



УДК 543.43+543.054

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И «CLOUD POINT» ЭКСТРАКЦИЮ АЗОРУБИНА В СИСТЕМЕ (ОП-10)-H<sub>2</sub>O



Р. К. Чернова, Н. Б. Шестопалова, Л. М. Козлова

Саратовский государственный университет  
E-mail: chernov-ia@yandex.ru

Исследовано влияние 26 солей щелочных и щелочноземельных металлов и алюминия с разными анионами на изменение точки помутнения в системе (ОП-10)-H<sub>2</sub>O. Оценено влияние природы катионов, анионов и ионной силы раствора. Показаны преимущества экстракции в точке помутнения азорубина с помощью системы ОП-10- H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Ключевые слова:** фазовое разделение, ОП-10, электролиты, экстракция в точке помутнения, азорубин.

### Some Aspects of the Influence of Electrolytes on the Phase Separation in the System (OP-10)-H<sub>2</sub>O and the Cloud Point Extraction of the Azorubin

R. K. Chernova, N. B. Shestopalova, L. M. Kozlova

Influence of 26 salts of alkali and alkaline earth metals and aluminum with different anions on change the cloud point in the system (OP-10)-H<sub>2</sub>O is investigated. The influence of the nature of the cations, anions, and ionic strength was rated. The advantages of cloud point extraction for azorubin using system OP-10-H<sub>2</sub>O- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> showed.

**Key words:** phase separation, OP-10, electrolytes, cloud point extraction, azorubin.

Концентрирование мицеллярными фазами поверхностно-активных веществ (cloud point extraction, CPE) вызывает все возрастающий интерес исследователей. Причина этого заключается в возможности повышения избирательности и чувствительности определения многих неорганических и органических (гидрофильных и гидрофобных, заряженных и нейтральных) аналитов [1].

Одним из основных факторов, приводящих к разделению фаз в растворах нПАВ и способствующих наиболее полному извлечению аналитов в мицеллярную фазу, обогащенную ПАВ, является добавка солей-электролитов [2]. Эффекты, к которым приводит наличие солей-электролитов в системах нПАВ-H<sub>2</sub>O, зависят от природы нПАВ, концентрации его растворов, температуры, типа и концентрации солей.

В настоящей работе исследовано влияние ряда неорганических солей-электролитов, отличающихся степенью окисления катионов, характером анионов, уровнем концентрации, на фазовое разделение в системах (ОП-10)-H<sub>2</sub>O при варьировании температуры и концентрации одного

из наиболее широко применяемых эмульгаторов ОП-10. Рассмотрен также пример влияния солей на параметры CPE-концентрирования пищевого красителя «азорубин».

### Экспериментальная часть

#### Реагенты, аппаратура, методика проведения эксперимента

Препарат ОП-10 (ГОСТ 8433-81) – C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>m</sub>H (n = 8–10, m = 10–12), содержащий 80% основного вещества. Использовались рабочие 10% водные растворы ОП-10. Исследуемые соли щелочных, щелочноземельных металлов и алюминия имели квалификацию х.ч. и ч.д.а.

LiNO<sub>3</sub>; KJ; LiCl; Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  
KNO<sub>3</sub>; KBr; KCl; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  
NaNO<sub>3</sub>; NaBr; NaCl; Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  
Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; MgCl<sub>2</sub>;  
BaCl<sub>2</sub>; SrCl<sub>2</sub>; CaCl<sub>2</sub>; MgSO<sub>4</sub>;  
Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; AlCl<sub>3</sub>; Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Применялся промышленный образец пищевого красителя «азорубин» (основное вещество не менее 95%).

Исходные растворы ПАВ, солей и азорубина готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде. Для разделения фаз и мицеллярной экстракции красителя 10 мл 10% водных растворов ОП-10 с необходимыми добавками помещали в калиброванные мерные пробирки вместимостью 10 мл, нагревали на водяной бане до температуры расслоения, затем охлаждали до комнатной температуры, водную фазу декантировали. Распределение азорубина контролировали спектрофотометрически на спектрофотометре Shimadzu UV – 1800. Для этого измеряли светопоглощение водных растворов до и после расслоения фаз; мицеллярной фазы – после разбавления дистиллированной водой.

На основании полученных данных рассчитывали степень извлечения (R) и коэффициенты распределения (D) красителя [3].



### Результаты и их обсуждение

Исследовалось влияние вышеуказанных солей щелочных, щелочноземельных металлов и алюминия в интервалах концентраций: 0,05–1,0 М на температуру фазового разделения водных растворов ОП-10. Установлено что, добавление солей щелочных металлов к 10% раствору ОП-10 в указанном интервале концентраций и температур практически всегда приводило к понижению температуры помутнения (рис.1). Наибольшее понижение температуры помутнения отмечено для сульфатов, карбонатов и фосфатов Na, Li, K ( $\Delta t_{\text{п}}^{\circ} = 30\text{--}45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). И лишь для иодида калия

отмечено повышение температуры помутнения ( $\Delta t_{\text{п}}^{\circ} = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Для щелочноземельных металлов (рис. 2) эффекты выражены слабее; анионный состав этих солей ограничивался в основном нитратами ( $\Delta t_{\text{п}}^{\circ} = 16\text{--}18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); хлоридами ( $\Delta t_{\text{п}}^{\circ} = 14\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); сульфатами ( $\Delta t_{\text{п}}^{\circ} = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Нами также было изучено влияние на точку помутнения добавок некоторых солей алюминия (рис. 3). Из рисунка видно, что нитрат, хлорид и сульфат алюминия также снижали температуру помутнения. Полученные результаты обобщены в таблице.

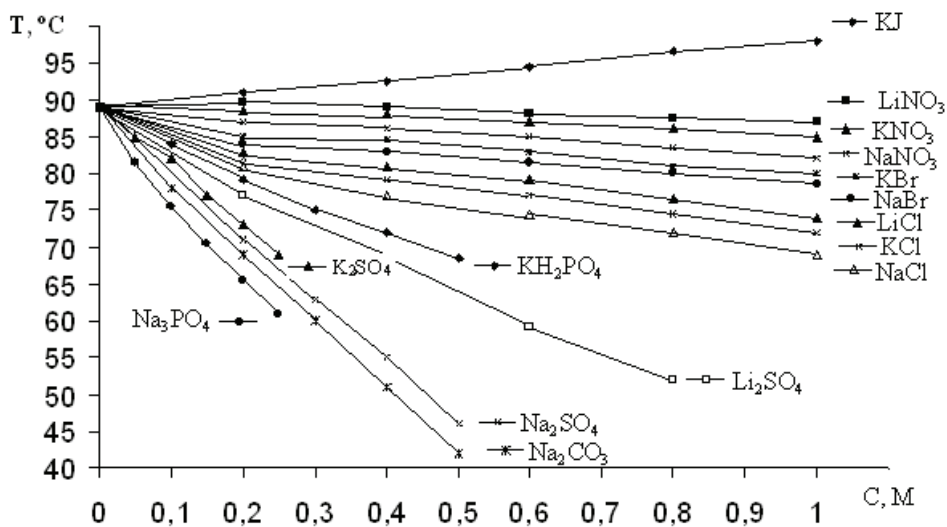


Рис. 1. Зависимость температуры помутнения водных растворов ОП-10 от концентрации солей щелочных металлов

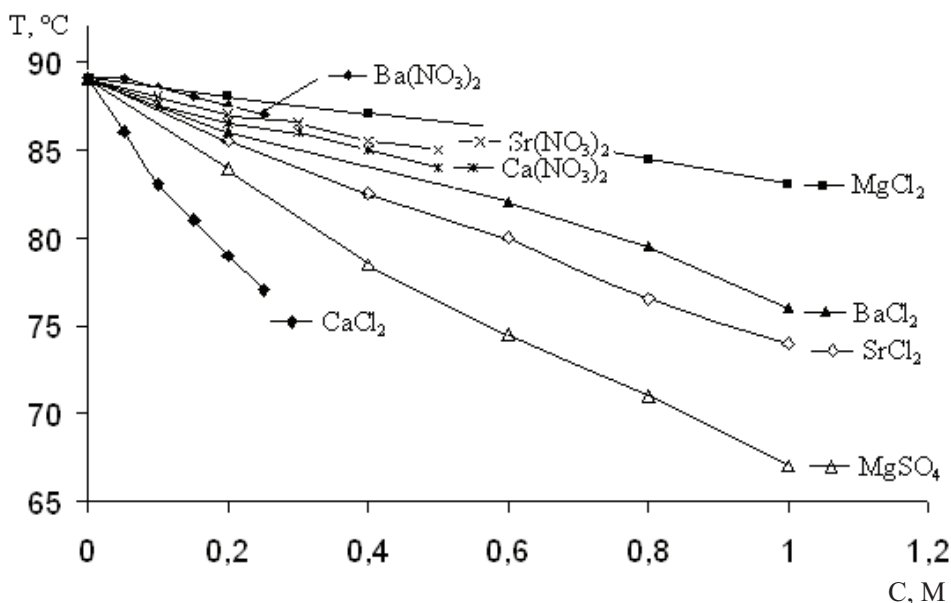


Рис. 2. Зависимость температуры помутнения водных растворов ОП-10 от концентрации солей щелочноземельных металлов

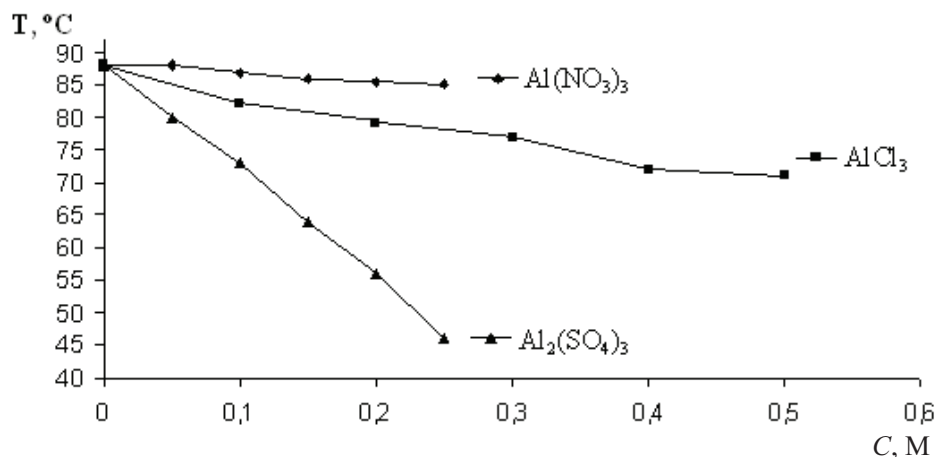


Рис. 3. Зависимость температуры помутнения водных растворов ОП-10 от концентрации солей алюминия

**Сдвиги температуры помутнения ( $\Delta t$ , °C) при максимальных концентрациях исследованных солей**

| Ион металла      | Анион                        |                 |                 |                |                               |                               |   |
|------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|---|
|                  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | Br <sup>-</sup> | I <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> |
|                  | 1                            | 2               | 3               | 4              | 5                             | 6                             | 7   |
| Ca <sup>2+</sup> | -4*                          | -12             | -               | -              | -                             | -                             | -   |
|                  | 0,5**                        | 0,2             | -               | -              | -                             | -                             | -   |
| Sr <sup>2+</sup> | -3                           | -12             | -               | -              | -                             | -                             | -   |
|                  | 0,5                          | 1               | -               | -              | -                             | -                             | -   |
| Ba <sup>2+</sup> | -1                           | -9              | -               | -              | -                             | -                             | -   |
|                  | 0,3                          | 1               | -               | -              | -                             | -                             | -   |
| Mg <sup>2+</sup> | -                            | -4              | -               | -              | -21                           | -                             | -   |
|                  | -                            | 1               | -               | -              | 1                             | -                             | -   |
| Li <sup>+</sup>  | -2                           | -2              | -               | -              | -37                           | -                             | -   |
|                  | 1                            | 1               | -               | -              | 0,85                          | -                             | -   |
| Na <sup>+</sup>  | -7                           | -18             | -               | -              | -44                           | -47                           | -   |
|                  | 1                            | 1               | -               | -              | 0,6                           | 0,55                          | -   |
| K <sup>+</sup>   | -2                           | -15             | -6              | +8             | -28                           | -                             | -22   |
|                  | 1                            | 1               | 1               | 1              | 0,3                           | -                             | 0,5   |
| Al <sup>3+</sup> | -1                           | -10             | -               | -              | -40                           | -                             | -   |
|                  | 0,3                          | 0,5             | -               | -              | 0,3                           | -                             | -   |

Примечание. \* – изменение температуры помутнения (°C); знаками (-) и (+) указаны соответственно понижение и повышение температуры помутнения; \*\* – максимальная концентрация добавленной соли (М).

Как следует из анализа данных таблицы, наиболее сильное влияние на понижение температуры помутнения оказывают ионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, независимо от катионов солей. В меньшей степени понижает температуру помутнения хлорид-ион, для нитрат-иона этот эффект минимален. Иодид – единственный анион, повышающий температуру помутнения. Влияние

катионов выражено слабее. Следует также отметить тенденцию, выраженную практически для всех типов солей: с увеличением концентрации соли (до 1М) закономерно в большей или меньшей степени понижается точка помутнения.

Для интерпретации полученных результатов рассмотрим возможные взаимодействия между



оксиэтилированными группами мицелл ОП-10 и вводимыми в систему (ОП-10)-H<sub>2</sub>O солями.

Известно, что физико-химические свойства нПАВ определяются обширным гидрофильным полиоксиэтиленовым слоем, окружающим гидрофобное ядро мицеллы. Современные представления о состоянии полиоксиэтиленовых цепей основываются на возможности существования их в различных конформациях, характеризующихся различной энергией. Как известно, минимальную энергию имеют *gош*-конформация оксиэтильной группы (относительно С-С связи) и *анти*-конформация (относительно связи С-О). Причем при низкой температуре отдается предпочтение *gош*-конформации с большим дипольным моментом и низкой энергией. С повышением температуры возникают другие конформации с меньшим (или нулевым) дипольным моментом, например *анти*-конформация [4].

Рассмотрим возможные взаимодействия вводимых ионов с полиокситиленовыми фрагментами мицелл ОП-10:

- адсорбцию анионов на полиоксиэтиленовой цепи;
- комплексообразование катионов металлов с полиоксиэтиленовой цепью;
- влияние ионной силы вводимых электролитов.

**Адсорбция анионов.** В наших исследованиях охвачен диапазон температур (65–85 °С), в котором возможны конформационные изменения в полиоксиэтиленовых цепях. Это значит, что дипольный момент цепи может изменяться в зависимости от поляризуемости аниона так, что сильно поляризующиеся ионы будут активно адсорбироваться в полиоксиэтиленовом слое, сообщая ему полиэлектролитные свойства. Как следствие, устойчивость системы к фазовому разделению повышается и точка помутнения также повышается. Поясним это на примере галогенид-ионов, вводимых с солями калия (см. таблицу). Так, в ряду галогенидов калия наиболее сильно поляризующимся ионом является иодид. Таким образом, в ряду  $I^- \rightarrow Br^- \rightarrow Cl^-$   $\Delta t$ , °С составляет соответственно +8, -6 и -16, т.е. сильная адсорбция иодид-иона приводит к «всаливающему» эффекту, бромид адсорбируется слабее и обладает уже «высаливающим» эффектом, который почти в 2,5 раза увеличивается для мало поляризующегося хлорид-иона.

Таким образом, максимальные «высаливающие» эффекты таких анионов, как сульфат, фосфат и карбонат, могут быть связаны, с одной стороны, с невозможностью накопления в полиоксиэтиленовом слое мицелл ОП-10 за счет гео-

метрического фактора и малой поляризуемости, т.е. с увеличением ионной силы раствора (концентрации) имеет место лишь «высаливающий» эффект, связанный с дегидратацией полиоксиэтиленовых цепей.

На величину высаливающего действия солей может также оказывать влияние и комплексообразование ионов металлов с полиоксиэтиленовой цепью ОП-10. Взаимодействие ионов металлов с нПАВ изучалось разными методами применительно к разным задачам (флотация, ионометрия) и соответственно в разных условиях и концентрационных интервалах. Отмечались высаливающие и всаливающие эффекты солей, образование разных стехиометрических соединений в растворах. Исследовались выделенные в твердом состоянии соединения металлов с нПАВ [5].

Согласно современным представлениям, молекулы полиэтоксилатов в водном растворе имеют спиральную конформацию (псевдокраунструктуру), в полости которой включаются катионы за счет ион-дипольного взаимодействия. Радиус витка спирали равен  $\sim 1,3 \text{ \AA}$ . Один катион может взаимодействовать с 8–14 оксиэтильными фрагментами. Устойчивость образующихся комплексов зависит от природы и числа донорных центров лиганда, жесткости и длины цепи, типа концевых групп, заряда и радиуса катиона, его поляризующей способности.

Равновесие комплексообразования между ионом металла и полиэтоксилатом значительно отличается от аналогичного взаимодействия с низкомолекулярными соединениями. Трудность в основном определяется существованием электростатического взаимодействия вдоль оксиэтильной цепи. В связи с этим при количественном описании комплексообразования полиэтоксилат-ион металла следует учитывать три фактора: гидрофобное и электростатическое взаимодействия; конформационное изменение полимерной цепи вследствие комплексообразования. Гидрофобное и электростатическое взаимодействия зависят от внутримолекулярного расстояния между комплексообразующими узлами на полимерной цепи.

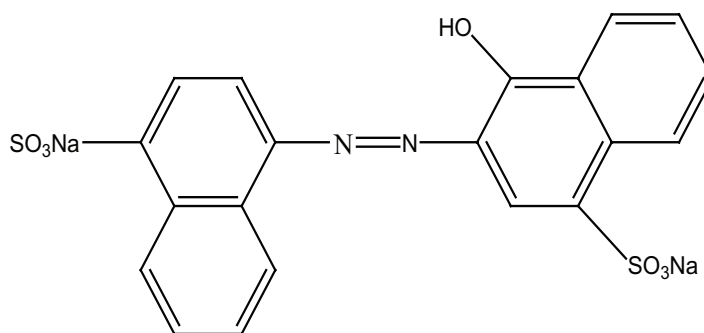
Анализ таблицы по вкладу в наблюдаемые эффекты катионов металлов (вертикальные столбцы 1 и 2) свидетельствует о том, что поведение щелочных и щелочноземельных металлов с одинаковыми анионами ( $NO_3^-$  и  $Cl^-$ ) и равномолярными концентрациями не одинаково. В случае щелочных металлов большее понижение температуры помутнения наблюдается для иона натрия как в случае нитратов, так и хлоридов, что может свидетельствовать о его минимальном взаимодействии с полиоксиэтиленовой цепью.



Для ионов щелочноземельных металлов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  наблюдаемые эффекты менее выражены, чем для иона натрия, достаточно близки между собой, что может свидетельствовать о наличии слабых взаимодействий этих ионов с полиоксиэтиленовым слоем, причем для  $\text{Ba}^{2+}$  отмечается несколько более сильное взаимодействие по сравнению с  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ , что согласуется с известными литературными сведениями [5,6] и связано с наибольшим соответствием радиуса катиона бария (0,143 нм) размеру полости полиоксиэтильной спирали (~0,13 нм).

Следует также отметить и общую тенденцию понижения точки помутнения при увеличении концентрации солей до 1 М (см. рис. 1–3), что типично для всех изученных солей и может быть объяснено усилением гидратации вводимых ионов при их больших концентрациях и, следовательно, «высаливающим» эффектом.

Нами исследовались экстракционные возможности оптимальной из исследованных систем: (ОП-10)- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$  для извлечения водорастворимого пищевого красителя азорубина из водных растворов:



Азорубин

Было установлено что, экстракция в обогащенную ОП-10 фазу не изменяет состояния красителя ( $\lambda_{\text{max вод.ф.}} = \lambda_{\text{max миц.ф.}} = 522 \text{ нм}$ ) и не влияет на физико-химические характеристики мицеллярной фазы. На степень извлечения оказывает влияние концентрация ОП-10, которая выбрана оптимальной 10%.

Установлено, что добавка сульфата натрия влияет не только на параметры фазового разделения в системе (ОП-10)-  $\text{H}_2\text{O}$  (точка помутнения, вязкость и объем фазы), но и оказывает значительное влияние на степень извлечения

азорубина из водных растворов. Образующаяся при температуре помутнения в присутствии 0,3 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  обогащенная ОП-10 фаза более компактная и плотная, локализуется на дне сосуда. Увеличение содержания соли в системе приводит к ухудшению процесса разделения фаз.

Эффективность извлечения азорубина из водных растворов оценивали по степени извлечения ( $R, \%$ ) и коэффициентам распределения ( $D$ ). Как видно из рис. 4, степень извлечения азорубина в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  возрастает с 89 до 99 %.

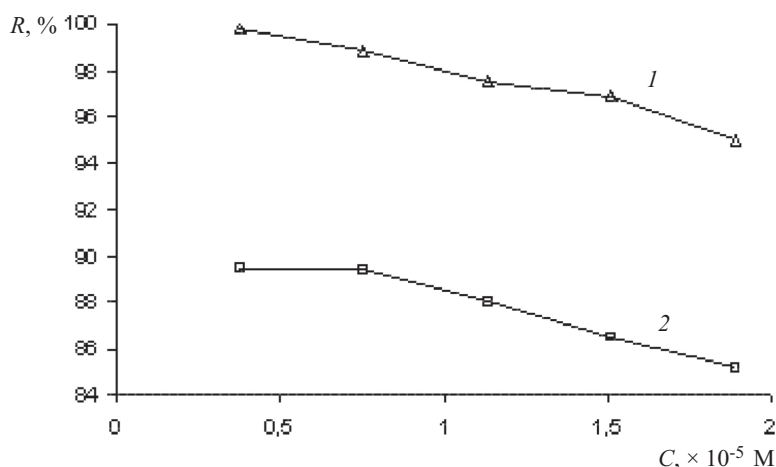


Рис.4. Зависимость степени извлечения азорубина от его концентрации в присутствии (1) и в отсутствии (2)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  $C_{\text{ОП-10}} = 10\%$ ,  $V_0 = 10 \text{ мл}$



Установлено, что степень извлечения и коэффициент распределения азорубина в системе (ОП-10)- $H_2O$ - $Na_2SO_4$  зависят от концентрации красителя в исходном растворе.

С уменьшением содержания азорубина наблюдается увеличение значений  $R, \%$  и  $D$  (рис. 5);

при пятикратном разбавлении исходных растворов степень извлечения достигает 99%. Это свидетельствует о целесообразности применения системы (ОП-10)- $H_2O$ - $Na_2SO_4$  для извлечения аналитов из разбавленных растворов в целях концентрирования.

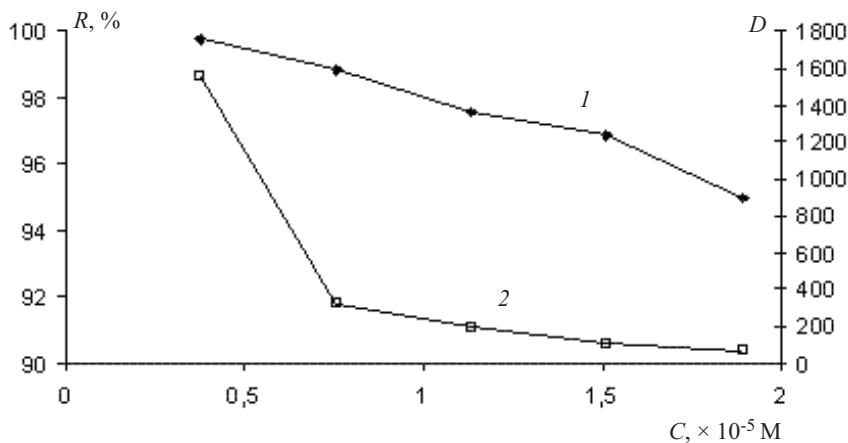


Рис. 5. Зависимость степени извлечения (1) и коэффициента распределения (2) азорубина от его концентрации в системе ОП-10-  $H_2O$ - $Na_2SO_4$ .  
 $C_{\text{ОП-10}} = 10\%$ ,  $V_0 = 10$  мл

### Выводы

Исследовано влияние 26 солей щелочных и щелочноземельных металлов и алюминия с разными анионами при варьировании концентрации и температуры на изменение точки помутнения в системе (ОП-10)- $H_2O$ .

Оценено влияние на исследуемый параметр природы катионов, анионов, ионной силы раствора. Показано, что наиболее сильное влияние на точку помутнения оказывает присутствие сульфатов, карбонатов и фосфатов.

Дана интерпретация наблюдаемым эффектам с позиций взаимодействия катионов и анионов с поляризуемыми полиоксиэтиленовыми цепями ОП-10.

Показаны преимущества экстракции в точке помутнения пищевого красителя «азорубин» с помощью системы ОП-10-  $H_2O$ - $Na_2SO_4$ .

### Список литературы

1. Yazdi A. S. Surfactant-based extraction methods // Trends Anal. Chem. 2011. Vol. 30, № 6. P. 918–929.
2. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. М.: Мир, 1966. 330 с.
3. Основы аналитической химии / под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высш. шк., 1996. 384 с.
4. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / пер. с англ. под ред. Б. Д. Сумма. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
5. Кулатина Е. Г., Чернова Р. К., Кулатин А. И. Потенциометрические сенсоры для определения синтетических поверхностно-активных веществ / под ред. Р. К. Черновой. Саратов: Науч. кн., 2008. 179 с.
6. Химия комплексов «гость – хозяин». Синтез, структуры и применения / под ред. Ф. Фегтле и Э. Вебера. М.: Мир, 1988. 511 с.