

01.1;05.3;06.1

## Роль размерных эффектов при микроэкстракции

© В.Б. Федосеев

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: vbfedoseev@yandex.ru

Поступило в Редакцию 8 июня 2022 г.

В окончательной редакции 7 сентября 2022 г.

Принято к публикации 22 декабря 2022 г.

Размерные эффекты при фазовых превращениях меняют состав сосуществующих фаз в трехкомпонентных смесях. Следствием является изменение коэффициентов распределения компонентов, представляющее интерес для микроэкстракции. Методами равновесной химической термодинамики смоделированы гетерогенные состояния и концентрационная зависимость степени извлечения расслаивающихся смесей (анилин–метилциклопентан–гексан и вода–фенол–толуол) в субмикронных каплях. Построена концентрационная зависимость степени извлечения при микроэкстракции для субмикронных капель.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, микроэкстракция, термодинамическое моделирование, размерный эффект, тройная система.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.05.54662.19275

Жидкостно-жидкостная экстракция является одним из важнейших инструментов аналитической химии и химической технологии. Процесс микроэкстракции основан на фазовом равновесии, его эффективность объясняется увеличением площади межфазной поверхности и скорости межфазного обмена при извлечении, концентрировании или очистке анализируемых веществ. В обзорах [1,2] детально описано современное состояние капельной, мембранной и дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции в аналитической химии. Существует зависимость эффективности микроэкстракции от качества и способов диспергирования [3,4]. Для интерпретации этой закономерности в настоящей работе рассмотрена роль размерных эффектов при фазовых равновесиях [5–7]. Эти эффекты проявляются на диаграммах состояния в виде смещения характеристических температур и линий фазовых равновесий [7–11]. Изменение состава сосуществующих фаз меняет коэффициенты распределения компонентов и степени извлечения при микроэкстракции.

Описание размерных эффектов в трехкомпонентных системах впервые представлено в [8–10]. Оно основано на рассмотрении закрытых трехкомпонентных систем с конфигурацией core–shell (ядро–оболочка), состояние которых характеризуется энергией Гиббса, включающей поверхностную энергию границ раздела:

$$G = \frac{n_c G_c^m + n_s G_s^m + \sigma_s A_s + \sigma_{cs} A_c}{n_0}, \quad (1)$$

где  $G_j^m$  — функции Гиббса реального раствора в фазе  $j = c, s$  (core и shell соответственно),  $n_0 = n_c + n_s$ ,  $n_j = \sum_i n_{ij}$  — суммарное число молей компонентов в системе и сосуществующих фазах,  $i = 1, 2, 3$  — номер компонента,  $\sigma_s$  и  $\sigma_{cs}$  — поверхностные натяжения на внешней и внутренней границах раздела,  $A_c$ ,  $A_s$  — площади поверхности соответствующих фаз.

Состав фаз связан условиями сохранения вещества с размером и формой межфазных границ. Если задан исходный состав  $(n_i)$ , то величина  $G(n_{1c}, n_{2c}, n_{3c})$  (1) является функцией трех независимых переменных. Минимумы  $G(n_{1c}, n_{2c}, n_{3c})$  соответствуют равновесным состояниям. Системы малого объема могут иметь несколько равновесных состояний, часть из которых представляет собой метастабильные состояния [7–11]. Параметрами модели являются состав системы, свойства компонентов (молярный объем, поверхностное натяжение), уравнения состояния реального раствора, форма межфазных границ. Обе рассмотренные в работе смеси описываются уравнением NRTL (non-random two-liquid)

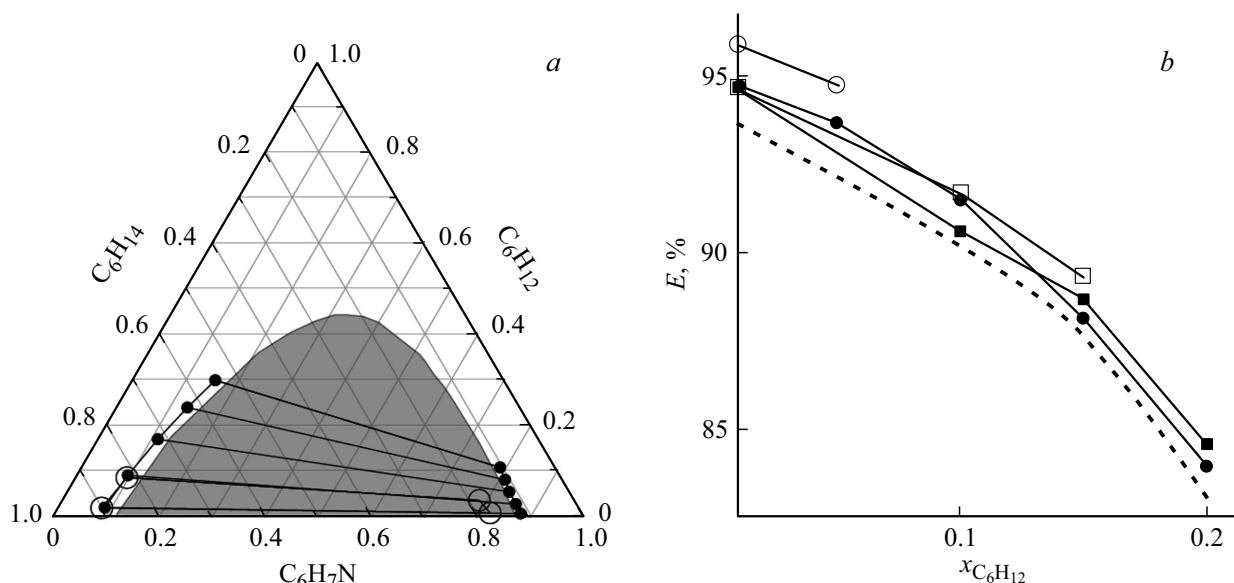
$$G^m = RT \sum_{i=1}^3 x_i \left( \frac{\sum_{j=1}^3 x_j g_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^3 x_k g_{ki}} + \ln x_i \right), \quad g = e^{-\alpha \tau}.$$

Здесь  $x_i$  — мольная доля,  $\alpha$  и  $\tau$  — параметры уравнения состояния,  $T$  — температура,  $R$  — универсальная газовая постоянная. Поверхностное натяжение вычислялось в линейном приближении  $\sigma_j = \sum_i x_{ij} \sigma_i$ , где  $x_{ij}$  — мольная доля в фазе  $j$ ;  $\sigma_i$  — поверхностное натяжение чистых компонентов, для межфазной границы  $\sigma_{cs} = 0.5(\sigma_c + \sigma_s)$ . Применение более точных оценок поверхностной энергии описано в [11]. Поиск минимумов выполнялся численным методом.

Моделирование выполнено для двух смесей.

1. Система анилин ( $C_6H_7N$ )–метилциклопентан ( $C_6H_{12}$ )–гексан ( $C_6H_{14}$ ). Ее фазовая диаграмма приведена в [12], параметры NRTL для  $T = 318.15$  К взяты из [13]:

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & 0.2 & 0.3 \\ 0.2 & 0 & 0.3 \\ 0.3 & 0.3 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau = \begin{pmatrix} 0 & 0.7256 & 1.6321 \\ 1.1995 & 0 & 0.5977 \\ 1.9550 & -0.4839 & 0 \end{pmatrix},$$



**Рис. 1.** *a* — диаграмма состояний смеси анилин ( $C_6H_7N$ )–метилциклопентан ( $C_6H_{12}$ )–гексан ( $C_6H_{14}$ ) при  $T = 318.15$  К (темная область) и коноды core–shell-состояний капель радиусом 100 нм: светлые кружки — анилин в core-фазе, темные кружки — анилин в shell-фазе; *b* — концентрационная зависимость степени извлечения анилина для макросистемы (штриховая линия) и капель радиусом 200 и 100 нм (квадраты и кружки соответственно). Темные символы — состояния с анилином в core-фазе.

молярные объемы и поверхностное натяжение компонентов являются справочными величинами.

Фазовая диаграмма для макросистемы и коноды для капель радиусом 100 нм приведены на рис. 1, *a*. Коноды построены для серии составов с разным содержанием метилциклопентана ( $0.01 \leq x_{C_6H_{12}} \leq 0.99$ ) при условии  $x_{C_6H_7N}/x_{C_6H_{14}} = 1.5$ . Следует заметить, что область гетерогенности системы малого объема зависит от выбора соотношения  $x_{C_6H_7N}/x_{C_6H_{14}}$  [8]. Состав сосуществующих фаз определяет коэффициенты разделения  $D = C_A/C_B$  либо степени извлечения  $E = \frac{D}{D+V_B/V_A} \cdot 100\%$ . Здесь если анилин образует core-фазу, то  $A \equiv \text{core}$ , а  $B \equiv \text{shell}$ ; если анилин образует оболочку, то  $A \equiv \text{shell}$  и  $B \equiv \text{core}$ . Концентрационная зависимость степени извлечения анилина для капель радиусом 100 и 200 нм приведена на рис. 1, *b*. Показаны только термодинамически устойчивые состояния ( $\Delta_{tr}G = G(n_{1c}, n_{2c}, n_{3c}) - G(0, 0, 0) < 0$ ). В общем случае системы малого объема могут иметь несколько метастабильных состояний, в том числе за пределами области гетерогенности макросистемы и с  $\Delta_{tr}G > 0$ . Для описанной серии составов более выгодны состояния с анилином в core-фазе. Состояния с анилином в оболочке метастабильны. На рис. 1, *b* приведены концентрационные зависимости степени извлечения анилина как для субмикронных капель, так и для макросистемы. Для рассмотренных составов степень извлечения анилина выше, чем в макросистеме, и для стабильных (анилин в ядре), и для метастабильных (анилин в оболочке) состояний.

В общем случае стабильные и метастабильные состояния могут конкурировать [8–10]. Отклонение от макросостояния определяется свойствами (молярный объем,

поверхностное натяжение) компонентов, поэтому влияние размеров капли на степень извлечения может быть иным, что демонстрирует следующая рассмотренная система.

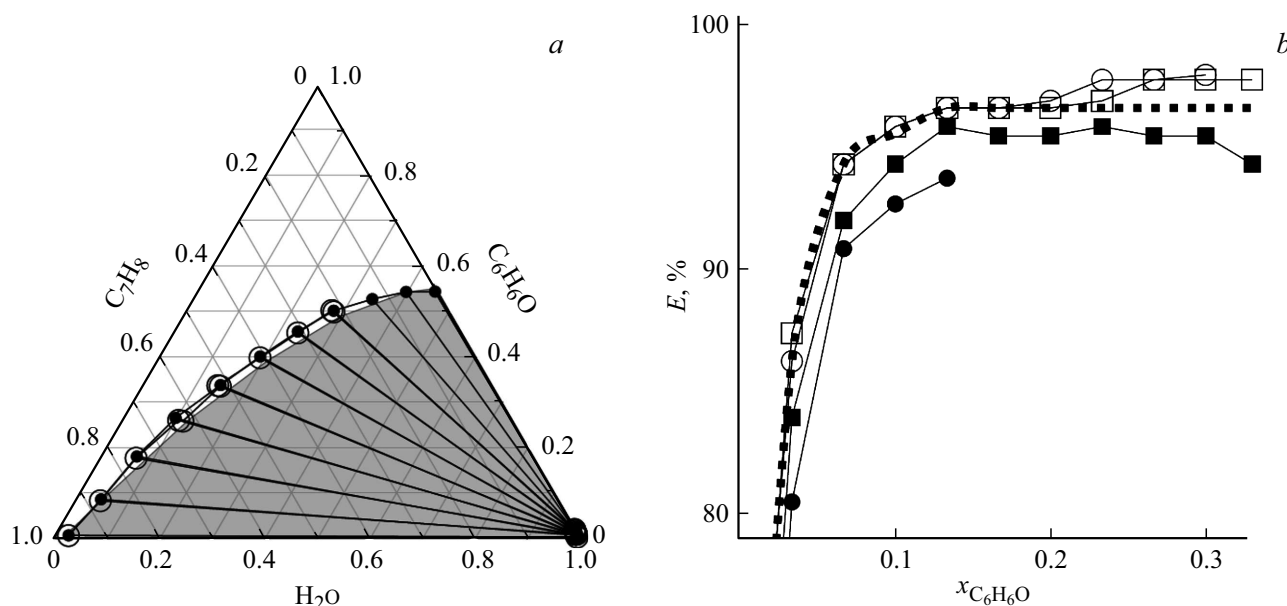
2. Система вода ( $H_2O$ )–фенол ( $C_6H_6O$ )–толуол ( $C_7H_8$ ) (при  $T = 303.15$  К). Для этой системы фазовая диаграмма приведена в [14], там же даны параметры NRTL

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & 0.2116 & 0.2566 \\ 0.2116 & 0 & 0.2385 \\ 0.2566 & 0.2385 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\tau = \begin{pmatrix} 0 & 4.5201 & 4.5413 \\ -0.6878 & 0 & -1.5717 \\ 2.7123 & 5.0567 & 0 \end{pmatrix}$$

молярные объемы и поверхностное натяжение компонентов являются справочными величинами.

Фазовая диаграмма макросистемы и коноды для капель радиусом 50 нм приведены на рис. 2, *a*. Коноды построены для серии составов с  $x_{H_2O} = 2/3$ . Концентрационная зависимость степени извлечения фенола для макросистемы и капель радиусом 50 и 25 нм приведена на рис. 2, *b*. Показаны только состояния с  $\Delta_{tr}G < 0$ . Более выгодны состояния с водным слоем в core-фазе. Поведение этой системы менее однозначное. Термодинамически стабильные состояния (водный слой в core-фазе) имеют степень извлечения меньше, чем в макросистеме. Для метастабильных состояний (водный слой в shell-фазе) степень извлечения выше, чем в макросистеме. Размерный эффект сильнее проявляется для метастабильных состояний.



**Рис. 2.** *a* — диаграмма состояний смеси вода ( $\text{H}_2\text{O}$ )–фенол ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ )–толуол ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) при  $T = 303.15$  К (темная область) и коноды core-shell-состояний капле радиусом 50 нм: светлые кружки — фенол в core-фазе, темные кружки — фенол в shell-фазе; *b* — концентрационная зависимость степени извлечения фенола для макросистемы (пунктир) и капле радиусом 50 и 25 нм (квадраты и кружки соответственно). Темные символы — состояния с фенолом в shell-фазе.

Изменение степени извлечения является закономерным следствием размерных эффектов при фазовых равновесиях. Эффективность микроэкстракции связана не только с увеличением поверхности массообмена, но и с изменением равновесного состава сосуществующих фаз. Степень извлечения может и понижаться, и возрастать. Это определяется расположением сосуществующих фаз в core-shell-структуре, составом смеси и свойствами (молярный объем, поверхностное натяжение) компонентов. Понимание этих закономерностей позволяет формализовать выбор экстрагентов и способов диспергирования.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМХ РАН.

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] С.Г. Дмитриенко, В.В. Апяри, В.В. Толмачева, М.В. Горбунова, Журн. аналит. химии, **75** (10), 867 (2020). DOI: 10.31857/s0044450220100059 [S.G. Dmitrienko, V.V. Apyari, V.V. Tolmacheva, M.V. Gorbunova, J. Anal. Chem., **75** (10), 1237 (2020). DOI: 10.1134/S1061934820100056].
- [2] С.Г. Дмитриенко, В.В. Апяри, В.В. Толмачева, М.В. Горбунова, Журн. аналит. химии, **76** (8), 675 (2021). DOI: 10.31857/s0044450221080041 [S.G. Dmitrienko, V.V. Apyari, V.V. Tolmacheva, M.V. Gorbunova, J. Anal. Chem., **76** (8), 907 (2021). DOI: 10.1134/S1061934821080049].
- [3] В.А. Крылов, В.В. Волкова, О.А. Савельева, Аналитика и контроль, **17** (1), 81 (2013). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18802661>
- [4] В.А. Крылов, П.В. Мосягин, Вестн. Нижегород. ун-та, № 3-1, 92 (2012). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17839154>
- [5] A.S. Shirinyan, M. Wautelet, Nanotechnology, **15** (12), 1720 (2004). DOI: 10.1088/0957-4484/15/12/004
- [6] G. Guisbiers, Adv. Phys. X, **4**, 1668299 (2019). DOI: 10.1080/23746149.2019.1668299
- [7] В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева, Письма в ЖЭТФ, **97** (7), 473 (2013). DOI: 10.7868/S0370274X13070072 [V.B. Fedoseev, E.N. Fedoseeva, JETP Lett., **97** (7), 408 (2013). DOI: 10.1134/S0021364013070059].
- [8] В.Б. Федосеев, Письма в ЖТФ, **47** (3), 34 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.03.50573.18409 [V.B. Fedoseev, Tech. Phys. Lett., **47** (2), 135 (2021). DOI: 10.1134/S1063785021020036].
- [9] В.Б. Федосеев, Высокомолекуляр. соединения А, **63** (5), 295 (2021). DOI: 10.31857/s2308112021050047 [V.B. Fedoseev, Polym. Sci. A, **63** (5), 445 (2021). DOI: 10.1134/S0965545X21050047].
- [10] В.Б. Федосеев, ФТТ, **63** (10), 1458 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51391.115 [V.B. Fedoseev, Phys Solid State, **63**, 1650 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421100127].
- [11] A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev, J. Mol. Liq., **278**, 363 (2019). DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.050

- [12] B.D.B. Darwent, C.A. Winkler, J. Phys. Chem., **47** (6), 442 (1943). DOI: 10.1021/j150429a005
- [13] H. Binous, F. Shehzad, A. Housseine, A. Bellagi, *Wolfram demonstrations project* (2015) [Электронный ресурс]. <https://demonstrations.wolfram.com/EffectOfTemperatureOnSolubilityOfAnilineMethylcyclopentaneHe/>
- [14] M.O. Abdullah, K.F. Al-Jiboury, B. Yaseen, Al-Khwarizmi Eng. J., **4** (4), 9 (2008). <https://alkej.uobaghdad.edu.iq/index.php/alkej/article/view/605/568>