

УДК 543.395:[547.26+547.29]

ХАРАКТЕРИСТИКИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ И ЦЕТИЛПИРИДИНИЙ ХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ И КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2010 Л. П. Логинова, А. П. Бойченко, М. Н. Галат, Куак Нгуен Кхань Нгуен, Н. Н. Камнева, В. В. Варченко

Потенциометрическим методом с додецилсульфат-селективным электродом определены значения критической концентрации мицеллообразования и степени связывания противоионов мицеллами додецилсульфата натрия в присутствии 1-пропанола (от 2.0 до 6.0 % v/v), 2-пропанола (от 2.0 до 6.0 % v/v), 1-пропановой кислоты (от 2.0 до 6.0 % v/v), уксусной кислоты (от 0.010 до 0.7 моль/л), трифторуксусной кислоты (от 0.005 до 0.030 моль/л). С цетилпиридиний-селективным электродом исследовано влияние на мицеллярные характеристики ЦПХ лишь малых добавок модификаторов: 1-пентанола (от 0.3 до 0.5 % v/v), 1-бутановой (0.2 % v/v), 1-пентановой (0.2 % v/v) и 1-гексановой (0.02 и 0.04 % v/v) кислот, поскольку при более высоких добавках модификаторов теряется отклик электрода на ЦПХ. Сформулированы закономерности влияния алифатических спиртов и карбоновых кислот на характеристики мицеллообразования додецилсульфата натрия и, в меньшей степени, цетилпиридиний хлорида. Выявлены факторы, наиболее существенно влияющие на модифицирующее действие спиртов и кислот.

Ключевые слова: додецилсульфат натрия, цетилпиридиний хлорид, критическая концентрация мицеллообразования, степень связывания противоионов, алифатические спирты, карбоновые кислоты, галогенпроизводные уксусной кислоты.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы модификации мицеллярных свойств поверхностно-активных веществ (ПАВ) приобрели особый интерес, когда мицеллярные растворы ПАВ, содержащие модификаторы, стали активно использовать в новых разновидностях хроматографического анализа: мицеллярной жидкостной хроматографии (МЖХ), мицеллярной тонкослойной хроматографии, мицеллярной электрокинетической хроматографии (капиллярный электрофорез с мицеллярными подвижными фазами) [1, 2]. Показано, что факторы удерживания в МЖХ могут быть непосредственно связаны с характеристиками мицеллообразования в гибридных мицеллярных элюентах — критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) и степенью связывания противоионов β [3]. Для построения физико-химических моделей удерживания на основе квазихимической концепции мицеллообразования необходимы данные о характеристиках мицеллообразования ПАВ, используемых в МЖХ, в присутствии веществ-модификаторов, как тех, которые уже используются в МЖХ, так и родственных веществ, полезных для выявления закономерностей модификации мицеллообразования.

В предыдущих работах авторов [4, 5] методом потенциометрии определены значения ККМ и β додецилсульфата натрия (ДСН) в присутствии среднепочечных нормальных спиртов и соответствующих алифатических кислот, а также хлорпроизводных уксусной кислоты. Цель настоящей статьи — пополнить данные о модификации мицеллярных свойствах двух ПАВ: ДСН и катионного цетилпиридиний хлорида (ЦПХ), расширив перечень модификаторов, и на этой основе выявить закономерности изменения характеристик мицеллообразования ПАВ в зависимости от длины углеводородного радикала вещества-модификатора, природы и положения функциональных групп, наличия и вида заместителей (атомы галогенов).

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы: В работе использовали додецилсульфат натрия (Applichem, ч., массовая доля основного вещества 97.0%), очищенный перекристаллизацией из 2-пропанола, и цетилпиридиний хлорид (Acros, Германия, массовая доля основного вещества 99.0% и Merck, Германия, доля основного вещества выше 96.0%) без дополнительной очистки. В качестве модификаторов мицеллярных свойств ПАВ использовали:

алифатические спирты: 1-пропанол (Lab-Scan, Ирландия, ч.д.а.), 2-пропанол (Макрохим, ч.д.а.), 1-бутанол (Макрохим, ч.д.а.), 1-пентанол (РЕАХИМ, ч., дополнительно очищенный перегонкой; фракция, кипящая при 78.5 °С);

карбоновые кислоты: уксусная (Макрохим, ч.д.а.), 1-пропановая (Acros, Англия, ч.д.а.), 1-бутановая (РЕАХИМ, ч., дополнительно очищенная перегонкой с KMnO_4 ; фракция, кипящая при 163.5 °С), 1-пентановая (Новочеркасский завод синтетических продуктов, ч., массовая доля основного вещества 98.0 %), 1-гексановая (Новочеркасский завод синтетических продуктов, ч.д.а.); трифторуксусная кислота (ТФУК, Acros, Англия, ч.д.а.).

Исходные растворы ПАВ готовили растворением в мерной колбе навесок реактивов, взвешенных с неопределенностью не выше 0.2 мг. Рабочие растворы готовили путем разбавления исходных, используя дистиллированную воду. Раствор в мерной колбе доводили до метки только после полного оседания пены.

Параметр гидрофобности $\lg P_{o/w}$ для ТФУК рассчитывали с помощью программы Chem-BioDraw 11.0 (2007, CambridgeSoft, <http://www.cambridgesoft.com>).

Оборудование:

Потенциометрические исследования выполнены при температуре $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ в водном термостате U-10.

Электроды с откликом на анионы додецилсульфата (DS^- -селективные электроды) получали на основе коммерческих анионселективных мембранных электродов ЭМ- NO_3 -01 по методике, описанной в [6]. Электроды с откликом на катионы цетилпиридиния (ЦП^+ -селективные электроды) получали из коммерческих калий- (ЭМ-К-01) и кальций-селективных (ЭМ-Са-01) мембранных электродов, заполняя внутренний корпус электрода раствором ЦПХ с концентрацией 0.1 ммоль/л. В таком же растворе ЦПХ мембраны электродов вымачивали в течение недели и хранили электроды в промежутках между измерениями. Перед началом измерений ЦП^+ -селективные электроды выдерживали не менее одного часа в дистиллированной воде. Статистическими методами обработки данных установлено, что результаты определений с ЦП^+ -селективными электродами, полученными на основе калий- и кальций-селективных мембран, относятся к одной выборке и могут быть объединены.

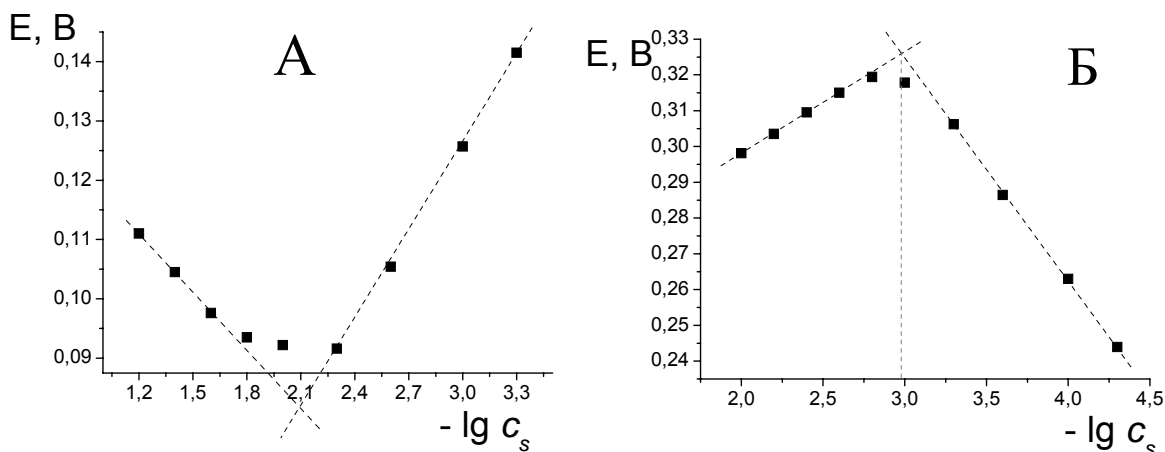


Рис. 1. Зависимость э.д.с. от логарифма концентрации ДСН (А, DS^- -селективный электрод) и ЦПХ (Б, ЦП^+ -селективный электрод) в водных растворах соответствующих ПАВ

В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный полуэлемент сравнения ЭВЛ-1МЗ. Электродвижущую силу (э.д.с.) измеряли по компенсационной схеме, состоящей 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. За окончательный результат измерения э.д.с. принимали значение, которое в течение 1 мин изменялось не более чем на ± 0.2 мВ.

Характеристики мицеллообразования ПАВ определяли по методике, подробно описанной в [4], используя зависимости э.д.с. от логарифма общей концентрации ПАВ ($\lg c_s$) в водных рас-

творах. Примеры зависимостей для индивидуальных растворов ДСН и ЦПХ, не содержащих модификаторов, представлены на рис. 1.

Значение ККМ находили, решая систему уравнений, описывающих линейные участки зависимости э.д.с. от $\lg c_s$. Степень связывания противоионов определяли по соотношению модулей тангенсов угла наклона линейных асимптот в мицеллярной и домицеллярной областях [4, 5]. Адекватность подхода проверяли по данным для индивидуальных растворов ПАВ, сопоставляя их с литературными данными.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Влияние 1-пропанола, 2-пропанола и 1-пропановой кислоты на характеристики мицеллообразования ДСН

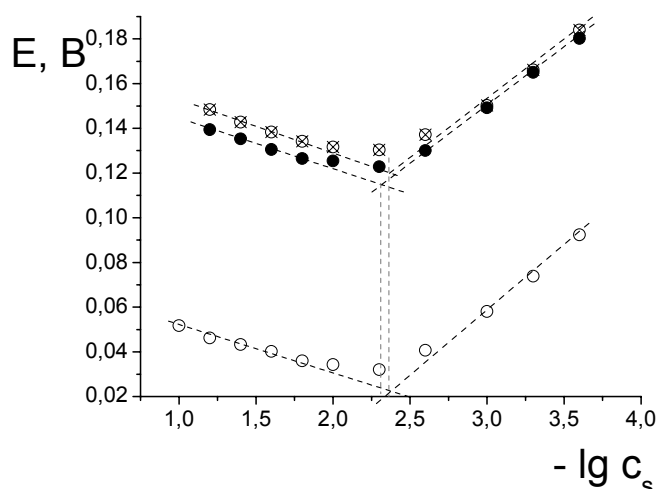


Рис. 2. Зависимости э.д.с. от логарифма концентрации ДСН в водных растворах ДСН в присутствии 4 % 1-пропанола (о), 4 % 2-пропанола (⊗) и 4 % 1-пропановой кислоты (●).

Таблица 1. Значения ККМ ДСН в присутствии алифатических спиртов и карбоновых кислот

Объемная доля модификатора	ККМ, ммоль/л						
	1-пропанол	2-пропанол	1-пропановая кислота	1-бутанол	1-бутановая кислота	1-пентанол	1-пентановая кислота
—	7.8±0.4 8.2 [10], 7.90 [11]	7.8±0.4	7.8±0.4	9.0 [4] 6.68±0.06 [12]	9.0 [4]	9.0 [4]	9.0 [4]
0.3	—	—	6.9 [7]	—	—	—	—
0.5	—	—	—	—	6.3 [7]	6.5 [4] 6.0 [12]	—
1.0	—	—	—	—	6.6 [4]	4.1 [4] 4.8 [12]	4.6 [4]
1.5	—	—	—	—	—	2.1 [4] 3.1 [12]	—
2.0	6.2±0.7 6.32 [13]	6.6±0.9 6.84 [13]	6.3±0.5	4.7 [4] 4.8 [12]	4.8 [4]	—	2.0 [4]
3.0	—	—	—	3.8 [4] 3.8 [12]	3.8 [4]	—	1.7 [4]
4.0	4.6±0.3	4.7±0.5 5.78 [13]	5.3±0.6	2.2 [4] 3.2 [12]	2.9 [4]	—	—
5.0	—	—	—	1.8 [4] 3.0 [12]	—	—	—
6.0	3.2±0.4 5.9 [10]	3.4±1.1 6.0 [10]	3.8±0.7	—	—	—	—

В индивидуальных растворах ДСН определены значения $KKM = (7.8 \pm 0.4)$ ммоль/л и $\beta = (0.70 \pm 0.03)$, что хорошо согласуется с литературными данными [7, 8].

В растворах ДСН с постоянной объемной долей модификатора получены типичные зависимости э.д.с. от $\lg c_s$ (рис. 2). Найденные значения KKM и β приведены в табл. 1 и 2. Во всех случаях зафиксировано снижение KKM и β с ростом объемной доли модификатора, что соответствует литературным данным о влиянии среднецепочечных спиртов на мицеллообразование ДСН [4, 5, 7]. При расчете степени связывания противоионов ДСН в присутствии кислоты, которая является источником дополнительных противоионов H^+ за счет диссоциации, использовали суммарную концентрацию противоионов (Na^+ и H^+), поскольку обмен ионов Na^+ на ионы H^+ на поверхности мицеллы характеризуется параметром селективности, близким к единице [9]. Вклад ионов H^+ в случае 1-пропановой кислоты составлял не более 2 %.

Таблица 2. Значения β ДСН в присутствии алифатических спиртов и карбоновых кислот

Объемная доля модификатора	β						
	1-пропанол	2-пропанол	1-пропановая кислота	1-бутанол	1-бутановая кислота	1-пентанол	1-пентановая кислота
–	0.70 ± 0.03 0.66 [7]	0.70 ± 0.03	0.70 ± 0.03	0.74 [4] 0.74 [14]	0.74 [4]	0.74 [4]	0.74 [4]
0.3	–	–	0.66 [7]	–	–	–	–
0.5	–	–	–	–	– 0.60 [7]	0.69 [4] 0.60 [3]	–
1.0	–	–	–	–	0.67 [4]	0.63 [4]	0.62 [4]
1.5	–	–	–	–	–	0.53 [4]	–
2.0	0.62 ± 0.02	0.65 ± 0.02	0.64 ± 0.09	0.62 [4] 0.68 [14]	0.62 [4]	–	0.48 [4]
3.0	–	–	–	0.55 [4] 0.54 [14]	0.55 [4]	–	0.37 [4]
4.0	0.56 ± 0.02	0.58 ± 0.06	0.57 ± 0.05	0.49 [4] 0.37 [14]	0.50 [4]	–	–
5.0	–	–	–	0.44 [4]	–	–	–
6.0	0.49 ± 0.02	0.51 ± 0.02	0.49 ± 0.02	–	–	–	–

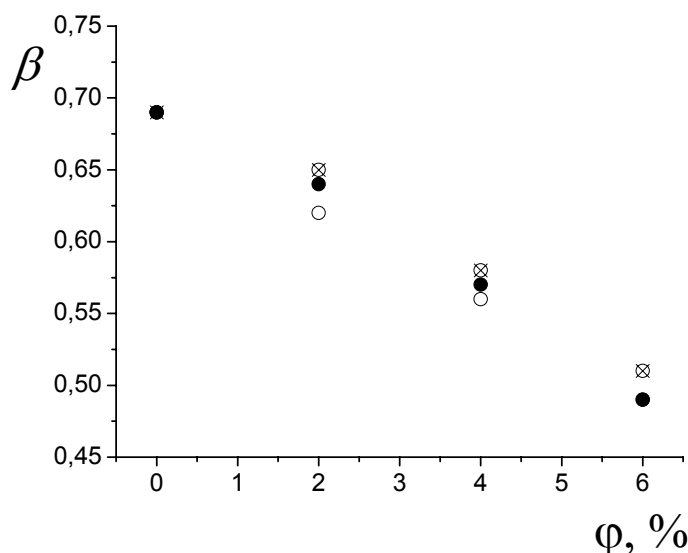


Рис. 3. Зависимости степени связывания противоионов мицеллами ДСН от объемной доли 1-пропанола (○), 2-пропанола (⊗) и 1-пропановой кислоты (●) в мицеллярном растворе

Как видно из таблиц, 1-пропанол и 2-пропанол практически одинаково влияют на характеристики мицеллообразования ДСН, тогда как для 1-бутанола и изобутанола ранее наблюдались

различия во влиянии на степень связывания противоионов мицеллами ДСН [4]. В присутствии 1-пропанола и 1-пропановой кислоты получены практически одинаковые значения ККМ и β ДСН, что согласуется с результатами, ранее полученными для алифатических спиртов и соответствующих кислот с 4 или 5 атомами углерода.

Зависимости степени связывания противоионов мицеллами ДСН от объемной доли модификаторов близки к линейным (рис. 3) и описаны уравнениями:

$$\beta = (0.696 \pm 0.005) - (0.0345 \pm 0.0013) \cdot \varphi, \quad R=0.999 \text{ (1-пропанол)} \quad (1)$$

$$\beta = (0.705 \pm 0.006) - (0.0350 \pm 0.0016) \cdot \varphi, \quad R=0.998 \text{ (1-пропановая кислота)} \quad (2)$$

$$\beta = (0.699 \pm 0.010) - (0.031 \pm 0.003) \cdot \varphi, \quad R=0.993 \text{ (2-пропанол)}, \quad (3)$$

где φ – объемная доля модификатора.

Угловые коэффициенты зависимостей (1-3) приблизительно в 2 раза меньше, чем для 1-бутанола и 1-бутановой кислоты (соответственно 0.0610 ± 0.0015 и 0.060 ± 0.002 , [4]). Это характеризует увеличение чувствительности степени связывания противоионов мицеллами ДСН к добавкам модификатора при переходе от 1-пропанола к 1-бутанолу.

2.2. Влияние уксусной кислоты и галогензамещенных уксусной кислоты на характеристики мицеллообразования ДСН

Галогензамещенные уксусной кислоты являются более сильными кислотами, чем незамещенные кислоты этого ряда, поэтому при определении β вводили поправку на свободные ионы H^+ , измеряя рН раствора. Значение β уточняли путем последовательных приближений, строя для мицеллярной области зависимости э.д.с. от логарифма суммарной концентрации противоионов:

$$[Na^+] + [H^+] \approx (1-\beta)c_s + 10^{-pH}. \quad (4)$$

Вклад ионов H^+ составлял от 1 до 5 % для уксусной кислоты и от 3 до 20 % для трифторуксусной кислоты (в расчетах использовали значения $pK_a = 0.52$ для водного раствора ТФУК [15]).

Добавки трифторуксусной кислоты, как и хлорпроизводных уксусной кислоты, также вызывают снижение ККМ и β ДСН, тем сильнее, чем выше концентрация модификатора (табл. 3 и 4). Изученные галогензамещенные кислоты заметно различаются по гидрофобности (см. значения $\lg P_{o/w}$ в табл.), однако эффекты их влияния на мицеллярные характеристики ДСН мало различаются. В присутствии разных по гидрофобности 1-бутановой ($\lg P_{o/w} = 0.79$ [16]) и 1-пентановой кислот ($\lg P_{o/w} = 1.39$ [16]) при их одинаковых концентрациях значения ККМ и β ДСН различались больше [4,5]. Однако в целом галогензамещенные уксусной кислоты оказывают более сильное влияние на ККМ и β ДСН, чем близкие к ним по гидрофобности незамещенные алифатические спирты или карбоновые кислоты с 3-5 атомами углерода: одинаковые значения ККМ и β в мицеллярных растворах ДСН достигаются при гораздо меньшей концентрации галогенуксусных кислот [5].

Таблица 3. Значения ККМ ДСН в присутствии уксусной кислоты и галогензамещенных уксусной кислоты

с, моль/л	ККМ, ммоль/л				
	уксусная кислота	ТФУК $\lg P_{o/w}=0.84$	МХУК ¹ $\lg P_{o/w}=0.22$ [17]	ДХУК ² $\lg P_{o/w}=0.92$ [17]	ТХУК ³ $\lg P_{o/w}=1.33$ [17]
–	7.8±0.4 8.2 [7]	7.8±0.4	7.0±0.5 [5]	7.0±0.5 [5]	7.0±0.5 [5]
0.005	–	7.5±0.6	6.4±0.3 [5]	6.2±0.9 [5]	5.9±0.5 [5]
0.010	7.9±0.9	6.2±1.1	5.8±0.4 [5]	5.1±1.1 [5]	4.7±0.5 [5]
0.020	7.7±1.6	5.3±1.9	5.2±0.3 [5]	3.7±0.5 [5]	3.8±0.5 [5]
0.030	–	4.6±0.8	4.5±0.5 [5]	3.3±0.5 [5]	2.8±0.5 [5]
0.052	7.1 [7]	–	–	–	–
0.70	7.4±0.4	–	–	–	–

¹ МХУК – монохлоруксусная кислота;

² ДХУК – дихлоруксусная кислота;

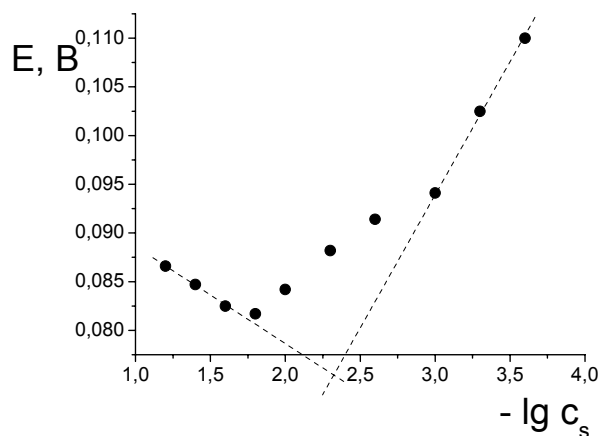
³ ТХУК – трихлоруксусная кислота.

Таблица 4. Значения β ДСН в присутствии уксусной кислоты и галогензамещенных уксусной кислоты

c , моль/л	β				
	уксусная кислота	ТФУК $\lg P_{o/w}=0.84$	МХУК $\lg P_{o/w}=0.22$ [17]	ДХУК $\lg P_{o/w}=0.92$ [17]	ТХУК $\lg P_{o/w}=1.33$ [17]
–	0.70 ± 0.03 0.66 [7]	0.70 ± 0.03	0.69 ± 0.05 [5]	0.69 ± 0.05 [5]	0.69 ± 0.05 [5]
0.005	–	0.56 ± 0.05	0.69 ± 0.05 [5]	0.53 ± 0.06 [5]	0.50 ± 0.09 [5]
0.010	0.40 ± 0.19	0.48 ± 0.06	0.52 ± 0.10 [5]	0.46 ± 0.12 [5]	0.42 ± 0.02 [5]
0.020	0.33 ± 0.18	0.40 ± 0.05	0.51 ± 0.03 [5]	0.38 ± 0.14 [5]	0.35 ± 0.05 [5]
0.030	–	0.26 ± 0.08	0.44 ± 0.02 [5]	0.30 ± 0.12 [5]	0.27 ± 0.10 [5]
0.052	0.72 [7]	–	–	–	–
0.70	0.19 ± 0.03	–	–	–	–

Незамещенная уксусная кислота может присутствовать в гибридных мицеллярных элюентах как компонент рН-буферных систем, поэтому представляло интерес исследовать влияние уксусной кислоты на мицеллярные характеристики ДСН. Нам известна лишь одна работа, посвященная определению ККМ и β ДСН в присутствии уксусной кислоты [7], причем только в растворе с мольной долей кислоты 0.1 %, что соответствует молярной концентрации 0.052 моль/л. Такая добавка уксусной кислоты мало повлияла как на значение ККМ, так и на значения β , табл. 3 и 4 [7]. В нашей работе расширен диапазон концентрации уксусной кислоты и обнаружен особый характер ее действия на мицеллообразование ДСН. В растворах ДСН с концентрацией уксусной кислоты от 0.01 до 0.7 моль/л значения ККМ постоянны в пределах случайной погрешности, а значения степени связывания противоионов снижались с ростом концентрации кислоты. Для всех других исследованных модификаторов снижение степени связывания противоионов сопровождается снижением ККМ.

Следует отметить, что в присутствии уксусной кислоты и ТФУК промежуточная часть зависимости э.д.с. от $\lg c_s$ отличается от того, что наблюдалось для алифатических спиртов и карбоновых кислот (ср. рис. 2 и 4).


Рис. 4. Зависимости э.д.с. от логарифма концентрации ДСН в водных растворах ДСН в присутствии 0.020 моль/л трифторуксусной кислоты.

2.3. Влияние 1-пентанола и алифатических карбоновых кислот на характеристики мицеллообразования ЦПХ

При потенциометрическом определении характеристик мицеллообразования в индивидуальных растворах ЦПХ (рис. 1 Б) получены значения ККМ = (1.07 ± 0.04) ммоль/л и $\beta = 0.71 \pm 0.04$, что хорошо согласуется с литературными данными для ККМ (0.98 [18]; 1.00 [19]) и β (0.77 [18]). Для проверки правильности определения β по зависимости э.д.с. от $\lg c_s$ изучен также солевой эффект мицеллообразования. Значения ККМ определены в растворах ЦПХ с разными добавками КСl, и получена линейная зависимость \lg ККМ от логарифма общей концентрации противоионов Cl⁻, которая описана уравнением:

$$\lg \text{ККМ} = -(5.20 \pm 0.07) - (0.75 \pm 0.03) \lg c(\text{KCl}), R=0.999 \quad (5)$$

В соответствии с квазихимической моделью мицеллообразования, угловой коэффициент зависимости соответствует степени связывания противоионов и согласуется как со значением, полученным непосредственно по зависимости э.д.с. от $\lg c_s$ в мицеллярной области (рис. 1), так и с литературными данными, полученными из зависимости $\lg \text{ККМ}$ от логарифма общей концентрации СГ: $\beta = 0.77$ [18].

Аналогичные зависимости э.д.с. от $\lg c_s$ были получены в растворах ЦПХ, содержащих добавки 1-пентанола, 1-бутановой, 1-пентановой, 1-гексановой кислоты. Однако оказалось, что вещества-модификаторы сильнее влияют на работу ЦП⁺-селективных электродов, чем на работу ДС⁻-селективных электродов. В домицеллярных растворах ЦПХ с объемной долей 1-пентанола, 1-бутановой и 1-пентановой кислот 1 %, 1-гексановой кислоты 0.2 % зависимость э.д.с. от $\lg c_s$ свидетельствует о потере чувствительности мембраны к катионам цетилпиридиния. Поэтому диапазон добавок модификаторов был ограничен низкими значениями объемной доли, см. табл. 5, тогда как в гибридных мицеллярных элюентах объемная доля таких модификаторов, как правило, превышает 1 %.

Таблица 5. Значения ККМ и степени связывания противоионов мицеллами ЦПХ в присутствии модификаторов

Объемная доля модификатора	ККМ, ммоль/л			
	1-пентанол*	1-бутановая кислота**	1-пентановая кислота**	1-гексановая кислота**
–	1.07±0.04	1.6	1.6	1.6
0.02	–	–	–	1.4
0.04	–	–	–	1.2
0.20	–	1.2	0.8	–
0.30	0.82±0.03	–	–	–
0.50	0.63±0.06	–	–	–
	β			
–	0.71±0.04	0.77	0.77	0.77
0.02	–	–	–	0.73
0.04	–	–	–	0.68
0.20	–	0.61	0.58	–
0.30	0.66±0.03	–	–	–
0.50	0.61±0.04	–	–	–

* ЦПХ (Acros, Германия, массовая доля основного вещества 99.0%);

** ЦПХ (Merck, Германия, доля основного вещества выше 96.0%)

2.4. Закономерности влияния модификаторов на характеристики мицеллообразования

Из результатов работы и ранее полученных данных вытекают следующие закономерности влияния спиртов и кислот C₃-C₅, уксусной кислоты и ее галогенпроизводных на характеристики мицеллообразования ДСН и ЦПХ.

1) Во всех случаях с ростом концентрации изученных веществ-модификаторов уменьшаются значения ККМ и степени связывания противоионов мицеллами ДСН и ЦПХ. Влияние карбоновых кислот, содержащих от 3 до 5 атомов углерода, практически не отличается от влияния нормальных спиртов с таким же числом углеродных атомов.

2) Особый характер влияния уксусной кислоты на мицеллярные характеристики ДСН состоит в том, что с ростом концентрации уксусной кислоты до 0.7 моль/л практически не меняется значение ККМ ДСН, но уменьшается значение степени связывания противоионов.

3) Влияние 1-пропанола и 2-пропанола на мицеллярные характеристики ДСН практически одинаковое и не зависит от положения ОН-группы. В то же время изомерия углеводородного радикала в спиртах C₄ приводит к различиям во влиянии 1-бутанола и изобутанола (2-метилпропанол-1) на степень связывания противоионов мицеллами ДСН. Зависимость степени связывания от объемной доли изобутанола отклоняется от линейной [4].

4) С увеличением углеводородного радикала алифатического спирта или карбоновой кислоты в ряду C_3 - C_5 чувствительность степени связывания противоионов мицеллами ДСН к добавкам модификатора увеличивается в 2 раза на каждую группу CH_2 .

5) Галогенпроизводные уксусной кислоты сильнее влияют на ККМ ДСН, чем близкие к ним по гидрофобности незамещенные спирты и кислоты C_3 - C_5 . В парах близких по гидрофобности кислот (ДХУК и 1-бутановая, ТХУК и 1-пентановая кислоты) для одинакового снижения ККМ требуется в 10 раз меньше ДХУК, чем 1-бутановой кислоты; для двукратного снижения ККМ требуется в 4.5 раза меньше ТХУК, чем 1-пентановой кислоты.

6) С появлением уже первого атома галогена в молекуле уксусной кислоты влияние модификатора на мицеллярные характеристики ДСН усиливается больше, чем с появлением дополнительной метиленовой группы. Влияние галогенпроизводных уксусной кислоты (МХУК, ДХУК, ТХУК, ТФУК) на мицеллярные характеристики ДСН мало зависит от гидрофобности производных, природы заместителей (фтор или хлор) и их числа.

Из сопоставления галогензамещенных кислот между собой и с незамещенными среднецепочечными кислотами вытекает, что модифицирующее действие кислот на мицеллярные характеристики ДСН в общем случае не коррелирует с параметрами гидрофобности модификаторов.

7) Метод потенциометрии с мембранными катионселективными электродами позволяет исследовать мицеллярные характеристики катионных ПАВ лишь в присутствии малых добавок модифицирующих спиртов и кислот при значениях объемной доли ниже 1 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pramauro E. Surfactants in Analytical Chemistry: Applications of Organized Amphiphilic Media / E. Pramauro, E. Pelizzetti – Amsterdam: Elsevier, 1996. – 521 p.
2. Штыков С.Н. ПАВ в анализе. Основные достижения и тенденции развития / С.Н. Штыков // ЖАХ. – 2000. – Т. 55, № 7. – С. 679–686.
3. Micellar liquid chromatography retention model based on mass-action concept of micelle formation / L.P. Loginova, L.V. Samokhina, A.P. Boichenko, A.U. Kulikov // J. Chromatogr. A. – 2006. – Vol. 1104. – P. 190–197.
4. Логинова Л.П. Влияние некоторых алифатических спиртов и кислот на мицеллярные свойства додецилсульфата натрия / Л.П. Логинова, М.Н. Галат, Е.Ю. Яковлева // Вестник Харьк. нац. ун-та. – 2007. – № 770. Химия. Вып. 15(38). – С. 109–118.
5. Effect of Aliphatic Alcohols and Aliphatic Carboxylic Acids on the critical Micelle and Counter-ion Binding Degree of Sodium Dodecylsulfate / L.P. Loginova, E.Yu. Yakovleva, M.N. Galat, A.P. Boichenko // J. Mol. Liq. – 2009. – Vol. 145. – P. 177–181.
6. Потенциометрическое и спектрофотометрическое исследование связывания противоионов мицеллами додецилсульфата натрия и меди / Л.П. Логинова, О.Г. Маслий, Е.А. Решетняк [и др.] // Вестник ХГУ. – 1998. – Химия, Вып. 2. – С. 223–229.
7. Bakshi M.S. Micelle Formation by Sodium Dodecyl Sulfate in Water Additive Systems / M.S. Bakshi // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1996. – Vol. 69. – P. 2723–2729.
8. Podchasskaya E.S. Binding of Counterions by Micelles of Ionic Surfactants / E.S. Podchasskaya, O.G. Us'yarov // Colloid Journal. – 2005. – Vol. 67. – P. 184–188.
9. Romsted L.S. Quantitative treatment of indicator equilibria in micellar solutions of sodium decyl phosphate and sodium lauryl sulfate / L.S. Romsted, D. Zanette // J. Phys. Chem. – 1988. – Vol. 92, № 16. – P. 4690–4698.
10. The Change in the Properties of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles upon Addition of Isomeric and Unsaturated Short-Chain Alcohols. Probed by Photophysical Methods / A.P. Romani, M.H. Gehlen, G.A.R. Lima, F.H. Quina // J. Colloid Interface Sci. – 2001. – Vol. 240. – P. 335–339.
11. Critical micelle concentration of surfactants in aqueous buffered and unbuffered systems / E. Fuguet, C. Rafols, M. Roses, E. Bosch // Anal. Chim. Acta. – 2005. – Vol. 548. – P. 95–100.
12. Lopez-Grio S. Influence of the Addition of Modifiers on Solute-Micelle Interaction in Hybrid Micellar Liquid Chromatography / S. Lopez-Grio, J.J. Baeza-Baeza, M.C. Garcia-Alvarez-Coque // Chromatographia. – 1998. – Vol. 48. – P. 655–663.
13. Shirahama K. The CMC-Decreasing Effects of Some Added Alcohols on the Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Solutions / K. Shirahama, T. Kashiwabara // J. Colloid Interface Sci. – 1971. – Vol. 36, № 1. – P. 65–70.

14. Samokhina L. The Quantitative Characterization of Chemical Modification of Sodium Dodecyl Sulphate Micellar Solutions and Retention Model in Micellar Liquid Chromatography / L. Samokhina, L. Loginova, D. Stepanko // *Tenside Surf. Det.* – 2006. – Vol. 43. – P. 6–11.
15. Kurz J.L. Entropies of dissociation of some moderately strong acids / Joseph L. Kurz, James M. Farrar // *J. Am. Chem. Soc.* – 1969. – Vol. 91. – P. 6057-6062.
16. Sangster J. Octanol-Water Partition Coefficients of Simple Organic Compounds / J. Sangster // *J. Phys. Chem. Ref Data.* – 1989. – Vol. 18, № 3. – P. 1111–1229.
17. Dunn W.J. The role of solvent-accessible surface area in determining partition coefficients / W.J. Dunn, M.G. Koehler, Stelian Grigoras // *J. Med. Chem.* – 1987 – Vol. 30, № 7. – P. 1121–1126.
18. Chung J.J. Solubilization of Alcohols in Aqueous Solution of Cetylpyridinium Chloride / J.J. Chung, S.W. Lee, Y.C. Kim // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 13. – P. 647–649.
19. Adsorption isotherms of CPC with iron III salts at air/water and Silica/Water interfaces / R. Aubourg, A. Bee, S. Cassaignon [et al.] // *J. Coll. Interface Sci.* – 2000. – Vol. 230. – P. 298–305.

Поступила в редакцію 11 марта 2010 г.

Л. П. Логинова, О. П. Бойченко, М. М. Галат, Куак Нгуен Кхань Нгуен, Н. М. Камнева, В. В. Варченко. Характеристики міцелоутворення додецилсульфату натрію і цетилпіридиній хлориду в присутності аліфатичних спиртів і карбонових кислот.

Потенціометричним методом з додецилсульфат-селективним електродом визначено значення критичної концентрації міцелоутворення та ступеня зв'язування протионів міцелами додецилсульфату натрію у присутності 1-пропанолу (від 2.0 до 6.0 % v/v), 2-пропанолу (від 2.0 до 6.0 % v/v), 1-пропанової кислоти (від 2.0 до 6.0 % v/v), оцтової кислоти (від 0.010 до 0.7 моль/л), трифтороцтової кислоти (від 0.005 до 0.030 моль/л). З цетилпіридиній-селективним електродом досліджено вплив на міцелярні характеристики ЦПХ лише малих добавок модифікаторів: 1-пентанолу (від 0.3 до 0.5 % v/v), 1-бутанової (0.2 % v/v), 1-пентанової (0.2 % v/v) і 1-гексанової (0.02 і 0.04 % v/v) кислот, оскільки при більших добавках модифікаторів втрачається відгук електроду на ЦПХ. Сформульовано закономірності впливу аліфатичних спиртів і карбонових кислот на характеристики міцелоутворення додецилсульфату натрію і, в меншій мірі, цетилпіридиній хлориду. Виявлено фактори, що найбільш суттєво впливають на модифікуючу дію спиртів і кислот.

Ключові слова: додецилсульфат натрію, цетилпіридиній хлорид, критична концентрація міцелоутворення, ступінь зв'язування протионів, аліфатичні спирти, карбонові кислоти, галогенпохідні оцтової кислоти.

L. P. Loginova, A. P. Boichenko, M. N. Galat, Kuak Nguen Khan Nguen, N. N. Kamneva, V. V. Varchenko. Micelle formation characteristics of sodium dodecylsulphate and cetylpyridinium chloride in the presence of aliphatic alcohols and carboxylic acids.

The values of critical micelle concentration and degree of counter ions binding were determined using potentiometry with dodecyl sulphate-selective electrodes in micellar solutions of sodium dodecylsulphate contained 1-propanol (2.0-6.0 % v/v), 2-propanol (2.0-6.0 % v/v), 1-propionic acid (2.0-6.0 % v/v), acetic acid (0.010-0.7 M), trifluoroacetic acid (0.005-0.030 M). The effects of small amounts of modifiers (0.3 - 0.5 % v/v 1-pentanol, 0.2 % v/v 1-butanoic, 0.2 % v/v 1-pentanoic and 0.02 and 0.04 % v/v 1-hexanoic acids) on the micellar characteristics of cetylpyridinium chloride were investigated only, because the electrode response to cetylpyridinium-ion is not registered in the presence of higher concentrations of modifiers. The regularities of influence of aliphatic alcohols and carboxylic acids on micelle formation characteristics of sodium dodecylsulphate and, to a lesser extent, cetylpyridinium chloride are formulated. The factors most essentially changing the modifying action of alcohols and acids are revealed.

Key words: sodium dodecylsulphate, cetylpyridinium chloride, critical micelle concentration, degree of counter ions binding, aliphatic alcohols, carboxylic acids, halogenated acetic acids.