

УДК 543.395:[547.26+547.29]

## **ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ И КИСЛОТ НА МИЦЕЛЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ**

© 2007 Л.П. Логинава, М.Н. Галат, Е.Ю. Яковлева

Методом потенциометрии с додецилсульфат-селективным электродом определены значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и степени связывания противоионов додецилсульфата натрия в присутствии алифатических спиртов с объемной долей от 2.0 до 5.0 % 1-бутанола, от 1.0 до 5.0 % изобутанола, от 0.5 до 1.5 % 1-пентанола и карбоновых кислот с объемной долей от 1.0 до 4.0 % 1-бутановой и от 1.0 до 3.0 % 1-пентановой кислоты. Введение модификаторов во всех случаях приводит к снижению ККМ и увеличению степени ионизации мицелл. Алифатический спирт и карбоновая кислота с тем же числом углеродных атомов оказывают почти одинаковое влияние на ККМ и степень связывания противоионов. Уменьшение последней величины в два раза более чувствительно к увеличению объемной доли 1-пентанола или 1-пентановой кислоты, чем к увеличению объемной доли 1-бутанола или 1-бутановой кислоты.

### **1 ВВЕДЕНИЕ**

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают уникальными способностями снижать поверхностное и межфазное натяжение в разбавленных растворах, образовывать путем самоорганизации агрегаты молекул (мицеллы) при концентрации выше критической концентрации мицеллообразования, солубилизировать растворенные вещества. Эти свойства ПАВ широко используются в химическом анализе, что позволяет улучшить характеристики известных методов и приводит к созданию их новых вариантов. Так появились мицеллярная экстракция, мицеллярная жидкостная хроматография (МЖХ), мицеллярная тонкослойная хроматография, мицеллярная электрокинетическая капиллярная хроматография (МЭКХ) [1, 2].

Применение мицеллярных растворов ПАВ в качестве подвижных фаз в МЖХ позволяет одновременно разделять смеси гидрофобных и гидрофильных веществ [3, 4], осуществлять прямой ввод пробы благодаря солубилизирующему действию ПАВ на матричные компоненты [5]; растворы ПАВ менее токсичны, чем компоненты водно-органических элюентов для обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ). Индивидуальные растворы ПАВ обеспечивают достаточную эффективность разделения на крупнопористых сорбентах [6], в остальных случаях требуемой эффективности разделения достигают путем повышения температуры колонки [3] и введения в мицеллярные растворы ПАВ модифицирующих добавок. В качестве модификатора сначала был предложен 1-пропанол [7], а затем и другие алифатические спирты от метанола до пентанола, смеси пентанол – гептанол (3:1), диолы, ацетонитрил [8] и тетрагидрофуран [3]. Такие добавки позволяют не только улучшить эффективность разделения, но и варьировать элюирующую силу и селективность разделения в МЖХ.

Модифицирующее действие добавок органических соединений, в частности, алифатических спиртов на свойства мицеллярных растворов ПАВ стали изучать задолго до развития МЖХ. Большинство ПАВ синтезированы из длинноцепочечных спиртов и могут содержать примеси исходного спирта. В работах Шиной [9] изучена зависимость скорости изменения ККМ с ростом концентрации спирта от числа углеродных атомов в углеводородной цепи молекул ПАВ и спирта. Уменьшение ККМ при образовании смешанной мицеллы, состоящей из ПАВ и спирта, объяснено уменьшением плотности заряда на поверхности мицеллы и увеличением энтропии смешения в результате проникновения молекул спирта в мицеллу.

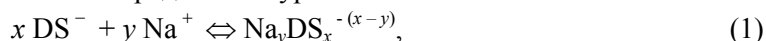
Интерес к влиянию других спиртов на мицеллярные свойства ПАВ был вызван, прежде всего, их использованием для увеличения нефтеотдачи на третьем этапе разработки месторождения нефти [10, 11]. Спирты существенно снижают вязкость мицеллярных систем и адсорбцию ПАВ в порах горной породы, способствуют быстрому установлению равновесия в полифазной системе; как результат, увеличивается эффективность и снижается стоимость нефтедобычи. С этой точки зрения подробно изучено влияние алифатических спиртов линейного строения на мицеллярные свойства тетрадецилтриметиламмоний бромида (ТТАБ) [11 – 15].

Наиболее часто в МЖХ и МЭХХ используют анионное ПАВ додецилсульфат натрия ( $C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$ , NaDS), обладающее удобными для МЖХ свойствами: не очень высокое значение точки Крафта (16 – 21 °С [16]), умеренная вязкость мицеллярных растворов, отсутствие светопоглощения в большей части УФ-области ( $A_{220} - A_{350} \leq 0.1$ ) [17], что позволяет использовать фотометрический детектор. К тому же алкилсульфаты экологически безопасны, поскольку подвергаются быстрому и почти полному биоразложению [18].

С развитием МЖХ приобрело особую актуальность исследование влияния спиртов и других органических растворителей на мицеллярные свойства NaDS, особенно после появления модели удерживания, включающей в качестве параметров непосредственно характеристики мицеллообразования — ККМ и степень связывания противоионов  $\beta$  [19].

Метанол является единственным спиртом, уже малые добавки которого повышают ККМ NaDS [3, 20]. Это объясняется тем, что метанол наиболее полярный среди спиртов и лучше сольватирует мономеры ПАВ, увеличивая их растворимость в воде. Особенно резкое увеличение ККМ наблюдается при увеличении объемной доли метанола от 12 до 20 % [21]. Малые добавки этанола снижают ККМ NaDS [22, 23], но при значениях объемной доли этанола в мицеллярном растворе выше 20 % ККМ увеличивается [3, 23]. Аналогичные эффекты наблюдались для пропанола [23]: в растворах NaDS с объемной долей пропанола 15 % ККМ достигает почти такого же значения, как в индивидуальном растворе NaDS, и увеличивается далее с ростом содержания пропанола. По-видимому, снижение ККМ в присутствии небольших количеств этанола и пропанола объясняется снижением диэлектрической проницаемости раствора, что ослабляет взаимное отталкивание ионных головок ПАВ и способствует мицеллообразованию [21]. Добавки следующих гомологов ряда алифатических спиртов снижают ККМ, причем эффект тем сильнее, чем длиннее углеводородный радикал и выше концентрация [9, 12, 19, 20, 22, 24 – 26]. Наблюдаемое уменьшение ККМ объясняется встраиванием дифильных молекул спирта в мицеллу, что приводит к разбавлению ионогенной составляющей мицеллы полярными группами спирта в слое Штерна [4].

Второй важной характеристикой мицелл ионных ПАВ является степень связывания противоионов. Мицеллообразование NaDS можно представить уравнением:



где  $x$  – число агрегации  $N_A$ . Доля ионных групп ПАВ в мицелле, нейтрализованных противоионами, определяющая заряд мицеллы, равна  $\beta = y/x$  и называется степенью связывания противоионов. Для мицелл NaDS в водных растворах значение степени связывания противоионов определено по солевым эффектам ККМ ( $\beta = 0.74 \pm 0.03$  [27]) или кажущихся констант ионизации рК-проб, предпочтительно анионных гидрофобных индикаторов (децилэозин,  $\beta = 0.73 \pm 0.04$  [28]), а также кондуктометрическим методом ( $\beta = 0.77$  [29]). В присутствии спиртов, снижающих ККМ, уменьшается и значение  $\beta$  NaDS, однако количественные характеристики этого эффекта почти не изучены. Ранее опубликованные предварительные данные по влиянию пентанола на степень связывания противоионов NaDS [24, 30] не нашли подтверждения при тестировании модели удерживания в МЖХ: резкое уменьшение  $\beta$  с увеличением содержания пентанола не согласовалось с характером изменения фактора удерживания.

Целью настоящей работы является получение характеристик мицеллообразования NaDS в присутствии традиционных модификаторов мицеллярного элюента (бутанол и пентанол), а также в присутствии алифатических карбоновых кислот, недавно предложенных в качестве модификаторов для МЖХ-разделения веществ кислотного характера [31].

## 2 РЕАКТИВЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

**Реактивы:** додецилсульфат натрия (Applichem, ч., массовая доля основного вещества 97.0 %). Алифатические спирты: 1-бутанол (1-BuOH, Макрохим, ч.д.а.), изобутанол (2-метилпропанол-1, isoBuOH, РЕАХИМ, ч.), дополнительно очищенный перегонкой, фракция, кипящая при 117.5 °С; 1-пентанол (1-PtOH, РЕАХИМ, ч.), дополнительно очищенный перегонкой, фракция, кипящая при 78.5 °С. Алифатические карбоновые кислоты: 1-бутановая (РЕАХИМ, ч.), дополнительно очищенная перегонкой с  $KMnO_4$  по методике, описанной в [32],

фракция, кипящая при 163.5 °С; 1-пентановая (Новочеркасский завод синтетических продуктов, ч., массовая доля основного вещества 98.0 %).

Исходные растворы NaDS готовились по навескам реактива, а рабочие растворы – разбавлением исходных. Для приготовления всех растворов использовалась бидистиллированная вода.

**Оборудование:** Потенциометрические исследования выполнены при температуре  $(25.0 \pm 0.1)$  °С в водяном термостате U – 10. Для потенциометрических измерений использована компенсационная схема, состоящая из потенциометра Р 307 (ЗИП, г. Гомель, СССР), рН-метра-милливольтметра рН-673.М (ЗИП, г. Гомель, СССР) в качестве нуль-инструмента и элемента Вестона. Electroды с откликом на анионы додецилсульфата ( $DS^-$ ) были получены путем модификации коммерческих анионселективных мембранных электродов ЭМ- $NO_3-01$  [27]. Для этого их мембраны вымачивали в растворе 0.001 моль/л NaDS в течение недели и заполняли корпус электрода внутренним раствором, содержащим 0.001 моль/л NaDS и 0.005 моль/л KCl. Дополнительные исследования показали, что замена во внутреннем растворе натриевых солей на калиевые не влияет на электродную функцию. Модифицированные электроды хранили в растворе 0.001 моль/л NaDS, а перед измерением выдерживали не менее одного часа в дистиллированной воде. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный полуэлемент сравнения ЭВЛ-1МЗ. За окончательный результат измерения э.д.с. принимали значение, которое в течение 1 мин изменялось не более чем на  $\pm 0.1$  мВ.

### 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1 Потенциометрическое определение критической концентрации мицеллообразования и степени связывания противоионов мицеллами поверхностно-активных веществ.

Потенциометрическое определение ККМ базируется на получении зависимости э.д.с. от  $\lg c_s$ , где  $c_s$  — общая концентрация ПАВ (рис. 1). Значение ККМ определяют по абсциссе точки пересечения прямых, продолжающих линейные участки зависимости в домицеллярной и мицеллярной областях (рис. 1) [33]. Повторив определение ККМ в присутствии различных добавок соли противоиона, по зависимости логарифма ККМ от логарифма концентрации соли определяют значение степени связывания противоионов [24, 27].

Однако информацию о степени связывания противоионов можно получить и непосредственно из зависимости э.д.с. от  $\lg c_s$ . Рассмотрим уравнение градуировочной зависимости для додецилсульфат-селективного электрода в домицеллярных и мицеллярных растворах:

$$E = E^0 - k \lg \gamma(DS^-) - k \lg [DS^-], \quad (2)$$

где  $E$  – э.д.с. ячейки,  $E^0$  – постоянная составляющая э.д.с.,  $\gamma(DS^-)$  – коэффициент активности додецилсульфат-ионов,  $[DS^-]$  – равновесная концентрация додецилсульфат-ионов.

При концентрации NaDS ниже ККМ  $\lg \gamma(DS^-) \approx 0$ , поскольку растворы разбавлены,  $[DS^-] = c_s$ , и зависимость (2) имеет следующий вид:

$$E = E^0 - k \lg c_s, \quad (3)$$

где угол наклона прямой близок к Нернстовскому значению.

В мицеллярной области активности иона ПАВ  $a_{DS^-}$  и противоиона  $a_{Na^+}$  связаны соотношением:

$$\lg K = \lg a_{DS^-} + \beta \lg a_{Na^+}, \quad (4)$$

и зависимость э.д.с. в мицеллярной области отвечает катионному отклику:

$$E = E^0 - k \lg K + \beta k \lg a_{Na^+}, \quad (5)$$

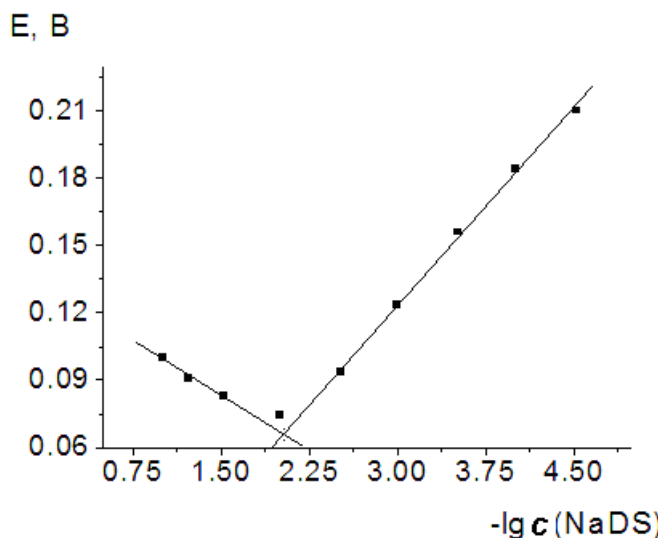


Рис. 1. Зависимость э.д.с. от логарифма концентрации NaDS в водном растворе NaDS

В мицеллярных растворах равновесная концентрация противоионов натрия связана с общей концентрацией NaDS следующим уравнением [33]:

$$[\text{Na}^+] = c_{mc} + (1 - \beta)(c_s - c_{mc}), \quad (6)$$

где  $c_{mc}$  — ККМ.

При концентрациях ПАВ значительно выше ККМ ( $c_s \gg c_{mc}$ )  $[\text{Na}^+] \approx (1 - \beta)c_s$ . Учитывая также связь между активностью и концентрацией из уравнения (5) получаем:

$$E = E^0 - k \lg K + \beta k \lg \gamma(\text{Na}^+) + \beta k \lg (1 - \beta) + \beta k \lg c_s. \quad (7)$$

Отсюда следует, что в мицеллярной области возможна линейная зависимость э.д.с. от  $\lg c_s$  с угловым коэффициентом, равным  $\beta k$ . Приближения, которые здесь использованы, выполняются тем лучше, чем больше концентрация ПАВ превышает ККМ. С другой стороны, при повышении концентрации ПАВ изменяется ионная сила, что приводит к непостоянству слагаемого  $\beta k \lg \gamma(\text{Na}^+)$  в уравнении (7). Таким образом, для оценки произведения  $\beta k$  по тангенсу угла наклона зависимости э.д.с. от  $\lg c_s$  остается ограниченная область линейного участка, соответствующего катионному отклику: в этих точках концентрации ПАВ должны быть заметно выше ККМ и, в то же время, умеренно отличаться одна от другой, чтобы не менялась ионная сила. Пригодность предлагаемого метода оценки степени связывания противоионов протестирована на примере водных растворов NaDS: по наклону градуировочной характеристики в области концентраций 0.03 – 0.10 моль/л получено значение  $\beta = 0.74$ , что хорошо согласуется с данными других методов, приведенными выше. Оценка ионной силы мицеллярных растворов ионных ПАВ осложняется неопределенностью вклада мицеллярных микроагрегатов. По-видимому, границы оценки получаем, рассматривая ионное ПАВ как обычный сильный электролит или принимая во внимание лишь мономеры и противоионы, не связанные в мицеллу. В первом случае концентрациям NaDS от 0.03 до 0.10 моль/л соответствуют значения ионной силы 0.03 и 0.10 и изменение слагаемого  $\beta k \lg \gamma(\text{Na}^+)$  на 1.4 мВ, что соответствует погрешности в определении  $\beta$  0.02. Есть, однако, мнение, что реальное значение ионной силы в растворах NaDS несколько ниже, чем полученная таким образом оценка [34]. При втором способе оценивания диапазону концентраций NaDS от 0.03 до 0.10 моль/л соответствуют значения ионной силы 0.009 и 0.013 и изменение слагаемого  $\beta k \lg \gamma(\text{Na}^+)$  на 0.6 мВ, что соответствует погрешности в определении  $\beta$  0.01.

### 3.2 Влияние 1-бутанола, изобутанола и 1-пентанола на критическую концентрацию мицеллообразования и степень связывания противоионов мицеллами NaDS

Уже в первых работах по мицеллярной жидкостной хроматографии отмечалось, что характеристики удерживания могут отличаться при использовании препаратов ПАВ от разных производителей [35], по-видимому, из-за влияния примесей на мицеллярные характеристики ПАВ. Используемый в работе препарат NaDS не подвергался дополнительной очистке, поэтому исследование влияния органических модификаторов на мицеллярные характеристики NaDS начинали с определения значений ККМ и  $\beta$  используемого препарата в водных растворах: получены значения  $c_{mc} = (9.0 \pm 0.4)$  ммоль/л,  $\beta = 0.74$  (рис. 1). Значение ККМ несколько завышено по сравнению с литературными данными (табл. 1), что может быть обусловлено влиянием примесей в используемом препарате NaDS.

Таблица 1. Значения ККМ додецилсульфата натрия

ККМ, ммоль/л	Метод определения
6.68±0.06 (30°C)	Потенциометрия [24]
8.1 (30°C)	Поверхностное натяжение [24]
8.20 (25°C)	Кондуктометрия [20]
8.27 (25°C)	Кондуктометрия [22]
8.47 (20°C)	Электропроводность [18]
9.00 (30°C)	Потенциометрия [23]

С додецилсульфат-селективным электродом получены зависимости э.д.с. от  $\lg c_s$  в присутствии 1-бутанола с объемной долей от 2.0 до 5.0 %, изобутанола с объемной долей от 1.0 до 5.0 % и 1-пентанола с объемной долей от 0.5 до 1.5 % (далее в работе содержание модификатора охарактеризовано единицами объемной доли). Более высокие содержания пентанола не исследовали, поскольку было замечено, что при содержании 1-пентанола выше 1.5 % изменяются электродные характеристики додецилсульфат-селективного электрода, по-видимому, из-за экстракции 1-пентанола в липофильную электродную мембрану. Воздействие 1-пентанола на мембрану оказалось обратимым, и прежние значения электродных характеристик восстанавливались после вымачивания электрода в растворе 0.001 моль/л NaDS.

Примеры зависимостей приведены на рис. 2. Общий вид зависимостей в присутствии алифатических спиртов соответствует виду зависимости в индивидуальных мицеллярных растворах NaDS. Точку пересечения, соответствующую ККМ, находили путем решения системы уравнений, описывающих прямые в домицеллярной и мицеллярной областях.

Средние значения из двух параллельных серий определения ККМ NaDS в присутствии спиртов приведены в табл. 2; они удовлетворительно согласуются с данными, полученными другими авторами. Из таблицы видно, что 1-бутанол и изобутанол вызывают близкие эффекты снижения ККМ. Сопоставление влияния спиртов с разной длиной углеводородного радикала на ККМ показывает, что примерно одинаковое снижение ККМ вызывает введение в растворы NaDS 1-бутанола с объемной долей 3.0 % или 1-пентанола с объемной долей 1.0 %; введение 4.0 % 1-бутанола эквивалентно введению 1.5 % 1-пентанола.

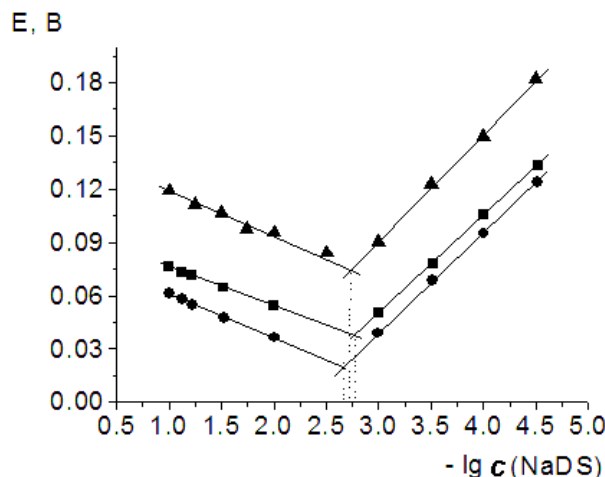


Рис. 2. Зависимость э.д.с. от логарифма концентрации NaDS в водном растворе NaDS в присутствии 5 % 1-бутанола (■), 5 % изобутанола (●) и 1.5 % 1-пентанола (▲)

Таблица 2. Значения критической концентрации мицеллообразования NaDS в присутствии алифатических спиртов

$\varphi$ спирта, %	Молярная концентрация спирта, моль/л	ККМ, ммоль/л (эксп.)	ККМ, ммоль/л (лит.)
<b>1-BuOH</b>			
0.4	0.044	–	6.96 [12]
0.5	0.055	–	6.5 [21]
1.0	0.109	–	6.0 [21]; 5.39 [22]; 4.40 [24]
2.0	0.219	4.7	4.8 [21]; 4.05 [22]; 3.24 [24]
3.0	0.328	3.8	4.0 [26]; 3.8 [21]; 3.06 [22]; 2.24 [24]
4.0	0.438	2.2	3.2 [21]; 1.45 [24]
5.0	0.547	1.8	3.0 [21]
<b>isoBuOH</b>			
0.4		–	7.14 [22]
1.0		6.0	5.88 [22]
2.0		4.8	5.30 [22]
3.0		3.0	–
3.5		–	5.15 [22]
5.0		2.2	–
5.6		–	4.84 [22]
<b>1-PtOH</b>			
0.2	0.018	–	6.86 [12]
0.5	0.046	6.5	6.0 [21]; 3.21 [24]
1.0	0.093	4.1	4.8 [21]; 2.45 [24]
1.5	0.139	2.1	3.1 [21]; 1.82 [24]

Изменение характеристик мицеллообразования по мере увеличения добавок спиртов-модификаторов обусловлено эффектами, которые наблюдаются при образовании смешанной мицеллы ПАВ + спирт. К числу таких эффектов относятся стерический эффект (при включении между мономерами ПАВ молекул солиоблизата уменьшается доля ПАВ в мицелле и увеличивается расстояние между ионными группами), энтропийный эффект (образование смешанной мицеллы сопровождается увеличением энтропии) и эффект уменьшения плотности заряда на поверхности мицеллы [9, 11, 36].

По наклону зависимостей э.д.с. от  $\lg c_s$  (рис. 2) в диапазоне от 0.03 до 0.10 моль/л NaDS определены значения степени связывания противоионов  $\beta$  (табл. 3), свидетельствующие об увеличении степени ионизации мицеллы в присутствии спиртов.

**Таблица 3.** Степень связывания противоионов мицеллами NaDS в присутствии алифатических спиртов

Объемная доля спирта, $\varphi$ %	1-BuOH		isoBuOH	1-PtOH	
	наши данные	лит. данные	наши данные	наши данные	лит. данные
-	0.74				
0.5	-	-	-	0.69	0.60 [19]
1.0	-	-	0.66	0.63	-
1.5	-	-	-	0.53	-
2.0	0.62	0.68 [24]	0.57	-	0.27 [28]
3.0	0.55	0.54 [24]	0.52	-	-
4.0	0.49	0.37 [24]	0.50	-	-
5.0	0.44	-	0.49	-	-

В присутствии линейных спиртов (1-бутанол и 1-пентанол) зависимости степени связывания противоионов мицеллами NaDS от объемной доли спирта близки к линейным (рис. 3), и их аппроксимировали уравнениями регрессии:

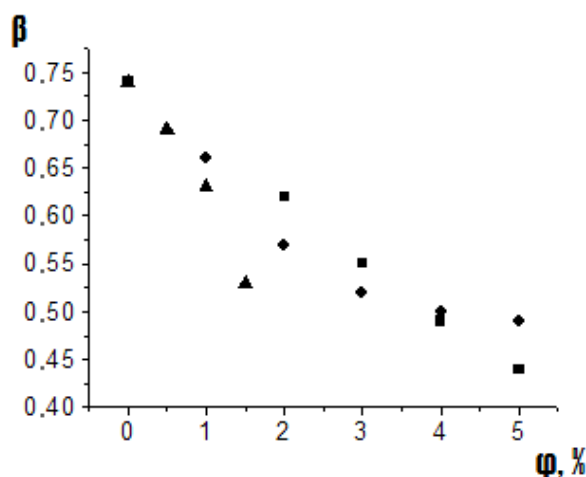
$$\beta = (0.739 \pm 0.005) - (0.0610 \pm 0.0015) \varphi, \quad R = 0.999 \text{ (1-BuOH)} \quad (8)$$

$$\beta = (0.751 \pm 0.015) - (0.138 \pm 0.016) \varphi, \quad R = 0.986 \text{ (1-PtOH)} \quad (9)$$

Угловые коэффициенты полученных зависимостей характеризуют чувствительность степени связывания противоионов к увеличению объемной доли модификатора и различаются примерно в 2 раза. Следовательно, одно и то же снижение степени связывания противоионов требует в два раза большего количества 1-бутанола, чем 1-пентанола.

### 3.3 Влияние 1-бутановой и 1-пентановой кислот на критическую концентрацию мицеллообразования и степень связывания противоионов мицеллами NaDS

В литературе практически отсутствуют данные о влиянии алифатических карбоновых кислот на ККМ NaDS и степень связывания противоионов. Исключение составляет лишь работа [20], где характеристики мицеллообразования NaDS определены в присутствии уксусной, пропионовой и бутановой кислот с мольной долей 0.1 %, что соответствует значениям объемных долей 0.3; 0.4 и 0.5 % соответственно. Столь низкие содержания модификаторов обусловлены спецификой кондуктометрического эксперимента. В присутствии кислот отмечено некоторое



**Рис. 3.** Зависимость степени связывания противоионов мицеллами NaDS от объемной доли 1-бутанола (■), изобутанола (◆), 1-пентанола (▲) в мицеллярном растворе

снижение значений ККМ – от 8.2 ммоль/л в водном растворе до 7.1; 6.9; 6.3 ммоль/л в присутствии уксусной, пропионовой и бутановой кислот соответственно. Степень связывания противоионов несколько повышается в присутствии уксусной кислоты (от 0.66 в водном растворе до 0.72) не меняется в присутствии пропионовой (0.66) и снижается в присутствии бутановой кислоты (0.60) [20].

В нашей работе модифицирующее влияние кислот на мицеллообразование NaDS исследовано по тем же методикам и в тех же условиях, что и в случае спиртов. В растворах NaDS, содержащих 1-пентановую кислоту с объемной долей 3.0 % и более, отмечены отклонения от линейной зависимости э.д.с. от  $\lg c_s$  в домицеллярной области, что свидетельствует об искажении электродных характеристик, как и в случае повышенного содержания пентанола (рис. 4).

Следует заметить, что в отличие от спиртов карбоновые кислоты служат источником дополнительных противоионов за счет диссоциации. Поскольку обмен ионов  $\text{Na}^+$  на ионы  $\text{H}^+$  на поверхности мицеллы характеризуется параметром селективности, близким к единице [37], в расчетах использовали суммарную концентрацию противоионов, при этом вклад ионов  $\text{H}^+$  составлял не более 2.3 %. Результаты определения ККМ и степени связывания противоионов для 1-бутановой и 1-пентановой кислот представлены в таблицах 4 и 5.

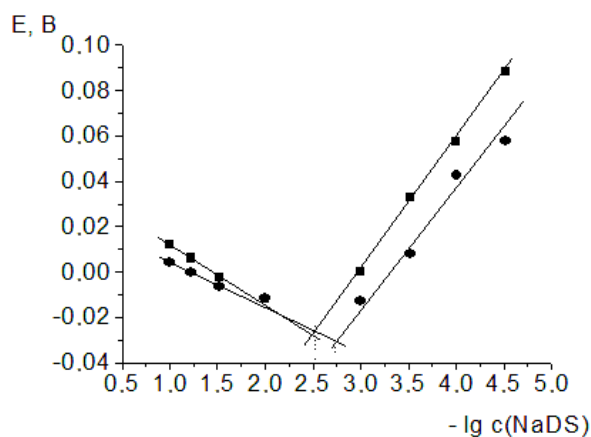


Рис. 4. Зависимость э.д.с. от логарифма концентрации NaDS в водном растворе NaDS в присутствии 4 % 1-бутановой (■) и 3 % 1-пентановой кислот (●)

Таблица 4. Значения критической концентрации мицеллообразования NaDS в присутствии алифатических карбоновых кислот

Объемная доля кислоты, ф %	1-бутановая кислота		1-пентановая кислота	
	Молярная концентрация, моль/л	ККМ, ммоль/л	Молярная концентрация, моль/л	ККМ, ммоль/л
0.5	0.055	6.3[20]	0.046	-
1.0	0.109	6.6	0.092	4.6
2.0	0.219	4.8	0.184	2.0
3.0	0.328	3.8	0.276	1.7
4.0	0.438	2.9	0.368	-

Таблица 5. Степень связывания противоионов мицеллами NaDS в присутствии алифатических карбоновых кислот

Объемная доля кислоты, ф %	1-бутановая кислота	1-пентановая кислота
-	0.74	
1.0	0.67	0.62
2.0	0.62	0.48
3.0	0.55	0.37
4.0	0.50	-

Из сопоставления результатов в таблицах 2 и 4, 3 и 5 видно, что алифатический спирт и карбоновая кислота с тем же количеством атомов углерода оказывают почти одинаковое влияние на характеристики мицеллообразования NaDS. Это хорошо согласуется с тем фактом, что алифатический спирт и соответствующая карбоновая кислота имеют близкие значения молярных



объемов и характеристик гидрофобности [31], следовательно, степень их внедрения в мицеллу и их действие в качестве ко-ПАВ будут весьма сходными. В то же время можно ожидать некоторой специфики в свойствах поверхности мицелл, модифицированных карбоновой кислотой и соответствующим спиртом, в силу специфики полярных частей – карбоксильной или гидроксильной групп, оказавшихся в слое Штерна [31, 38].

Зависимости степени связывания противоионов мицеллами NaDS от объемной доли алифатических карбоновых кислот близки к линейным (рис. 4), их аппроксимировали уравнениями регрессии:

$$\beta = (0.736 \pm 0.005) - (0.060 \pm 0.002) \varphi, R = 0.998 \text{ (1-бутановая кислота)} \quad (10)$$

$$\beta = (0.735 \pm 0.011) - (0.125 \pm 0.006) \varphi, R = 0.998 \text{ (1-пентановая кислота)} \quad (11)$$

Сходство в модифицирующем действии алифатического спирта и кислоты с тем же числом углеродных атомов выражается в том, что одинаковые количества спирта и кислоты с C<sub>4</sub> или C<sub>5</sub> вызывают одинаковое снижение ККМ и степени связывания противоионов. Угловые коэффициенты зависимостей  $\beta$  от содержания кислоты и соответствующего спирта близки между собой (ср. уравнения (8) и (10); (9) и (11)). Как и в случае спиртов, чувствительность степени связывания противоионов к увеличению объемной доли кислот C<sub>4</sub> и C<sub>5</sub> различаются в 2 раза.

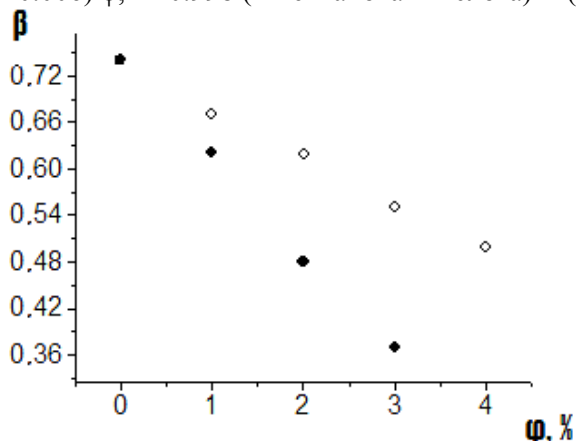


Рис. 5. Зависимость степени связывания противоионов мицеллами NaDS от объемной доли 1-бутановой (◇) и 1-пентановой кислот (◆) в мицеллярном растворе

#### 4 ВЫВОДЫ

Небольшие добавки алифатических спиртов и карбоновых кислот (C<sub>4</sub> – C<sub>5</sub>) в мицеллярные растворы NaDS снижают значения ККМ и степени связывания противоионов. Значения характеристик мицеллообразования практически не меняются при замене 1-бутанола 1-бутановой кислотой или 1-пентанола 1-пентановой кислотой. Снижение степени связывания противоионов мицеллами NaDS в два раза более чувствительно к увеличению объемной доли кислоты/спирта с пятью атомами углерода, чем к увеличению объемной доли кислоты/спирта с четырьмя атомами углерода. В исследованных диапазонах содержания 1-бутанола (до 5 %) и 1-бутановой кислоты (до 4 %), а также 1-пентанола (до 1.5 %) и 1-пентановой кислоты (до 3 %) зависимость степени связывания противоионов от объемной доли спирта/кислоты является линейной.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Штыков С.Н. // Ж. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 7. – С. 679 – 686.
2. Surfactants in Analytical Chemistry / Pramauro E., Pelizzetti E. / Comprehensive Analytical Chemistry. – 1996. – Vol. 31. – 521 p.
3. Berthod A., Garcia-Alvarez-Coque C. Micellar Liquid Chromatography. – Marcel Dekker, New York, 2000. – 632 p.
4. Куликов А.Ю., Логинова Л.П., Самохина Л.В. // Фармаком. – 2004. – №1. – С. 22 – 52.
5. Khaledi M.G. // J. Chromatogr. A. – 1997. – Vol. 780. – P. 3 – 40.
6. McCormick T.J., Foley J.P., Riley C.M., Lloyd D.K. // Anal. Chem. – 2000. – Vol. 72. – P. 294 -301.
7. Dorsey J.G., DeEtchegaray M.T., Landy J.S. // Anal. Chem. – 1983. – Vol. 55, № 6. – P.924 -928.



8. Lopez-Grio S., Garcia-Alvarez-Coque C., Hinze W.L., Quina F.H., Berthod A. // *Anal. Chem.* – 2000. – Vol. 72, № 20. – P. 4826–4835.
9. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. – М.: Мир, 1966. – 319 с.
10. Мицеллообразование, соллюбилизация и микроэмульсии. / Под ред. К. Миттела – М.: Мир, 1980. – 597 с.
11. Zana R., Yiv S., Strazielle C., Lianos P. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1981. – Vol. 80, № 1. – P. 208–223.
12. Rao I.V., Ruckenstein E. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1986. – Vol. 113, № 2. – P. 375–387.
13. Candau S., Zana R. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1981. – Vol. 84, № 1. – P. 207–219.
14. Yiv S., Zana R., Ulbricht W., Hoffman H. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1981. – Vol. 80, № 1. – P. 224–236.
15. Guveli D.E., Kayes J.B., Davis S.S. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1979. – Vol. 72, № 1. – P. 130–139.
16. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. – СПб.: Профессия, 2004. – 240 с.
17. Aldrich / *Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment.* – Germany. – 2003–2004. – P. 804.
18. Поверхностно-активные вещества. Справочник. / Под ред. Абрамзона А.А. и Гаевского Г.М. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
19. Loginova L.P., Samokhina L.V., Boichenko A.P., Kulikov A.U. // *J. Chromatogr. A.* – 2006. – Vol. 1104. – P. 190–197.
20. Bakshi M.S. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1996. – Vol. 69. – P. 2723–2729.
21. Lopez-Grio S., Baeza-Baeza J.J., Garcia-Alvarez-Coque M.C. // *Chromatographia.* – 1998. – Vol. 48. – P. 655–663.
22. Shirahama K., Kashiwabara T. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1971. – Vol. 36, № 1. – P. 65–70.
23. Rafati A.A., Gharibi H., Rezaie-Sameti M. // *J. Mol. Liq.* – 2004. – Vol. 111. – P. 109–116.
24. Samokhina L., Loginova L., Stepanko D. // *Tenside Surf. Det.* – 2006. – Vol. 43. – P. 6–11.
25. Mukerjee P., Mysels K.J. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1955. – Vol. 77. – P. 2937–2943.
26. Chauhan M.S., Kumar G., Kumar A., Chauhan S. // *Coll. Surf. A.* – 2000. – Vol. 166, № 1–3. – P. 51–57.
27. Логинова Л.П., Маслий О.Г., Решетняк Е.А., Евсюкова Л.В., Коцюр И.Н., Дементьева Т.А., Шумахер А.С., Мчедлов-Петросян Н.О. // *Вестник ХГУ.* – 1998. – Химия. Вып. 2. – С. 223–229.
28. Loginova L.P., Samokhina L.V., Mchedlov-Petrossyan N.O., Alekseeva V.I., Savvina L.P. // *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2001. – Vol. 193. – P. 207–219.
29. Маркина З.Н., Паничева Л.П., Задымова Н.М. // *Коллоидный журнал.* – 1996. – Т. 58, № 6. – С. 795–801.
30. Логинова Л.П., Самохина Л.В., Куликов А.Ю. // *Вестник Харьк. нац. ун-та.* – 2002. – № 573. Химия. Вып. 9. – С. 107–114.
31. Бойченко А.П., Куликов А.Ю., Логинова Л.П. // *Вестник Харьк. нац. ун-та.* – 2006. – № 731. Химия. Вып. 14 (37). – С. 101–111.
32. Armarego W.L.F., Perrin D.D. *Purification of laboratory chemicals.* – Great Britain, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000. – P. 529.
33. Логинова Л.П. // *Вестник Харьк. нац. ун-та.* – 2004. – № 626. Химия. Вып. 11. – С. 179–194.
34. Русанов А.И. *Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ.* – С.-П.: Химия, 1992. – 279 с.
35. Armstrong D.W., Nome F. // *Anal. Chem.* – 1981. – Vol. 53. – P. 1662–1668.
36. Мчедлов-Петросян Н.О., Пличко А.В., Шумахер А.С. // *Хим. Физика.* – 1996. – Т. 15, № 11. – С. 105–120.

37. Romsted L.S., Zanette D. J. Phys. Chem. – 1988. – V. 92, № 16. – С. 4690 – 4698.
38. Boichenko A.P., Kulikov A.U., Loginova L.P., Iwashchenko A.L. // J. Chromatogr. A. – 2007. – Vol. 1157. – P. 252-259.

*Поступила в редакцию 19 мая 2007 г.*

Kharkov University Bulletin. 2007. №???. Chemical Series. Issue 15(38). L.P. Loginova, M.N. Galat, E.Yu. Yakovleva. The influence of some aliphatic alcohols and acids on micellar properties of sodium dodecyl sulphate.

The values of critical micelle concentration (cmc) and counter ion binding degree of sodium dodecyl sulfate has been determined potentiometrically with dodecylsulfate-selective electrode in the presence of aliphatic alcohols 1-butanol (from 2.0 to 5.0 % v/v), isobutanol (from 1.0 to 5.0 % v/v) 1-pentanol (from 0.5 to 1.5 % v/v) and carboxylic acids 1-butanic (from 1.0 to 4.0 % v/v), and also 1-pentanic acid (from 1.0 to 3.0 % v/v). The additives of modifiers in all cases lead to the decrease of cmc value and to the increase of ionization degree of micelles. The effect of aliphatic alcohol on cmc and counter ion binding degree is close to the effect of carboxylic acid with the same number of carbon atoms. The decrease of counter ion binding degree is in two times more sensitive to the increase of volume fraction of 1-pentanol or 1-pentanic acid than to the increase of volume fraction of 1-butanol or 1-butanic acid.