

## РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМАХ ВОДА – ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ НОНИЛФЕНОЛ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

А.В. Станкова<sup>1</sup>, А.М. Елохов<sup>1</sup>, Д.А. Катаева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
г. Пермь, Россия

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

В работе описано применение системного подхода к оптимизации температурно-концентрационных параметров экстракции в системах вода – поверхностно-активное вещество – неорганический высаливатель, основанного на анализе политермической фазовой диаграммы соответствующей тройной системы. Визуально-политермическим методом и изотермическим методом сечений изучена растворимость в системах вода – неонол АФ-9-12 (или неонол АФ-9-25) – сульфат аммония в интервале температур 25–80 °С, где неонол АФ-9-12 (неонол АФ-9-25) – оксиэтилированные нонилфенолы со степенью оксиэтилирования 12 и 25 соответственно. Установлено, что область расслаивания увеличивается с ростом температуры вследствие увеличения высаливающей способности сульфата аммония и снижения гидратации мицелл ПАВ. Максимальные различия в концентрационных границах области расслаивания наблюдаются при температуре выше 40 °С, в расслаивающихся смесях, содержащих неонол АФ-9-25, концентрация воды ниже, чем для системы с неонолом АФ-9-12 при той же температуре вследствие большей степени гидратации неонла АФ-9-25. Также для системы с неонолом АФ-9-12 увеличение температуры выше 84 °С приводит к образованию расслаивания в двойной системе вода – неонол АФ-9-12 и высаливанию указанной гетерогенной подсистемы. Показано, что на температурно-концентрационные границы области расслаивания также влияет степень оксиэтилирования ПАВ, рост которой сопровождается увеличением гидратации мицелл ПАВ и снижением их способности к высаливанию при фиксированной температуре. На основании диаграмм растворимости установлены оптимальные параметры экстракции в системе вода – неонол АФ-9-12 – сульфат аммония при 25 и 60 °С и показано, что рост температуры приводит к уменьшению объема экстракта и увеличению интервала кислотности, при котором существует расслаивание вследствие увеличения высаливающей способности соли и введения дополнительного количества анионов – высаливателей с кислотой. Полученные данные обуславливают перспективность использования изученных систем в экстракции при температуре выше комнатной.

*Ключевые слова:* поверхностно-активные вещества, расслаивающиеся системы, мицеллярная экстракция, высаливание.

### Введение

Водорастворимые полимеры и оксиэтилированные поверхностно-активные вещества находят широкое применение при экстракции биологически активных веществ [1–3], антибиотиков [4–6], органических и неорганических загрязнителей окружающей среды [7–9].

Для получения расслаивающихся систем на основе водорастворимых полимеров используют поливинилпирролидон [10], триблоксополимеры оксида этилена и оксида пропилена [11], полипропиленгликоль [12] или полиэтиленгликоли с различной молекулярной массой [13–15]. В качестве высаливателей применяют преимущественно сульфаты и фосфаты щелочных металлов, аммония и магния. Способность к высаливанию полиэтиленгликолей при неизменной температуре и одном высаливателе возрастает с уменьшением молекулярной массы ПЭГ, что связано с повышением гидрофобности молекул полимера.

Среди неионных ПАВ наиболее изученными являются синтамыды (полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ ,  $m = 5–6$ , где  $n=10–16$  для синтамида-5 и  $n = 7–17$  для синтамида-5к) [16, 17] и синтанолы – моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ ,  $m = 8–10$ , где  $n = 12–14$  для синтанола АЛМ-10 и  $n = 10–18$  для синтанола ДС-10) [18]. Синтамыды способны эффективно вы-

салиться многими солями, образуя области расслаивания, располагающиеся достаточно близко к вершине воды (табл. 2) [17]. Область расслаивания в системах с синтанолами находится по воде ниже, чем для систем, содержащих синтамыды. Кроме того, при концентрации ПАВ более 40 % происходит образование вязких неподвижных гелей [18]. Другими примерами неионных ПАВ являются ОП-10 – оксиэтилированные алкилфенолы ( $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$ , где  $n = 8-10$ ,  $m = 10-12$ ) [19] и Triton X – оксиэтилированные октилфенолы ( $C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_n$ ) [20], системы на основе которых применяются для экстракции ионов металлов в присутствии органических комплексообразователей.

Так как основной гидрофильной группой, обуславливающей растворимость оксиэтилированных ПАВ в воде, является полиоксиэтиленовый фрагмент, то действие солей на них аналогично явлениям, наблюдающимся в растворах ПЭГ. Косвенно оценку способности высаливания ПАВ близкой структуры можно произвести на основании величины гидрофильно-липофильного баланса или температуры помутнения их водных растворов. Согласно справочным данным [21], температура помутнения 1%-ного раствора синтамыда-5 равна  $45 \pm 2$  °С, в то время как для синтанолов она существенно выше, что подтверждается данными по высаливанию этих ПАВ сульфатом аммония.

Оксиэтилированные нонилфенолы (неонолы) не получили широкого распространения в экстракции, в связи с чем представляло исследовать возможность разработки экстракционных систем на основе неонолов с различной степенью оксиэтилирования. Ранее изучена высаливающая способность неорганических солей по отношению к неонолам АФ-9-12 и АФ-9-25 [22] и установлено, что расслаивание наблюдается в системах с сульфатами аммония, алюминия, магния, натрия, с карбонатом, фторидом и нитратом аммония. В качестве высаливателя рекомендован сульфат аммония вследствие его высокой растворимости и высаливающей способности аниона.

### Объекты и методы исследования

В работе использованы неионные ПАВ – оксиэтилированные нонилфенолы ( $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$ , где  $n = 12$  для неонола АФ-9-12 и  $n = 25$  для неонола АФ-9-25, ТУ 2483-077-05766801-98), сульфат аммония квалификации ч.д.а, дистиллированная вода.

Растворимость в системе вода – неонол АФ-9-12 (АФ-9-25) – сульфат аммония изучена изотермическим методом сечений [23] и визуально-политермическим методом [24]. Изотермический метод сечений основан на определении показателя преломления жидкой фазы смесей, находящихся в некотором сечении треугольника состава. Концентрационные параметры фазовых переходов определяли по изломам кривых на графике зависимости показателя преломления от концентрации одного из компонентов системы. Показатель преломления измеряли на рефрактометре ИРФ-454Б2М с точностью 0,0005. Погрешность определения растворимости равна 0,5 %.

Визуально-политермический метод заключается в фиксировании температуры помутнения смесей-навесок, соответствующих определенным сечениям треугольника состава, при нагревании с заданной скоростью 1 °С/5 мин и периодическом встряхивании. Температуру помутнения устанавливали по появлению устойчивой опалесценции. Точность измерений составила  $\pm 1$  °С.

Изучение влияния неорганических кислот на устойчивость расслаивания проводили в градуированных пробирках с притертыми пробками. Для этого в пробирку вносили 4 мл ПАВ с концентрацией 250 г/л, 3,0 г сульфата аммония, расчетный объем серной или хлороводородной кислоты с концентрацией 5 моль/л. Общий объем смеси доводили дистиллированной водой до 20 мл и встряхивали в течение трех минут. После установления равновесия определяли относительный объем фазы ПАВ ( $V_{отн}$ ) как отношение объема фазы ПАВ к общему объему системы.

Влияние кислот на расслаивание при 60 °С проводили аналогично, подготовленные пробирки термостатировали в течение 15–20 минут, после чего охлаждали до комнатной температуры и фиксировали относительный объем фазы ПАВ ( $V_{отн}$ ).

### Результаты и их обсуждение

Изотермическим методом сечений изучена растворимость в системах вода – неонол АФ-9-12 (АФ-9-25) – сульфат аммония при 25 °С.

Установлено, что неонолы неограниченно растворяются в воде, образуя при этом вязкие гомогенные смеси, а сульфат аммония в ПАВ практически не растворяется. Область вблизи вершины ПАВ подробно не изучалась ввиду высокой вязкости растворов и длительного установления равновесия.

Полученные диаграммы растворимости (рис. 1) имеют одинаковую топологию, обнаружены следующие области: гомогенная (L), расслаивания ( $L_1+L_2$ ), монотектического равновесия ( $L_1+L_2+S$ ), кристаллизации сульфата аммония (L+S). Области расслаивания в обеих системах располагаются достаточно близко к вершине воды и смещены к стороне сульфат аммония – вода. Области кристаллизации соли незначительны. Критические точки, определенные по правилу Алексева, отмечены на диаграммах серым цветом.

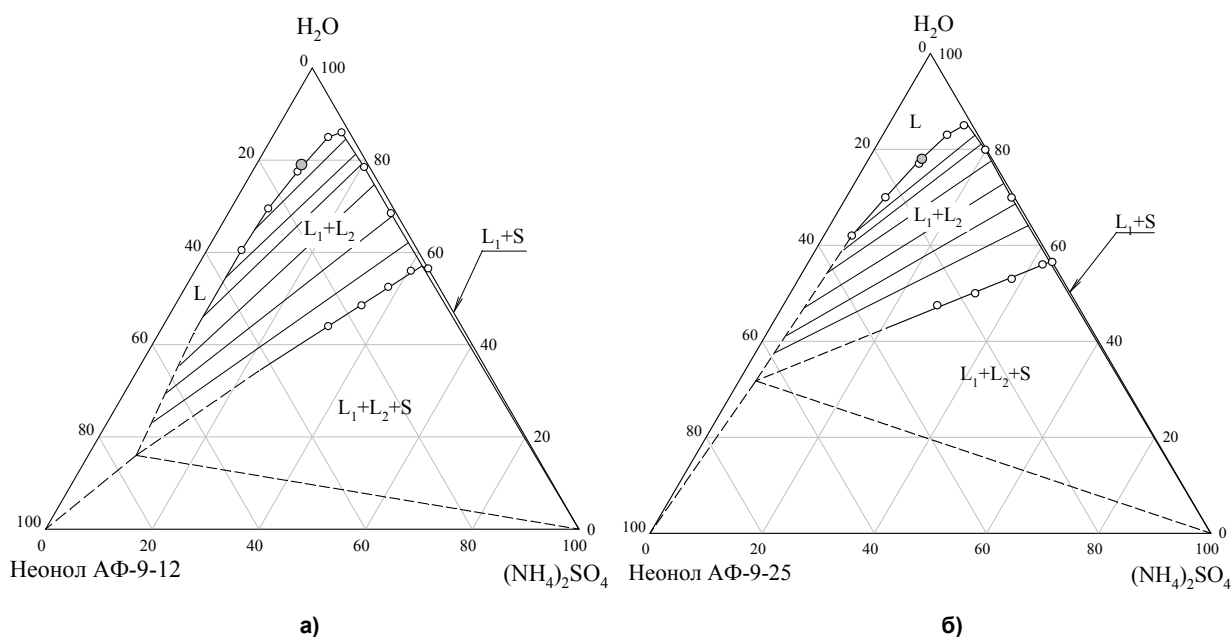


Рис. 1. Диаграммы растворимости систем вода – неонол АФ-9-12 – сульфат аммония (а) и вода – неонол АФ-9-25 – сульфат аммония (б) при 25 °С [22]

Обращает на себя внимание факт различного положения предельной ноды монотектического равновесия для двух систем. Содержание воды в фазе ПАВ в области монотектического равновесия для системы с неонолом АФ-9-25 существенно больше, чем аналогичная величина для неонолом АФ-9-12, что может быть связано с различной степенью гидратации мицелл ПАВ. Неонол АФ-9-25, вследствие большей степени оксиэтилирования, гидратируется сильнее, чем неонол АФ-9-12, что сопровождается переносом большего количества воды в фазу ПАВ.

Известно, что повышение температуры осуществления процесса экстракции позволяет увеличить концентрацию воды в экстракционной системе, при этом наблюдается уменьшение относительного объема фазы ПАВ и времени установления равновесия [25]. Представляло интерес определить влияние температуры на область расслаивания в изученных системах.

На рис. 2 представлены границы области расслаивания в системах вода – неонол АФ-9-12 (неонол АФ-9-25) – сульфат аммония в интервале температур 25–80 °С. Установлено, что с ростом температуры область расслаивания приближается к вершине воды и двойной подсистеме ПАВ – вода, то есть наблюдается ее расширение. При этом имеются различия в температурно-концентрационных параметрах границ области расслаивания между неонолом АФ-9-12 и АФ-9-25. При температурах близких к комнатной (до 40 °С) концентрационные границы области расслаивания практически идентичны для обеих систем, что обусловлено высокой высаливающей способностью сульфат-иона, который в свою очередь нивелирует различие в способности к высаливанию для обоих ПАВ [23]. Последующее увеличение температуры приводит к дифференцированию неонолов по способности к высаливанию. В системе с неонолом АФ-9-12 область расслаивания расширяется и при достижении температуры 84 °С, отвечающей нижней критической температуре растворения (НКТР) в системе неонол АФ-9-12 – вода, область рас-

## Физическая химия

слаивания касается двойной подсистемы ПАВ – вода. В случае системы с неололом АФ-9-25 увеличение температуры выше 40 °С не приводит к существенным изменениям в расширении границ области расслаивания.

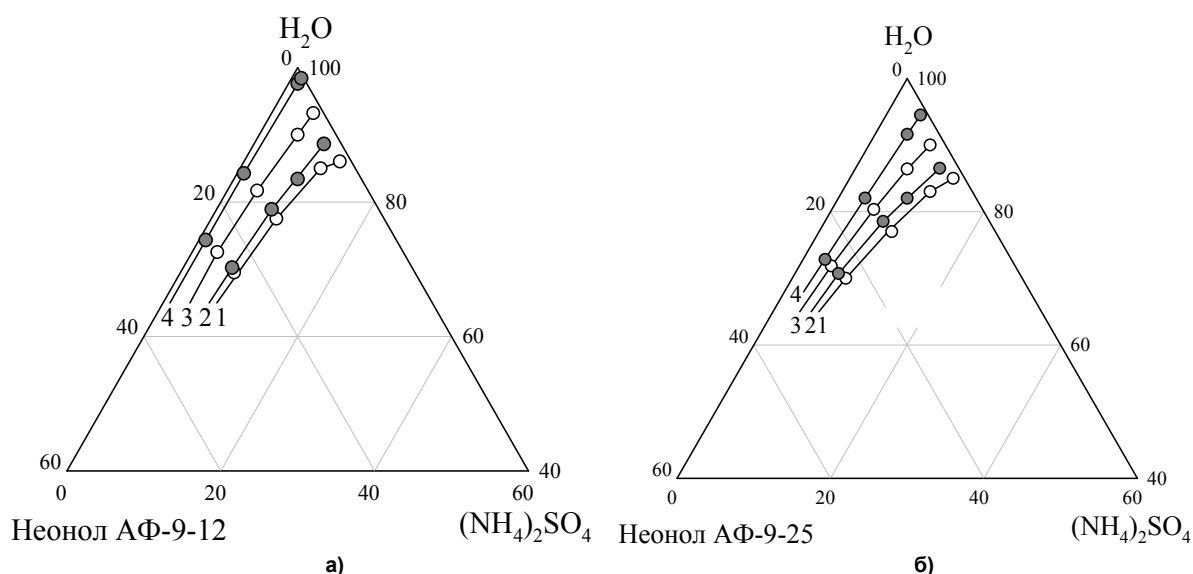


Рис. 2. Граница области расслаивания в системах вода – неолол АФ-9-12 – сульфат аммония (а) и вода – неолол АФ-9-25 – вода (б) при различных температурах (°С): 1 – 25; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80

Наблюдаемые закономерности связаны с увеличением высаливающей способности соли и одновременным снижением степени гидратации мицелл ПАВ с ростом температуры. Температурная дегидратация мицелл ПАВ и их последующая их агрегация зависит от степени гидрофильности молекул ПАВ, которую можно оценить величиной гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) или НКТР системы ПАВ – вода. Вычисленные значения ГЛБ по Девису [22] и НКТР двойных систем ПАВ – вода представлены в табл. 1. Неолол АФ-9-25 даже при температурах выше 60 °С гидратирован в большей степени чем неолол АФ-9-12, поэтому его способность к высаливанию несколько ниже, чем у неолола АФ-9-12.

Таблица 1  
Основные характеристики, определяющие способность к высаливанию неололов

ПАВ	ГЛБ	НКТР, °С
Неолол АФ-9-12	6.93	84
Неолол АФ-9-25	11.22	> 100

Оптимальные параметры проведения экстракции в системе вода – неолол АФ-9-12 – сульфат аммония при 25 °С определены ранее [22]. Представляло интерес установить влияние температуры основные характеристики расслаивания при неизменных концентрационных параметрах системы (табл. 2).

Таблица 2  
Параметры экстракции в системах вода – неолол АФ-9-12 – сульфат аммония

Концентрация компонентов, мас. %	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15,0	
	ПАВ	5,0	
	Вода	80,0	
Температура, °С	25	60	
V <sub>отн</sub>		0,10	0,07
C <sub>max</sub> , моль/л	HCl	< 0,6	< 1,5
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 0,8	< 2,0

\*C<sub>max</sub> – максимальная концентрация, при которой существует расслаивание.

Увеличение температуры приводит к уменьшению относительного объема экстракта ввиду роста высаливающей способности сульфата аммония. Другим положительным моментом является расширение интервала кислотности при 60 °С. При введении кислот происходит частичное протонирование оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ, вследствие чего снижается их способность к высаливанию, что в итоге приводит к гомогенизации системы. Рост температуры сопровождается увеличением высаливающей способности сульфата аммония, поэтому гомогенизация происходит при большем содержании кислот в смеси. Следует отметить, что при введении серной кислоты интервал существования расслаивания больше, чем при введении хлороводородной кислоты, так как высаливающее действие сульфат-иона выше, чем хлорид-иона.

### Выводы

Таким образом, полученные данные по растворимости в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – сульфат аммония при различных температурах позволили оценить влияние степени оксиэтилирования ПАВ и температуры на особенности расслаивания в системе и оптимизировать параметры проведения жидкостной экстракции при температуре 25 и 60 °С.

### Литература

1. Saitoh, T. Use of surfactant-mediated phase separation (cloud point extraction) with affinity ligands for the extraction of hydrophilic proteins / T. Saitoh, W.L. Hinze // *Talanta*. – 1995. – V. 42. – № 1. – P. 119–127. DOI: 10.1016/0039-9140(94)00227-J
2. Akita, S. Cloud-point extraction of organic compounds from aqueous solutions with nonionic surfactant / S. Akita, H. Takeuchi // *Separation Science and Technology*. – 1995. – V. 30, № 5. – P. 833–846. DOI: 10.1080/01496399508013895
3. Cloud point extraction applied to casein proteins of cow milk and their identification by mass spectrometry / A.S. Lopes, J.S. Garcia, R.R. Catharino, et al. // *Analytica chimica acta*. – 2007. – V. 590, № 2. – P. 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.03.043>
4. Madej, K. Microwave-assisted and cloud-point extraction in determination of drugs and other bioactive compounds / K. Madej // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2009. – V. 28, № 4. – P. 436–446. DOI: 10.1016/j.trac.2009.02.002
5. Use of aqueous two-phase systems for in situ extraction of water soluble antibiotics during their synthesis by enzymes immobilized on porous supports / O. Hernandez-Justiz, R. Fernandez-Lafuente, M. Terreni et al. // *Biotechnology and bioengineering*. 1998. – V. 59, № 1. – P. 73–79.
6. Liquid–liquid extraction by mixed micellar systems: a new approach for clavulanic acid recovery from fermented broth / V.C. Santos, F.A. Hasmann, A. Converti et al. // *Biochemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 56, № 1–2. – P. 75–83. DOI: 10.1016/j.bej.2011.05.011
7. Altunay, N. A New Micellar Mediated Cloud-Point Extraction Procedure for Sensitive and Selective Determination of Trace Amounts of Total Iodine in Milk-Based Nutritional Products by Means of Indirect Spectrophotometry / N. Altunay, R. Gürkan // *Food Analytical Methods*. – 2016. – V. 9, № 2. – P. 505–518. DOI: 10.1007/s12161-015-0220-9
8. El-Hay, S.S.A. Determination of thorium (IV) in real samples by spectrophotometry after micelle-mediated cloud point extraction / S.S.A. El-Hay, A.A. Gouda // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2016. – V. 310, № 1. – P. 191–200. DOI: 10.1007/s10967-016-4780-y
9. Removal of crystal violet dye from aqueous solution using triton X-114 surfactant via cloud point extraction / A. Appusamy, I. John, K. Ponnusamy et al. // *Engineering Science and Technology, an International Journal*. – 2014. – V. 17, № 3. – P. 137–144. DOI: 10.1016/j.jestch.2014.04.008
10. Extraction and preconcentration of anthocyan dye from aqueous solutions with water-soluble poly-N-vinylamides / E.V. Churilina, G.V. Shatalov, Y.I. Korenman, et al. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2008. – V. 81, № 4. – P. 726–729. DOI: 10.1134/S1070427208040320
11. Liquid-liquid equilibrium phase diagrams of new aqueous two-phase systems: Ucon 50-HB5100 + ammonium sulfate + water, Ucon 50-HB5100 + poly(vinyl alcohol) + water, Ucon 50-HB5100 + hydroxypropyl starch + water, and poly(ethylene glycol) 8000 + poly(vinyl alcohol) + water / M. Pereira, Y.T. Wu, P. Madeira et al. // *Journal of Chemical Engineering Data*. – 2004. – V. 49, № 1. – P. 43–47. DOI: 10.1021/je034038d

12. Zhao, X. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems containing poly (propylene glycol) and salt ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, KCl, KAc): experiment and correlation / X. Zhao, X. Xie, Y. Yan // *Thermochimica Acta*. – 2011. – V. 516, № 1. – P. 46–51. DOI: 10.1016/j.tca.2011.01.010
13. Extraction of complexes of lanthanides and actinides with Arsenazo III in an ammonium sulfate-poly (ethylene glycol)-water two-phase system / V. Shkinev, N. Molochnikova, T. Zvarova et al. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1985. – V. 88, № 1. – P. 115–120.
14. Snyder, S.M. Phase compositions, viscosities, and densities for aqueous two-phase systems composed of polyethylene glycol and various salts at 25°C / S.M. Snyder, K.D. Cole, D.C. Szlag // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1992. – V.37, № 2. – P.268–274.
15. Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents: application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer / T.I. Zvarova, V.M. Shkinev, G.A. Vorob'eva et al. // *Microchimica Acta*. – 1984. – V. 84, № 5–6. – P. 449–458.
16. Phase and extraction equilibria in water – syntamide-5 – ammonium sulfate and water – syntamide-5k – ammonium sulfate systems / A.V. Golovkina, A.E. Lesnov, O.S. Kudryashova et al. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – V. 87, № 9. – P. 1502–1505. DOI: 10.1134/S0036024413080128
17. Двухфазные водные системы на основе полиэтиленгликолевых эфиров моноэтаноламидов синтетических жирных кислот и неорганических высаливателей / А.Е. Леснов, А.В. Головкина, О.С. Кудряшова, и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2016. – Т. 24, № 1. – С. 29–33.
18. Phase equilibria in the water – alkali metal or ammonium sulfate – synthanol systems / O.S. Kudryashova, S.A. Denisova, M.A. Popova, et al. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – V. 58, № 2. – P. 246–249. DOI: 10.1134/S0036023612120121
19. Шестопалова, Н.Б. Влияние солей натрия на фазовое разделение в системе «(ОП-10)–H<sub>2</sub>O» / Н.Б. Шестопалова, Р.К. Чернова // *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. – 2014. – Т. 20, № 2. – С. 322–328.
20. Salabat, A. Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems composed of TritonX-100 and sodium citrate or magnesium sulfate salts / A. Salabat, S.T. Moghadam, M.R. Far // *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. – 2010. – V. 34, № 1. – P. 81–83. DOI: 10.1016/j.calphad.2009.12.004
21. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества. Справочник / А.А. Абрамзон, В.В. Бочаров, Г.М. Гаев. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
22. Specific Features of the Salting-out of Oxyethylated Nonylphenols Using Inorganic Salts at 25 °C / A.V. Stankova, A.M. Elokhov, S.A. Denisova., O.S. Kudryashova, et al. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2017. – V. 91, № 5. – P. 880–886. DOI: 10.1134/S0036024417050247
23. Никурашина, Н.И. Метод сечений. Приложение к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. / Н.И. Никурашина, Р.В. Мерцлин. – Саратов: Саратов. ун-т, 1969. – 122 с.
24. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 504 с.
25. Elokhov, A.M. Salting Out Of Potassium Bis(Alkylpolyoxyethylene)Phosphate With Ammonium Salts As The Base of Micellar Extraction Processes Development / A.M. Elokhov, A.E. Lesnov, O.S. Kudryashova // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2015. – V. 85, № 11. – P. 2657–2662. DOI: 10.1134/S1070363215110250

**Станкова Анастасия Вадимовна** – магистрант, кафедра аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет. 614990, Пермь, ул. Букирева, 15. E-mail: stankova11@mail.ru

**Елохов Александр Михайлович** – кандидат химических наук, старший преподаватель, кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности, Пермский государственный национальный исследовательский университет. 614990, Пермь, ул. Букирева, 15. E-mail: elhalex@yandex.ru

**Катаева Дарья Андреевна** – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. E-mail: dasha-major@mail.ru.

*Поступила в редакцию 15 мая 2018 г.*

## SOLUBILITY IN THE WATER – OXYETHYLATED NONYLPHENOL – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ SYSTEMS

A.V. Stankova<sup>1</sup>, stankova11@mail.ru

A.M. Elokhov<sup>1</sup>, elhalex@yandex.ru

D.A. Kataeva<sup>2</sup>, dasha-major@mail.ru

<sup>1</sup> Perm State University, Perm, Russian Federation

<sup>2</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The paper describes system approach application to optimization of temperature-concentration extraction parameters in water – surfactant – inorganic salting-out agent systems, based on analysis of the polythermic phase diagram of the corresponding ternary system. Solubility in water – Neonol AF-9-12 (or Neonol AF-9-25) – ammonium sulfate systems has been studied in the range 25–80 °C by visual polythermal and isothermal section methods, where Neonol AF-9-12 and Neonol AF-9-25 are oxyethylated nonylphenols with oxyethylation degree of 12 and 25, respectively. It has been established that the delamination region increases when temperature grows, because of increasing salting-out ability of ammonium sulfate and decreasing hydration of surfactant micelles. The maximum differences in delamination region concentration boundaries have been observed at temperatures above 40 °C. In the delaminating mixtures containing Neonol AF-9-25, the water concentration is lower than that for the system with Neonol AF-9-12 at the same temperature, due to greater hydration degree of Neonol AF-9-25. Besides, for the system with Neonol AF-9-12 increase in temperature above 84 °C leads to formation of delamination in water – Neonol AF-9-12 binary system and salting-out of this heterogeneous subsystem. It has been shown that temperature-concentration delamination region boundaries are affected by surfactant oxyethylation degree, the growth of which is accompanied by increase in hydration of surfactant micelles and decrease in their salting-out ability at fixed temperature. On the basis of solubility diagrams, the optimal extraction parameters in the water – Neonol AF-9-12 – ammonium sulfate system at 25 and 60 °C have been established, and it has been shown that temperature increase leads to decreasing extract volume and widening of acidity interval at which separation is observed, due to increasing salting-out ability of the salt and additional number of anions – salting-out agents with an acid. This determines the use of the studied systems for extraction at higher than room temperature.

*Keywords: surfactants, stratification systems, micellar extraction, salting-out.*

### References

1. Saitoh T., Hinze W. L. Use of Surfactant-mediated Phase Separation (Cloud Point Extraction) with Affinity Ligands for the Extraction of Hydrophilic Proteins. *Talanta*, 1995. vol. 42, no. 1, pp. 119–127.
2. Akita S., Takeuchi H. Cloud-point Extraction of Organic Compounds from Aqueous Solutions with Nonionic Surfactant. *Separation Science and Technology*, 1995, vol. 30, no. 5, pp. 833–846.
3. Lopes A.S., Garcia J.S., Catharino R.R., Santos, Santos L.S., Eberlin M.N., Arruda M.A.Z. Cloud Point Extraction Applied to Casein Proteins of Cow Milk and Their Identification by Mass Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2007, vol. 590, no. 2, pp. 166–172.
4. Madej K. Microwave-assisted and Cloud-point Extraction in Determination of Drugs and Other Bioactive Compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2009, vol. 28, no. 4, pp. 436–446.
5. Hernandez-Justiz O., Fernandez-Lafuente R., Terreni M., Guisan J.M. Use of Aqueous Two-phase Systems for In-situ Extraction of Water Soluble Antibiotics During their Synthesis by Enzymes Immobilized on Porous Supports. *Biotechnology and bioengineering*, 1998, vol. 59, no. 1, pp. 73–79.
6. Santos V.C., Hasmann F.A., Converti A., Pessoa Jr.A. Liquid–liquid Extraction by Mixed Micellar Systems: a New Approach for Clavulanic Acid Recovery from Fermented Broth. *Biochemical Engineering Journal*, 2011, vol. 56, no. 1–2, pp. 75–83.

7. Altunay N., Gürkan R.A. New Micellar Mediated Cloud-Point Extraction Procedure for Sensitive and Selective Determination of Trace Amounts of Total Iodine in Milk-Based Nutritional Products by Means of Indirect Spectrophotometry. *Food analytical methods*, 2016, vol. 9, no. 2, pp. 505–518.
8. El-Hay S.S.A., Gouda A.A. Determination of Thorium (IV) in Real Samples by Spectrophotometry after Micelle-mediated Cloud Point Extraction. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, vol. 310, no. 1, pp. 191–200.
9. Appusamy A., John I., Ponnusamy K., Ramalingam A. Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution Using Triton X-114 Surfactant via Cloud Point Extraction. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 2014, vol. 17, no. 3, pp. 137–144.
10. Churilina E.V., Shatalov G.V., Korenman Y.I., Sukhanov P.T., Bolotov V.M. Extraction and Preconcentration of Anthocyan Dye from Aqueous Solutions with Water-soluble Poly-N-Vinylamides. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 4, pp. 726–729.
11. Pereira M., Wu Y.T., Madeira P., Venancio A., Macedo E., Teixeira J. Liquid-liquid Equilibrium Phase Diagrams of New Aqueous Two-phase Systems: Ucon 50-HB5100 + Ammonium Sulfate + Water, Ucon 50-HB5100+ Poly(vinyl alcohol) + Water, Ucon 50-HB5100 + Hydroxypropyl Starch + Water, and Poly(ethylene glycol) 8000 + Poly(vinyl alcohol) + Water. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2004, vol. 49, no. 1, pp. 43–47.
12. Zhao X., Xie X., Yan Y. Liquid-liquid Equilibrium of Aqueous Two-phase Systems Containing Poly(propylene glycol) and Salt ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, KCl, KAc): Experiment and Correlation. *Thermochimica Acta*, 2011, vol. 516, no. 1, pp. 46–51.
13. Shkinev V.M., Molochnikova N.P., Zvarova T.I., Spivakov B.Y., Myasoedov B., Zolotov Yu.A. Extraction of Complexes of Lanthanides and Actinides with Arsenazo III in an Ammonium Sulfate – Poly (ethylene glycol) – Water Two-phase System. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1985, vol. 88, no. 1, pp. 115–120.
14. Snyder S. M., Cole K.D., Szlag D.C. Phase Compositions, Viscosities, and Densities for Aqueous Two-phase Systems Composed of Polyethylene Glycol and Various Salts at 25 °C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1992, vol. 37, no. 2, pp. 268–274.
15. Zvarova T.I., Shkinev V.M., Vorobeva G.A., Spivakov B.Y., Zolotov Y.A. Liquid-liquid Extraction in the Absence of Usual Organic Solvents: Application of Two-phase Aqueous Systems Based on a Water-soluble Polymer. *Microchimica Acta*, 1984, vol. 84, no. 5–6, pp. 449–458.
16. Golovkina A.V., Lesnov A.E., Kudryashova O.S., Denisova S.A. Phase and Extraction Equilibria in Water – Syntamide-5 – Ammonium Sulfate and Water – Syntamide-5k – Ammonium Sulfate Systems. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2013, vol. 87, no. 9, pp. 1502–1505.
17. Lesnov A.E., Golovkina A.V., Kudryashova O.S., Denisova S.A. [Two-phase Aqueous Systems Based on Polyethylene Glycol Ethers of Monoethanolamides of Synthetic Fatty Acids and Inorganic Salting-out Agents]. *Chemistry for Sustainable Development*, 2016, vol. 24, no. 1, pp. 29–33. (in Russ.)
18. Kudryashova O.S., Denisova S.A., Popova M.A., Lesnov A.E. Phase Equilibria in the Water – Alkali Metal or Ammonium Sulfate – Synthanol Systems. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, vol. 58, no. 2, pp. 246–249.
19. Shestopalova N.B., Chernova R.K. [The Influence of Sodium Salts on Phase Separation in the "(OP-10) – H<sub>2</sub>O" System]. *Bulletin of the Tambov State Technical University*, 2014, vol. 20, no. 2, pp. 322–328. (In Russ.)
20. Salabat A., Moghadam S.T., Far M.R. Liquid-liquid Equilibria of Aqueous Two-phase Systems Composed of TritonX-100 and Sodium Citrate or Magnesium Sulfate Salts. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2010, vol. 34, no. 1, pp. 81–83.
21. Abramson A.A., Bocharov V.V., Gayev G.M. *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva. Spravochnik* [Surface-active Substances. Reference Book]. Leningrad, Chemistry, 1979. 376 p.
22. Stankova A.V., Elokhov A.M., Denisova S.A., Kudryashova O.S., Lesnov A.E. Specific Features of the Salting-out of Oxyethylated Nonylphenols Using Inorganic Salts at 25 °C. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2017, vol. 91, no. 5, pp. 880–886.



23. Nikurashina N.I., Merzlin R.V. *Metod secheniy. Prilozheniye k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnykh sistem.* [Method of Sections. Application to the Study of the Multiphase State of Multicomponent Systems]. Saratov, Saratov. University, 1969. 122 p.

24. Anosov V.Ya., Ozerova M.I., Fialkov Yu.Ya. *Osnovy fiziko-khimicheskogo analiza* [Fundamentals of Physical and Chemical Analysis]. Moscow, Nauka, 1976. 504 p.

25. Elokhov A.M., Lesnov A.E., Kudryashova O.S. Salting out of Potassium Bis(Alkylpolyoxyethylene)Phosphate with Ammonium Salts as the Base of Micellar Extraction Processes Development. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, vol. 85, no. 11, pp. 2657–2662.

*Received 15 May 2018*

---

**ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ**

Станкова, А.В. Растворимость в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  / А.В. Станкова, А.М. Елохов, Д.А. Катаева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10, № 3. – С. 37–45. DOI: 10.14529/chem180304

**FOR CITATION**

Stankova A.V., Elokhov A.M., Kataeva D.A. Solubility in the Water – Oxyethylated Nonylphenol –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  Systems. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2018, vol. 10, no. 3, pp. 37–45. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem180304