

УДК 546.11.027*3:544.723.2

ЖИДКОСТНАЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ТРИТИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ АДСОРБЦИИ ВЕЩЕСТВ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ВОДА–НЕПОЛЯРНАЯ ЖИДКОСТЬ

Г.А. Бадун, М.Г. Чернышева, З.А. Тясто, В.М. Федосеев

(кафедра радиохимии; e-mail: badunga@yandex.ru)

В работе рассмотрен радиохимический метод исследования поведения поверхностно-активных веществ (ПАВ) в системе жидкость–жидкость с помощью метода сцинтиллирующей фазы. Описаны теоретические основы метода и приведены результаты исследования катионных и неионогенных ПАВ в системе вода–органическая жидкость (арены, алканы, спирты).

Ключевые слова: *третий, меченые соединения, жидкостная сцинтилляционная спектрометрия, поверхностно-активные вещества, адсорбция, коэффициенты распределения.*

Интерес к исследованию состояния вещества на межфазных границах особенно возрос в последнее время ввиду широкого внедрения в практику наноразмерных систем. Большое теоретическое и практическое значение имеет исследование систем, состоящих из двух несмешивающихся жидкостей и содержащих в своем составе поверхностно-активные вещества (ПАВ). В настоящее время для определения концентрации ПАВ на межфазных границах жидкость–жидкость используют непрямые методы, основанные на определении поверхностного натяжения [1, 2]. Вместе с тем радионуклидные методы исследования могут дать полезную информацию о количественных характеристиках адсорбционных слоев и динамике их образования. Введение радиоактивной метки в молекулы ПАВ позволяет непосредственно наблюдать за распределением веществ между фазами и их концентрированием на межфазной границе. В подобных исследованиях можно применять различные β -излучатели: ^{14}C , ^{35}S , ^3H . Если в изучаемой системе одна из жидкостей способна эффективно преобразовывать энергию β -частиц в кванты видимого света (вызывать сцинтилляции), то возможна регистрация излучения радионуклидов, находящихся в объеме органической фазы и в приповерхностном слое водного раствора. Размер зоны регистрации из водного раствора определяется пробегом излучения в конденсированной среде. Для ^{14}C и ^{35}S глубина зоны регистрации из водной фазы составляет 10–30 мкм [3–5]. Для трития эта величина составляет несколько микрометров [6]. Метод, основанный на введении меченного три-

тием вещества в систему вода–неполярная жидкость с определением его концентрации на межфазной границе жидкость–жидкость и в объеме неполярной фазы с помощью жидкостной сцинтилляционной спектрометрии, был разработан на кафедре радиохимии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова [7]. Этот подход получил название «метода сцинтиллирующей фазы» и применялся для исследования поведения бычьего сывороточного альбумина в системе вода/толуол [8]. Наша работа посвящена дальнейшему развитию метода в применении к различным типам индивидуальных ПАВ и их смесей, причем в качестве неполярной фазы мы использовали ароматические и предельные углеводороды, а также высшие спирты.

Обоснование возможностей метода

В отличие от предыдущих работ, когда эксперимент проводили в стеклянных флаконах объемом 20 мл, в данной работе мы использовали флаконы из полиэтилена диаметром 1,5 см и объемом 7 мл [9]. Это позволило преодолеть существенный недостаток, связанный с тем, что водный раствор смачивал стенки флакона и измеряемая радиоактивность включала также и адсорбцию белка на стекле в зоне контакта трех фаз. При использовании полиэтиленового флакона водный раствор не смачивает его стенки, что принципиально изменяет геометрическую форму поверхности раздела фаз. При этом адсорбция вещества на стенках флакона вносит существенно меньший вклад

в результаты измерений, так как в большинстве случаев адсорбция на полиэтилене из органических жидкостей или не происходит вовсе, или является обратной физической адсорбцией. При объеме меньше 0,7 мл водная фаза представляла собой каплю на дне флакона. В этом случае можно пренебречь трехфазным контактом стенка флакона – водная фаза – органическая фаза [10]. При объеме более 0,7 мл водный раствор полностью покрывает дно флакона, и площадь поверхности раздела фаз становится практически постоянной. Однако для водных растворов веществ, обладающих высокой поверхностной активностью, площадь поверхности раздела фаз при увеличении концентрации ПАВ меняется от выпуклой до абсолютно ровной. Деформация границы раздела возле стенок флакона составляет величину капиллярной длины

$$a = \sqrt{\frac{2\sigma_{\text{во}}}{\Delta\rho g}},$$

где $\Delta\rho$ – разность значений плотности воды и неполярной жидкости, $\sigma_{\text{во}}$ – поверхностное натяжение на межфазной границе вода–органическая жидкость, g – гравитационная постоянная. Площадь границы раздела можно определить по выражению:

$$S = \pi(a^2 + r^2), \quad (1)$$

где r – внутренний радиус флакона ($7,5 \times 10^{-3}$ м).

Так как регистрация излучения трития в рассматриваемой системе возможна из органической фазы и из тонкого слоя водного раствора на границе раздела фаз, то скорость счета складывается из двух составляющих: «объемной» (I_V) и «поверхностной» (I_S):

$$I_V = \varepsilon \cdot A \cdot c_{\text{орг}} \cdot V, \quad (2)$$

$$I_S = \varepsilon \cdot A \cdot (0,5 \cdot \Gamma + 0,27 c_{\text{в}} \cdot h) \cdot S, \quad (3)$$

где $c_{\text{орг}}$ и $c_{\text{в}}$ – концентрации меченого соединения в органической и водной фазах, Γ – величина удельной адсорбции поверхностно-активного вещества на границе раздела фаз, ε – эффективность регистрации излучения в органической фазе, V – объем органической фазы, h – толщина зоны водной фазы, из которой возможна регистрация излучения трития, A – удельная радиоактивность меченого соединения.

Эффективность регистрации трития в объеме сцинтиллирующей фазы определяли по регистрируемым спектрам излучения, используя стандартные процедуры. Сложнее учесть эффективность регистрации излучения с поверхности раздела фаз. Если вещество концентрируется в тонком приповерхностном слое

водного раствора (до 1/100 от максимального пробега β -частиц), то поглощением излучения в воде можно пренебречь. Геометрический коэффициент в этом случае составляет 0,5 и коэффициент регистрации излучения уменьшается соответственно в 2 раза, по сравнению с регистрацией из объема сцинтиллирующей фазы, что и учитывает коэффициент 0,5 в выражении (3). Если вещество равномерно распределено в объеме водного раствора, то водную фазу можно рассматривать как бесконечно толстый излучающий препарат с равномерным распределением эммиторов. В этом случае коэффициент регистрации, учитывающий ослабление излучения в слое полного ослабления и геометрию системы, будет составлять 0,27. Таким образом, выражение для скорости счета из водной фазы (3) содержит дополнительное слагаемое, учитывающее вклад в скорость счета радиоактивный распад трития в составе меченых молекул из объема водной фазы. Для большинства ПАВ доля этого слагаемого в I_S оказывается незначительной (не превышает 1–2%). Однако для веществ, способных образовывать адсорбционные слои только при очень высоких объемных концентрациях ($>0,01$ моль/л), пренебрежение этим членом может давать завышенные значения адсорбции. Для поверхностно неактивных веществ значение I_S определяется только произведением $0,27\varepsilon \cdot a \cdot c_{\text{в}} \cdot h \cdot S$. Справедливость используемого выражения была проверена с помощью тритиевой воды и меченого тритием аланина, для которых поверхностная составляющая скорости счета соответствовала размеру зоны регистрации трития из водного раствора 1,6 мкм [9].

Для разделения «объемной» и «поверхностной» составляющих скорости счета можно использовать два способа:

1) экстраполяцию скорости счета к нулевому объему сцинтиллирующей фазы из данных серии флаконов с разным объемом органической фазы аналогично тому, как делали в работе [7];

2) отбор части органической фазы в другой флакон и измерение скорости счета отобранного раствора и остатка.

По первому способу для определения адсорбции вещества требуется приготовить серию флаконов с постоянной концентрацией вещества в водном растворе и разным объемом органической фазы. Кроме того, экстраполяция к нулевому объему органической фазы увеличивает ошибку определения I_S . Поэтому этот подход приемлем только при очень низкой растворимости исследуемого вещества в органической фазе.

При использовании второго способа проведения эксперимента после достижения равновесия отбирали часть раствора органической фазы в другой флакон с таким же сцинтиллятором и измеряли скорость счета в остатке и отборе. Коэффициент распределения (K_{ow}) определяли согласно уравнению:

$$K_{ow} = \frac{I_{ал} / \varepsilon}{V_{ал} \cdot A_{мол} \cdot c_{в}}, \quad (4)$$

где $I_{ал}$ – скорость счета аликвоты органической фазы, ε – эффективность регистрации счета объема органической фазы, $V_{ал}$ – объем аликвоты органической фазы, $A_{мол}$ – молярная радиоактивность вещества, $c_{в}$ – концентрация ПАВ в водной фазе.

Величину адсорбции на межфазной границе жидкость/жидкость (Γ) рассчитывали по уравнению

$$\Gamma = \frac{I_{\Sigma} - I_{ал} \cdot V_{орг} / V_{ал}}{\varepsilon_s \cdot A_{мол} \cdot S}, \quad (5)$$

где Γ – адсорбция на границе раздела вода–органическая жидкость, I_{Σ} – скорость счета системы, $V_{орг}$ – объем органической фазы, ε_s – эффективность регистрации на границе раздела ($\varepsilon_s = 2\varepsilon$).

В качестве неполярной фазы использовали: толуол, *n*-ксилол, октан, гексан, циклогексан, декан, октанол. Так как толуол и *n*-ксилол обладают сцинтиллирующими свойствами, то для улучшения их регистрационных характеристик к ним добавляли только 2,5-дифенилоксазол (0,4%). Для придания сцинтиллирующих свойств остальным жидкостям к ним дополнительно добавляли нафталин (от 4 до 6%). Методом отбора аликвот органической фазы было показано, что до-

бавка нафталина не влияет на величину коэффициента распределения [11].

Для определения эффективности регистрации излучения в объеме органической фазы использовали кривые гашения (взаимосвязь между отношением счета в усеченном и полном энергетических каналах и эффективностью регистрации). Оказалось, что для алканов и аренов эффективность регистрации достигает 40–60%, но при этом кривые гашения для них различаются (рис. 1). Для октанола наблюдается гораздо более сильное гашение, связанное с тем, что спирты сами являются гасителями. Тем не менее сдвиг отношения энергетических каналов регистрации излучения в область низких энергий позволил получить приемлемую кривую гашения для эффективности регистрации в диапазоне 5–10%.

Динамика процесса

Важнейшее преимущество метода сцинтиллирующей фазы заключается в том, что данный метод позволяет получать экспериментальные данные, не нарушая целостности системы. Было показано, что время установления равновесия в системе водный раствор–неполярная жидкость зависит от молекулярной массы исследуемого вещества. Время, по истечении которого радиоактивность в системе перестает меняться, лежит в пределах от нескольких часов (третичная вода) до нескольких суток (гуминовые вещества).

Изменение скорости счета связано с двумя процессами: концентрированием вещества на межфазной границе с образованием адсорбционных слоев и перераспределением вещества между фазами. Определение объемной и поверхностной составляющих скорости счета на разных стадиях эксперимента показало, что для низкомолекулярных ПАВ поверхностная составляющая скорости счета достигает предельного значения за 30–40 мин. Дальнейший рост скорости счета препарата был связан только с переходом вещества через межфазную границу. Для высокомолекулярных соединений (гуминовые вещества) поверхностная составляющая достигает предельной величины в течение нескольких часов, а полное уравнивание системы происходит за 4–5 сут. На рис. 2 показано изменение адсорбции бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) (рис. 2, а) и гуминовых кислот угля (рис. 2, б) от продолжительности контакта фаз. Константа скорости сорбции для ЦТАБ на два порядка превышает соответствующую величину для гуминовых кислот. Вероятно, скорость достижения равнове-

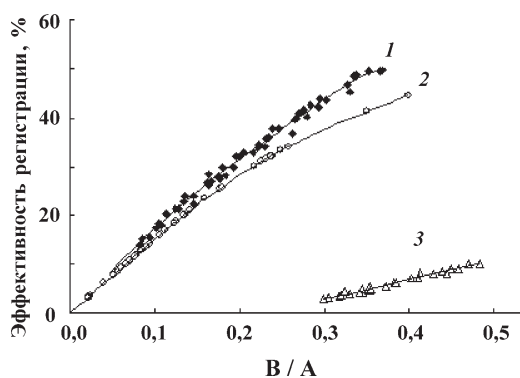


Рис. 1. Зависимость эффективности регистрации от отношения счета в каналах для различных сцинтилляционных жидкостей: 1 – алканы; 2 – арены; 3 – октанол. А соответствует числу импульсов, зарегистрированных в диапазоне энергий 0,02–18,6 кэВ, В соответствует числу импульсов, зарегистрированных в диапазоне энергий 2,0–18,6 кэВ (1, 2) или 1–18,6 кэВ (3)

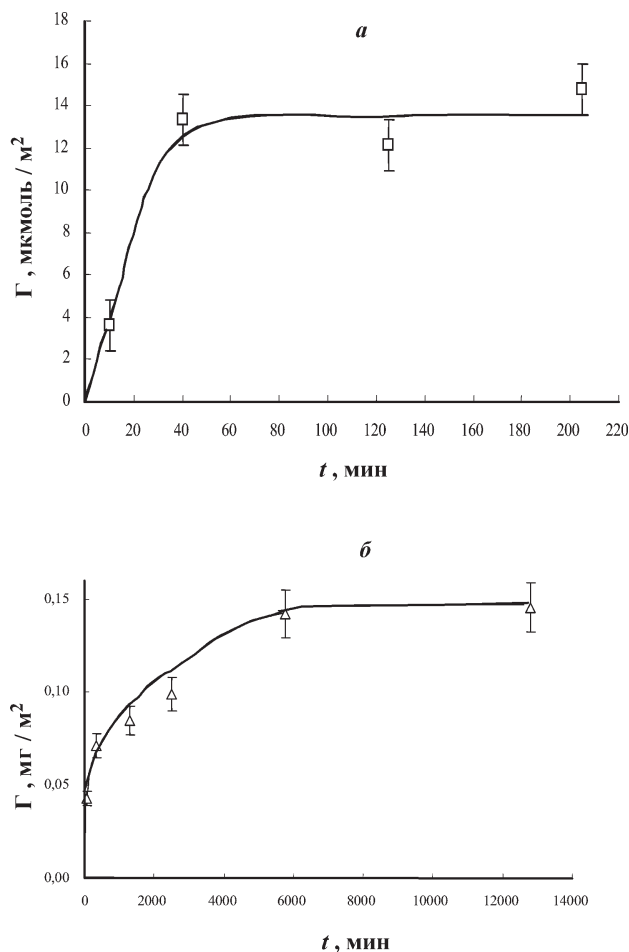


Рис. 2. Кинетика адсорбции для: а – ЦТАБ; б – гуминовых кислот угля на межфазной границе вода–толуол [13]

сия определяется не диффузией вещества в водной или органической фазах, а перемещением молекул через границу раздела фаз, которое зависит от проницаемости образующегося на границе раздела адсорбционного слоя. Подтверждением этого явилось отсутствие влияния вязкости раствора на скорость установления равновесия при переносе тритиевой воды [12].

Распределение поверхностно-активных веществ в системе жидкость–жидкость

Меченные тритием соединения и жидкостный сцинтилляционный счет в приложении метода сцинтиллирующей фазы позволяют определять коэффициенты распределения для веществ, определение концентрации которых с помощью традиционных методов затруднено или невозможно. Характерным примером таких веществ являются бромиды алкилтриметиламмония, где алкил – додецил-, тетрадецил- и цетил- (ДТАБ, ТТАБ, ЦТАБ). Для них было найдено, что концентрация ПАВ в органической фазе линейно возрастает с увеличением концентрации в воде

вплоть до критической концентрации мицеллообразования (ККМ), после этого рост замедляется (рис. 3). Изменение угла наклона в области $c_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$ связано с тем, что концентрация ПАВ в органической фазе определяется концентрацией ПАВ в водной фазе в молекулярной (немицеллярной) форме. Когда в воде образуются мицеллы ($c_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$), концентрацию ПАВ в молекулярной форме определить трудно. Изменение угла наклона на концентрационной зависимости приводит к формальному уменьшению значения K_{ow} в мицеллярной области и позволяет рассчитать значение константы распределения ПАВ между водой и мицеллами [13]

$$k_m = \frac{N_m}{N_B}, \quad (6)$$

где N_m и N_B мольные доли вещества в мицеллах и в воде (в немицеллярной форме). Значения k_m для ТТАБ и ЦТАБ приведены в табл. 1. Анализ полученных данных показывает, что в гомологическом ряду исследованных веществ наблюдается тенденция к увеличению K_{ow} в системе вода–толуол и вода–*n*-ксилол с увеличением числа углеводородных групп в алкильном радикале. Важно отметить тот факт, что катионные ПАВ обладают разной способностью переходить в циклогексан и ароматические углеводороды (табл. 2). Повышенное сродство этих веществ к арильным соединениям связано с возможностью образования ассоциатов катионных ПАВ с аренами, что проявилось при их адсорбции на межфазной поверхности [14].

С помощью метода сцинтиллирующей фазы определены значения K_{ow} для додецилсульфата натрия (ДСН). В отличие от бромидов алкилтриметиламмония, это вещество оказалось более склонным к переходу в предельные углеводороды, чем в ароматические. Так, например, значения K_{ow} составили $(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$, $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$, $(0,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ для систем

Таблица 1

Константы распределения ПАВ между водой и мицеллами ($k_m \times 100$)

Система	ТТАБ	ЦТАБ
Вода–толуол	2,20±0,05	1,75±0,05
Вода– <i>n</i> -ксилол	2,50±0,03	2,10±0,02
Вода–циклогексан	0,10±0,05	0,20±0,05

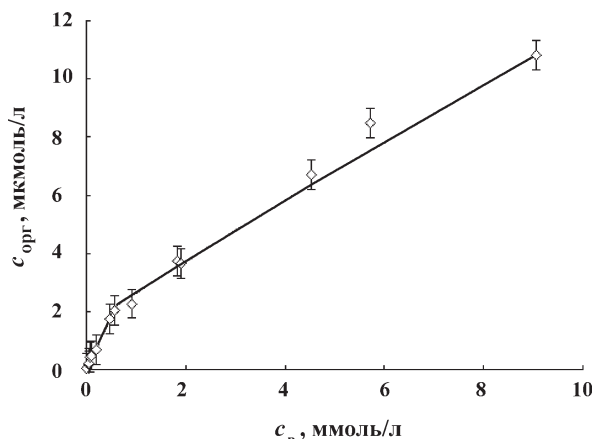


Рис. 3. Зависимость объемной концентрации ПАВ от концентрации в водной фазе (на примере ЦТАБ в системе вода–*n*-ксилол) [20]

вода–гексан, вода–октан и вода–*n*-ксилол соответственно. Величины K_{ow} и тенденция их изменения для разных органических жидкостей подтверждают гипотезу об образовании ассоциатов между аренами и бромиды алкилтриметиламмония как характерном свойстве этих ПАВ.

С помощью метода сцинтиллирующей фазы было обнаружено необычное явление – зависимость измеряемого K_{ow} от отношения объемов контактирующих жидкостей. Особенно ярко эта зависимость проявляется для Тритона X-100: коэффициент распределения Тритона X-100 между водой и циклогексаном линейно зависит от отношения объемов водной и органической фаз [15]. Причем значение $K_{ow}(V_B/V_O) = 1,7 \pm 0,3$ оказалось близким к значению K_{ow} для Тритона X-100, полученному при равных объемах жидкостей [16]. Наблюдаемая зависимость объясняется тем, что Тритон X-100 представляет собой *пара*-трет-октилфениловый эфир полиэтиленгликоля (C_8fEO_n) со средним числом звеньев $-OCH_2CH_2-$, равным десяти. Известно, что значения K_{ow} гомологов, входящих в состав Тритона X-100, сильно отличаются [17]. Исходя из молекулярного состава этого вещества, определенного с помощью сверхкритической флюидной хроматографии, было проведено моделирование системы для разных соотношений объемов фаз. В результате получено хорошее согласие рассчитанных и экспериментально определенных коэффициентов распределения [18].

Другим примером ПАВ, для которых наблюдался аналогичный эффект, являются плуроники. Эти соединения являются триблок-сополимерами пропиленокси-

да и этиленоксида состава $(EO)_{m/2}(PO)_n(EO)_{m/2}$, т.е. могут содержать в своем составе разное число олиго(оксиалкеновых) групп. Однако, в отличие от Тритона X-100, зависимость K_{ow} от V_B/V_O для плуроников оказалась не столь сильной, что позволяет сделать предположение о достаточно узком молекулярно-массовом распределении [19].

Адсорбция поверхностно-активных веществ на межфазной границе жидкость–жидкость

Метод сцинтиллирующей фазы является прямым методом определения избыточного количества вещества на межфазной границе жидкость–жидкость. Разработанный вариант метода может быть использован для определения адсорбции и коэффициентов распределения веществ, у которых сильно различаются поверхностно-активные свойства. Так, с помощью метода сцинтиллирующей фазы исследован ряд аминокислот [9]. Было показано, что аланин не концентрируется на межфазной границе вода–толуол вплоть до концентрации в водном растворе 0,1 моль/л. Валин, обладая поверхностно-активными свойствами, при

Таблица 2

Значения K_{ow} бромидов алкилтриметиламмония в области до ККМ [13]

Концентрация ПАВ в водной фазе, мМ	Органическая жидкость	$-\lg K_{ow}$
бромид додецилтриметиламмония		
0,30–4,70	толуол	2,70±0,08
0,55–5,0	<i>n</i> -ксилол	2,90±0,05
бромид тетрадецилтриметиламмония		
0,10–2,00	толуол	2,00±0,10
0,05–1,50	<i>n</i> -ксилол	2,50±0,06
0,5–1,7	циклогексан	3,3±0,3
бромид цетилтриметиламмония		
0,05–0,70	толуол	1,90±0,20
0,06–0,50	<i>n</i> -ксилол	2,20±0,08
0,12–0,50	циклогексан	3,0±0,1

концентрации 0,025 моль/л в нейтральных и щелочных водных растворах образует насыщенный адсорбционный слой на межфазной границе вода–толуол. Однако при pH 2 эта аминокислота ведет себя так же, как и аланин, и изменение поверхностной составляющей скорости счета хорошо описывается выражением (3), в котором величина адсорбции равна нулю, а толщина зоны регистрации трития из водной фазы составляет 1,6 мкм.

На рис. 4 приведены типичные изотермы адсорбции катионных ПАВ на межфазных границах раздела. С ростом концентрации адсорбция увеличивается, достигая плато при концентрации, близкой к 0,1 ККМ, а при концентрациях выше ККМ резко возрастает. Величины адсорбции, определенные методом сцинтиллирующей фазы, сопоставляли с соответствующими значениями, рассчитанными по уравнению Гиббса по концентрационным зависимостям поверхностного натяжения, измеренного с помощью метода Вильгельми [20]. Оказалось, что величины адсорбции на границе с предельными углеводородами в области плато, определенные как методом сцинтиллирующей фазы, так и методом Вильгельми, оказались близкими и соответствовали адсорбционному монослою (4–6 мкмоль/м²).

В то же время для систем ароматические углеводороды–катионное ПАВ–вода было найдено, что адсорбция, определенная методом сцинтиллирующей фазы, превышает величину, рассчитанную по уравнению Гиббса, начиная с концентрации 0,1 ККМ. Количество вещества на межфазной границе составляет 20–30 мкмоль/м², что означает образование адсорбционных полислоев ПАВ при концентрации в объеме водной фазы ниже ККМ. Такое сильное различие для катионных ПАВ в адсорбции и K_{ow} в системах вода–арен и вода–алкан указывает на сильное влияние природы неполярной фазы на структуру адсорбционного слоя. Увеличение количества вещества на межфазной границе при концентрации выше ККМ может быть объяснено образованием промежуточной микроэмульсионной фазы.

Для додецилсульфата натрия вид изотерм адсорбции был таким же, как для катионных ПАВ. Однако сопоставление величин адсорбции с данными, полученными для ДТАБ, показало, что близкие значения достигаются в разных системах: наименьшая величина адсорбции в домещиллярной области для ДСН достигается в системе вода–октан и очень близка к изотерме адсорбции ДТАБ в системе вода–*n*-ксилол. В то же время количество адсорбированного ДСН на межфазной границе вода–*n*-ксилол было в 1,5–2

раза больше при тех же концентрациях раствора. Так как анионные ПАВ обладают высокой эмульгирующей способностью [21], можно предположить, что в случае ДСН происходит образование промежуточной микроэмульсионной фазы при концентрациях растворов ниже ККМ.

Образование промежуточных фаз, содержащих большое количество ПАВ, оказалось характерным для плуроников [19]. Так, для плуроников L64 и F68 достигались величины адсорбции на границе раздела вода–гексан 120 мг/м² при их концентрации в воде 0,1 ККМ. Такие значения избыточного количества вещества свидетельствуют об образовании межфазной структуры, содержащей в своем составе молекулы плуроников, органической фазы и воды. Можно предположить, что образованию подобных структур в системах вода–алкан способствовал присутствующий в системе нафталин.

Метод сцинтиллирующей фазы оказался эффективным при исследовании поверхностной активности гуминовых веществ. Для этих веществ зависимость адсорбции от концентрации в воде хорошо описывается изотермой Лэнгмюра, и предельная величина адсорбции в системе вода–толуол меняется в зависимости от типа вещества от 0,08±0,01 мг/м² (для фульвокислот почвы) до 2,8±0,5 мг/м² (для гуминовых кислот торфа) [22]. Сопоставление данных по адсорбции гуминовых кислот угля в системах вода/толуол и вода–октанол показало, что адсорбция выше на границе с октанолом. Это также свидетельствует о влиянии природы органической фазы на поведение веществ в системе жидкость–жидкость [23].

Взаимное влияние ПАВ в системе жидкость–жидкость

Важнейшее достоинство метода сцинтиллирующей фазы заключается в том, что с его помощью можно

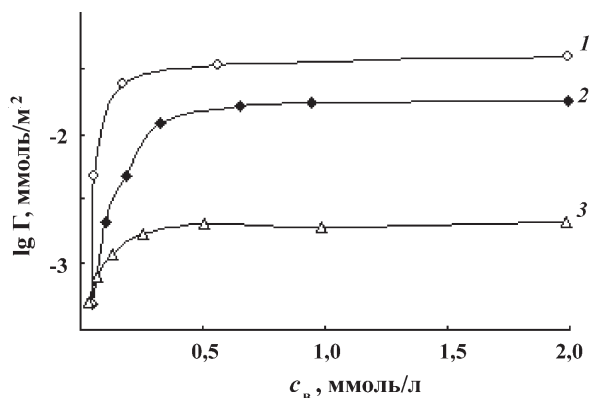


Рис. 4. Изотермы адсорбции ЦТАБ на межфазных границах: 1 – вода–*n*-ксилол; 2 – вода–толуол; 3 – вода–циклогексан

изучать поведение одного ПАВ на фоне других поверхностно-активных компонентов. Введение тритиевой метки в один из компонентов смеси позволяет следить за его перераспределением между фазами и адсорбцией на межфазной границе в присутствии других ПАВ. С помощью сцинтиллирующей фазы было исследовано взаимное влияние плуроника P123 и ТТАБ в системе вода/*n*-ксилол при молярном отношении ПАВ в системе 1:1. Найдено, что в системе вода–*n*-ксилол добавка плуроника P123 снижает адсорбцию ТТАБ, при этом адсорбция самого P123 возрастает в присутствии ТТАБ [24]. Данное наблюдение можно объяснить изменением состава адсорбционного слоя. Мольная доля P123 в смешанном адсорбционном слое меняется от 0,80 до 0,92 при увеличении общей концентрации ПАВ от 0,07 до 0,55 ммоль/л. Таким образом, вещество, обладающее более высокой поверхностной активностью (P123), вытесняет ТТАБ из адсорбционного слоя.

Составы смешанных адсорбционных слоев, определенные с помощью метода сцинтиллирующей фазы, были сопоставлены с составами, рассчитанными по модели Розена из межфазных натяжений растворов индивидуальных веществ и их смесей на границе вода–*n*-ксилол [25]. Эксперимент и расчет показывают, что адсорбционные слои обогащены P123, и с увеличением общей концентрации ПАВ в системе доля P123 в смешанном адсорбционном слое растет. Таким образом, при добавлении к раствору ТТАБ плуроника P123 происходит оттеснение ТТАБ в водную фазу как из органической фазы, так и из поверхностного слоя. Полученные данные свидетельствуют о более силь-

ном взаимодействии между молекулами ПАВ одного типа по сравнению с взаимодействием молекул разного типа в смешанном адсорбционном слое.

Заключение

В данной работе показано, что применение радионуклидных методов, в которых меченные тритием вещества используют в качестве специального зонда, позволяет выявить уникальные свойства различных природных и искусственно созданных систем на границе раздела фаз жидкость–жидкость. И для фундаментальных исследований, и для практического использования важно знать механизм адсорбции и распределение молекул природных биополимеров в системах вода–неполярная жидкость. Чрезвычайно важны задачи, связанные с исследованием взаимодействия физиологически активных веществ с белками, с определением структуры образующихся комплексов, а также структуры сложных адсорбционных слоев [26]. Продемонстрированные в данной работе возможности метода сцинтиллирующей фазы свидетельствуют о том, что потенциал данного подхода может быть более эффективно использован при исследовании белков и их смесей с низкомолекулярными ПАВ на новом экспериментальном уровне.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук О.А. Соболевой, канд. хим. наук Ю.Г. Богдановой (кафедра коллоидной химии химического факультета МГУ) и докт. хим. наук Н.С. Мелик-Нубарову (кафедра высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ) за помощь при проведении экспериментов и обсуждении результатов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-03-00819).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Y., He X., Cao X., Zhao G., Tian X., Cui X. // J. Coll. Int. Sci. 2007. **307**. P. 215.
2. Benjamin I. // Annu. Rev. Phys. Chem. 1997. **48**. P.407.
3. Graham D.E., Phillips M.C. // J. Coll. Int. Sci. 1979. **70**. P. 403.
4. Graham D.E., Phillips M.C. // J. Coll. Int. Sci. 1979. **70**. P. 414.
5. Wang R., Schlenoff J.B. // Macromolecules. 1998. **31** P. 494.
6. Беловодский Л.Ф., Гаевой В.К., Гришмановский В.И. Тритий. М., 1985.
7. Алентьев А.Ю., Филатов Э.С. // Радиохимия. 1991. **33**. С. 80.
8. Алентьев А.Ю., Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П. // Коллоидн. журн. 1992. **54**. С.14.
9. Бадун Г.А., Чернышева М.Г., Позднякова В.Ю., Федосеев В.М. // Радиохимия. 2005. **47** С. 536.
10. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., 1976.
11. Чернышева М.Г., Тясто З.А., Богданова Ю.Г., Бадун Г.А. / Материалы XIV Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». Казань, 2007. С. 805.
12. Badun G.A., Pozdnyakova V.Yu., Chernysheva M.G., Shchepina N.E., Fedoseev V.M. / Proc. of 8th Int. Sc. Conf. "Physical and Chemical Processes on Selection of Atoms and Molecules" October 6-10, 2003. Zvenigorod, Russia. P.193.
13. Chernysheva M.G., Tyasto Z.A., Badun G.A. // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2009. **280**. P. 303.
14. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М., 2007.
15. Богданова Ю.Г., Бадун Г.А., Тясто З.А., Чернышева М.Г. / Материалы XIII Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем», Москва-Йошкар-Ола-Уфа-Казань. 2006. С. 118.
16. Gobel J., Joppien J.R. // J. Colloid Interface Sci. 1997. **191**. P. 432.
17. Crook E.H., Fordyce D.B., Trebb G.F. // J. Colloid Sci. 1965. **20**. P. 191.

18. Чернышева М.Г., Тясто З.А., Бадун Г.А. // ЖФХ. 2009. **83**. С. 356.
19. Бадун Г.А., Чернышева М.Г., Тясто З.А., Мелик-Нубаров Н.С. / Материалы XV Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». 30 июня-4 июля 2008 г. Москва-Йошкар-Ола-Уфа-Казань. 2008. С. 5.
20. Badun G.A., Soboleva O.A., Chernysheva M.G. // Mend. Comm. 2007. **17**. P. 357.
21. Rosen J.M. Surfactants and Interfacial Phenomena. N.Y., 2004.
22. Pozdnyakova V.Yu., Badun G.A., Chernysheva M.G., Tyasto Z.A., Fedoseev V.M., Perminova I.V. / Proc. 13th Meeting IHSS. Karlsruhe July 30 to August 4. 2006. P. 945.
23. Chernysheva M.G., Badun G.A., Perminova I.V., Korobkov V.I., Tyasto Z.A., Belyaeva E.Yu., Kudryavtsev A.V., Tsvetkova E.A., Kulikva N.A. / Proc. 14th Meeting of IHSS "From molecular understanding to innovative applications of humic substances", Moscow - St.Peterburg, September 14-19, 2008. P. 509.
24. Chernysheva M.G., Soboleva O.A., Badun G.A. // Mend. Comm. 2008. **18**. P. 345.
25. Soboleva O.A., Badun G.A., Chernysheva M.G. / Thesis of III Int. Conf. on Colloid Chemistry and physicochemical mechanics. Russia. Moscow. 24-28 June 2008. P. 31.
26. Green R.J., Su T.J., Joy H., Lu J.R. // Langmuir. 2000. **16**. P. 5797.

Поступила в редакцию 20.04.09

LIQUID SCINTILLATION SPECTROMETRY OF TRITIUM IN THE INVESTIGATION OF COMPOUNDS ADSORPTION AT WATER/NON-POLAR LIQUID INTERFACE

G.A. Badun, M.G. Chernysheva, Z.A. Tyasto, V.M. Fedoseev

(Division of Radiochemistry)

This paper is aimed at reviewing the application of scintillation phase method as a radiochemical assay for studying the behavior of surfactants in liquid/liquid systems. Theoretical background of the technique is described. The results of the investigations of cationic and nonionic surfactants in water/organic liquid (arenas, alkanes, alcohols) are summarized.

Key words: tritium, labeled compounds, liquid scintillation spectrometry, surfactants, adsorption, partition coefficients.

Сведения об авторах: Бадун Геннадий Александрович – доцент кафедры радиохимии химического факультета МГУ, канд хим. наук (badunga@yandex.ru), 939-47-93; Чернышева Мария Григорьевна – ст. науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ, канд хим. наук (939-47-93); Тясто Зинаида Александровна – мл. науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ (939-47-93); Федосеев Владимир Михайлович – зав. кафедрой радиохимии химического факультета МГУ, доктор химических наук, профессор (939-47-93).