



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Институт естественных наук
и математики

**Л. К. НЕУДАЧИНА
Ю. С. ПЕТРОВА**

ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В АНАЛИЗЕ

Учебное пособие

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова

ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В АНАЛИЗЕ

Рекомендовано методическим советом УрФУ
в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по программам бакалавриата и специалитета
по направлениям подготовки 04.03.01 «Химия»,
04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2017

УДК 543(075.8)
Н577

Р е ц е н з е н т ы:

кафедра физики и химии

Уральского государственного экономического университета
(заведующий кафедрой доктор химических наук, профессор Н. Ю. Стожко);

Е. П. Собина, кандидат химических наук,
заведующий лабораторией метрологического обеспечения наноиндустрии,
спектральных методов анализа и стандартных образцов
Уральского научно-исследовательского института метрологии

Неудачина, Л. К.

Н577 Применение поверхностно-активных веществ в анализе : [учеб. пособие] / Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 76 с.

ISBN 978-5-7996-2021-9

В учебном пособии рассмотрены теоретические основы и важнейшие практические примеры использования поверхностно-активных веществ в электрохимических, оптических, титриметрических методах анализа, а также в методах разделения и концентрирования.

Адресовано студентам химических направлений и специальностей, изучающим аналитическую химию.

УДК 543(075.8)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пособие посвящено применению поверхностно-активных веществ (ПАВ) в различных методах аналитической химии. Описаны современные классификации ПАВ, а также важнейшие свойства их растворов – мицеллообразование и солюбилизация. Рассмотрены закономерности влияния различных факторов на критическую концентрацию мицеллообразования и солюбилизацию различных соединений в мицеллах ПАВ.

Подробно охарактеризованы два основных направления модификации органических реагентов ПАВ – образование ионных ассоциатов и солюбилизация в мицеллах. Особенности процесса комплексообразования с лигандами, модифицированными ПАВ, рассмотрены на примере широко используемых в аналитической химии реагентов.

Заключительный раздел пособия посвящен применению поверхностно-активных веществ в оптических, титриметрических, электрохимических методах анализа, а также в методах разделения и концентрирования.

ВВЕДЕНИЕ

История применения поверхностно-активных веществ в аналитической химии насчитывает более 40 лет. Достижения, связанные с использованием ПАВ в анализе, обусловлены их модифицирующим действием по отношению к органическим реагентам.

В аналитической химии не существует устоявшегося определения, что такое модифицированный органический реагент. С. Б. Саввин и С. Н. Штыков считают, что модифицирование – это целенаправленное изменение свойств, не связанное с образованием новых индивидуальных химических соединений. В соответствии с этим подходом реагенты, в которые введены новые заместители, считаются новыми реагентами по сравнению с прототипом даже в том случае, если совершенно не затронута функционально-аналитическая группа.

В то же время к модифицированным органическим реагентам относятся различные соли, ионные или иные ассоциаты органических реагентов с другими органическими (в том числе поверхностно-активными) и неорганическими соединениями, образовавшиеся за счет электростатической, водородной связи или гидрофобного взаимодействия. Модифицирование органических реагентов происходит и при их солюбилизации в различных видах наноразмерных организованных систем (в том числе мицеллярных растворах ПАВ), которые играют роль нанореакторов при различных аналитических определениях.

С точки зрения вышеупомянутых авторов, один из основных признаков модифицированных реагентов – это обратимость операции модифицирования. При изменении условий, например, при подкислении или разбавлении раствора, замене растворителя и т. п., соединение распадается на исходные компоненты.

Наиболее распространенным видом модифицирования органического реагента в настоящее время является модифицирование, связанное с изменением свойств среды.

Использование неводных сред стало простейшим вариантом такого модифицирования. Известно, что свойства органических реагентов (протолитические, окислительно-восстановительные, донорно-акцепторные, комплексообразующие, таутомерия, растворимость и др.) в неводных растворителях резко изменяются, следовательно, изменяются чувствительность, избирательность, контрастность, скорость протекания аналитических реакций и даже состав конечных продуктов. Чаще всего такие варианты аналитических определений осуществлялись в экстракционных методиках анализа, поскольку только в таком виде реализуются все преимущества использования неводных растворителей. Однако в последнее время гибридные варианты аналитических методов (экстракционно-фотометрический, экстракционно-флуориметрический и др.), включающие стадию экстракции, используются в реальных аналитических лабораториях, выполняющих анализ больших партий анализируемых объектов сложного состава, все реже. Причина – в резком запахе и высокой летучести используемых органических растворителей, а также в их токсичности.

Альтернативным вариантом изменения свойств среды при реализации аналитических реакций с участием органических реагентов является использование поверхностно-активных веществ как универсальных модификаторов физико-химических свойств хроматофорных полидентатных органических реагентов разной химической природы.

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Обширный класс ионных поверхностно-активных веществ способен выступать в роли универсальных модификаторов физико-химических свойств хромофорных полидентатных органических реагентов разной химической природы, действие которых имеет многофункциональный характер. Аналитическое определение элементов с применением реагентов, модифицированных ПАВ, существенно превосходит лучшие из ранее известных методов по чувствительности, избирательности и контрастности реакций.

Поверхностно-активные вещества – вещества амфифильного (амфифильного, греч. *amphi* – оба) характера, способные адсорбироваться на поверхности раздела двух фаз и вследствие этого снижающие поверхностное натяжение. Таким образом, молекула ПАВ имеет в своем составе как гидрофильный компонент (полярная функциональная группа), так и гидрофобную часть (неполярный углеводородный радикал) (рис. 1).



Рис. 1. Схематическое изображение молекулы
поверхностно-активного вещества

Гидрофобная часть молекулы ПАВ может быть линейной или разветвленной. Полярная группа в большинстве случаев присоединена к концу алкильной цепи и может быть ионогенной (в этом случае молекула ПАВ содержит функциональную группу, способную к диссоциации) или неионогенной (в этом случае молекула ПАВ не имеет заряда при любых условиях). В анализе применяют ПАВ, способные образовывать в водном растворе различные простран-

ственные структуры не только на поверхности раздела, но и по всему объему раствора. Чаще всего применяются синтетические ПАВ (СПАВ). Гидрофобная часть таких ПАВ содержит от 8 до 18 атомов углерода (алкильные предельные и непредельные радикалы, алкилбензолы и др.).

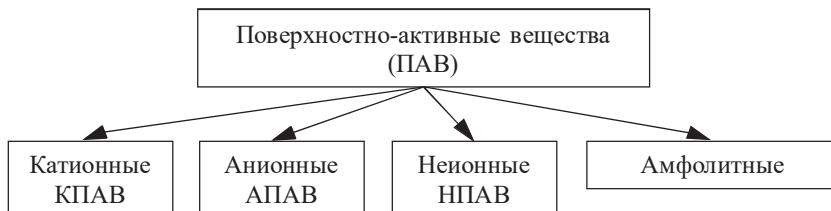
В настоящее время существует несколько классификаций ПАВ.

По молекулярной массе (ММ) номинально данные соединения подразделяют на низкомолекулярные ($ММ < 400$) и высокомолекулярные ($ММ = 2000\text{--}20\ 000$).

По физическому состоянию в стандартных условиях ПАВ могут быть кристаллическим твердым телом, аморфной пастой или жидкостью.

По физико-химическому механизму воздействия ПАВ на поверхность раздела фаз и дисперсную систему в целом их условно подразделяют на четыре группы. Вещества первой и второй группы (средние и высшие гомологи алифатических спиртов и кислот) образуют в воде истинные растворы. Они используются в основном в качестве смачивателей, пеногасителей и диспергаторов. В анализе такие ПАВ не нашли широкого применения. Поверхностно-активные вещества третьей и четвертой группы (глюкозиды, белки, поливиниловый спирт, производные целлюлозы и т. д.) характеризуются способностью образовывать в водном растворе различные пространственные структуры. В аналитической химии эти группы ПАВ (в основном синтетические ПАВ) нашли наиболее широкое применение. Рассмотрению свойств именно этих ПАВ будет посвящено настоящее пособие.

Наиболее применяемой классификацией является классификация ПАВ *по заряду гидрофильных (ионогенных) групп*, в соответствии с которой их можно классифицировать следующим образом:



Остановимся подробнее на особенностях каждого вида ПАВ.

Катионные ПАВ в большинстве случаев представляют собой амины или четвертичные аммониевые основания. Существуют также фосфониевые, сульфониевые и сульфоксониевые ПАВ. На рис. 2 приведены структуры некоторых наиболее типичных КПАВ.

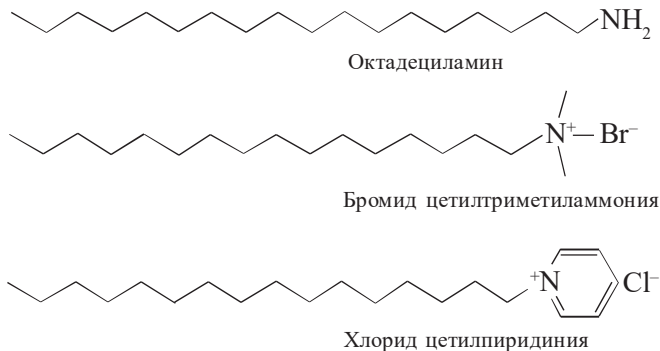


Рис. 2. Структуры некоторых КПАВ

Промышленностью КПАВ выпускаются в гораздо меньшей степени, нежели АПАВ и НПАВ. Однако именно этот класс поверхностно-активных веществ представляет наибольший интерес для аналитика и используется в фотометрии, флуориметрии, методах разделения и концентрирования. В аналитических целях применяются алифатические (первичные (RNH_2), вторичные (RNHR'), третичные ($\text{RNR}'\text{R}''$)) и гетероциклические амины. Наиболее широко используются четвертичные аммониевые соли (ЧАС) и четвертичные пиридиниевые соли. Такие соединения имеют общую формулу $[\text{RNR}'\text{R}''\text{R}''']\text{X}^-$, где X в большинстве случаев – хлорид- или бромид-ионы.

В качестве полярных групп в составе анионных ПАВ в большинстве случаев выступают сульфатные, сульфонатные, фосфатные и карбоксилатные группы. На рис. 3 представлены структуры наиболее распространенных ПАВ этого класса.

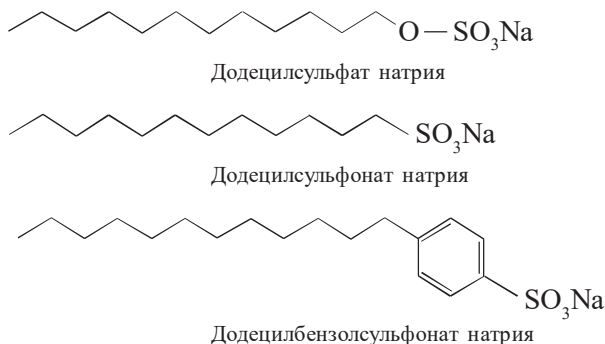


Рис. 3. Структуры некоторых типичных анионных ПАВ

Анионные ПАВ являются наиболее распространенным классом ПАВ. Причина их популярности заключается в простоте и низкой стоимости производства. На долю АПАВ приходится приблизительно 60 % мирового производства ПАВ. Эти соединения входят в состав большинства моющих средств. Однако в аналитической практике АПАВ применяются в гораздо меньшей степени, нежели КПАВ. В основном они используются в фотометрическом и флуориметрическом методах анализа, а также для изготовления ионселективных электродов. Наиболее широкое применение в анализе нашли первичные алкилсульфаты (ROSO_3Na), алкилсульфонаты (RSO_3Na), алкиларилсульфонаты ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$). Гораздо реже используются соли карбоновых кислот.

Неионные ПАВ – второй по распространенности класс ПАВ. В качестве гидрофобных групп они содержат полиэфирные или полигидроксильные фрагменты (производные многоатомных спиртов – полиолов). На рис. 4 приведены структуры некоторых НПАВ.

В анализе НПАВ применяются в основном в тех же областях, что и АПАВ. Наиболее широко используются оксиэтилированные производные спиртов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, алкилфенолов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, карбоновых кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, аминов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{2m}\text{H}$, амидов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CONH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, сложных эфиров $\text{R}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m]_2$, блоксополимеров оксидов этилена и пропилена.

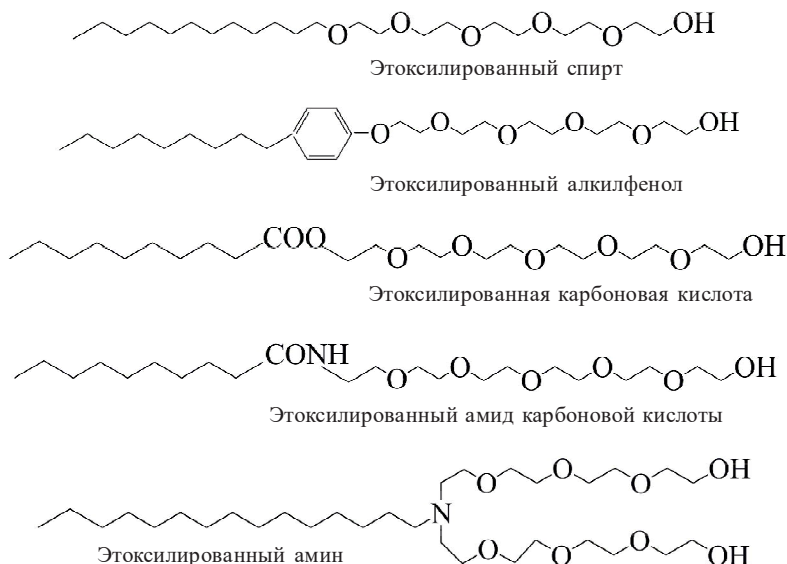


Рис. 4. Структуры некоторых типичных неионных ПАВ

Амфолитные ПАВ содержат в молекулах две противоположно заряженные группы. Чаще всего в качестве группы, которая может приобретать положительный заряд, выступает аминогруппа. Группы, обеспечивающие отрицательный заряд, могут быть самыми разнообразными, но чаще всего они являются карбоксильными. Амфолитные ПАВ – самый небольшой класс поверхностно-активных веществ. Они мало применяются как в промышленных масштабах, так и в анализе вследствие высокой стоимости. В частности, в аналитической практике применяются додецил-, тетрадецил- и гексадецилдиметиламиноуксусные кислоты.

Важнейшие представители различных классов ПАВ, используемых в анализе, приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Некоторые ПАВ, используемые в анализе

ПАВ	Сокращенное название	Формула
Катионные ПАВ		
Октадециламин	ОДА	$C_{18}H_{37}NH_2$
Додециламин	ДДА	$C_{12}H_{25}NH_2$
Гептадецилимидазолин	ГПДИ	$C_{17}H_{35}-C_3H_5N_2$
Бромид цетилтриметиламмония	ЦТМА	$[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]Br$
Бромид тридодецилэтиламмония	ТДДЭА	$[(C_{12}H_{25})_3NC_2H_5]Br$
Хлорид цетилпиридиния	ЦП	$[C_{16}H_{33}NC_2H_5]Cl$
Хлорид тетрадецилбензил диметиламмония (зефирамин)	ТДБДМА (ЗА)	$[C_{14}H_{29}N(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$
Анионные ПАВ		
Октилсульфат натрия	ОС	$C_8H_{17}OSO_3Na$
Додецилсульфат натрия	ДДС	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$
Додецилсульфонат натрия	ДДС	$C_{12}H_{25}SO_3Na$
Додецилбензолсульфонат натрия	ДДБС	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$
Неионные ПАВ		
<i>Оксиэтилированные производные спиртов $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$</i>		
Синтанол ДТ-7	ДТ-7	$n = 10-13, m = 7$
Синтанол ДТ-10	ДТ-10	$n = 10-18, m = 8-10$
ОС-20	ОС-20	$n = 18, m = 20$, марка А $n = 14-18, m = 20$, марка Б $n = 20, m = 20$, марка В
<i>Оксиэтилированные производные алкилфенолов $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$</i>		
ОП-7	ОП-7	$n = 8-10, m = 6-7$

ПАВ	Сокращенное название	Формула
ОП-10	ОП-10	$n = 8-10, m = 10-12$
Тритон X-100	ТХ-100	$n = 8, m = 10$
<i>Оксиэтилированные производные карбоновых кислот</i> $C_n H_{2n+1} COO(C_2 H_4 O)_m H$		
Лаурокс-9	Лаурокс-9	$n = 12, m = 9$
Стеарокс-6	Стеарокс-6	$n = 17, m = 6$
<i>Оксиэтилированные производные аминов</i> $C_n H_{2n+1} N(C_2 H_4 O)_{2m} H$		
Синтамин ДТ-18	Синтамин ДТ-18	$n = 10-13, 2m = 18$
<i>Оксиэтилированные производные амидов</i> $C_n H_{2n+1} CONH(C_2 H_4 O)_m H$		
Синтамид-10	Синтамид-10	$n = 10-16, m = 5-6$

Синтез ПАВ

В настоящее время ПАВ выпускаются промышленностью в широких масштабах и являются доступными аналитикам с коммерческой точки зрения. В зависимости от сырья, из которого получают ПАВ, их можно условно разделить на олеохимические (источник сырья – растительные масла) и нефтехимические. Олеохимические ПАВ производят из возобновляемого сырья, чаще всего из растительных масел. Нефтехимические ПАВ синтезируют из относительно простых углеводородов, например, из этилена, получаемого при крекинге нефти. Во многих случаях сырьем для синтеза ПАВ одновременно служат растительные масла и продукты нефтехимии. Примером таких ПАВ являются этоксилированные карбоновые кислоты.

В ряде случаев выпускаемые промышленно ПАВ представляют собой смесь гомологов с определенным количеством атомов углерода в гидрофобном радикале. Наиболее показательны в этом отношении неионные ПАВ (табл. 1).

Более подробно способы синтеза различных классов ПАВ описаны в специальной литературе.

Особенности поведения ПАВ в водных растворах

Изучение основ действия ПАВ в аналитических системах невозможно без обсуждения особенностей взаимодействия ПАВ с водой. В связи с этим кратко рассмотрим структуру жидкой воды и специфику гидратации ПАВ в водных растворах.

Экспериментально установлено, что молекулы воды имеют четыре полюса зарядов, расположенных в вершинах тетраэдра. Каждая молекула образует четыре водородные связи, выступая в качестве донора и акцептора протонов и взаимодействуя с четырьмя окружающими ее другими молекулами воды. Такая тетраэдрическая координация приводит к образованию ажурной структуры с пустотами, что впервые было показано в работе Дж. Бернала и Р. Фаулера. При этом размеры этих пустот больше размера самих молекул. Такая структура воды сходна со структурой льда с тем отличием, что в случае жидкой воды упорядочение имеет ближний порядок и исчезает на расстоянии более 0,8 нм.

Существует множество моделей, описывающих структуру воды. Условно их можно разделить на две большие группы.

Общим для *моделей двух состояний* (модели Л. К. Полинга, О. Я. Самойлова и др.) является представление о наличии ажурной структуры воды. При этом допускаются различные конфигурации этих структур. С точки зрения данных моделей молекулы в жидкой воде, с одной стороны, связаны водородными связями и образуют различные пространственные структуры с большим числом пустот, с другой – находятся в несвязанном состоянии.

Модели двух структур предполагают одновременное существование в жидкой воде по крайней мере двух неодинаковых структур – разорванных или замкнутых полимерных ассоциатов молекул воды (кластеров) и разделяющих их мономерных молекул с частично разорванными водородными связями.

Ни одна из существующих моделей и теорий не дает исчерпывающего объяснения всего многообразия физических свойств воды. Поэтому при рассмотрении процессов, протекающих при растворении различных веществ, в том числе поверхностно-активных, необходимо учитывать весь комплекс имеющихся представлений, основанный на факте существования в жидкой воде ассоциированных и неассоциированных молекул воды.

Согласно О. Я. Самойлову взаимодействие любой растворенной частицы с водой включает две составляющие различной природы:

1) гидрофильную гидратацию, которая определяется главным образом электростатическими свойствами частиц. Например, для ионов металлов она растет с увеличением заряда, уменьшением радиуса и уменьшением структурированности растворителя;

2) гидрофобную гидратацию, которая заключается в усилении структурирования воды в ближайшем окружении частицы, что эквивалентно упорядочению водородных связей между молекулами воды при одновременном ослаблении взаимодействия вода–частица. Гидрофобная гидратация наиболее полно проявляется для неполярных гидрофобных частиц. Пространство, занимаемое гидрофобной частицей, становится недоступным для молекул воды, что приводит к образованию вокруг частицы слоя более структурированной воды (айсберга). Считается, что гидрофобная гидратация отличается от гидрофильной гораздо большим радиусом действия.

Способность углеводов стабилизировать структуру воды в настоящее время является общепризнанной. Впервые эта гипотеза была предложена Г. Фрэнком и М. Эвансом и в последующем доказана различными учеными. С помощью спектроскопических методов показано, что введение дифильных веществ, имеющих развитый углеводородный радикал, приводит к более резкому появлению полосы поглощения, характерной для льда.

Тип взаимодействия ионных и неионогенных ПАВ с водой различен, что придает их растворам различные свойства. Наличие диссоциирующей в водном растворе ионной группы, связанной с углеводородным радикалом, и относительно свободных противоионов, способных разрушать структуру воды, наряду со структурирующими воду метиленовыми группами в гидрофобной части одной молекулы приводит к антагонистическому воздействию отдельных частей одной молекулы на состояние растворителя в разбавленных растворах ионогенных ПАВ. Кроме того, при определенном пространственном расположении молекул этих веществ между заряженными группами может проявляться электростатическое взаимодействие. Также необходимо учитывать и возможность образования ионных двойников из поверхностно-активных ионов и противоионов и, следовательно, нейтрализацию заряда ионизированных молекул ПАВ.

Неионогенные ПАВ свободны от структурного антагонизма, но, с другой стороны, они, как правило, отличаются от ионогенных веществ значительным размером молекул, так как для придания им растворимости на каждые две метиленовые группы следует вводить не менее одной оксиэтиленовой группы в гидрофильную часть. В результате, например, уже у 6-этокси-додеканола длина молекулы почти вдвое больше, чем у додецилсульфата натрия, причем около двух третей молекулы приходится на гидрофильную оксиэтиленовую цепочку.

Таким образом, при одинаковой молярной концентрации молекулам неионогенных ПАВ потребуется значительно больший объем для размещения в структуре растворителя, и, следовательно, у них концентрация насыщения раствора должна быть меньше, чем у ионогенных веществ с той же длиной углеводородного радикала.

Водные растворы дифильных веществ, содержащих гидрофобные радикалы и гидрофильные оксиэтиленовые группы, можно представить как совокупность областей, в которых молекулы воды могут находиться в одном из следующих состояний:

- 1) как невозмущенные молекулы, образующие структуру, типичную для воды при данной температуре;

- 2) как молекулы воды, связанные с эфирными атомами кислорода оксиэтиленовых групп, т. е. сольватная часть растворителя;
- 3) как молекулы структурных образований вокруг гидрофобных углеводородных радикалов.

В соответствии с моделью водных растворов О. Я. Самойлова можно считать, что растворение неионогенных ПАВ идет по механизму внедрения-замещения, когда углеводородный радикал располагается в больших пустотах первичной структуры воды, частично занимая вакантные места, частично вытесняя «гидрофобные» полостные молекулы воды, а возникновение водородных связей между эфирными кислородными атомами оксиэтиленовых групп и молекулами воды приводит к образованию новых структурных образований, по своим свойствам лишь незначительно отличающихся от льдоподобной структуры.

Гидрофобные взаимодействия в растворах ПАВ

Для аналитической практики наибольшее значение имеют два основных свойства водных растворов ПАВ – мицеллообразование и солюбилизация. Оба этих свойства связаны с гидрофобными взаимодействиями в растворах ПАВ.

Гидрофобное взаимодействие (неполярное взаимодействие, неполярное связывание) – объединение углеводородных частей молекулы ПАВ, приводящее к уменьшению их контакта с водной средой. Данный вид взаимодействия не предполагает существования определенного типа связи между неполярными частицами, а имеет энтропийную природу. Иными словами, причиной гидрофобного взаимодействия является ослабление структуры воды при переходе углеводородных цепочек из водных растворов ПАВ в ядро мицеллы, где между ними возникает дисперсионное взаимодействие. Все перечисленное выше (разрушение структуры воды, увеличение конформационной энтропии углеводородных цепочек в ядре мицеллы по сравнению с их энтропией в водной фазе) приводит к повышению энтропии системы. Закономерно, что гидрофобные

взаимодействия усиливаются с увеличением длины алкильной цепи алкана или гидрофобной группы ПАВ.

Гидрофобное взаимодействие имеет достаточно сложную природу и по настоящее время интенсивно изучается в различных областях химии. Интерес к данному явлению обусловлен тем, что гидрофобными взаимодействиями контролируются множество процессов: самоорганизация молекул ПАВ в растворах, фолдинг белков (образование вторичной и третичной структур), ионная флотация, агрегация красителей и др. Для аналитика понятие гидрофобных взаимодействий важно с точки зрения объяснения явлений, протекающих при модификации органических реагентов ионами и мицеллами ПАВ.

Мицеллообразование в растворах ПАВ

Мицеллы – организованные агрегаты большого числа молекул ПАВ. Для того чтобы ПАВ могло образовывать мицеллы в растворах, оно должно удовлетворять следующим требованиям: с одной стороны, иметь достаточно большой углеводородный радикал, а с другой – обладать достаточно сильной полярной группой. Любая молекула ПАВ «живет» в мицелле короткий промежуток времени. Между мицеллами происходит постоянный обмен молекулами. Переход молекул из одной мицеллы в другую может происходить только через неассоциированное состояние. Мицеллы, образуемые ПАВ, делятся на прямые и обратные (рис. 5).

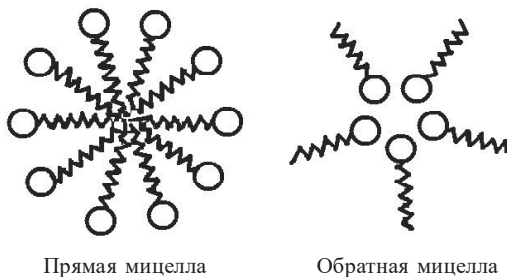


Рис 5. Схематическое изображение прямых и обратных мицелл

Микрофаза п р я м ы х м и ц е л л отделена от дисперсионной среды (воды) слоем, содержащим полярные головные группы ПАВ, и оболочкой из сильно удерживаемых молекул воды. Мицеллообразование является самопроизвольным процессом, т. е. изменение потенциала Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Основной вклад в образование прямых мицелл ПАВ в водной среде вносит не энтальпийный (ΔH), а энтропийный ($T\Delta S$) фактор. Это связано с тем, что при образовании ансамбля молекул ПАВ изменяется не только их состояние, но и состояние воды. Термодинамической движущей силой образования прямых мицелл ПАВ является гидрофобное взаимодействие (гидрофобный эффект). Он выражается в выталкивании неполярных углеводородных радикалов молекул (ионов) из воды и объединении в ядре мицеллярной системы. В результате устраняется их контакт с водой и уменьшается структурированность воды. Чем длиннее углеводородный радикал, тем больше выигрыш энергии и тем меньшая концентрация молекул (ионов) ПАВ требуется для их объединения.

В органических растворителях лиофобными становятся полярные группы дифильных молекул ПАВ. Поэтому в растворе формируются о б р а т н ы е м и ц е л л ы, ядра которых образуют полярные группы, а углеводородные радикалы направлены в сторону неводного растворителя. Механизм образования обратных мицелл в неполярных растворителях отличается от прямых мицелл, образующихся в воде. Число агрегации также меньше (20–80).

В аналитической химии в последнее время широко используется понятие мицеллярных систем, которое по отношению к мицеллам является более широким. Мицеллярные системы представляют собой лиофильные коллоидного размера ансамбли нескольких десятков дифильных молекул или ионов мицеллообразующих ПАВ (дисперсная фаза), распределенных в общей массе водного или неводного растворителя (дисперсионная среда). На форму мицеллярных систем оказывают влияние концентрация ПАВ, присутствие в растворе посторонних веществ и электролитов. Примерами мицеллярных систем являются прямые и обратные мицеллы, микроэмульсии, липосомы, пленки Ленгмюра–Блоджетт (рис. 6), везикулы (рис. 7).

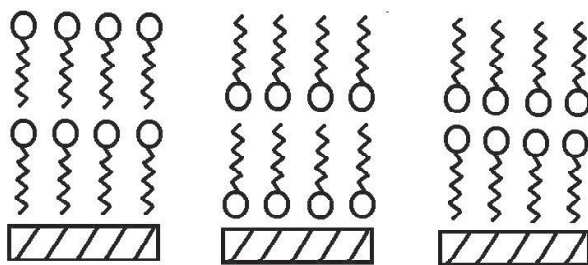


Рис. 6. Пленки Ленгмюра–Блоджетт

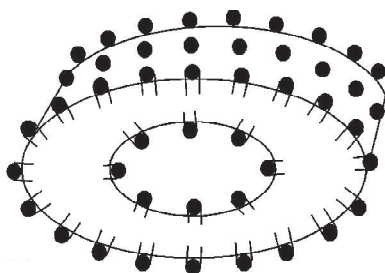


Рис. 7. Везикулы

Пленки Ленгмюра–Блоджетт получают последовательным переносом организованных монослоев дифильных молекул с поверхности раздела вода/воздух при многократном опускании и поднятии твердой подложки в раствор в специальной ванне Ленгмюра. Данный тип самоорганизующихся систем используется в химических сенсорах.

В везикулах роль поверхности раздела с водой выполняет замкнутый бислой молекул ПАВ, содержащих, как правило, два углеводородных радикала (рис. 7). Внутри везикулы также находится вода. Липосомы – это везикулы, в которых роль ПАВ выполняют дифильные молекулы липидов.

Везикулы и липосомы относительно редко используются в анализе, поэтому далее рассмотрим только прямые и обратные мицеллы.

Мицеллы характеризуются числом агрегации, т. е. числом молекул или ионов ПАВ, образующих мицеллу. Число агрегации прямых

мицелл может изменяться от 40 до 150. Однако наиболее важной характеристикой ПАВ, использующейся при рассмотрении всех вопросов их практического применения, является критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Критической концентрацией мицеллообразования называют концентрацию, при которой начинают образовываться мицеллы. Значения ККМ некоторых ПАВ приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Значения ККМ некоторых ПАВ

ПАВ	ККМ, моль/дм ³
Хлорид додециламмония	$1,47 \cdot 10^{-2}$
Хлорид додецилпиридиния	$1,47 \cdot 10^{-2}$
Бромид гексадецилтриметиламмония	$9,2 \cdot 10^{-4}$
Додецилсульфат натрия	$8,3 \cdot 10^{-3}$
<i>n</i> -Октилбензолсульфонат натрия	$1,47 \cdot 10^{-2}$
Додеканоат натрия	$2,78 \cdot 10^{-2}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9(\text{OCH}_2\text{CH})_6\text{OH}$	$9 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9(\text{OCH}_2\text{CH})_9\text{OH}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH})_6\text{OH}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$

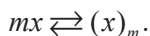
Как правило, ККМ для ПАВ с количеством атомов углерода в гидрофобной части молекулы от 12 до 16 лежит в интервале 10^{-4} – 10^{-2} моль/дм³.

Образование мицелл принято рассматривать в рамках одной из трех существующих в настоящее время моделей. Кратко рассмотрим каждую из них.

Модель фазового разделения. С точки зрения данной теории мицеллообразование представляет собой процесс образования новой (псевдо)фазы. В отличие от истинного фазового разделения мицеллообразование не приводит к бесконечно большому числу

агрегации. Одним из экспериментальных подтверждений данной теории является постоянство концентрации молекулярно растворенного ПАВ выше ККМ. Модель фазового разделения выполняется тем лучше, чем выше числа агрегации ПАВ в мицеллах, она наглядна и подходит для описания многих систем.

Модель, основанная на законе действующих масс. В соответствии с данной моделью мицеллообразование рассматривается как обратимое равновесие:

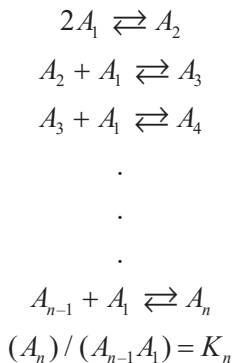


Это равновесие, в свою очередь, рассматривается с точки зрения закона действующих масс и описывается константой:

$$K = (x)_m / x^m.$$

Данная модель лучше объясняет растворимость ПАВ и процессы солюбилизации.

Модель множественных равновесий описывает поведение неионных ПАВ:



Эта модель учитывает, что есть некоторое распределение мицелл по числам агрегации и их образование происходит постепенно.

Методы определения критической концентрации мицеллообразования

Определение ККМ основано на изучении зависимости какого-либо физического свойства системы от концентрации. Примеры таких зависимостей приведены на рис. 8; ККМ соответствует точке излома на экспериментальных кривых зависимостей свойств растворов от концентрации. При концентрациях, меньших ККМ, в растворах ПАВ присутствуют лишь молекулы и зависимость любого свойства определяется именно концентрацией молекул. При образовании мицелл в растворах свойство претерпевает резкое изменение в связи со скачкообразным увеличением размера растворенных частиц.

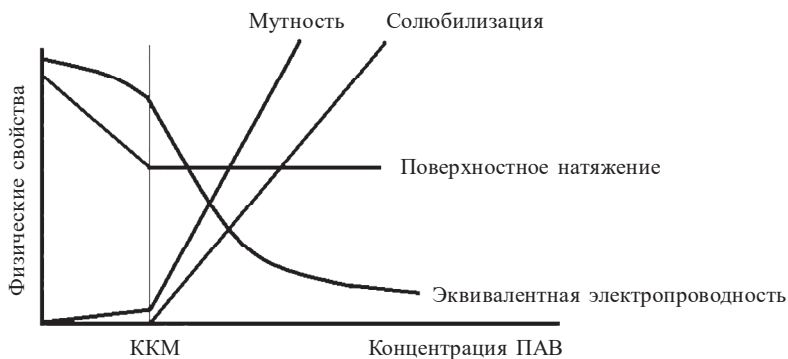


Рис. 8. Схематическое изображение зависимостей некоторых физических свойств растворов ПАВ от их концентрации

Наиболее распространены методы определения ККМ по измерению поверхностного натяжения, солюбилизации, проводимости (для ионных ПАВ), осмотического давления, метод турбидиметрии, самодиффузии, ПАВ-селективных электродов и флуоресцентный метод.

Для определения ККМ по изменению поверхностного натяжения растворов ПАВ используются методы максимального давления в газовом пузырьке, стагмометра, отрыва кольца или равнове-

шивания пластины, измерения объема или формы висящей или лежащей капли, взвешивания капель и др. С увеличением содержания ПАВ поверхностное натяжение раствора падает, достигая в точке, отвечающей ККМ, обычно предельного постоянного значения.

В некоторых случаях ККМ, определенные различными методами, не совпадают. Особенно это актуально для короткоцепочечных, слабоассоциирующихся ПАВ. По этой причине, согласно рекомендациям Комиссии ИЮПАК, в каждом конкретном случае необходимо описывать метод, условия определения и погрешность измерения ККМ.

Влияние различных факторов на критическую концентрацию мицеллообразования

На величину ККМ может оказывать влияние множество факторов. Определяющим является природа ПАВ, а именно соотношение их гидрофобных и гидрофильных свойств. Остановимся подробнее на основных закономерностях влияния строения ПАВ на значение ККМ.

1. Критическая концентрация мицеллообразования уменьшается с увеличением длины алкильной цепи ПАВ. Эта зависимость описывается уравнением

$$\lg \text{ККМ} = a - bn,$$

где a и b – эмпирические коэффициенты, характерные для разных гомологических рядов и температуры; n – длина алкильной цепи. Константа a (эмпирический коэффициент концевой группы) зависит от природы и количества гидрофильных групп, она постоянна для гомологов с разной длиной углеводородного радикала. Ее значения, как правило, лежат в интервале от 3,5 до 10. Значение константы b примерно одинаково для различных гомологов ПАВ: порядка 0,5 – для одноцепных неионных ПАВ и порядка 0,3 – для одноцепных ионных ПАВ. Известно, что параметр b пропорционален энергии гидрофобного взаимодействия.

Таким образом, в соответствии с приведенным уравнением, как правило, ККМ снижается примерно в два раза для ионных ПАВ и в три раза для неионных ПАВ при увеличении углеводородной цепи на одну метиленовую группу.

2. Критическая концентрация мицеллообразования неионных ПАВ значительно меньше ККМ ионных ПАВ. Соотношение этих величин зависит от длины алкильной цепи, но приблизительно разница составляет два порядка.

3. По сравнению с указанным выше основным различием ионных и неионных ПАВ влияние на ККМ природы полярных групп не столь значительно; ККМ катионных ПАВ всегда несколько больше, чем анионных. В случае неионных ПАВ при варьировании числа оксиэтиленовых групп наблюдается небольшое увеличение ККМ при увеличении размера полярной группы.

4. Критическая концентрация мицеллообразования увеличивается при смещении ионогенных групп от края углеводородного радикала к середине цепи.

5. Критическая концентрация мицеллообразования уменьшается при увеличении заряда противоиона. Органические противоионы также снижают ККМ и тем больше, чем больше неполярная часть противоиона.

6. Любое увеличение полярности гидрофобной части молекулы (появление двойных связей, ароматических групп) приводит к увеличению ККМ.

Помимо строения ПАВ в некоторой степени на величину ККМ оказывают влияние температура и присутствие растворенных веществ.

Влияние температуры на ККМ различно для ионных и неионных ПАВ. В случае ионных ПАВ зависимость ККМ от температуры во многих случаях немонотонна. Влияние температуры на ККМ в данном случае незначительно и проявляется тем слабее, чем больше выражены гидрофобные свойства ПАВ. В случае неионных ККМ обнаруживается монотонное, значительное снижение ККМ с увеличением температуры. Это связано с разрушением водородных связей между эфирным атомом кислорода и молекулами воды, дегидра-

тацией оксиэтиленовых цепей и уменьшением их взаимного влияния, препятствующего агрегации, при повышении температуры.

Влияние растворенных веществ на критическую концентрацию мицеллообразования ПАВ является достаточно обширной темой. Отдельно рассмотрим наиболее важный ее аспект: основные закономерности, описывающие влияние растворенных электролитов на ККМ ионных ПАВ.

1. Критическая концентрация мицеллообразования ионного ПАВ, как правило, значительно уменьшается при добавлении соли. Это связано с экранированием электростатического отталкивания между концевыми группами (головами) ПАВ растворенными электролитами. В результате ПАВ становятся в большей степени гидрофобными. Наблюдаемое увеличение гидрофобного взаимодействия ПАВ приводит к их агрегации при более низких концентрациях. Данная закономерность описывается линейной зависимостью:

$$\lg KKM = C - kc_i,$$

где C – $\lg KKM$ в отсутствие электролита; k – параметр, относящийся к степени связывания противоиона; c_i – ионная сила инертной соли.

Влияние добавленной соли на величину ККМ сильно зависит от величины зарядов ионов. Наиболее сильно ККМ зависит от заряда вводимого противоиона.

2. Описанный эффект является умеренным для короткоцепочечных ПАВ и проявляется намного сильнее в случае длинноцепочечных ПАВ.

3. При высоких концентрациях соли изменение ККМ с ростом числа атомов углерода в цепи проявляется сильнее, чем в отсутствие электролита.

4. Растворенные электролиты оказывают слабое влияние на критическую концентрацию мицеллообразования НПАВ. При этом возможно незначительное уменьшение или увеличение значений ККМ.

При добавлении других низкомолекулярных соединений в зависимости от их полярности возможно как увеличение, так и уменьшение критической концентрации мицеллообразования ПАВ.

Зависимость растворимости ПАВ от температуры

Температура оказывает различное влияние на растворимость ионных и неионных ПАВ.

Для ионных ПАВ характерна сильная температурная зависимость их растворимости: она может резко увеличиваться (на порядки величины) в относительно узком температурном интервале. Эту закономерность называют явлением Крафта, поскольку впервые она была установлена Крафтом в 1896 г. при изучении растворения мыл в воде. Температуру начала резкого возрастания растворимости, в свою очередь, называют точкой Крафта. Она соответствует существованию ПАВ в виде кристаллов, мицелл и истинного раствора при определенной температуре и концентрации (рис. 9). Точка Крафта лежит ниже температуры плавления ПАВ, поскольку гидратация ПАВ в воде облегчает плавление.

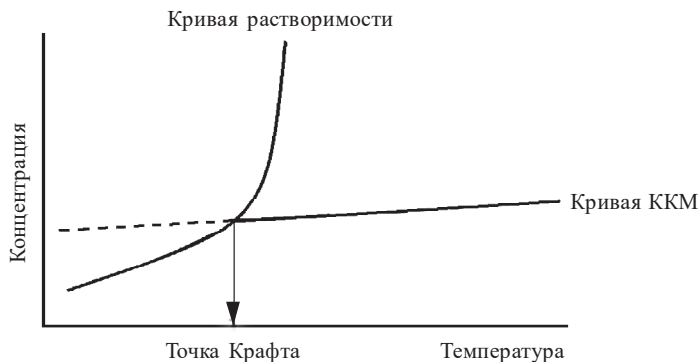


Рис. 9. Температурная диаграмма растворимости ионных ПАВ

Таким образом, точка (температура) Крафта – это температура, при которой ККМ равна растворимости. Ниже этой точки растворимость ПАВ слишком мала для мицеллообразования. Выше, как правило с увеличением температуры, растворимость значительно возрастает. Для многих ионных ПАВ, имеющих практическое значение, температура Крафта находится в пределах 30–50 °С.

При низких температурах гидратированное ионное ПАВ образует набухший гель, находящийся в равновесии с истинным раствором. При концентрации ПАВ ниже ККМ общая растворимость ПАВ лимитируется низкой молекулярной растворимостью. В том случае когда молекулярная растворимость достигает ККМ (точка Крафта), происходит образование мицелл из геля.

Протеканию этого процесса способствует возрастание энтропии, поскольку ориентированные слои молекул ПАВ в геле распадаются на частицы коллоидных размеров (мицеллы). Необходимо подчеркнуть, что в процессе мицеллообразования при увеличении концентрации мицелл практически не происходит изменения концентрации молекулярно растворенного ПАВ. Иными словами, в точке Крафта наблюдается резкое увеличение *общей* растворимости, в то время как *истинная (молекулярная)* растворимость ПАВ существенно не изменяется.

Очевидно, что температура Крафта значительно зависит от строения молекулы ПАВ. Для ПАВ с алкильными цепями известны следующие закономерности:

1. Увеличение длины алкильной цепи приводит к увеличению точки Крафта.
2. Точка Крафта также значительно зависит от природы полярной группы.
3. Точка Крафта, как правило, повышается при добавлении солей.
4. Общие закономерности влияния природы противоиона на точку Крафта не установлены, однако известно, что в случае двухзарядных противоионов точка Крафта, как правило, значительно повышается.
5. Точка Крафта уменьшается при введении полярных сегментов или двойных связей в состав алкильных цепей или при их разветвлении.

Используемые в аналитической практике растворы ионных ПАВ обычно имеют концентрацию, не превышающую 10^{-3} – 10^{-1} моль/дм³. Таким образом, в соответствии с основными закономерностями влияния температуры на растворимость ионных ПАВ приготовление их исходных водных растворов необходимо проводить, исполь-

зую предварительное нагревание до 30–40 °С. Нагревание, как правило, проводится в течение нескольких минут с последующим разбавлением исходного раствора.

Для неионных ПАВ точка Крафта отсутствует. Это связано с тем, что большинство представителей данного класса ПАВ являются жидкими или пастообразными. Уже при достаточно низких температурах они хорошо растворяются в воде. Растворимость неионных ПАВ с повышением температуры уменьшается, при этом наблюдается помутнение раствора. Температура, при которой это происходит, называется точкой помутнения. Мутность возрастает вследствие взаимодействия (взаимопритягивания) между мицеллами. При более высоких температурах происходит фазовое разделение на водообогатченную фазу и фазу, обогащенную ПАВ. Чем длиннее оксиэтиленовая цепь, тем выше температура помутнения. Для аналитического применения растворы неионных ПАВ готовят непосредственным растворением навесок в воде.

Солюбилизация

Солюбилизация является важнейшим свойством ПАВ, которое, как и мицеллообразование, связано с гидрофобными взаимодействиями. Солюбилизация – явление резкого повышения растворимости в воде малополярных органических соединений в присутствии ПАВ. В результате солюбилизации образуются почти прозрачные термодинамически равновесные растворы. Процесс солюбилизации является динамическим. Вещество, которое растворяется в растворах ПАВ, называется солюбилизатом (субстратом). Солюбилизацию принято выражать по аналогии с растворимостью как количество вещества в единице объема раствора ПАВ, т. е. в моль/дм³, либо относить к одному молю мицеллярного ПАВ (так называемая молярная солюбилизация) и выражать в моль солюбилизата/моль ПАВ.

Весьма важным является вопрос о локализации субстрата в мицелле. Во многом локализация определяется видом взаимодействия ПАВ и солюбилизата. Ионные соединения могут удерживаться в мицелле за счет электростатического взаимодействия

с заряженными группами ПАВ. В других случаях могут иметь место гидрофобные взаимодействия, образование водородных связей и т. д. Так, в случае полиоксиэтиленовых ПАВ молекулы солюбилизата (например, фенола) не проникают вглубь мицелл, а располагаются в их периферической части, между изогнутыми оксиэтиленовыми цепями, образуя, вероятно, водородную связь с эфирным атомом кислорода. Неполарные углеводороды, содержащие поляризуемые электроны (например, ароматические соединения), располагаются ближе к полярной группе ПАВ, не проникая вглубь мицеллы, в то время как алканы находятся в ядре мицеллы. Соединения дифильного строения (амины, спирты и т. д.) располагаются в мицеллах так, что их углеводородные цепи направлены внутрь мицелл, а полярные группы – в водную фазу.

Факторы, влияющие на солюбилизацию, очень многообразны. Рассмотрим основные из них.

1. Количество солюбилизированного вещества, как правило, увеличивается с увеличением концентрации ПАВ в области сферических мицелл и скачкообразно возрастает при переходе от одной формы мицелл к другой (например, при переходе от сферических к сфероцилиндрическим и затем к пластинчатым (ламеллярным) мицеллам). Описанная закономерность иллюстрируется изотермой молярной солюбилизации (рис. 10).

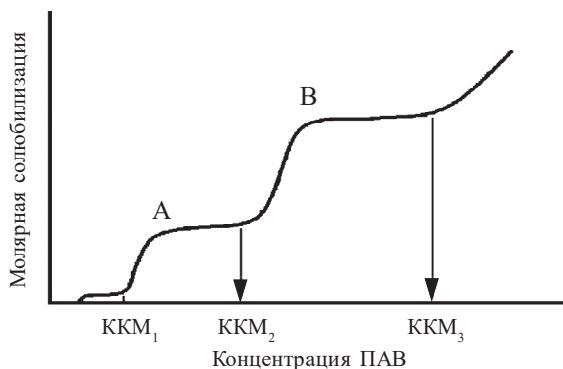


Рис. 10. Схематическое изображение изотермы молярной солюбилизации

Солюбилизация начинается проявляться только после того, как в растворе ПАВ образуются первые мицеллы, что соответствует ККМ₁. После этого молярная солюбилизация начинает расти, так как в этой области концентраций растет и число мицелл, и их размер. После завершения формирования сферических мицелл (точка А) молярная солюбилизация остается постоянной до той концентрации, когда при второй критической концентрации мицеллообразования ККМ₂ сферические мицеллы не начнут перестраиваться в сфероцилиндрические. После окончания формирования таких мицелл (точка В) солюбилизация остается постоянной в некоторой области концентраций до тех пор, пока эти мицеллы не начнут перестраиваться в ламеллярные при третьей критической концентрации мицеллообразования ККМ₃. В слоистых мицеллах нет предела солюбилизации, так как солюбилизат располагается между слоями ПАВ в области их углеводородных радикалов, где может находиться неограниченное количество солюбилизированного вещества.

2. Для ионных ПАВ солюбилизация растет с увеличением длины углеводородного радикала, для неионных – с увеличением числа оксиэтиленовых звеньев.

3. Соединения с разветвленной углеводородной цепью обладают большей солюбилизирующей способностью по сравнению с алифатическими соединениями с эквивалентной длиной цепи.

4. Солюбилизирующая способность ПАВ одного гомологического ряда возрастает с увеличением длины углеводородного радикала.

5. Солюбилизация увеличивается при введении в солюбилизат полярных групп.

6. Повышение температуры, как правило, способствует солюбилизации. Однако известны случаи более сложного влияния температуры на солюбилизацию, особенно в растворах неионных ПАВ.

7. Величина солюбилизации зависит от природы и структуры ПАВ и солюбилизата, присутствия посторонних веществ, в том числе сильных электролитов.

Практические аспекты применения солюбилизации очень широки. Она применяется в текстильной промышленности для повышения растворимости красителей в воде, в фармакологии, произ-

водстве полимеров путем эмульсионной полимеризации, ферментативном катализе. Солюбилизация позволяет исследовать кислотно-основные или иные свойства соединений, нерастворимых в воде, другими способами. Солюбилизация водонерастворимых веществ протекает в организме человека и животных, обеспечивая транспорт таких веществ по кровеносной системе. Чрезвычайно важны процессы солюбилизации и в аналитической химии. Известно, что солюбилизация органических реагентов в мицеллах может значительно изменять их протолитические, окислительно-восстановительные и комплексообразующие свойства. Эти изменения связаны с изменением свойств реакционной среды в микроокружении солюбилизированных реагентов и изменением типа их гидратации. Модификация органических реагентов при их солюбилизации в мицеллах ПАВ более подробно будет рассмотрена в соответствующем разделе настоящего пособия.

МОДИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

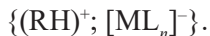
Модификация органических реагентов ПАВ включает в себя два основных направления – получение ионных ассоциатов и солюбилизацию в мицеллах. Указанные пути позволяют получить из известных органических реагентов большое количество модифицированных реагентов, обладающих новым комплексом аналитических свойств. Образование ионных ассоциатов прогнозируемо и характерно для ионных ПАВ и соединений, дающих в растворе ионы. Солюбилизация в мицеллах известна в основном для неионных ПАВ, мало изучена и плохо прогнозируется. Ниже рассмотрим каждый из двух способов модификации подробнее.

Прежде чем описывать особенности образования ионных ассоциатов органических реагентов с ПАВ, рассмотрим само понятие ионных ассоциатов.

Образование ассоциатов органических реагентов

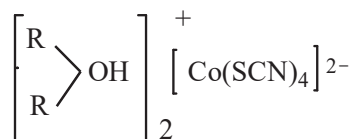
Ионные ассоциаты, или ионные пары, представляют собой солеобразные соединения, которые диссоциируют неполностью. Однозначно отнести их к комплексам или координационным соединениям не представляется возможным. Комплексные, или хелатные, ионные ассоциаты четко отличаются от собственно координационных соединений (внутрисферных комплексов) тем, что лиганды, образующие ионные пары, не связаны непосредственно с центральным атомом комплексной частицы.

При изображении ионной пары в виде формулы оба партнера можно разделить точкой с запятой, а весь ассоциат заключить в фигурные скобки:



Ассоциаты могут образовываться между исходным органическим реагентом и противоионом (ионные ассоциаты, пары), ассоциаты между кислотным органическим реагентом и основанием (амином, амидом) или основным органическим реагентом и протодонором.

При добавлении к водным растворам роданида кобальта(II) ацетона или других кетонов, спиртов и альдегидов растворы приобретают интенсивное голубое окрашивание. Появление окрашивания объясняется образованием ионных пар анионов тетрароданида кобальта(II) с «ониевым» катионом:

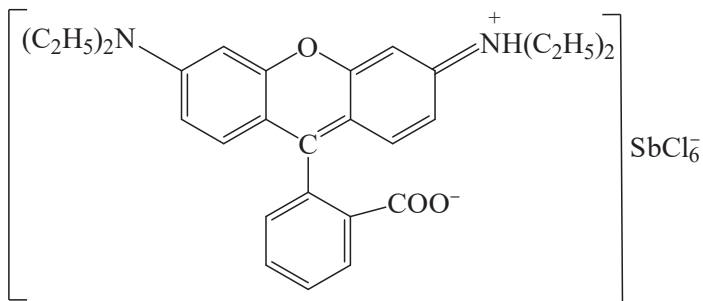


Известно, что простые неорганические анионы (Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , MnO_4^- , ReO_4^- , ClO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др.) экстрагируются органическими растворителями в виде ионных ассоциатов с катионами тетрафениларсония, тетрафенилфосфония, трифенилсульфония, трифенилолова и трифенилсвинца.

С другой стороны, хелатные анионы образуют экстрагируемые ионные пары с катионами большого размера. При этом часто используются ионные пары, в которые входят окрашенные катионы метиленового голубого, родамина В и других красителей. Таким образом, бесцветные хелаты переводятся в соединения, которые можно использовать в фотометрическом анализе.

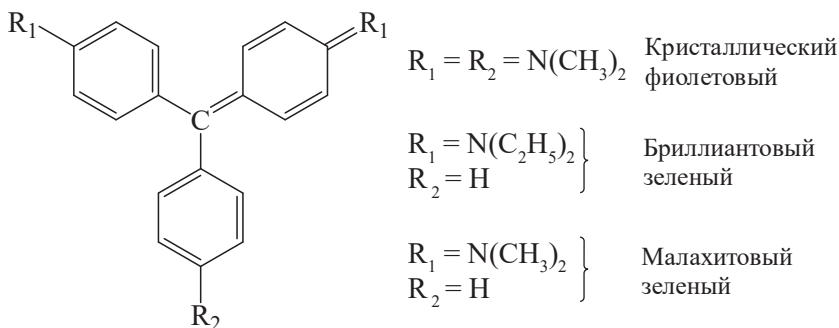
Примером использования экстракции ионных ассоциатов в анализе является спектрофотометрическое определение сурьмы в виде ионного ассоциата комплекса $[\text{SbCl}_6]^-$ с основными трифенилметановыми красителями.

Родамин В – важнейший основной трифенилметановый краситель для определения сурьмы.



Нерастворимый в воде красно-фиолетовый ионный ассоциат с $[SbCl_6]^-$ экстрагируется бензолом, толуолом или ксилолом; свободный краситель остается в водной фазе. Максимум светопоглощения раствора в бензоле находится при 560 нм, молярный коэффициент поглощения равен 28 000. Определению сурьмы с этим красителем мешают Fe(III), Au(III), Ga(III), Tl(III) и W, а также большие количества платины и ванадия. Окисление Sb(III) до Sb(V) можно провести раствором нитрита натрия, избыток которого не влияет на определение.

Для экстракции сурьмы были также предложены кристаллический фиолетовый (метилловый фиолетовый), малахитовый зеленый и бриллиантовый зеленый.



Кроме сурьмы можно определять следующие металлы в виде галогенидных комплексов: BF_4^- , $AuCl_4^-$, TaF_6^- , $TlCl_4^-$, $HgBr_3^-$, $ZnCl_4^{2-}$. Реакции с этими красителями не обладают большей селективностью

или чувствительностью по сравнению с родамином В. Во всех случаях лучшими экстрагентами являются бензол и его гомологи, токсичность которых сводит на нет все остальные преимущества метадик определения металлов в виде таких ионных ассоциатов.

Модифицирование органических реагентов путем образования ионных ассоциатов с ПАВ

Получение ионных ассоциатов – один из главных путей модифицирования электроотрицательных или электроположительных органических реагентов ионами ПАВ, имеющими противоположный заряд.

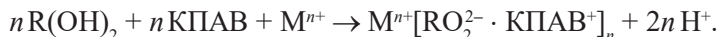
Этот путь характерен для ионогенных ПАВ и реагентов, дающих в водных растворах ионы. Образование соответствующих ионных ассоциатов можно предвидеть. Долгое время считалось, что в связи с высокой диэлектрической проницаемостью воды в водных растворах образование ионных пар маловероятно. Взаимодействие некоторых органических реагентов и ряда веществ из группы ПАВ до середины 70-х гг. XX в. изучалось эпизодически. Первые систематические исследования ионной ассоциации органических реагентов с ПАВ выполнены в работах Саратовского университета (Р. К. Чернова, С. Н. Штыков и др.).

Ионы ПАВ взаимодействуют с органическим реагентом по аналитико-активной группе, поэтому конкуренция с образованием комплекса реагента с ионом металла отсутствует. Это дает возможность создавать из известных органических реагентов большое количество практически новых, более эффективных модифицированных реагентов. Этот путь характерен для ионогенных ПАВ и хромофорных полидентатных хелатообразующих или, в общем случае, комплексообразующих реагентов.

Для модифицирования органических реагентов с отрицательно заряженными аналитико-активными группами используют длинноцепочечные катионные ПАВ, содержащие не менее 12 атомов углерода в алкильном радикале – соли четвертичных аммониевых оснований (например, бромид триметилцетиламмония), соли алкилпиридиния (хлорид N-цетилпиридиния) и других гетероцикли-

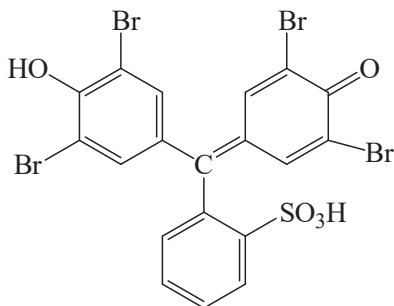
ческих аминов, первичные, вторичные и третичные амины, способные протонироваться в воде с образованием катионов. В основу модифицирования органических реагентов этих классов положена концепция образования ионных пар (ионных ассоциатов).

Схема реакции для реагента $R(OH)_2$ с одной функционально-аналитической группой и одной аналитико-активной группой (ААГ) ($-CO_2H$, $-OH$, $-SO_3H$) и катионного ПАВ может быть записана так:

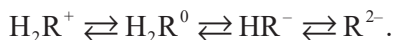


Наиболее полно изучены и наиболее эффективны для аналитических целей реагенты классов сульфоталеиновых индикаторов, фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда, а также некоторых других классов органических реагентов.

Образование ассоциатов с КПАВ можно рассмотреть на примере бромфенолового синего (БФС) – сульфоталеинового индикатора:



В водных растворах индикатора в зависимости от pH существуют следующие равновесия:



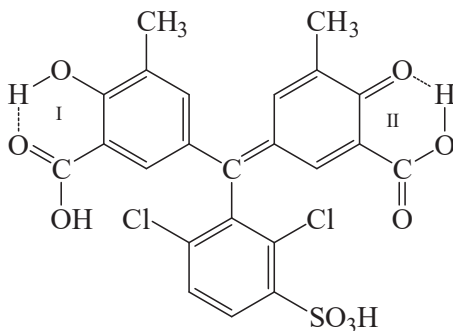
Оптимальные интервалы существования отдельных анионных форм индикатора следующие:

для HR^- pH 1–2, для R^{2-} pH 2–12.

Добавление в раствор этого соединения катионных ПАВ с длинной углеводородной группой $C_{12} - C_{16}$ и концентрацией значи-

тельно ниже ККМ (10^{-6} – 10^{-4} моль/дм³) в интервале pH, соответствующем равновесию между формами HR^- и R^{2-} , приводит к четко фиксируемому батохромному сдвигу полосы поглощения формы R^{2-} на 15–20 нм. Максимальная длина волны (λ_{max}) для формы R^{2-} БФС равна 590 нм, а для этой же формы в присутствии цетилпиридиния или цетилтриметиламмония λ_{max} составляет 605 нм. Установлено, что при увеличении длины неполярного углеводородного радикала устойчивость ассоциатов возрастает. Этот факт интерпретируется как результат участия в связывании противоионов не только электростатического, но и гидрофобного взаимодействия.

Ассоциаты с ПАВ образуют также фенолкарбоновые кислоты трифенилметанового ряда. Рассмотрим влияние образования ассоциатов на свойства реагента на примере хромазуrola C (ХАЗ):



Особенностью данной группы реагентов является существование в молекуле двух циклов, обусловленных внутримолекулярной водородной связью. Включение карбоксильных, а также карбонильной и гидроксильной групп в эти циклы отражается на специфике их протолитических свойств и характере изменений в спектрах поглощения. В зависимости от pH в растворах хромазуrola C возможен следующий ряд протолитических равновесий:



Эти равновесия достаточно хорошо изучены; установлено, что первым диссоциирует протон сульфогруппы, затем карбоксильной

группы цикла I, далее карбоксильной группы цикла II; последней диссоциирует гидроксильная группа, входящая в цикл I. При добавлении КПАВ в раствор, содержащий форму реагента H_2R^{2-} , всегда наблюдается батохромный сдвиг максимума на 10–15 нм и небольшой рост интенсивности поглощения. Спектр поглощения двукратно ионизированной по карбоксильным группам формы в присутствии КПАВ слегка смещается гипсохромно (5–10 нм), а формы, диссоциированной по оксигруппе, – батохромно (10–20 нм). Показано, что данные изменения в спектрах обусловлены образованием ассоциатов. Получаемые с разными формами реагента ассоциаты имеют следующий состав: для H_3R^- – 1 : 1, для H_2R^{2-} – 1 : 2, для HR^{3-} – 1 : 3, для R^{4-} – 1 : 4. Таким образом, число присоединенных катионов ПАВ соответствует количеству диссоциированных кислотных групп реагента. Электронеутральность ассоциатов подтверждена методом электрофореза. Кроме того, установлено, что сами реагенты гидратированы гидрофильно, а их ассоциаты – гидрофобно.

В литературе также описано образование ионных ассоциатов с триоксифлуоронами, аминокполикарбоновыми кислотами трифенилметанового ряда, азосоединениями и некоторыми другими типами органических реагентов. В данном пособии мы на них подробно останавливаться не будем.

Изучение особенностей гидратации модифицированных с помощью ПАВ органических реагентов показало, что при образовании ионного ассоциата с КПАВ реагент из преимущественно гидрофильно-гидратированного состояния переходит в гидрофобно-гидратированное, характеризующееся ослаблением взаимодействия частицы с водой. Следствием этого может являться уменьшение полярности среды вблизи молекулы реагента. Уменьшение гидратации и полярности микроокружения реагентов, модифицированных ПАВ, позволяет объяснить направленность изменения целого ряда их характерных свойств: протолитических, комплексообразующих, растворимости, экстрагируемости и др.

Комплексообразующие свойства ассоциатов

Уменьшение гидратации функционально-аналитической группы и связанного с ней иона металла обуславливает изменение протолитических свойств групп, входящих в функционально-аналитическую группу, и увеличение числа присоединенных хелатообразующих лигандов.

Выделяют по крайней мере четыре особенности процесса комплексообразования с лигандами, модифицированными ПАВ:

- 1) увеличение числа координированных лигандов в аналитических формах;
- 2) многоцентровое взаимодействие полидентатных реагентов;
- 3) активацию комплексообразования в сильнокислых средах;
- 4) повышение устойчивости хелатов.

В качестве пятого эффекта часто указывают на расширение плато рН комплексообразования в кислую или щелочную область.

Рассмотрим эти особенности комплексообразования в присутствии ПАВ последовательно.

Увеличение числа координированных лигандов

Характерным примером такого типа взаимодействия являются реакции комплексообразования ионов металлов с фенолкарбоновыми кислотами трифенилметанового ряда в присутствии ПАВ. Для хромазуrola C в интервале рН 1–8 в отсутствие ПАВ имеет место образование продукта реакции при комплексообразовании с Al(III), Fe(III), Cu(II), Be(II) и Sc(III) с молярным соотношением $M : R = 1 : 1$ (табл. 3). В присутствии КПАВ в спектрах поглощения появляется интенсивная полоса с λ_{\max} для ХАЗ при 620 нм в случае Cu(II), 680 нм для Fe(III), 620 нм для Al(III) и 630 нм для Be(II). Величины ϵ для различных комплексов варьировали в интервале $(9,2\text{--}9,7) \cdot 10^4$. Изучение комплексообразования методами сдвига равновесия, переменных концентраций и физико-химического анализа показало, что образующиеся продукты в присутствии ПАВ имеют большее число координированных лигандов.

**Молярные отношения М : ХАЗ в хелатах
в присутствии и в отсутствие ПАВ**

Металл	рН	М : ХАЗ		ПАВ
		В отсутствие ПАВ	В присутствии ПАВ	
Be(II)	6	1 : 1	1 : 2	ЦП, ОП-10
Fe(III)	6	1 : 1	1 : 3	ЦП, ОП-7
Al(III)	6	1 : 1	1 : 3	ЦП, ОС-20
Sc(III)	7	1 : 1	1 : 3	ЦП, ОП-10
Cu(II)	6,5	1 : 1	1 : 2	ЦП, ОП-7

Увеличение числа координированных лигандов наблюдается для разных типов ОР. Показательна в этом отношении система Мо(VI) – бромпирогалловый красный (БПК) – КПАВ. В отсутствие КПАВ молибден очень слабо взаимодействует с бромпирогалловым красным, образуя два комплекса с $\lambda_{\max} = 540$ и 630 нм и молярными соотношениями компонентов 1 : 1 и 1 : 2 соответственно. Добавление ЦП (или других КПАВ) приводит к резкому возрастанию интенсивности полосы поглощения с $\lambda_{\max} = 630$ нм, которая характерна для комплекса Мо(БПК)₂. Полоса же поглощения комплекса 1 : 1 исчезает совсем.

Увеличение числа координированных лигандов, наблюдаемое в присутствии ПАВ, объясняют разрыхлением гидратной оболочки иона металла вследствие гидрофобной гидратации комплекса.

Известно, что при реакциях комплексообразования, протекающих по схеме



происходит конкуренция между лигандами и молекулами растворителя. Получается, что гидрофобная гидратация ассоциатов приводит к ослаблению взаимодействия с водой реагирующего с таким ассоциатом иона, например, алюминия. При одном и том же

значении pH в отсутствие ПАВ реакционноспособной является гидролизованная форма алюминия $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, в то время как в присутствии ПАВ реакционноспособной становится форма Al^{3+} .

Увеличение числа координированных хромофорных лигандов – явление чрезвычайно важное для аналитической практики, поскольку приводит к образованию более ценных аналитических форм с более высокими значениями величины молярного коэффициента поглощения (ϵ) и контрастности ($\Delta\lambda$). К тому же отсутствие взаимодействия с водой приводит к уменьшению полуширины полос и появлению достаточно узких и хорошо разрешенных спектров поглощения с четко фиксируемой величиной λ_{max} .

Многоцентровое взаимодействие полидентатных реагентов с ионами металлов и КПАВ

Этот тип эффектов удобно рассматривать на модельной системе пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ) – М – КПАВ.

Пирокатехиновый фиолетовый образует с различными ионами металлов, как правило, два продукта реакции $\text{M} : \text{ПКФ} = 1 : 1$ и $1 : 2$. В зависимости от условий преобладает тот или иной продукт. В присутствии КПАВ в спектрах хелатов появляется новая интенсивная полоса, батохромно смещенная примерно на 200 нм (табл. 4). Наиболее сильное изменение оптических характеристик отмечено для группы легкогидролизующихся элементов, которые в отсутствие КПАВ практически не взаимодействуют с ПКФ в кислых средах.

Наблюдаемые эффекты обусловлены не коллоидной природой раствора, а образованием хелатных ассоциатов $\text{M}(\text{ПКФ})_n(\text{ЦП})_m$, особенностью которых является присоединение большего числа ионов КПАВ к реагенту, связанному в комплекс с ионом металла, чем это имеет место в ионном ассоциате реагента с КПАВ в идентичных условиях. Так, в хелате $\text{M}(\text{ПКФ})$ к реагенту присоединяются два катиона ЦП, а в хелате $\text{M}(\text{ПКФ})_2$ – четыре катиона, в аналогичных случаях к самому ПКФ присоединяется лишь один катион ЦП,

причем присоединение дополнительных ионов КПАВ в хелате сопровождается сильным батохромным эффектом.

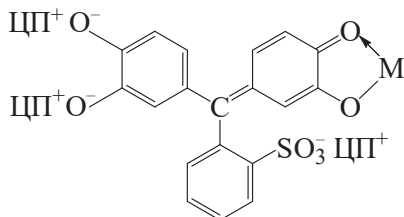
Т а б л и ц а 4

Эффект увеличения числа присоединенных катионов ЦП к хелатам металлов с ПКФ (рН=4)*

Металл	Молярное отношение		λ_{\max} , нм	
	М : ПКФ	М : ПКФ : ЦП	$M(ПКФ)_n$	$M(ПКФ)_n ЦП_m$
Ti(IV)	1 : 2	1 : 2 : 4	580	740
W(VI)	1 : 1	1 : 1 : 2	540	670
Mo(VI)	1 : 1	1 : 1 : 2	560	710
Ge(IV)	1 : 2	1 : 2 : 4	580	660
Sn(IV)	1 : 1	1 : 1 : 2	570	670

* В идентичных условиях без иона металла образуется ассоциат ПКФ : ЦП = 1 : 1.

Это явление находит объяснение, если учесть возможное влияние комплексообразования на состояние связи О–Н гидроксильной группы ПКФ в положении 3. По-видимому, при комплексообразовании иона металла по о-оксихинонной группировке происходит разрыхление указанной связи, что и облегчает присоединение еще одного иона ЦП в положение 3:



Таким образом, в подобных системах в результате влияния КПАВ во взаимодействие вовлекаются как функционально-аналитическая, так и аналитико-активная группы, т. е. осуществляется

многоцентровое взаимодействие. Такое взаимодействие с полиден-татными реагентами, обладающими разветвленной хромофорной π -электронной системой, затрагивает при комплексообразовании одновременно функционально-аналитическую и аналитико-активную группы и позволяет максимально раскрыть предельные возможности реагентов с точки зрения увеличения их контрастности.

Активация комплексообразования в сильноокислых средах

Одной из общих закономерностей комплексообразования ионов металлов с модифицированными КПАВ реагентами различных типов является расширение интервала взаимодействия на 1–2 ед. pH в кислую или щелочную области. Кроме того, в присутствии КПАВ наблюдается активация комплексообразования ряда легкогидролизующихся ионов W(VI), Sn(IV), Mo(VI), Ge(IV), Ti(IV), Nb(V), Ta(V) и прочих с указанными реагентами в сильноокислых средах. Комплексообразование протекает при такой кислотности, при которой взаимодействие в системах $M - R$ обычно отсутствует. Последний факт очень важен с прикладной точки зрения, поскольку существенно повышает селективность и воспроизводимость определения указанных элементов.

Смещение pH комплексообразования элементов с модифицированными реагентами на несколько единиц для слабокислой, нейтральной и слабощелочной сред легко объясняется с позиций особенностей образования ассоциатов, рассмотренных в предыдущих разделах. Поскольку устойчивые гидрофобные ассоциаты образуются и фиксируются в спектрах на 1–2 ед. pH раньше, чем появляются полосы поглощения соответствующей ионизированной формы, то и образование хелатов с такими ассоциатами также фиксируется по спектрам поглощения значительно раньше, а $pH_{1/2}$ (pH половинного образования) ассоциата и соответствующего хелата коррелируют между собой.

Несколько иначе обстоит дело при комплексообразовании в сильноокислых средах, когда указанные реагенты образуют изоионные

кислоты, присоединяя протон по электронодонорному гетероатому. Функционально-аналитическая группировка реагента, в которую входит этот гетероатом, оказывается блокированной и нереакционноспособной по отношению к иону металла. Гидрофобная гидратация реагента в результате взаимодействия с КПАВ затрудняет протонирование гетероатома. В результате этого функционально-аналитическая группа приобретает способность координировать ион металла.

Рассмотрим подробнее взаимодействие титана с дисульфофенилфлуороном (ДСФФ). Этот реагент взаимодействует в присутствии ПАВ с широким кругом элементов в диапазоне кислотности от 2 моль/дм³ H₂SO₄ до pH 11. Однако наиболее интересные аналитические эффекты наблюдаются в кислых средах для легкогидролизующихся элементов. Дисульфофенилфлуорон взаимодействует с титаном аналогично другим представителям реагентов флуоронового класса с образованием двух комплексов Ti : ДСФФ = 1 : 2 в области pH 3–5. В присутствии ЦП взаимодействие начинается в более кислой среде (1 моль/дм³ H₂SO₄), причем образуется новое соединение с ценными аналитическими свойствами. Проявляются полосы поглощения при $\lambda_{\text{max}} = 465, 495, 540$ и 610 нм. Полосы с $\lambda_{\text{max}} = 465$ и 495 нм принадлежат протонированной и ионизированной по сульфогруппам формам ДСФФ; полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 540$ нм соответствует образованию продукта взаимодействия титана с ДСФФ 1 : 2, по всей вероятности, ассоциированного с ЦП по сульфогруппам. Полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 610$ нм принадлежит новому хелатному ассоциату, образующемуся во времени.

Механизм действия ЦП в системе Ti – ДСФФ – ЦП интерпретируется в литературе следующим образом. В первый момент смешения компонентов ЦП переводит ДСФФ из нереакционноспособной протонированной в реакционноспособную депротонированную форму вследствие образования гидрофобного ассоциата по отрицательно заряженным сульфогруппам. В результате изменяются прототропные свойства среды вблизи реагента и затрудняется протонирование реагента. Затем титан взаимодействует с реакционноспособной депротонированной формой реагента, образуя хелатный

ассоциат $Ti : ДСФФ : ЦП = 1 : 2 : 4$. Этот продукт образуется лишь в том случае, если титан координирует две молекулы ДСФФ по о-оксихинонной группировке. Координация металла приводит, в свою очередь, к разрыхлению связи $O - H$ гидроксильной группы в положении 3 и способствует присоединению дополнительного катиона ПАВ по данной оксигруппе. В результате появляется еще один продукт взаимодействия с теми же молярными соотношениями $Ti(IV) : ДСФФ = 1 : 2$, но с другим числом присоединенных ионов ЦП, равным шести, и с другой величиной λ_{max} , поскольку во взаимодействие вовлекается ауксохромная группа, ионизация которой оказывает сильное влияние на спектр поглощения реагента.

Прогнозируется аналогичный механизм взаимодействия для пирокатехинового фиолетового и бромпирогаллового красного и других полидентатных реагентов трифенилметанового ряда с ионами металлов и КПАВ в кислых средах с той лишь разницей, что наличие сильных электронодонорных (акцепторных) заместителей будет по-разному отражаться на величине интервала кислотности взаимодействия.

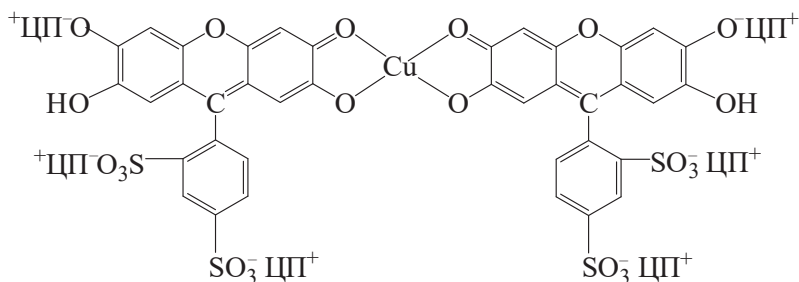
Скорее всего, эффект активации комплексообразования в кислых средах связан не только с депротонированием лигандов, но и с изменением гидратной оболочки иона металла под влиянием гидрофобных свойств ассоциатов.

Повышение устойчивости хелатов

Наблюдаемые в спектрах систем, содержащих ОР, ион металла и ПАВ, гиперхромные эффекты, а также качественное наблюдение за поведением таких систем в присутствии маскирующих комплексообразователей (винная, лимонная кислота, ЭДТА и др.) позволили предположить, что модифицированные ПАВ реагенты образуют более устойчивые комплексы по сравнению с аналогичными немодифицированными лигандами.

При исследовании комплексообразования ионов $Cu(II)$ с ДСФФ в отсутствие и в присутствии ПАВ установлено, что в отсутствие ПАВ медь взаимодействует с ДСФФ в интервале $pH\ 6-10$, образуя два комп-

лекса с $\lambda_{\max} = 535$ и 595 нм. Модификация ДСФФ катионами ЦП приводит к повышению кислотности комплексообразования, которое начинается при pH 3 и сопровождается увеличением интенсивности полосы поглощения с $\lambda_{\max} = 595$ нм. Оптимальное значение pH комплексообразования 6–7. Молярные отношения компонентов в хелатном ассоциате составляют Cu(II) : ДСФФ : ЦП = 1 : 2 : 6. Реагент в этих условиях существует в виде трехкратно диссоциированной формы, поэтому графическая структура образующегося хелата Cu(II) : ДСФФ : ЦП = 1 : 2 : 6 может быть представлена таким образом:



Расчет констант устойчивости образующихся комплексов показал, что присоединение катионов ЦП к хелату ДСФФ и меди(II) приводит к возрастанию константы образования этого комплекса в 500 раз.

Эффект увеличения устойчивости хелатов металлов в присутствии ПАВ можно интерпретировать, исходя из наличия гидрофобных взаимодействий в модифицированных реагентах. Гидрофобная гидратация ассоциата существенно влияет как на состояние реакционных центров реагента, так на состояние взаимодействующих с такими ассоциатами ионов металлов. Прежде всего необходимо отметить важную роль дегидратационных процессов, повышающих донорные свойства атомов кислорода в молекулах реагентов, что способствует изменению характера связи металл – реагент. С другой стороны, дегидратация ионов металлов, вступающих во взаимодействие с гидрофобными ассоциатами, также способствует изменению характера связи металл – реагент.

Для ионов переходных металлов характерно наличие сильного взаимодействия молекул гидратной воды с катионами. Под воздействием диполей молекул воды *d*-электроны катионов (кроме Mn(II) и Fe(III)) перестраиваются (эффект кристаллического поля). Связывающие орбитали этих катионов, образующиеся при участии *d*-электронов, вступают во взаимодействие с неподеленной парой электронов молекулы воды, вследствие чего возникает связь, близкая по характеру с ковалентной. Это препятствует образованию более прочной связи между ионами металлов и реагентами при их взаимодействии в водной среде. Ослабление взаимодействия как ионов металлов, так и реагентов с гидратной водой в гидрофобно-гидратированном реагенте способствует тому, что преимущественно ионный тип связи, характерный для хелатов хромофорных реагентов с ионами различных металлов в водных растворах, уступает место ковалентному. Может быть, что не участвующие во взаимодействии с гидратной водой в случае модифицированного ПАВ реагента связывающие *d*-орбитали катионов вступают во взаимодействие с неподеленной парой электронов донорного атома кислорода реагента, в результате чего и возникает связь, близкая по характеру к ковалентной и отличающаяся большей устойчивостью, чем ионная, в случае немодифицированных реагентов.

Модификация органических реагентов при их солюбилизации в мицеллах анионных и неионных ПАВ

Другой путь модификации органических реагентов, исключая стадию ионной ассоциации, связан с солюбилизацией их в мицеллах неионных и анионных ПАВ. При этом в результате солюбилизации происходит только увеличение растворимости самого реагента или хелата без изменения их фотометрических характеристик. Использование данного явления в различных методах аналитической химии, например в титриметрии и фотометрическом анализе, подробнее будет рассмотрено в соответствующем разделе пособия.

Между тем при солюбилизации частиц в мицеллах НПАВ и АПАВ в ряде случаев возможно изменение их комплексообразующих и спектральных свойств. Данное изменение малопрогнозируемо, однако именно оно лежит в основе модифицирующего действия мицелл ПАВ.

В качестве примера такого изменения свойств реагентов рассмотрим систему ХАЗ–НПАВ. Установлено, что взаимодействие ХАЗ с НПАВ типа оксиэтилированных спиртов, алкилфенолов, эфиров карбоновых кислот, амидов и сложных эфиров протекает на мицеллярном уровне и связано с процессами солюбилизации. В табл. 5 приведены данные, характеризующие влияние концентрации ОП-10 на оптическую плотность растворов ХАЗ ($C_{\text{ХАЗ}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, рН 6).

Т а б л и ц а 5

**Влияние концентрации ОП-10
на оптическую плотность растворов ХАЗ ($C_{\text{ХАЗ}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, рН 6)**

$C_{\text{оп}} \cdot 10^3$, моль/дм ³	A_{430}	A_{510}	$C_{\text{оп}} \cdot 10^3$, моль/дм ³	A_{430}	A_{510}
0	0,57	0,12	8,0	0,26	0,49
0,08	0,51	0,14	40	0,25	0,55
0,80	0,46	0,22	80	0,23	0,57
4,0	0,30	0,42	—	—	—

Экспериментально установлено, что в солюбилизации участвует двукратно ионизированная форма ХАЗ H_2R^{2-} , которая существует в интервале рН 2–8. Связывание ХАЗ с мицеллой обусловлено гидрофобным взаимодействием и специфическими взаимодействиями между карбоксильными группами реагента и оксиэтиленовыми звеньями полярной части НПАВ.

Кроме ХАЗ с мицеллами АПАВ и НПАВ способны взаимодействовать и другие реагенты. Высокая субстратная специфичность, характерная для солюбилизации в мицеллах НПАВ и АПАВ, перспективна в плане улучшения избирательности определения ионов металлов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В АНАЛИЗЕ

Применение поверхностно-активных веществ в анализе предполагает использование ионов ПАВ или организованных сред (водных мицеллярных растворов ПАВ). Рассмотрим подробнее оба случая.

Действие ионов ПАВ на аналитические системы связано с образованием в растворе нейтральных гидрофобно-гидратированных ионных ассоциатов реагент (хелат)-ПАВ. Именно изменение преимущественно гидрофильного типа гидратации как реагента, так и иона металла на гидрофобный при образовании хелатного ассоциата лежит в основе механизма действия ионов ПАВ на аналитические фотометрические реакции. Другим следствием является изменение межфазного распределения частиц в экстракционной системе жидкость–жидкость и характера обменных процессов в системе подвижная фаза–сорбат–сорбент. Последнее происходит, например, в ион-парной обращенно-фазовой жидкостной хроматографии с гидрофобными взаимодействиями при использовании ПАВ в качестве модификаторов подвижной и неподвижной фаз. Другими областями применения ионов ПАВ в аналитической химии являются спектрофотометрический анализ, титриметрия (использование ПАВ в качестве титрантов и модификаторов металлохромных индикаторов), потенциометрия и ионометрия в частности (применение ионов ПАВ в качестве основного компонента электроактивного вещества мембраны ионселективного электрода), тонкослойная хроматография. Подробнее особенности применения ионов ПАВ в различных методах анализа будут рассмотрены ниже.

Мицеллы ПАВ нашли гораздо более широкое применение в анализе, нежели ионы. Это связано с большими возможностями в варьировании свойств среды в микроокружении реактантов, их

растворимости, защитного действия поверхности раздела, создаваемого ансамблем молекул (ионов) ПАВ, эффектами сближения и концентрирования частиц, а также некоторыми другими факторами. В связи с этим рассмотрим подробнее характерные свойства организованных сред (водных мицеллярных растворов ПАВ).

Характерные свойства организованных сред

Принципиальное отличие микрогетерогенных организованных сред от обычных гомогенных растворов (водных, неводных или водно-органических) состоит в том, что определяющую роль в них играет локальный эффект. Это означает, что изменение свойств веществ, солюбилизированных в организованных системах, обусловлено изменением состояния среды только в их микроокружении, а не во всем растворителе. (*Солюбилизация* представляет собой растворение органических реагентов в мицеллах ПАВ.)

Основные предпосылки применения организованных сред (водных мицеллярных растворов ПАВ) в анализе:

- необходимость локального концентрирования реагентов, особенно вблизи предела обнаружения веществ в случаях, когда раствор сильно разбавлен (10^{-7} – 10^{-10} моль/дм³);
- преодоление несовместимости гидрофильных и гидрофобных компонентов реакции;
- повышение эффективности внутри- и межмолекулярной дезактивации и переноса энергии возбуждения молекул и переноса электрона;
- необходимость одновременного хроматографического разделения гидрофильных и гидрофобных компонентов смеси или разделения энантиомеров;
- необходимость радикального изменения в динамическом режиме свойств твердой поверхности сорбента.

Можно выделить ряд основных признаков организованных сред (систем):

- способность солюбилизовать (растворять) вещества, нерастворимые в растворителе, образующем дисперсионную среду;

– способность сближать и концентрировать компоненты аналитической реакции в микрофазе организованной системы, даже если они значительно различаются по гидрофобности;

– многоцентровое и многофункциональное (электростатическое, донорно-акцепторное, вандерваальсовое, гидрофобное) взаимодействие компонентов или частей микрофазы с солюбилизированным субстратом, среди которых гидрофобное играет доминирующую роль;

– ярко выраженные ориентированная сорбция и эффект полости, при которых природа и геометрическое соответствие хозяина и гостя являются определяющими факторами связывания субстрата-аналита.

Значительная микрогетерогенность среды внутри микропсевдофазы в направлении от межфазной поверхности раздела с водой (растворителем) к ее центру выражается в резком изменении диэлектрической проницаемости, микровязкости, микрополярности, микрокислотности и других физико-химических свойств среды.

Спектроскопическими методами с помощью различных молекулярных зондов установлено, что аналит или компоненты аналитической реакции, в зависимости от своей природы и природы мицеллярной системы или молекулы-рецептора, могут локализоваться в самых различных местах организованной системы. Они могут располагаться на полярной поверхности раздела фаз ионных мицелл или в полярном полиоксипропиленовом слое мицелл неионных ПАВ, встраиваться в поверхность раздела между молекулами ПАВ, находиться в различных частях ядра мицеллы (углеводородного или водного). При этом гидрофильные компоненты реакции концентрируются на/вблизи полярной поверхности раздела мицелла/вода, а гидрофобные – в различных частях гидрофобного ядра, т. е. реализуются их вынужденное концентрирование, сближение и последующее взаимодействие. В связи с этим уникальные свойства водной среды, необходимые для приведения в активное состояние гидрофильных компонентов аналитической реакции, сочетаются с гидрофобным и ориентирующим микроокружением для неполярных реагентов.

Солюбилизация участников аналитического процесса в микрофазе организованной системы существенно изменяет их гидрофобные свойства, гидратацию, «жесткость» и конформацию молекул, а вследствие этого целый ряд физико-химических, спектроскопических, электрохимических и адсорбционных свойств. Изменяется характер распределения заряда в молекуле, эффективность внутри- и межмолекулярного переноса энергии возбуждения электрона, межфазного распределения частиц, растворимость, скорость, направление и состояние равновесия аналитических реакций. В результате значительно увеличивается интенсивность аналитического сигнала, оптимизируются спектроскопические, электрохимические и хроматографические параметры, условия электрофоретического разделения и, как следствие, растет чувствительность и улучшается селективность аналитических определений.

Аналитическая избирательность и эффективность связывания при солюбилизации или образовании комплекса включения обусловлены особенностями каждого типа организованной системы. Дифференцирование веществ при солюбилизации в этом случае обусловлено следующими факторами:

- соотношением заряда организованной системы и реагента-субстрата, например, мицеллы катионных ПАВ или микроэмульсии на их основе будут связывать преимущественно анионные формы реагентов;

- наличием функциональных групп в молекулах ПАВ или молекул-рецепторов, способных связывать ионы металлов или управлять каталитической или региоселективной способностью организованной системы;

- наличием в гидрофобной группе молекулы ПАВ ненасыщенных связей, ароматических колец, гидрофильно-липофильным балансом молекулы (иона) ПАВ;

- влиянием размера полости молекулы-рецептора и размера (структуры) молекулы-гостя;

- наличием хиральных атомов в молекулах ПАВ, молекулах-рецепторах и разделяемых соединениях.

Дополнительные возможности повышения чувствительности и селективности реакций, а также процессов разделения связаны с регулированием свойств организованных систем, например:

- регулированием плотности заряда, поверхностного потенциала и гидратации мицелл и микроэмульсий;
- регулированием размера (числа агрегации) мицелл и микроэмульсий и внутренней вязкости среды;
- возможностью удаления кислорода из организованных систем;
- регулированием расстояния между солюбилизированными реагентами, степени переноса энергии возбуждения и электрона, кинетики межмицеллярного обмена субстратов.

Указанные способы регулирования свойств организованных систем достигаются добавлением электролитов, органических растворителей и ко-ПАВ. Термином ко-ПАВ обычно обозначают дифильные молекулы, способные радиально встраиваться в межфазный слой между молекулами ПАВ. Так, известно, что использование в качестве ко-ПАВ алифатических спиртов приводит к изменению числа агрегации, размеров, степени диссоциации противоионов, плотности поверхностного заряда, ККМ мицелл ПАВ, увеличению гидрофобности межфазной поверхности. Существенный выигрыш в чувствительности спектрофотометрических определений дают применение смешанных мицелл ПАВ и добавка электролитов.

Организованные среды нашли широкое и разнообразное практическое применение в молекулярной и атомной, абсорбционной и эмиссионной видах спектроскопии, электрохимических методах анализа, титриметрии, различных вариантах хроматографии, в экстракции, флотации, ультрацентрифугировании, капиллярном электрофорезе и других методах разделения, концентрирования и определения неорганических и органических веществ, а также в пробоподготовке. Далее рассмотрим более подробно применение ПАВ в различных методах анализа.

Оптические методы анализа

Спектрофотометрия. Максимальное число опубликованных работ (более 800). Показано, что комплексообразование металлов с органическими реагентами в мицеллах ПАВ может сопровождаться 2–10-кратным увеличением интенсивности поглощения раствора и дополнительным батохромным сдвигом в спектрах на 20–100 нм.

Указанные изменения, а также увеличение чувствительности и селективности фотометрических определений связаны с рядом эффектов, вызванных изменением характера гидратации реагентов и хелатов. К ним относятся увеличение числа координируемых ионом металла лигандов реагента; сдвиг интервала рН комплексообразования хелата в более кислую область; увеличение устойчивости хелатов в водном растворе; многоцентровое взаимодействие в системе М–R–ПАВ. Подробно эти эффекты рассмотрены в соответствующем разделе настоящего пособия.

В фотометрическом анализе применяют практически только прямые мицеллы ПАВ, что позволило улучшить методики определения более 50 металлов, 8 анионов и более 30 органических соединений.

Люминесценция. Изменение характера микроокружения частиц реагента и иона металла в комплексных соединениях в присутствии ПАВ вследствие гидрофобных взаимодействий является основой того, что в флуориметрии, так же как и в фотометрии, при добавлении ПАВ отмечены эффекты увеличения числа координированных лигандов реагента, изменение его протолитических равновесий и кислотности комплексообразования. Спектральные изменения и аналитические эффекты в люминесценции оказались более значительны, чем в фотометрии. В ряде случаев достигнуто 100- и 1000-кратное увеличение интенсивности аналитического сигнала, а предел обнаружения снизился до уровня нано- и пикограмм (Штыков С. Н., Горячева И. Ю. // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 83, № 4. С. 698).

Наиболее интересные результаты и значительные достижения при использовании организованных систем получены в фосфори-

метрии. Сигнал флуоресценции в мицеллах и микроэмульсиях стало возможным наблюдать не при 77 К, а при комнатной температуре.

Атомно-абсорбционная спектроскопия (пламенная и электротермическая). Действие ПАВ в основном обусловлено диспергирующим и эмульгирующим эффектами. Чаще всего применяют один и тот же ПАВ неионного типа – Тритон Х-100. Вторичный эффект от применения мицелл ПАВ связан с концентрированием ионов металла в мицеллах и увеличением восстановительных свойств пламени. Наиболее эффективно использование мицелл ПАВ при анализе образцов биологических жидкостей, суспензий, эмульсий нефтепродуктов, смазок. Основные достижения, связанные с применением мицелл и микроэмульсий в пламенной и электротермической атомной спектроскопии, состоят:

- в 1,5–4-кратном увеличении интенсивности аналитического сигнала;
- уменьшении интенсивности фоновых сигналов;
- увеличении селективности определения, упрощении пробоподготовки образцов и уменьшении времени анализа;
- расширении интервала рН и определяемых концентраций ионов металлов.

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой. В последнее время организованные среды на основе ПАВ начали применять в атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для снижения влияния матрицы и стабилизации образования гидридов.

Важной областью применения ПАВ в методах атомной спектроскопии является использование их в качестве эмульгирующих агентов при анализе различных органических соединений, кремов, масел, смазок на содержание металлов. В ряде случаев это позволило исключить стадии растворения в органических растворителях и минерализации, применять для градуировочных графиков стандарты из неорганических материалов. Металлы, содержащиеся в рассматриваемых объектах, определяют после эмульгирования с соответствующими ПАВ и прямого всасывания эмульсии в распылитель.

Титриметрический анализ

Основные направления использования ПАВ в титриметрическом анализе включают в себя применение ПАВ в качестве титрантов для определения противоионов в водной и двухфазной системах и вспомогательных веществ для повышения растворимости, улучшения условий определения. Рассмотрим подробнее каждое из двух направлений.

В качестве титранта ионные ПАВ используются для определения противоположно заряженных ПАВ в растворах методом двухфазного или осадительного титрования. Например, анионные ПАВ могут быть оттитрованы стандартным раствором КПАВ в двухфазной системе вода–хлороформ. В качестве индикатора в данном случае можно использовать катионный (анионный) краситель или смесь катионного и анионного красителей. В первом случае в зависимости от типа индикатора титрование ведут или до обесцвечивания органической фазы, или до появления ее окраски. Во втором случае титрование проводят до момента смены окраски водной и органической фаз.

Некоторые КПАВ (ЦП, ЦТМА, ЗА) также можно использовать для осадительного титриметрического определения большого количества крупных слабогидратируемых анионов (MnO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, PO_4^{3-} , ClO_4^-), органических анионов, галогенидных и цианидных комплексов некоторых ионов металлов. Конечную точку титрования фиксируют с помощью ионоселективных электродов на NO_3^- , BF_4^- , ClO_4^- , катодно-поляризованных платинового или графитового электродов, покрытых пленкой раствора ПВХ в диоктилфталате.

В качестве вспомогательных веществ ПАВ могут использоваться в различных видах титриметрического анализа.

Использование ПАВ при кислотно-основном титровании основано на их солюбилизирующем действии по отношению к водонерастворимым гидрофобным кислотам и основаниям и позволяет не только исключить применение органических растворителей, но и направленно изменять протолитические свойства титруемых веществ, способствуя улучшению избирательности реакций. Напри-

мер, в присутствии ПАВ могут быть оттитрованы в водном растворе длинноцепочечные карбоновые кислоты (лауриловая, стеариновая, лаурилдикарбоновая).

В комплексонометрии ПАВ могут использоваться для повышения растворимости металлоиндикаторных систем. Для повышения растворимости металлохромных индикаторов, как правило, в раствор вводят органические растворители. Однако вместо них можно добавлять ПАВ, повышающие растворимость индикатора в воде за счет солюбилизации его в мицеллах.

Также в комплексонометрическом титровании ПАВ используются для улучшения чувствительности и контрастности определений с помощью индикаторов. Примером служит модифицирование индикаторов трифенилметанового ряда КПАВ, приводящее к увеличению чувствительности на 1–2 порядка и улучшению контрастности перехода в точке эквивалентности. Присутствие КПАВ в растворе вносит определенную специфику в титриметрические определения. Повышение устойчивости хелатов при добавлении КПАВ ограничивает круг определяемых ионов и в связи с этим улучшает избирательность. В свою очередь, изменение протолитических свойств реагентов способствует не только повышению контрастности реакций, но и оказывает влияние на величину кислотности определений. Например, ксиленоловый оранжевый, известный как индикатор для титрования в кислых средах, после добавления ЦП может быть использован для титрования при pH 10,5 ионов кальция, магния, марганца и кадмия с погрешностью определения 0,2–0,3 %. Отсутствие взаимного влияния ионов, титруемых в кислой и щелочной средах, позволило раздельно определять такие пары металлов, как Zn и Mg, Pb и Ca. Возможность титрования в щелочной среде в присутствии КПАВ объясняется ослаблением кислотных свойств фенольного гидроксила ксиленолового оранжевого и ослаблением гидролиза самих ионов металла.

Методы разделения и концентрирования

Экстракция. При разделении и концентрировании с помощью мицелл ПАВ используют ряд процессов: транспорт частиц через жидкую межфазную мембрану, экстракцию в точке помутнения, коацервацию, мицеллярное ультрацентрифугирование, пенное разделение, солюбилизацию веществ в адсорбционных слоях ПАВ. Их выбор определяется природой аналита и экстракционной системы. Например, катионы образуют ионные пары с АПАВ и наоборот. Области применения разделения и концентрирования с помощью организованных сред весьма разнообразны. Это разделение и концентрирование ионов металлов, их хелатов, многих органических соединений, белков и других биологически активных веществ.

В процессах разделения и концентрирования с помощью мицелл используют все известные типы ПАВ: анионные, катионные, неионные и амфолитные. Ионы ПАВ могут играть и самостоятельную роль, выступая в качестве агентов, облегчающих межфазный перенос в системе вода–органический растворитель и увеличивающих скорость экстракции веществ. Так, они могут являться ионными парными реагентами или дифильными хелатообразующими агентами как для ионов металлов, так и для органических соединений.

Мицеллярная экстракция. Особого внимания заслуживает метод мицеллярной экстракции или экстракция в точке помутнения. Данный метод применяется для экстракции хелатов металлов.

Водные растворы ПАВ различных типов с концентрацией выше ККМ гомогенны и изотропны. При изменении температуры или введении модифицирующей добавки, в качестве которой могут выступать неорганические соли, кислоты, щелочи, органические вещества, раствор становится мутным вследствие ограниченной растворимости ПАВ в воде. Образуются две фазы – водная с концентрацией ПАВ, близкой к ККМ, и меньшая по объему, обогащенная ПАВ. Иными словами, мицеллярная фаза играет роль органического растворителя: солюбилизованный в мицеллах хелат извлекается в мицеллярную фазу, которая отделяется от водной центрифугированием. Фактор концентрирования в данном случае варьирует в пределах 20–100.

Таким образом, процедура мицеллярной экстракции состоит:

- 1) из солубилизации извлекаемого объекта мицеллами ПАВ;
- 2) достижения фазового перехода (температуры помутнения);
- 3) разделения фаз для последующего анализа.

Наиболее часто в практике мицеллярной экстракции используется ПАВ Triton X-114 ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$, $n = 7-8$). Причиной этому является низкая температура помутнения данного НПАВ. Аналог отечественного производства – ОП-10.

Важное преимущество мицеллярной экстракции заключается в использовании малых объемов ($<1,5 \text{ см}^3$) экстракционного растворителя (НПАВ). Это, в свою очередь, требует меньших количеств исследуемого раствора. Кроме того, исключается использование токсичных органических растворителей. Мицеллярная экстракция успешно сочетается с различными инструментальными методами – фотометрическим, хроматографическим или люминесцентным.

Хроматографические методы анализа. Используемые варианты: модификаторы подвижных и неподвижных фаз в высокоэффективной жидкостной, тонкослойной, ионной, гель-, сверхкритической флюидной, экстракционной, капиллярной газовой, мицеллярной электрокинетической хроматографии. В хроматографических методах анализа ПАВ могут применяться как в ионном, так и в мицеллярном состоянии. В первом случае при адсорбции ионов ПАВ на твердом неполярном адсорбенте его поверхность приобретает заряд, который и позволяет удерживать разделяемые противоионы за счет электростатического взаимодействия (ион-парная хроматография).

Показано, что при использовании ПАВ в хроматографических методах анализа время удерживания и селективность разделения определяются следующими факторами: концентрацией и природой ПАВ, величиной pH и ионной силы раствора, величинами констант связывания организованных систем с субстратами.

Мицеллярная хроматография. Одним из перспективных направлений в хроматографических методах анализа является так называемая мицеллярная хроматография. Она основана на использовании мицелл ПАВ в качестве подвижных фаз. В основе механизма

удерживания в мицеллярной жидкостной хроматографии лежат следующие свойства мицелл:

- способность солюбилизовать и концентрировать вещества, нерастворимые в растворителе, образующем дисперсионную среду мицеллярной системы ПАВ;
- избирательный характер солюбилизации за счет электростатических, донорно-акцепторных и гидрофобных взаимодействий, обуславливающий дифференцирование и разделение соединений с различными константами связывания;
- способность отдельных ионов и молекул ПАВ сорбироваться на поверхности неподвижной фазы и в динамическом режиме изменять ее свойства.

Основным недостатком мицеллярной хроматографии, отмеченным в первых работах по данному методу, было снижение ее эффективности по сравнению с водно-органическими средами. Основной причиной этого является слабое смачивание неподвижной фазы и, как следствие, ограниченный массоперенос между фазами. Получить эффективность, сравнимую с водно-органическими средами, позволяют добавки спиртов и нагрев колонки до 40 °С.

Метод имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным, предполагающим применение органических и водно-органических подвижных фаз:

- 1) увеличение скорости и селективности разделения веществ: одновременное разделение заряженных и нейтральных, гидрофобных и гидрофильных, оптически активных молекул;
- 2) снижение количества используемых токсичных растворителей;
- 3) расширение возможностей методов. В частности, метод мицеллярной хроматографии позволил устранить необходимость регенерации колонки и применить электрохимический детектор при градиентном элюировании, а также осуществить прямое введение биологических жидкостей в колонку.

Применение мицеллярных подвижных фаз при использовании флуоресцентного или фосфоресцентного детекторов позволило одновременно улучшить разделение соединений и увеличить интенсивность аналитического сигнала.

Тонкослойная хроматография. Выделяют три варианта модификации метода тонкослойной хроматографии (ТСХ) с помощью ПАВ:

1. Модифицирование подвижной фазы водно-мицеллярными растворами ПАВ. В данном случае концентрация ПАВ в подвижной фазе превышает ККМ и основными переносчиками разделяемых веществ являются прямые и обратные мицеллы ПАВ, избирательно солюбилизирующие гидрофобные и гидрофильные вещества. Этот вариант называют мицеллярной ТСХ (МТСХ).

2. Модифицирование подвижной фазы молекулярными растворами ионных ПАВ. В данном случае ПАВ выполняют роль гидрофобных противоионов разделяемых веществ. Соответствующий вариант хроматографии относится к ион-парной ТСХ (ИП ТСХ) с гидрофобными взаимодействиями. Как в первом, так и во втором варианте ТСХ из-за адсорбции из элюента на поверхности сорбента гидрофобных ионов ПАВ одновременно происходит и модифицирование неподвижной фазы. В обоих случаях модифицирование неподвижной фазы имеет динамический характер.

3. Прямое статическое модифицирование только неподвижной фазы. Его осуществляют импрегнированием поверхности пластин водно-метанольными или этанольными растворами ПАВ. В качестве подвижной фазы в данном случае преимущественно используют водно-органические смеси.

Рассмотрим подробнее перечисленные разновидности модификации ТСХ с помощью ПАВ.

Мицеллярная тонкослойная хроматография. Основными особенностями мицеллярной ТСХ являются:

- присутствие на хроматограмме двух фронтов растворителя. Верхний водный фронт содержит молекулы и ионы ПАВ, нижний мицеллярный – мицеллы ПАВ. Существование двух фронтов, наряду с распределением гидрофобных веществ в системе вода–мицелла в мицеллярном фронте, является дополнительным фактором, улучшающим дифференцирование гидрофильных и гидрофобных веществ;
- динамическая модификация поверхности сорбента гидрофобными ионами ПАВ, сорбированными из подвижной фазы. В частности, при использовании пластин с полярной фазой, например,

пластин «Силуфол», «Сорбфил», поверхность гидрофильного силикагеля гидрофобизируется под действием ПАВ и приобретает свойства обращенной фазы. Поверхность пластин с обращенной фазой может, наоборот, принимать заряд сорбируемого ПАВ и приобретать ионообменные свойства;

– изменение порядка элюирования разделяемых соединений на пластинах по сравнению с хроматографическим процессом с использованием неводных и водно-органических подвижных фаз.

Применение мицеллярных систем в качестве подвижных фаз в ТСХ отличается простотой и эффективностью, позволяет избежать необходимости использования агрессивных, токсичных и легковоспламеняемых органических растворителей.

Отмечается высокая селективность МТСХ, обусловленная присутствием в подвижной фазе мицелл ПАВ. Основой улучшения селективности является разная степень связывания мицеллами компонентов разделяемой смеси и вклад в удерживание сорбатов трех видов равновесий в системах: растворитель–сорбент, растворитель–мицелла и мицелла–сорбент. Избирательная солубилизация компонентов смеси мицеллами обусловлена участием во взаимодействии мицелла–сорбат комплекса взаимодействий (донорно-акцепторных, гидрофобных, электростатических, поляризационных), которые могут как усиливать, так и ослаблять друг друга. Важно, что эти взаимодействия можно регулировать, изменяя состояние поверхности (заряд, гидрофобность) мицеллы и сорбента добавками электролитов, ко-ПАВ или органических растворителей. Дополнительно влиять на селективность позволяет разная зависимость подвижности сорбатов от концентрации ПАВ, фактически означающая, что каждая концентрация соответствует «новому растворителю». В случае ионных ПАВ дополнительно влиять на селективность можно изменением природы противоиона ПАВ или введением небольших количеств органических растворителей. Важной особенностью мицеллярной ТСХ является одновременное разделение гидрофобных и гидрофильных реагентов, т. е. возможность решения проблем, неразрешимых в классической ТСХ с водно-органическими подвижными фазами.

К недостаткам МТСХ можно отнести более высокую вязкость мицеллярной подвижной фазы по сравнению с органическими растворителями. В результате разделение на пластинке длиной 20 см может в ряде случаев протекать в течение нескольких часов. Такая вязкость обусловлена высокими концентрациями ПАВ в подвижной фазе. В случае относительно невысоких концентраций ПАВ, соответствующих сферическим мицеллам, время разделения сравнимо или меньше, чем при использовании органических растворителей.

Второй недостаток МТСХ характерен для мицеллярной жидкостной хроматографии в целом. Он был рассмотрен в соответствующем разделе пособия и заключается в более низкой, по сравнению с водно-органическими растворителями, эффективности разделения соединений. В случае МТСХ этот недостаток проявляется в том, что пятна при использовании мицеллярных подвижных фаз обычно более размыты, чем в случае водно-органических фаз. Полностью или частично устранить данный недостаток позволяет использование повышенных температур и введение в подвижную фазу спиртов.

Импрегирование пластин ТСХ растворами ПАВ. В МТСХ поверхностно-активные вещества в подвижной фазе присутствуют как в мицеллярной, так и в ионной формах. Поверхность сорбента, вследствие высокой концентрации ПАВ в подвижной фазе, насыщена ионами ПАВ, концентрация которых в неподвижной фазе практически постоянна.

Иная ситуация наблюдается в ИП ТСХ. В данном случае в подвижной фазе присутствуют только ионы ПАВ. Увеличение их концентрации в подвижной фазе увеличивает и концентрацию адсорбированных в неподвижной фазе ионов ПАВ. В результате удерживание противоположно заряженных сорбатов, в отличие от МТСХ, будет не уменьшаться, а возрастать. Другим следствием непостоянства концентрации ПАВ в неподвижной фазе в ИП ТСХ является худшая, чем в МТСХ, воспроизводимость результатов. При последующем элюировании соединений подвижная фаза может как содержать, так и не содержать ПАВ. Так, имеется три варианта модификации:

1) импрегнирование неподвижной фазы при отсутствии ПАВ в подвижной фазе;

2) импрегнирование неподвижной фазы с одновременным введением ПАВ в молекулярной форме в подвижной фазе;

3) использование ионных ПАВ в качестве ион-парных реагентов только в подвижной фазе, которые динамически модифицируют и неподвижную фазу.

Рассмотрим первый случай.

Импрегнирование пластин ТСХ, покрытых слоем силикагеля, проводят этанольными или метанольными растворами АПАВ, КПАВ и НПАВ. Для этого известное количество силанизированного силикагеля смешивается со спиртовым раствором ПАВ различной концентрации и затем, после высушивания, обычным способом готовится тонкий слой сорбента. Коммерческие пластинки для ТСХ импрегнируют, погружая их в раствор ПАВ, и затем высушивают на воздухе. Согласно мнению ряда авторов ионообменный и распределительный механизмы разделения являются основными в случае импрегнированной неподвижной фазы.

Для пластин ТСХ, импрегнированных ПАВ, характерны следующие особенности:

- изменение порядка элюирования веществ как на прямой, так и на обращенной фазе;
- влияние природы и концентрации импрегнирующего агента;
- влияние природы и положения заместителей в молекулах сорбатов;

- влияние состава подвижной фазы на эффективность и селективность разделения. Показано, что в подвижной фазе нецелесообразно вводить электролиты, повышающие ионную силу, а также ПАВ, использованные для модификации неподвижной фазы. По этой причине в большинстве случаев подвижные фазы представляют собой смесь воды и смешивающегося с ней органического растворителя или двух растворителей.

Ион-парная ТСХ. Метод ИП ТСХ может реализовываться в двух вариантах. В первом случае ион-парный реагент (ИПР) вводится только в подвижную фазу, а неподвижная фаза при этом динами-

чески модифицируется. Второй вариант предполагает предварительное импрегнирование сорбента ИПР.

В ИП ТСХ в отличие от МТСХ сорбат распределяется только между подвижной и неподвижной фазами, а улучшение селективности обусловлено различной устойчивостью и гидрофобностью ионных пар.

Основными факторами, определяющими разделение, являются концентрации и гидрофобность ИПР, соотношение в подвижной фазе воды и органического растворителя, величина рН элюента, определяющая существование сорбатов в виде ионов.

Капиллярный зонный электрофорез. Важным результатом применения мицелл ПАВ в капиллярном зонном электрофорезе (КЗЭ) является создание метода мицеллярной электрокинетической экстракции. Данный метод объединяет достоинства ВЭЖХ и КЗЭ, позволяет проводить разделение анализов с высокой скоростью и эффективностью. Он может применяться как для разделения и определения веществ (нейтральных и заряженных, высоко- и низкомолекулярных соединений, хелатов металлов, энантиомеров), так и для изучения различных процессов в растворах.

Электрохимические методы анализа

Достаточно долгое время использование ПАВ в электрохимических методах анализа ограничивалось их применением в вольтамперометрии для подавления полярографических максимумов. В настоящее время ПАВ находят более широкое применение, в частности в полярографии и потенциометрии.

Вольтамперометрический анализ. К ПАВ в полярографии относят любые органические вещества, способные адсорбироваться и изменять поверхностное натяжение и структуру двойного электрического слоя поверхности электрода, а значит, влиять на его электрохимические характеристики.

При использовании мицелл ПАВ в электрохимических методах анализа учитывают два процесса – адсорбцию ПАВ на электродной поверхности и солюбилизацию электродно-активных веществ

в мицеллах. В результате адсорбции ПАВ на электроде могут наблюдаться следующие явления: изменение формы полярографической волны, изменение величины предельного тока, изменение потенциала полуволны. Эти явления могут объясняться изменениями структуры двойного электрического слоя, скорости электронного переноса, степени обратимости процесса, а также изменением характера гидратации веществ или полярности их локального микроокружения, ионной ассоциацией ПАВ с противоположно заряженными частицами или солубилизацией в мицеллах.

Использование мицеллярных систем в полярографии позволяет решать следующие задачи:

- определять редокс-потенциалы и изучать электрохимическое поведение водонерастворимых органических соединений;
- расширять круг титрантов-медиаторов за счет использования мицеллярно-солубилизованных реагентов;
- расширять области аналитически используемых потенциалов платинового электрода за счет увеличения окислительного потенциала воды в присутствии КПАВ;
- увеличивать электрохимическую активность ряда соединений и стабильность электрогенерированных радикалов и промежуточных частиц;
- улучшать чувствительность определения за счет увеличения выхода окисленного или восстановленного продукта;
- изменять коэффициенты диффузии и переноса вещества;
- исключать в ряде случаев использование органических растворителей и тем самым сохранять высокую электропроводность раствора;
- использовать ПАВ как селективные маскирующие агенты.

Рассмотрим подробнее основные направления применения ПАВ в электроанализе, характерные для последних десятилетий.

Применение ПАВ-содержащих сред в вольтамперометрии биологически активных соединений. Самоорганизующиеся системы на основе ПАВ (их мицеллярные растворы) активно используются вместо органических растворителей в электроанализе соединений различной природы.

Поверхностно-активные вещества обеспечивают солюбилизацию органических соединений, в том числе тех, что участвуют в редокс-реакциях, которые моделируют процессы, протекающие в живых системах. Применение организованных систем на основе ПАВ приводит к возникновению двух эффектов. Первый заключается в том, что ПАВ могут стабилизировать ион-радикалы и интермедиаты, что влияет на механизм электродной реакции. Во-вторых, присутствие ПАВ изменяет структуру двойного электрического слоя и константу скорости переноса заряда, о чем свидетельствуют сдвиги потенциалов ступеней или пиков соответствующих процессов. В ряде случаев эти изменения приводят к улучшению аналитических характеристик, в частности, повышают обратимость электрохимической реакции и чувствительность определения.

Применение ПАВ позволяет значительно улучшить аналитические характеристики электрохимического определения различных экотоксикантов в объектах эколого-аналитического мониторинга. Также ПАВ-содержащие среды используются для определения гормонов и нейромедиаторов, компонентов фармацевтических препаратов. В ряде случаев в присутствии ПАВ удается значительно увеличить токи окисления действующих веществ. Также ПАВ активно применяются при вольтамперометрическом определении антиоксидантов. Использование ПАВ в электроанализе биологически активных соединений позволяет улучшить аналитические характеристики их определения, в ряде случаев перейти к водным средам с меньшим содержанием органических растворителей или без них и приблизиться к модельным процессам, протекающим *in vivo*. При этом ПАВ обеспечивают необходимую растворимость органических соединений и изменяют скорость и направление электрохимических реакций, т. е. позволяют управлять их селективностью.

Применение ПАВ в качестве модификаторов электродов в вольтамперометрии. Модифицирование электродной поверхности с помощью адсорбции подходящих ПАВ может быть использовано для концентрирования молекул аналита, а значит, и для понижения пределов определения. Само концентрирование при этом происходит либо за счет электростатического взаимодействия ионо-

генных групп ПАВ и соответствующих функциональных групп аналита, либо при гидрофобном взаимодействии углеводородных фрагментов в их структуре с гидрофобными молекулами аналита.

Различные ПАВ могут самопроизвольно адсорбироваться на гидрофобной поверхности угольно-пастового электрода, образуя стабильные монослои. В свою очередь, гемоглобин, к примеру, адсорбируется на них, формируя стабильные слои и участвуя в реакциях переноса электрона. Адсорбция гемоглобина происходит за счет его частичного включения в рыхлую структуру пленки ПАВ через гидрофобные взаимодействия между алкильными радикалами ПАВ и гидрофобными фрагментами молекулы гемоглобина. Это, в свою очередь, увеличивает скорость переноса электрона за счет туннельного механизма.

Отдельного упоминания заслуживает характерный пример образования организованных слоев на поверхности электрода – пленки Ленгмюра–Блоджетт. Их формируют на границе раздела фаз (обычно вода/воздух) из растворов ПАВ, значительно различающихся по гидрофобности. В водном растворе молекулы ПАВ распределяются хаотически по поверхности водной фазы. Сокращение ее площади с помощью специального подвижного барьера, выполненного из гидрофобного материала (например, из политетрафторэтилена), приводит к увеличению плотности заполнения границы раздела фаз вплоть до формирования мономолекулярной пленки, в которой молекулы ПАВ ориентированы ортогонально к границе раздела вода/воздух. Если теперь электрод медленно вытягивать из раствора, монослой толщиной порядка 3–4 нм удержится на его поверхности, так что полярные «хвосты» молекул будут контактировать с электродом, а неполярные будут обращены к воздушной среде. Взаимная ориентация алкильных радикалов определяется гидрофобными взаимодействиями, минимизирующими общую площадь поверхности пленки.

Аналогичным образом получают многослойные пленки Ленгмюра–Блоджетт. Двуслойные мембраны (например, в которых каждый последующий слой ПАВ ориентируется к предыдущему под углом 180° так, что в соседних слоях молекулы располагаются по прин-

ципу «голова к хвосту») называют также липидными бислоями, так как они достаточно близки по строению к клеточным биологическим мембранам, в которых роль амфифильной основы играют липиды.

Пленки Ленгмюра–Блоджетт могут быть основой более сложных поверхностных структур, поскольку легко включают гидрофобные соединения, удерживаемые в пределах слоя за счет взаимодействия с неполярными фрагментами. Этим пользуются при иммобилизации биологических компонентов, включая белки, микроорганизмы и нуклеиновые кислоты. Аналогичным способом можно включать в состав пленок электрохимически активные компоненты. Например, смеси производных тетрацианохинодимерана и тетрагидрофульвалена с длинными алкильными радикалами в результате самосборки формируют поверхностные структуры, включающие указанные соединения, образующие органические соли и участвующие в трансмембранном переносе электрона. Таким же способом в пленки включают тиофен, ферроцен, некоторые другие медиаторы электронного переноса.

Однако, несмотря на все преимущества рассматриваемых систем, на практике применение пленок Ленгмюра–Блоджетт в электроанализе ограничено их низкой механической прочностью. По своим реологическим характеристикам пленки напоминают растительное масло. Даже будучи нанесенными на инертный носитель (так называемые импрегнированные пленки Ленгмюра–Блоджетт), они чувствительны к механическим воздействиям. По той же причине время жизни таких пленок невелико.

Потенциометрический анализ. В потенциометрии ПАВ могут использоваться в качестве электроактивного вещества в составе ионоселективных электродов. Такие сенсоры могут применяться для определения анионных, катионных и неионных ПАВ, ионов металлов, красителей, биологически активных веществ, неорганических и органических анионов методами ионометрии и потенциометрического титрования. Известно два типа таких ионоселективных электродов: с жидкой и пленочной пластифицированной полимерной мембраной. В жидкостных мембранах для определения

АПАВ и КПАВ в качестве электроактивного вещества обычно используют ионные ассоциаты, одним из противоионов в котором (или оба) являются ПАВ. Нижний предел обнаружения ионных ПАВ с помощью ИСЭ $\geq 10^{-6}$ моль/дм³, верхний ограничен величиной критической концентрацией мицеллообразования анализируемого ПАВ. Неионные ПАВ входят в состав мембран в виде ассоциата катионного комплекса бария с НПАВ с анионом тетрафенилбората.

Перспективы применения ПАВ в анализе

С. Н. Штыков выделяет два основных направления дальнейшего использования ПАВ в анализе. Первое направление связано с синтезом новых типов ПАВ с функционально-аналитическими группами и модификацией молекул рецепторов за счет введения заместителей определенного функционального действия (комплексобразующего, экстракционного, хирального и т. д.) для селективного связывания ионов металлов, органических соединений, разделения энантиомеров и т. д. Другое направление заключается в расширении области применения смесей ПАВ-ПАВ, ПАВ-полимер и других относительно новых типов организованных сред, применение которых пока ограничено. Полностью не раскрыты возможности использования организованных сред в таких методах, как мицеллярная экстракция и мицеллярная электрокинетическая хроматография. Перспективным является и сочетание применения организованных систем в гибридных методах, например, мицеллярной экстракции (хроматографии, капиллярного электрофореза) и люминесценции в мицеллах ПАВ.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Будников Г. К. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине / Г. К. Будников, Г. А. Евтюгин, В. Н. Майстренко. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.

Вережников В. Н. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ / В. Н. Вережников, И. И. Гармашева, М. Ю. Крысин. – СПб. : Лань, 2015.

Волков В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы / В. А. Волков. – СПб. : Лань, 2015.

Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М. : Химия, 1976.

Гусев С. В. Некоторые экстракционные системы с ПАВ: применение и исследование / С. В. Гусев, О. С. Кудряшова // Вестн. Перм. ун-та. Серия: Химия. – 2013. – Т. 9, вып. 1. – С. 29–36.

Зиятдинова Г. К. Использование поверхностно-активных веществ в вольтамперометрическом анализе / Г. К. Зиятдинова, Э. Р. Зиганшина, Г. К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2012. – Т. 67, №11. – С. 968–979.

Костромина Н. А. Химия координационных соединений / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик ; под ред. Н. А. Костроминой. – М. : Высш. шк., 1990.

Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге. – СПб. : Профессия, 2005.

Пилипенко А. Т. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии / А. Т. Пилипенко, М. М. Тананайко. – М. : Химия, 1983.

Саввин С. Б. Органические реагенты в спектрофотометрических методах анализа / С. Б. Саввин, С. Н. Штыков, А. В. Михайлова // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 4. – С. 380–389.

Саввин С. Б. Поверхностно-активные вещества / С. Б. Саввин, Р. К. Чернова, С. Н. Штыков. – М. : Наука, 1991.

Сумина Е. Г. Организованные наносистемы в тонкослойной хроматографии / Е. Г. Сумина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, вып. 1. – С. 150–160.

Сумина Е. Г. Поверхностно-активные вещества в тонкослойной хроматографии / Е. Г. Сумина, С. Н. Штыков, Н. В. Тюрина // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 8. – С. 808–818.

Умланд Ф. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг и др. – М. : Мир, 1975.

Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2013.

Штыков С. Н. Мицеллы и микроэмульсии в разделении и концентрировании / С. Н. Штыков, И. Ю. Горячева, Л. С. Штыкова // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 7. – С. 732–733.

Штыков С. Н. Мицеллярная тонкослойная хроматография: особенности и аналитические возможности / С. Н. Штыков, Е. Г. Сумина, Н. В. Тюрина // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). – 2003. – Т. XLVII, № 1. – С. 119–126.

Штыков С. Н. Наноаналитика: проблемы концепции и метрологии / С. Н. Штыков // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. Физика твердого тела. – 2013. – Т. 1, № 5. – С. 55–60.

Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития / С. Н. Штыков // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 7. – С. 679–686.

Штыков С. Н. Химический анализ в нанореакторах / С. Н. Штыков // Там же. – 2002. – Т. 57, № 10. – С. 1018–1028.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	6
Синтез ПАВ	12
Особенности поведения ПАВ в водных растворах	13
Гидрофобные взаимодействия в растворах ПАВ	16
Мицеллообразование в растворах ПАВ	17
Методы определения критической концентрации мицеллообразования	22
Влияние различных факторов на критическую концентрацию мицеллообразования	23
Зависимость растворимости ПАВ от температуры	26
Солюбилизация	28
МОДИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ	32
Образование ассоциатов органических реагентов	32
Модифицирование органических реагентов путем образования ионных ассоциатов с ПАВ	35
Комплексообразующие свойства ассоциатов	39
Увеличение числа координированных лигандов	39
Многоцентровое взаимодействие полидентатных реагентов с ионами металлов и КПАВ	41
Активация комплексообразования в сильноокислых средах	43
Повышение устойчивости хелатов	45
Модификация органических реагентов при их солюбилизации в мицеллах анионных и неионных ПАВ	47
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В АНАЛИЗЕ	49
Характерные свойства организованных сред	50

Оптические методы анализа	54
Титриметрический анализ	56
Методы разделения и концентрирования	58
Электрохимические методы анализа	65
Перспективы применения ПАВ в анализе	70
Список рекомендуемой литературы	71

Учебное издание

Неудачина Людмила Константиновна
Петрова Юлия Сергеевна

ПРИМЕНЕНИЕ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
В АНАЛИЗЕ

Учебное пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *Т. А. Федорова*
Корректор *Т. А. Федорова*
Компьютерная верстка *Г. Б. Головина*

План изданий 2017 г. Подписано в печать 31.01.17.
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times.
Уч.-изд. л. 3,8. Усл. печ. л. 4,42. Тираж 50 экз. Заказ 23.

Издательство Уральского университета
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

Тел.: + (343) 350-56-64, 350-90-13

Факс +7 (343) 358-93-06

E-mail: press-urfu@mail.ru

