206 (0,14)	305 (0,18)	137	166
3	500	206 (0,18)	305 (0,14)	137	166

В дужках наведена інтенсивність піку. Інтенсивність найбільш інтенсивного піку взято за одиницю.