

Рис.2. Спектри дифузного відбиття сорбатів Bi(III) на МПС-3 (заповнення меркаптогрупами – 50 %): 1 – 250 мкг Bi(III), 2 – 500 мкг Bi(III), 3 – 1,75 мг Bi(III), фон – 0,1 М HNO<sub>3</sub>, m<sub>сорб</sub>=0,1 г

З метою десорбції бісмуту з поверхні МПС були використані розчини тіосечовини та розчин КJ. Кількісна десорбція 2 М розчином КJ на фоні 2 Н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> досягається в статичних умовах і дає можливість фотометрично визначати бісмут в розчині за помаранчевим забарвленням комплексу [BiI<sub>4</sub>] з нижньою межею визначення 4 мкг/мл, що не є досить чутливим. При спробі елювати бісмут 10 % розчином тіосечовини було встановлено, що десорбція не відбувається, при цьому поверхня сорбатів інтенсивно забарвлюється в жовтий колір. В СДВ виникає максимум поглинання при λ = 400 нм, характерний для поглинання комплексів бісмуту (III) з тіосечовиною в водних розчинах. Забарвлення виникає при низьких вмістах бісмуту (1 мкг / 0,1 г сорбенту). При цьому існує залежність між інтенсивністю забарвлення

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

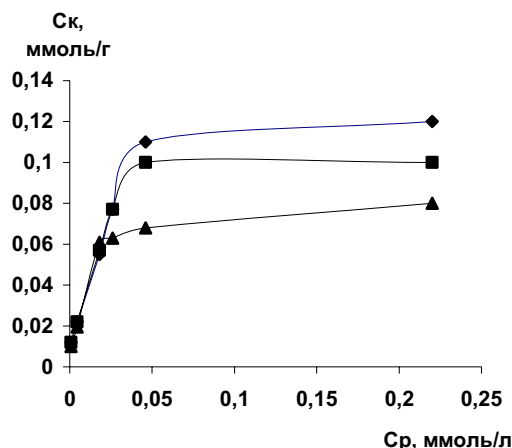


Рис.3. Ізотерми сорбції бісмуту(III): 1 – на МПС-1, 2 – на МПС-5, 3 – на МПС-6

та концентрацією металу, що можна використати для розробки методики сорбційно-фотометричного визначення бісмуту з використанням спектроскопії дифузного відбиття.

1. Модифицированные силикагели в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. - М., 1986. 2. Бабко, А.К., П'ятницький, І.В. Кількісний аналіз. - К., 1972. 3. Пилипенко, А.Т. Органічні реактиви в неорганічному аналізі. - К., 1972. 4. Тарасевич, Ю.И., Трофимчук, А.К., Легенчук, А.В., Иванова, З.Г. Структурные особенности силикагеля, модифицированного кремнийорганическими соединениями, по данным адсорбции паров воды и n-гексана // Коллоид. журнал. - 2004. - Т. 66, №1. - С. 88-94. 5. Trokhimchuk, A.K., Tsyganovich, E.A., Losev, V.N., Buyko, E.V. Processes of Bi (III) complex formation on silica gel surface chemically modified with thiocarbamide derivatives // Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications : X Ukrainian-Polish Symposium, Lviv – Uzliissia, 2006.

Надійшла до редколегії 03.03.08

Н. Гонта, асп., С. Куліченко, канд. хім. наук.

## ІНДУКОВАНА НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ЛАБІЛЬНИХ СУБСТРАТІВ

*Розглянуто переваги та можливості міцелярної екстракції для концентрування фармпрепаратів та біологічно-активних речовин. Досліджено можливість застосування фенол-індукованого міцелярно-екстракційного концентрування лабільних субстратів з подальшим їх визначенням.*

*The advantage and possibility of the cloud point extraction for the preconcentrating of the pharmaceutical preparation and bioactive material were considered. Possibilities of application of the phenol - induced cloud point extraction for the preconcentrating of the labile substances are investigated.*

Поширеним методом виділення, розділення та концентрування мікродомішок є екстракція органічними розчинниками. Однак вона характеризується низькими коефіцієнтами абсолютного концентрування та токсичністю розчинників. Тому сучасною альтернативою класичній екстракції може виступати міцелярна екстракція мікрокомпонентів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння [4, 13, 16]. Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування зумовлена високою селективністю, ефективністю та досягненням високих коефіцієнтів концентрування при використанні для аналізу невеликих об'ємів проби. Використання міцелярно-екстракційного концентрування забезпечує екобезпечність, дешевизну, простоту та зручність аналітичної методики у порівнянні з екстракцією органічними розчинниками [1, 9, 17]. Крім того, міцелярна екстракція легко поєднується із спектроскопічними, хроматографічними і електрографічними методами аналізу, що сприяє ефективному використанню методу при створенні гібридних аналітичних методик [8, 11]. Використання міцелярно-екстракційного

концентрування дозволяє підвищити чутливість гібридних аналітичних методик в десятки та сотні разів, що є ефективним при визначенні мікрокількостей органічних субстратів, у тому числі фармпрепаратів у лікарських формах та біологічних рідинах.

Так, у роботі [19] запропонований комбінований метод визначення теразоцину з використанням міцелярної екстракції та флуориметричного детектування. Міцелярну екстракцію проводили за допомогою НПАР PONPE 7,5. На основі отриманих даних розроблені оптимальні умови визначення теразоцину. Межа виявлення та визначення теразоцину становлять 1,11·10<sup>-5</sup> і 3,7·10<sup>-5</sup> мг/мл, відповідно. На думку авторів, міцелярна екстракція при температурі помутніння з флуоресцентною детекцією представляє перспективний підхід в області фармацевтичної продукції та клінічному контролі ліків. Розроблена комбінована методика задовольняє вимогам контролю фармацевтичних препаратів, та може бути використана для контролю теразоцину в фармацевтичних зразках та біологічних рідинах.

В роботі [14] описується метод виділення білків казеїну з коров'ячого молока міцелярною екстракцією та їх визначення мас-спектрометричним методом (MS MALDI-TOF). В якості НПАР використовували Triton X-114. Для пониження точки помутніння до кімнатних температур застосовували електроліт NaCl. Дослідження проводили при кімнатній температурі. За таких умов вміст білка в міцелярній та водній фазах становив  $923 \pm 66$  та  $67 \pm 2$  мг/мл, відповідно. Лише за 15 хвилин екстракції з мінімальними затратами було досягнуто високих коефіцієнтів розділення білків казеїну від інших білків молока ( $\alpha$ -лактальбуміну та  $\beta$ -лактоглобуліну). Показано, що міцелярна екстракція – ефективний метод для виділення та розділення білків казеїну без попередньої прободготовки. Після міцелярно-екстракційного концентрування та мас-спектрометричного визначення, не отримали суттєвих відмінностей (відхилення  $< 0,80\%$ ) між експериментально отриманою і теоретичною молярною маси білка молока корови.

Авторами [12] запропонована методика хроматографічного визначення етофенпрокса в природному зразку з попереднім міцелярно-екстракційним вилученням в фазу аніонного ПАР додецилсульфонат натрію (sodium dodecanesulfonate). Чутливість розробленої методики становить 0,01-0,004 мг/л при відносній похибці меншій ніж 7%. Розроблена методика є швидким, простим, чутливим, зручним методом контролю етофенпрокса у водних пробах.

У роботі [3] розроблено методику визначення хлорпромазіна в плазмі крові методом іон-парної оберненофазової ВЕРХ: вивчення фармакокінетики хлорпромазіна на кроликах. Хлорпромазін – один із сильнодіючих нейролептиків фенотіазінового ряду з різко вираженим седативним ефектом – широко використовується в психіатрії. Ступінь вилучення становить 72%. Межа визначення -0,01 мг/л. Розроблена методика апробована при вивченні фармакокінетики хлорпромізану в організмі експериментальних тварин (кроликів). Запропонована методика є перспективною для дослідження метаболізму хлорпромізану.

Авторами [18] запропонований метод міцелярно-екстракційного концентрування для визначення ескуліну та ескулетину в Cortex fraxini методом високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ). Cortex fraxini, який знаходиться в сухій оболонці різноманітних видів fraxini chinensis Roxb, має терапевтичний жаропонижувачий ефект і здатність до виведення токсинів, підтримки печінки та покращення зору. Звичайно для визначення ескуліну та ескулетину в C. fraxini використовують – ВЕРХ, що характеризується рядом недоліків: використання великих об'ємів токсичного розчинника, тривалий час екстракції. Альтернативою екстракційним методам виступає міцелярно-екстракційне концентрування. Як екстрагент використовувався неіонний ПАР Genapol X-080. У роботі оптимізували умови екстракції. В порівнянні з метанолом, який використовувався в Китайській Фармакопеї (випуск 2005) для екстракції C. fraxini, ефективність вилучення 5% Genapol X-080 досягла більш високих значень.

Авторами [2] розроблена методика визначення проксодолола в сировотці крові з використанням оберненофазової високоефективної рідинної хроматографії. Проксодолол (5-[2-(3-трет-бутилоаміно-2-гідроксіпропексі)феноксиметил]-3 метил-1,2,4-оксадіазола гідро хлорид) відноситься до антиаритмікам групи II. Встановлено, що ступінь вилучення проксодолола із сировотки становить 80%. Межа визначення – 0,015 мг / 0,5 мл сировотки. Розроблена методика апробована при визначенні фармакокінетичних параметрів у кроликів після перорального введення 40 мг проксодолола. На думку авторів, розроблений метод кількісного визначення проксодолола у сировотці крові є специфічним, точним,

відтворюваним і повністю придатним для вивчення фармакокінетики різних лікарських форм препаратів.

У роботі [6] запропонований метод міцелярної рідинної хроматографії для визначення бензодіазепінів у сировотці крові: бромазепаму, діазепаму, флунітразепаму, халазепаму, медазепаму, нітразепаму, оксазепаму та тетразепаму. Зразки сироватки були безпосередньо введені в систему і елюйовані менш, ніж через 22 хвилини, відповідно до їх полярності. Межа визначення становить 2-6 та 4-18 нг/мл для водного розчину і зразку сировотки, відповідно. Відтворюваність та точність перевірені на трьох різних концентраціях ліків. Відносне стандартне відхилення становить 0,4-12,7%. Метод, порівняно зі звичайною високоефективною рідинною хроматографією, яка використовує водно-метанольний розчин 5:5, є простим, не потребує попереднього вилучення аналіту, дозволяє визначати будь-які концентрації бензодіазепінів в клінічному аналізі.

Досліджено вплив основних факторів (концентраційних умов, кислотності розчинів) на ефективність вилучення нодиларін-Р в міцелярну фазу катіонної ПАР Aliquat-336 [21]. На основі отриманих даних розроблена методика визначення нодиларін-Р у природній воді методом оберненофазової ВЕРХ з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням. Чутливість методики становить 1,3 нг/мл при відносній похибці визначення 6,4%.

Методика спектрофотометричного визначення парацетамолу в сечі з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням [10] базується на кислотному гідролізі парацетамолу до *p*-амінофенолу (ПАФ) та наступному вилученні *p*-амінофенолу у вигляді комплексу з 2-(2-гідроксифеніл)-1Н-бензimidазолом у фазу неіонної ПАР Triton X-100. Розшарування фаз проходить при кімнатній температурі при додаванні  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Цей факт свідчить про перевагу даного методу перед іншими видами міцелярної екстракції, які потребують високих температур. Застосування міцелярно-екстракційного концентрування дозволяє зменшити межі визначення з 1,5-12 мг/мл до 0,14-1,5 мг/мл. Запропонований міцелярно-екстракційний спектрофотометричний метод може бути використаний для визначення парацетамолу та *p*-амінофенолу в різноманітних фармацевтичних, природних та біологічних рідинах. Розроблені умови застосовані при визначенні парацетамолу в сечі. Оригінальність запропонованого методу – використання фотометричного детектування з міцелярно-екстракційним концентруванням неіонним ПАР Triton X-100 при кімнатній температурі. Розроблений метод конкурує з більшістю спектрофотометричних методів запропонованих у літературі. Однак визначення амінофенолу в присутності парацетамолу в міцелярних системах за цих умов обмежене.

Методика визначення антиепілептичних препаратів (карбамазепіну, фенобарбіталу, фенітоїну) в сировотці крові методом міцелярної рідинної хроматографії розроблена авторами [15]. Метод базується на моделюванні режиму елюювання антиепілептичних препаратів гібридною міцелярною рухомою фазою натрій додецилсульфат - бутанол. У роботі оптимізували умови методики. Міцелярна рідина хроматографія дозволяє визначати фармацевтичні препарати в фізіологічних рідинах без попереднього відділення присутніх в них білків та при безпосередньому введенні проби. Метод забезпечує повне розділення та визначення сумішей з двох і трьох антиепілептиків.

Таким чином розглянуті методики свідчать, що для ефективного концентрування фармацевтичних препаратів та біологічних об'єктів необхідно використовувати неіонні ПАР з низькими температурами, що сприяє ста-

більності компоненту та об'єкту під час міцелярно-екстракційного концентрування. Понизити температуру помутніння у розчинах неіонних ПАР можна введенням різноманітних добавок, зокрема, кислот, електролітів, кислотних органічних субстратів [пару силіок]. Однак, найбільш ефективно зниження величини  $T_p$  розчинів НПАР спостерігається у присутності фенолу, що дозволяє розглядати низькотемпературну "фенол-індуковану" міцелярну екстракцію як самостійний метод зі своїми перевагами та найбільш придатними об'єктами концентрування [5,7,20].

Так, авторами [20] вивчена солубілізація фенолів в неіонні поверхнево-активні речовини. Досліджено точки помутніння та фазові зміни при солубілізації фенолів, крезолів, ксиліолів та бензойної кислоти. Точка помутніння неіонних поверхнево-активних речовин чутлива до присутності домішок в розчині, які можуть або підвищувати або понижувати її. Залежність між точкою помутніння та концентрацією домішки нелінійна і дуже змінюється в різних системах. Точка помутніння водного розчину поліоксиетилену гексадеканолу (cetomacrogol) була понижена бензойною кислотою до 44° та фенолом, о-, м-, та п-крезолом, ксиліолом до кімнатної температури. Температурно-концентраційна залежність була нелінійною, тому бензойна кислота детально не досліджувалась. Досліджено, що температура помутніння водного розчину поліоксиетилену гексадеканолу різко знижується до кімнатної при збільшенні концентрації фенолу, крезолу або ксиліолу. Сильний вплив фенолів на температуру помутніння зумовлений утворенням водневих зв'язків в оксиетиленовому ланцюзі, розташуванням молекул уздовж нього та їх солубілізацією в міцелярному середовищі. Концентрації, що потрібні для пониження точки помутніння до 25 °С, оберненопропорційно пов'язані з гідрофобністю фенолів. Вільні та міцелярнозв'язані концентрації вимірювались для серії розчинів фенолу та використовувались для вивчення механізму помутніння.

Авторами [22] запропонована методика очистки стічних вод від фенолу та бензильового спирту, використовуючи міцелярну екстракцію. Як екстрагенти використовували розчини жирних або оксиспиртів ( $n\text{-C}_{12}\text{E}_4$ ,  $n\text{-C}_{12}\text{E}_6$ ,  $\text{Oxo-C}_{10}\text{E}_3$ ,  $\text{Oxo-C}_{13}\text{E}_9$ ). Проводили екстракцію 0,15 % розчинів фенолу та бензильового спирту. Зразок змішували з розчином поверхнево-активної речовини і нагрівали до точки помутніння. Присутність фенолу або знижує точку помутніння неіонних ПАР. Показано, що вплив фенолу найбільший при низькій концентрації ПАР. За допомогою методу міцелярної екстракції досягається ступінь вилучення для фенолу  $\approx 95\%$ , для бензильового спирту  $\approx 90\%$ . Проте, суттєвим є вплив температури на ступінь вилучення: при підвищенні температури системи вище точки помутніння, його значення падають. На вилучення речовин у міцелярну фазу впливає розчинність їх у воді: бензильовий спирт менш розчинний у воді і гірше вилучається. Показано, що міцелярна екстракція подібна до екстракції класичними органічними розчинниками і може конкурувати з іншими методами для очищення стічних вод від органічних токсичних речовин, такими як фізико-хімічна дистиляція, ультрафільтрація. Досліджувались декілька систем  $\text{H}_2\text{O}/\text{НПАР}/\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , де НПАР – Triton X-100 та X-114, NONAROX 575, Triton N-101, Triton DF-12 та DF-16. концентрація фенолу по масі становила 0,15 %. Досліджено ефективність вилучення фенолу в міцелярну фазу, об'єм фази, оптимальні умови екстракції: концентрації фенолу та НПАР. Вивчено термодинаміку системи для опису та передбачення її властивостей. Показано, що об'єм міцелярної фази зменшується з підвищенням температури та при високому розчиненні НПАР. Крім того, є можливість відновлення реагенту з використанням  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Низько температурні варіанти міцелярної екстракції вбачаються досить перспективними для концентрування фармпрепаратів. Тому у роботі розглянуті можливості фенол-індукованої міцелярної екстракції в цілях концентрування фармпрепаратів.

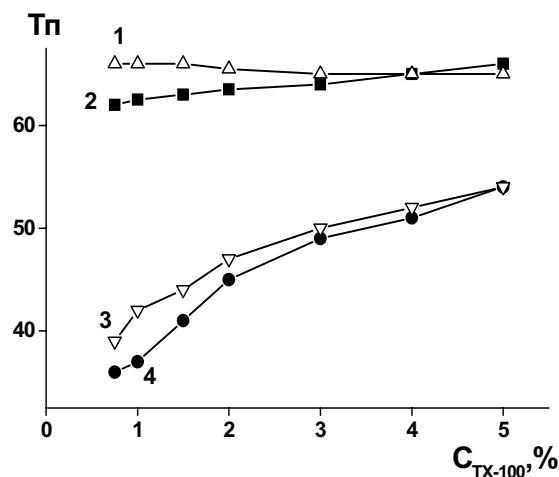


Рис. Залежність температури помутніння розчинів (1) в присутності фуросеміду (2), фенолу (3), фенолу і фуросеміду (4) від концентрації вихідних розчинів неіонної ПАР.  $C_{\text{Ph-OH}} = 0,5\%$ ,  $C_{\text{Фур}} = 0,001$  моль/л

**Реагенти та апаратура.** У роботі використовували неіонну ПАР Triton X-100 ("Merck"), що являє собою 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)феніл-поліетиленгліколь (4-(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH). Фенол був кваліфікації "ч.д.а". Робочі розчини Triton X-100, фенолу та фуросеміду готували розчиненням точної наважки у дистильованій воді. Кислотність розчинів вимірювали за допомогою рН-метра "pH-340" із скляним електродом ЭСЛ-43-07.

**Методика експерименту.** Охолоджені до 3 °С водні розчини НПАР відомої концентрації, що містили всі необхідні компоненти, поміщали у калібровані мірні циліндри об'ємом 10 см<sup>3</sup>, закріплювали в штативі, занурювали у водяну баню і нагрівали до температури помутніння. Температуру контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо у водяну баню. Нагрівання розчинів проводили зі швидкі-

стю  $\sim 1^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Температуру помутніння реєстрували при появі характерної опалесценції розчинів. За рахунок більшої густини міцелярної фази у порівнянні із густиною водної фази, утворювана фаза НПАР збиралась на дні мірного циліндра. Час фазового розшарування становив 15-30 хвилин.

**Результати та їх обговорення.** У роботі вивчено фазоутворення у системі на основі неіонної ПАР Triton X-100 у присутності фуросеміду та фенолу. Так, помутніння й розшарування фаз в 10 мл 1 %-ного розчину НПАР спостерігається при  $66^\circ\text{C}$ . В аналогічних умовах у присутності 0,5 % фенолу значення  $T_p$  становить  $39^\circ\text{C}$ . Зниження температури помутніння у досліджуваній системі можна пояснити частковим заміщення молекул води у сольватній оболонці НПАР фенолом, водень гідроксильної групи якого також може утворювати водневі зв'язки із атомами поліоксетиленового ланцюгу молекули Triton X-100.

Введення в досліджені системи 0,001 моль/л добавок фуросеміду веде до додаткового зменшення температури помутніння досліджуваних розчинів на  $4^\circ\text{C}$  в обох випадках.

**Висновок.** Встановлено, що введення у водні розчини НПАР фенолу призводить до суттєвого зниження температури помутніння. Таким чином, низькотемпературні варіанти міцелярної екстракції вбачаються досить перспективними для концентрування лабільних субстратів.

1. Дорошук, В.О., Куліченко, С.А. Концентрирование кадмия фазами неіонного ПАВ ОП-10 при температуре помутнения // Журн. аналит. хим. - 2005. - Т. 60, №5. - С. 458-463. 2. Логунова, И.В., Богомолова, Н.С., Чистяков, В.В. Определение проксодолола в сыворотке крови с использованием ВЕЖХ. // Хим.-фарм. журн. - 2006. - Т. 40, №2. - С. 44-46. 3. Рухадзе, М.Д., Окуджава, В.М., Алексишвили, М.М., и др. Определение хлорпромазына в плазме крови методом ион-парной ВЕЖХ: изучение фармакокинетики хлорпромиазана на кроликах // Хим.-фарм. журн. - 1999. - Т. 33, №7. - С. 41-43. 4. Штыков, С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. - 2002. - Т. 57, №10. - С. 1018-1028. 5. Briganti, G., Puvvada, S., Blankschein, D. Effect of Urea on Micellar Properties of Aqueous Solutions of Nonionic Surfactants // J. Phys. Chem. - 1991. - Vol. 95, №22. - P. 8989-8995. 6. Capella-Peiro, M., Bose, D., Gil-Agust, A., Esteve-Romero, J. Direct injection micellar liquid chromatographic

determination of benzodiazepines in serum // Journal of Chromatography B. - 2002. - Vol. 780. - T. 40, №2. - P. 241-249. 7. Donbrow, M., Azaz, E. Solubilization of Phenolic Compounds in Nonionic Surface-Active Agents. II. Cloud Point and Phase Changes in Solubilization of Phenol, Cresols, Xylenols, and Benzoic Acid // Journal of Colloid and Interface Science. - 1976. - Vol. 57, №1. - P. 20-27. 8. Doroschuk, V.O., Kulichenko, S.A., Lelyushok, S.O. The influence of substrate charge and molecular structure on interphase transfer in cloud point extraction systems // J. Colloid Interface Sci. - 2005. - Vol. 291, №1. - P. 251-255. 9. Doroschuk, V.O., Lelyushok, S.O., Ishchenko, V.B., Kulichenko, S.A. Flame atomic absorption determination of manganese (II) in natural water after cloud point extraction // Talanta. - 2004. - Vol. 64, №4. - P. 853-856. 10. Filik, H., Sener, I., Cekic, S.D., et al. Spectrophotometric Determination of Paracetamol in Urine with Tetrahydroxycalix arene as a Coupling Reagent and Preconcentration with Triton X-114 Using Cloud Point Extraction // Chem. Pharm. Bull. - 2006. - Vol. 54, №6. - P. 891-896. 11. Garrido, M., Di Nezio, M.S., Lista, A.G., et al. Cloud-point extraction/preconcentration on-line flow injection method for mercury determination // Anal. Chim. Acta. - 2004. - Vol. 502, №2. - P. 173-177. 12. Guifang Jia., Chenglu Bi., Qiuxia Wang., et al. Determination of Etopenprox in environmental samples by HPLC after anionic surfactant micelle-mediated extraction (coacervation extraction) // Anal. Bioanal. Chem. - 2006. - Vol. 384. - P. 1423-1427. 13. Hinze, W.L., Pramauro, E.A. Critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud point extractions): theory and applications // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. - 1993. - Vol. 24, №2. - P. 133-177. 14. Lopes, A.S., Garcia, J.S., Catharino, R.R., et al. Cloud point extraction applied to casein proteins of cow milk and their identification by mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. - 2006. - Vol. 590. - P. 166-172. 15. Martinavaro-Dominguez, A., Capella-Peiro, M., Gil-Agusti, M., et al. Therapeutic Drug Monitoring of Anticonvulsant Drugs by Micellar HPLC with Direct Injection of Serum Samples // Clinical Chem. - 2002. - Vol. 48, №10. - P. 1-7. 16. Quina, F.H., Hinze, W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind. Eng. Chem. Res. - 1999. - Vol. 38, №11. - P. 4150-4168. 17. Shariati, S., Yamini, Y. Cloud point extraction and simultaneous determination of zirconium and hafnium using ICP-OES // J. Colloid Interface Sci. - 2006. - Vol. 298, №1. - P. 419-425. 18. Shi, Z., Zhu, X., Zhang, H. Micelle-mediated extraction and cloud point preconcentration for the analysis of aesculetin and aesculetin in Cortex fraxini by HPLC // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. - 2007. - Vol. 44. - P. 867-873. 19. Wang, C.C., Luconi, M.O., Masi, A.N., et al. Determination of terazosin by cloud point extraction-fluorimetric combined methodology // Talanta. - 2007. - Vol. 27. - P. 1779-1783. 20. Wang, Z., Zhao, F., Li, D. Determination of solubilization of phenol at coacervate phase of cloud point extraction // Colloids Surfaces. - 2003. - Vol. 216, №1-3. - P. 207-211. 21. Yu, H., Man, B.K., Chan, L., et al. Cloud-point extraction of nodularin-R from natural waters // Analytica Chimica Acta. - 2004. - Vol. 509. - P. 63-70. 22. Yu, H., Man, B.K., Chan, L.L., et al. Cloud-point extraction of nodularin-R from natural waters // Anal. Chim. Acta. - 2004. - Vol. 509. - P. 63-70.

Надійшла до редколегії 17.03.08

УДК 541.122; 536.7

В. Судацова, д-р хім. наук, М. Шевченко, студ., В. Єременко, інж.

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ SI-MG

**Методом калориметрії при 1200 К визначені парціальні ентальпії змішування розплавів системи кремній-магній, і змодельовані термодинамічні активності компонентів з координат лінії ліквідусу.**

**Thermochemical properties of alloys in system silicon-magnesium are defined by calorimetric method at 1200 K, and thermodynamic activities of components are modeled from liquidus coordinates.**

**Вступ.** Силіцій та силіційвмісні лігатури використовують для розкиснення, легування сплавів, нанесення захисних покриттів, створення великих інтегральних схем та сонячних батарей. Всі ці процеси пов'язані з плавленням, тому для їх вдосконалення необхідні відомості про фізико-хімічні властивості рідких сплавів, основними з яких є термодинамічні. Систематичне вивчення термодинамічних властивостей рідких і твердих сплавів дозволяє встановити оптимальні умови їх одержання й експлуатації, а також поповнити бази даних.

Термодинамічні властивості розплавів Si-Mg вивчені ізопієстичним методом при 1350 К [8], методом точки кипіння при 1389 К [5] і калориметрії при 1130 К [7]. Так як між цими даними є розбіжності, ми уточнили ентальпії змішування розплавів Si-Mg методом калориметрії при 1200 К. Виявилось, що одержані у [8] і нами дані співпадають у межах експериментальних похибок. Згідно з нашими даними, інтегральна ентальпія розчинення до  $X_{Si} \leq 0,09$  змінюється плавно, при  $0,09 \leq X_{Si} \leq 0,14$

вона не залежить від складу, а для сплавів з  $X_{Si} \geq 0,14$  зменшується і навіть приймає додатні значення. З цього ясно, що при  $T = 1200\text{ К}$  і  $X_{Si} = 0,09$  досягається межа розчинності силіцію у рідкому магнії.

Порівняння з діаграмою стану системи Si-Mg [3] показало, що у межах похибок експериментів границі розчинності співпадають (на діаграмі стану  $X_{Si} = 0,09$ ).

Встановлено, що перша парціальна ентальпія розчинення кремнію складає  $-52 \pm 3$  кДж/моль.

Встановлено, що результати [7-8] задовільно узгоджуються між собою. Використовуючи значення активностей силіцію у розплавах системи Si-Mg при 1350 К, встановлені ізопієстичним методом [8], і встановлені нами  $\Delta \bar{H}_{Si}$  розраховані ентропії змішування. Встановлено, що  $\Delta \bar{S}_{Si}$  у вивченому інтервалі складів є невеликими додатними величинами, а із збільшенням вмісту силіцію вона різко