

УДК 544.012

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-167-186

**А.М. Елохов**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

**ФЕНОМЕН ТОЧКИ ПОМУТНЕНИЯ В РАСТВОРАХ НЕИОННЫХ  
ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ  
И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ (ОБЗОР)  
II. ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ НА ТОЧКУ ПОМУТНЕНИЯ**

*В работе описано влияние неорганических солей на температуру точки помутнения оксиэтилированных поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимеров. Проиллюстрированы различные подходы к изучению систем неорганическая соль – ПАВ – вода и связь природы соли с ее высаливающей способностью. Приведены теории, объясняющие влияние солей на точку помутнения.*

**Ключевые слова:** оксиэтилированные ПАВ; неионные ПАВ; полиэтиленгликоли; температура точки помутнения; водорастворимые полимеры, высаливание

**A.M. Elokhov**

Perm State University, Perm, Russia

Institute of Technical Chemistry UB RAS, Perm, Russia

**PHENOMEN OF CLOUD POINT IN OXYETHYLATED NONIONIC  
SURFACTANTS AND WATER-SOLUBLE POLYMERS SOLUTIONS (REVIEW)  
II. INORGANIC SALTS INFLUENCE ON CLOUD POINT**

*The paper describes effect of inorganic salts on oxyethylated surfactants and water-soluble polymers cloud point temperature. Illustrate different approaches to study of inorganic salt - surfactant - water systems and connection salt nature with salting-out ability. Results of theory explaining inorganic salts effect on cloud point.*

**Keywords:** oxyethylated surfactants; nonionic surfactants; polyethylene glycols; cloud point temperature; water-soluble polymers; salting-out

В первой части обзора [1] подробно описан феномен точки помутнения в водных растворах оксиэтилированных ПАВ (ОЭ-ПАВ) и водорастворимых полимеров на примере полиэтиленгликолей и триблоксополимеров оксидов этилена и пропилена различной молекулярной массы. Одним из важных аспектов практического применения указанного феномена в практике мицеллярной экстракции является установление влияния неорганических солей на температуру помутнения.

Использование высаливателя является распространенным приемом при осуществлении экстракции с оксиэтилированными ПАВ, имеющими высокую температуру помутнения [2–4], полиэтиленгликолями [5–7] и ионными ПАВ [8–10]. При этом роль высаливателя сводится к снижению температуры помутнения вплоть до комнатной.

#### **Понятие «высаливание» и «всаливание»**

Первые количественные экспериментальные данные по высаливанию газов-неэлектролитов из водных растворов электролитов получены И.М. Сеченовым в 1875 г. [11], а систематические исследования влияния солей на двойные жидкостные системы проведены И.А. Каблуковым [12] и Д.П. Коноваловым [13] в начале XX в. Основопологающей работой по высаливанию биологических макромолекул следует считать работы Ф. Гофмейстера [14].

Термин «высаливание» имеет несколько взаимосвязанных определений:

- выделение вещества из раствора путем введения в раствор другого, как правило, хорошо растворимого в данном растворителе вещества [15];

- седиментация гидрофильных коллоидов при создании в растворе значительных концентраций электролита;

- увеличение экстрагируемости распределяющихся веществ в двухфазных экстракционных системах жидкость – жидкость при введении в одну из фаз больших количеств неэкстрагирующегося электролита;

- уменьшение растворимости в воде газов, жидких или твердых неэлектролитов под действием растворенных в ней электролитов [16].

Под «всаливанием» понимают обратный процесс, то есть увеличение растворимости неэлектролита под действием введенного в раствор электролита [15].

Применительно к системам высаливатель – ПАВ – вода под термином «высаливание» будем понимать снижение температуры помутнения растворов ПАВ в присутствии соли в политермических условиях или уменьшения растворимости ПАВ в растворе электролита в изотермических условиях. Термин «всаливание» в политермических условиях может быть интерпретирован как увеличение температуры помутнения раствора ПАВ под действием соли, а в изотермических условиях, в связи с неограниченной растворимостью большинства ОЭ-ПАВ в воде, данный термин не применим.

#### **Методы изучения растворимости в системах высаливатель – ПАВ – вода**

Растворимость в псевдотрехкомпонентных системах, образованных полимером (ОЭ-ПАВ), высаливателем и водой можно изучать как в изотермических, так и в политермических условиях.

В политермических условиях изучение проводят теми же методами, что описаны в первой части обзора [1] для фиксирования температуры

точки помутнения. При этом для изучения равновесий с участием твердых фаз используется только визуально-политермический метод [17], на который накладывается два существенных ограничения – он не применим для сильноокрашенных, непрозрачных смесей и не позволяет установить составы сосуществующих фаз.

Существенно шире перечень изотермических методов, которые можно разделить на аналитические, полуаналитические, физические и графоаналитические.

Аналитический метод заключается в химическом анализе состава каждой из равновесных фаз после их разделения. Например, в работе [18] описано исследование растворимости в системе  $MgSO_4$  – ПЭГ – вода при  $25^\circ C$ . Содержание высаливателя определяли атомно-абсорбционной спектроскопией, ПЭГ и воду по разности после высушивания фаз при  $70^\circ C$ . Для некоторых ПАВ, содержащих в своей структуре хромофорные группы, может использоваться спектрофотометрический метод. Например, оксиэтилированные алкилфенолы могут быть определены спектрофотометрически по максимуму поглощения, отвечающему ароматической системе [19, 20]. В случае ПАВ, не имеющих хромофорных групп возможно сочетание химического анализа и рефрактометрии [21]. При этом показатель преломления жидкой фазы может быть описан уравнением

$$n_D^{25} = 1.3325 + Aw_{\text{соль}} + Bw_{\text{ПАВ}},$$

где  $A$  и  $B$  – константы, определяемые из градуировочных графиков;  $w_{\text{соль}}$  и  $w_{\text{ПАВ}}$  – содержание высаливателя и ПАВ (мас.%).

Определяя экспериментально содержание высаливателя и показатель преломления можно

рассчитать содержание ПАВ в равновесных жидких фазах.

Метод изотермического титрования является примером полуаналитических методов и основан на титровании смеси двух компонентов раствором третьего компонента до гомогенизации смеси или образования расслаивания. Метод позволяет быстро и точно определить границу области расслаивания, но не позволяет исследовать равновесия с участием твердых фаз. Если построить графическую зависимость содержания одного из титруемых компонентов от содержания титранта на бинодальной кривой, то определив концентрацию одного из компонентов в жидкой фазе, можно найти содержание оставшихся компонентов и построить ноды в области расслаивания [17, 22, 23].

Другим способом определения состава равновесных фаз является метод, основанный на правиле рычага [24]. Вычислив отношение масс верхней и нижней фазы ( $R$ ) можно рассчитать содержание компонентов в каждой из фаз по уравнению:

$$w_i^{\text{ПАВ}} = \frac{w_i^{\text{об}}}{R} - \left( \frac{1-R}{R} \right) w_i^{\text{водн}},$$

где индекс  $i$  отвечает номеру компонента ( $i = 1, 2, 3$ );  $\text{ПАВ}$ ,  $\text{водн}$ ,  $\text{об}$  соответствуют обозначениям фаз – обогащенной ПАВ, водной и общему содержанию  $i$ -ого компонента в системе соответственно.

Расчет составов равновесных фаз возможен и по уравнениям Отмера-Банкрофта [25]:

$$\lg \left( \frac{100 - w_1^{\text{ПАВ}}}{w_1^{\text{ПАВ}}} \right) = a + b \lg \left( \frac{100 - w_2^{\text{водн}}}{w_2^{\text{водн}}} \right),$$

$$\lg \left( \frac{w_3^{\text{водн}}}{w_2^{\text{водн}}} \right) = c + d \lg \left( \frac{w_3^{\text{ПАВ}}}{w_1^{\text{ПАВ}}} \right),$$

где  $w_1, w_2, w_3$  отвечают массовой доле высаливателя, ПАВ и воды, соответственно;  $a, b, c, d$  – коэффициенты пропорциональности.

Физические методы позволяют провести расчет фазовых равновесий на основе различных термодинамических моделей [19, 26].

Исследование систем с ПАВ изотермическим методом сечений является отличительной чертой Пермской научной школы физико-химического анализа [27]. Метод предложен Р.В. Мерцлиным и Н.И. Никурашиной [23] и основан на построении функциональной зависимости какого-либо физического свойства жидкой фазы (чаще всего показателя преломления) от содержания компонентов в смесях, расположенных на определенных сечениях треугольника состава. Метод позволяет установить температурно-концентрационные границы фазовых переходов, а также графически определить составы сосуществующих фаз и критические точки на бинальных кривых. С середины 2000-х гг. описанным методом изучено более 40 поликомпонентных систем, содержащих ПАВ, при различных температурах [4, 10, 28–30].

#### Способы определения высаливающей способности электролитов

Изменение температуры помутнения водных растворов ЕО-ПАВ и полимеров в присутствии неорганических солей изучалось многими авторами. Предложено несколько подходов для оценки высаливающей способности солей или отдельных ионов, которые можно разделить на две большие группы – политермические и изотермические.

В первом приближении высаливающую способность в политермических условиях можно оценить по зависимости температуры помутне-

ния ( $T_n$ ) раствора ПАВ с фиксированной концентрацией от концентрации электролита (молярной или моляльной) [31]. При этом характеристикой высаливающей способности может являться как величина снижения температуры помутнения ( $\Delta T$ ) при фиксированной концентрации электролита:

$$\Delta T = T'_n - T_n,$$

где  $T_n$  – температура помутнения раствора ПАВ без высаливателя, так и минимальная концентрация электролита, вызывающая расслаивание ( $C_{min}$ ) при фиксированной температуре. При этом знак  $\Delta T$  определяет, является электролит высаливателем ( $\Delta T > 0$ ) или всаливателем ( $\Delta T < 0$ ), а  $C_{min}$  может характеризовать только величину всаливающего или высаливающего эффекта. Чем больше абсолютное значение  $\Delta T$  или меньше  $C_{min}$ , тем сильнее высаливающая или всаливающая способность электролита. При этом характеризовать высаливающую способность можно и величиной  $T_n$ : чем она меньше при фиксированной концентрации электролита, тем выше высаливающая способность.

Второй подход основан на предположении, что зависимость температуры помутнения или  $\Delta T$  от молярной концентрации высаливателя ( $C$ ) является линейной [32]:

$$T'_n = T_n + bC,$$

$$\Delta T = bC, \text{ причем } \Delta T = T'_n - T_n.$$

При этом высаливающую способность оценивают по величине коэффициента  $b$ , найденного методом наименьших квадратов:

$$b = \frac{\sum \Delta C}{\sum C^2}.$$

При  $b < 0$  соль обладает высаливающим действием, при  $b > 0$  – всаливающим.

Предложен подход сравнения высаливающей способности, исходя из модифицированного уравнения Сеченова [33]:

$$\lg \frac{T_{\Pi}}{T_{\Pi}^0} = -kC,$$

где  $C$  – молярная концентрация электролита;  $k$  – коэффициент, являющийся характеристикой высаливающей способности.

Очевидно, чем больше величина  $k$ , тем сильнее высаливающее действие соли. Данный метод является более общим случаем второго подхода, так как предполагает, что политерма, построенная в координатах  $T_{\Pi} = f(C)$ , является экспоненциальной, а не линейной.

Н. Schott [34] предложил оценивать высаливающую способность ионов расчетным способом. Концентрацию высаливателя выражают величиной «молярной силы»  $W$  ( $C$  – молярная концентрация иона высаливателя,  $z$  – его заряд):

$$W = \sum Cz.$$

Для расчета величины снижения температуры помутнения индивидуальным ионом ( $\Delta T_{\text{ион}}$ ) принимают, что  $\Delta T_{\text{NO}_3} = 0$ , а общая величина снижения температуры помутнения высаливателем есть величина аддитивная:

$$\Delta T(\text{Kat}_n \text{An}_m) = n\Delta T_{\text{Kat}} + m\Delta T_{\text{An}}.$$

Предложен способ оценки высаливающей способности индивидуальных ионов на основании политермы, построенной в координатах температура помутнения ( $T_{\Pi}$ ) как функция моляльной концентрации ионов высаливателя ( $C_{\text{ион}}$ ) при фиксированной концентрации ПАВ [35]. При этом характеристикой высаливающей способности служат величины  $\Delta T$  ( $T_{\Pi}$ ) или  $C_{\text{min}}$ , определяемые, как в первом способе. Отличительной особенностью предложенного метода является анализ всей политермы, в том числе и равновесий с

участием твердых фаз. В зависимости от природы соли существуют два общих вида политерм, представленных на рисунке. В общем случае на политерме можно выделить три участка – область высаливания (BC, BF), всаливания (AB, CD) и область монотектического равновесия (DE, FG). При этом для каждой пары высаливатель – ПАВ существует определенная температура, ниже которой соль не влияет на растворимость ПАВ. Эта температура соответствует участку FG (схема 1) или точке C (схема 2). Способов, позволяющих сравнивать высаливающую способность в изотермических условиях существенно меньше, так как единственным изменяемым параметром является концентрация.

Наиболее простым способом является анализ бинодальных кривых, построенных в координатах  $w_{\text{ПАВ}} = f(C_{\text{высал.}})$ , при этом используют моляльную или молярную концентрацию высаливателя [36, 37]. При фиксированном содержании ПАВ высаливающая способность характеризуется концентрацией соли, необходимой для образования расслаивания. Очевидно, чем она меньше, тем сильнее высаливающая способность.

Вторым способом является использование уравнения Сеченова в классическом виде [37–39]:

$$\lg \frac{S_x}{S_x^0} = -kC,$$

где  $C$  – молярная концентрация электролита;  $k$  – коэффициент, являющийся характеристикой высаливающей способности;  $S_x$  – растворимость ПАВ в воде в присутствии высаливателя;  $S_x^0$  – растворимость ПАВ в воде.

Однако уравнение Сеченова выполняется лишь в узком концентрационном интервале, а полученное значение коэффициента высалива-

ния нельзя использовать для характеристики высаливающего действия ионов соли.

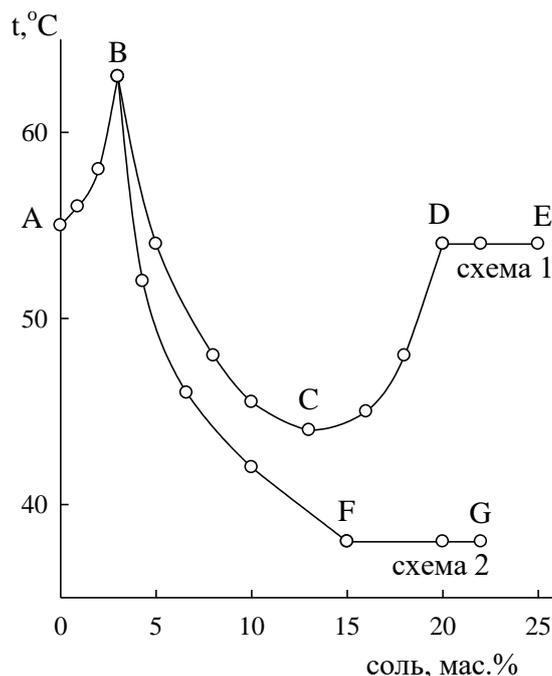


Рис. Схема политермических сечений, используемых для оценки высаливающей способности

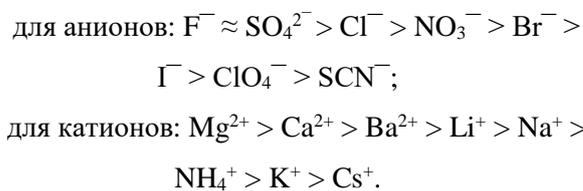
### Влияние электролитов на точку помутнения

Систематическое изучение влияния солей на растворимость неэлектролитов позволило сформулировать ряд закономерностей, на основе которых строятся различные теории высаливания [40]:

- 1) В большинстве случаев электролиты понижают растворимость неэлектролитов в воде.
- 2) Чем меньше радиус иона при данном заряде, тем большим высаливающим действием он обладает. Увеличение радиуса иона приводит к уменьшению высаливания и переходу к всаливанию.
- 3) Порядок действия солей сохраняется для многих, но не для всех электролитов.
- 4) Наблюдается пропорциональность между изменением логарифма коэффициента активности неэлектролита и концентрацией соли, выраженной в молях на литр.

Для оценки высаливающей способности неорганических ионов часто используют лиотропные

ряды, впервые полученные Ф. Гофмейстером при изучении влияния электролитов на высаливание белков из водных растворов [14, 41]. Ряды Гофмейстера используют для объяснения высаливания полимеров, поверхностно-активных веществ, коагулирующего действия ионов и их влияния на набухание полимеров. Ионы в лиотропных рядах расположены по уменьшению их энергии гидратации и соответственно по уменьшению оказываемого действия:



При этом положение иона в рядах Гофмейстера может варьироваться в зависимости от температуры, природы растворителя и высаливаемого компонента. Поэтому при сравнении высаливающей способности солей по отношению к ОЭ-ПАВ и ПЭГ необходимо рассматривать связь высаливающего действия иона, его действия на

структуру воды, а также структурирование воды вокруг оксиэтиленовых фрагментов ПАВ [42].

Природа взаимодействия ПАВ – вода описана в первой части обзора [1], следует лишь отметить, что в водном растворе ПАВ подвергается гидрофобной гидратации, что сопровождается усилением структуры воды вблизи мицеллы ПАВ [43].

Природа взаимодействия ионы высаливателя – вода определена О.Я. Самойловым [43]. Способность иона к гидратации характеризуется поверхностной плотностью расположения ионов воды в первом координационном слое иона ( $\rho'$ ). Если  $\rho'$  для иона меньше, чем для чистой воды ( $\rho'_{\text{H}_2\text{O}}$ ), то ион усиливает трансляционное движение (частоту активированных скачков) молекул воды и частично разрушает структуру раствора ( $\Gamma^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ). Подобные ионы названы *ионами с отрицательной гидратацией* или *деструктурирующими ионами*. Соответственно, ионы с положительной гидратацией или структурирующие ионы, для которых  $\rho' > \rho'_{\text{H}_2\text{O}}$ , затрудняют обмен ближайших к иону молекул воды и усиливают структуру раствора. Отметим, что чем меньше радиус и больше заряд иона, тем выше степень его гидратации.

Т.И. Нифантьевой с соавторами [42] показано, что в присутствии анионов, структурирующих воду ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), выгодным с точки зрения изменения энтропии системы оказывается усиление гидрофобных взаимодействий между неполярными звеньями молекул ПЭГ, при которых высвобождается часть структурированной вокруг них воды. В присутствии деструктурирующих анионов ( $\Gamma^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ) возможно разворачивание цепи ПЭГ, сопровождающееся структурированием вокруг нее воды, компенсирующим

действие анионов, т. е. всаливание полимера. Однако при высоких концентрациях этих анионов, когда разрушается не только решетка воды в объеме растворителя, но затрудненным оказывается структурирование воды вокруг оксиэтиленовых групп ПЭГ, равновесие смещается в сторону высаливания полимера. При этом соли, в состав которых входят анионы, существенно не влияющие на структуру воды ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), не высаливают ПЭГ ни при каких концентрациях. Катион оказывает значительно меньшее влияние на высаливающую способность соли.

Большое количество исследований посвящено изучению влияния неорганических солей на температуру помутнения оксиэтилированных ПАВ и водорастворимых полимеров (ПЭГ, триблоксополимеров и др.). Результаты некоторых из них обобщены в таблице.

Несмотря на обилие работ в данной области, не существует единой теории, объясняющей действие неорганических солей на температуру помутнения водных растворов оксиэтилированных ПАВ. Однако большой массив экспериментальных данных позволяет сформулировать ряд общих закономерностей. При этом, как правило, влияние солей разделяют на эффект катиона и аниона [34]. Среди катионов высаливающим действием обладают только катионы натрия, калия, рубидия, цезия, аммония и тетраметиламмония, остальные катионы (лития, серебра, водорода, двух- и трехзарядные катионы) оказывают всаливающее действие вследствие возможности комплексообразования с оксиэтиленовыми группами ПАВ, которые рассматриваются как полидентатный лиганд [45–47]. В работах [48, 49] отмечается, что к комплексообразованию за счет ион-дипольного взаимодействия способны толь-

ко те катионы, радиус которых близок к радиусу витка спирали оксиэтиленовой цепи (0,133 нм), что делает невозможным участие в комплексообразовании катионов лития, магния и водорода. Указанное взаимодействие придает оксиэтиле-

новым фрагментам ПАВ слабокатионный характер, в результате чего наблюдается повышение температуры помутнения [50].

**Влияние солей на температуру помутнения неионных ПАВ и водорастворимых полимеров**

ПАВ	W <sub>ПАВ</sub> , мас.%	T <sub>п</sub> , °C	Ряды высаливателей	Ссылка
Triton X100	3,0	64,5	LiCl < KCl < NaCl NaI < NaBr < NaCl CrCl <sub>3</sub> < MnCl <sub>2</sub> < NaCl	56
	1,0	66,0	NaI* < NaBr** < NaCl < NaF AlCl <sub>3</sub> < MgCl <sub>2</sub> < NaCl	57
	2,0	65,0	HCl* < Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * < H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> * < Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * < Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * < Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * < LiNO <sub>3</sub> * < Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	30
	1,0	65,0	SCN <sup>-</sup> * < I <sup>-</sup> * < [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] <sup>2-</sup> * < ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> * < BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> * < SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> < S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	51
	2,0	65,0	Ag <sup>+</sup> * < Mn <sup>2+</sup> * < Cd <sup>2+</sup> * < Zn <sup>2+</sup> * ≈ Fe <sup>3+</sup> * < Cr <sup>3+</sup> * < Co <sup>2+</sup> * < Ni <sup>2+</sup> * < Fe <sup>2+</sup> *	58
	2,0	65,5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ** < Cl <sup>-</sup> < SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Pb <sup>2+</sup> * < Mg <sup>2+</sup> * < Na <sup>+</sup>	31
Triton X114	3,0	28,0	LiCl < KCl < NaCl NaI < NaBr < NaCl CrCl <sub>3</sub> < MnCl <sub>2</sub> < NaCl	56
Triton X405 (C <sub>8</sub> PhE <sub>30</sub> )	1,0	116,0	NaBr < NaCl < NaF KBr ≈ KNO <sub>3</sub> < K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> < K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> CuSO <sub>4</sub> ≈ MnSO <sub>4</sub> < ZnSO <sub>4</sub> < CoSO <sub>4</sub>	73
Triton WR-1339	2,0	93,8	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ** < Cl <sup>-</sup> < SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Pb <sup>2+</sup> * < Mg <sup>2+</sup> * < Na <sup>+</sup>	31
OPEO-30 (C <sub>8</sub> PhE <sub>35</sub> )	0,9	113,5	KBr < NaCl < NaF KNO <sub>3</sub> ≈ KBr < (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> < K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> < Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	59
C <sub>9</sub> PhE <sub>9,7</sub>	3,0	61,0	HCl* < H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> * < CaCl <sub>2</sub> < NaCl < NaOH < Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ≈ Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	60
Brij-35 (C <sub>12</sub> E <sub>23</sub> )	1,0	> 100	NaBr < NaCl < NaF KNO <sub>3</sub> < K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> < K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> CuSO <sub>4</sub> < ZnSO <sub>4</sub> ≈ CoSO <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> < (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> < K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ≈ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	61
C <sub>12</sub> E <sub>7</sub>	2,5	63,4	Li <sup>+</sup> < K <sup>+</sup> < Na <sup>+</sup> SCN <sup>-</sup> * < NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> < Br <sup>-</sup> < Cl <sup>-</sup> < SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	55
C <sub>12</sub> E <sub>8</sub>	3,0	75,0	CsI* < CsCl < (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl	62

Окончание таблицы

ПАВ	W <sub>ПАВ</sub> , мас.%	T <sub>п</sub> , °C	Ряды высаливателей	Ссылка
C <sub>12</sub> E <sub>6</sub>	1,0	46,5	NaI* < NaBr < NaCl < NaF	63
C <sub>12</sub> E <sub>9</sub>	1,0	85,0	KSCN* < KI* < KBr < KCl	
C <sub>12</sub> E <sub>10</sub>	1,0	88,0	KAn < NaAn	
C <sub>8</sub> E <sub>5</sub>	2,0	60,2	NaI* < NaBr < LiCl < NaCl ≈ KCl ≈ CsCl < NaF	64
C <sub>12</sub> E <sub>5</sub> P <sub>4</sub>	1,0	30,0	NaI* < NaNO <sub>3</sub> < NaBr < NaCl < NaOH < Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ≈ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> < Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> KSCN* < KClO <sub>4</sub> < KCl	65
E <sub>10</sub> P <sub>16</sub> E <sub>10</sub>	1,0	71,5	MgCl <sub>2</sub> < CaCl <sub>2</sub> < NaCl	66
E <sub>1</sub> P <sub>17</sub> E <sub>1</sub>	1,0	38,0	NaCl < Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> < Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
E <sub>25</sub> P <sub>40</sub> E <sub>25</sub>	1,0	86,0	KSCN* < KI* < KBr < KCl < KF	67
E <sub>13</sub> P <sub>30</sub> E <sub>13</sub>	1,0	62,0		
	2,0	60,0	NaSCN* < NaI* < NaBr < NaCl < NaF < Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	68
E <sub>2.5</sub> P <sub>31</sub> E <sub>2.5</sub>	1,0	57,3	HCl* < HCOOH* < CH <sub>3</sub> COOH*	69
	1,0	27,2	MgCl <sub>2</sub> < CaCl <sub>2</sub> < NaCl < Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> < Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
E <sub>103</sub> P <sub>39</sub> E <sub>103</sub>	2,5	> 100	NaBr < NaCl < NaF < Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> < Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	70
ПЭГ (M = 20000)	1,0	96,0	Li <sup>+</sup> < NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> < Ca <sup>2+</sup> ~ Ba <sup>2+</sup> < Sr <sup>2+</sup> < Cs <sup>+</sup> ≈ Na <sup>+</sup> ≈ Rb <sup>+</sup> ≈ K <sup>+</sup>	71
			I <sup>-</sup> < Br <sup>-</sup> < NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> < Cl <sup>-</sup> < CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> < HCOO <sup>-</sup> < F <sup>-</sup> < H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> < S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> < HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> < PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	72

Анионы, усиливающие структуру воды и конкурирующие с молекулами ПАВ за молекулы воды для создания гидратной оболочки, оказывают высаливающее действие. Это ортофосфат-, сульфат-, фторид-, хлорид- и гидроксид-ионы [40, 51]. Легкополяризуемые ионы большого радиуса (иодид-, тиоцианат-, перхлорат-ионы) вызывают увеличение количества несвязанной воды, что повышает гидратацию оксиэтиленовых фрагментов ПАВ, поэтому данные ионы оказывают всаливающее действие [46, 47, 52]. При этом анионы, расположенные в средней части ряда Гофмейстера (бромид- и нитрат-ионы), практически не оказывают влияния на температуру помутнения растворов ПАВ [53]. Конформационные изменения в полиоксиэтиленовых цепях, протекающие при нагревании растворов ПАВ, приводят к тому, что дипольный момент цепи может изменяться в зависимости от поля-

ризуемости аниона так, что сильно поляризующиеся ионы могут активно адсорбироваться в полиоксиэтиленовом слое, сообщая свойства полиэлектролита. Как следствие, устойчивость системы к фазовому разделению повышается и увеличивается температура точки помутнения. Так, сильная адсорбция иодид-иона приводит к всаливающему эффекту, в то время как бромид- и хлорид-ионы адсорбируются слабее и обладают высаливающим эффектом [49, 54].

Различные типы взаимодействия между ионами высаливателя и оксиэтиленовыми фрагментами ПАВ приводят к изменению структуры мицелл. Соли, обладающие высаливающим действием, приводят к сжатию мицелл, в то время как всаливатели разрыхляют структуру мицеллы [98]. Важно отметить, что действие солей не является абсолютным, часто всаливающее действие с ростом концентрации сменяется высали-

вающим [30, 51]. Описанный эффект, вероятно, объясняется структурными перестройками в мицеллах ПАВ с изменением концентрации высаливателя.

### Заключение

Представленные в обзоре экспериментальные данные и их интерпретация показывает, что влияние неорганических солей на температуру помутнения растворов неионных оксиэтилированных ПАВ и водорастворимых полимеров определяется как их гидратацией, так и различными типами взаимодействий ионов соли и молекул ПАВ. Суммарное действие вводимой соли определяется вкладом отдельных ионов, которые, как правило, проявляют противоположное действие. В настоящее время отсутствует единая теория, позволяющая описать даже на качественном уровне все многообразие эффектов наблюдаемых при высаливании ПАВ и водорастворимых полимеров из водных растворов. Созданию этой

теории будут способствовать исследования, посвященные влиянию солей–высаливателей на температуру помутнения водных растворов ПАВ, совершенствование теории растворов электролитов и коллоидных растворов. Важно отметить, что в литературе практически отсутствуют исследования по влиянию природы ПАВ на высаливающую способность солей. Между тем, изменение структуры ПАВ может приводить к появлению новых типов взаимодействия, что в итоге скажется на величине высаливающего действия соли.

Таким образом создание теории позволит, с одной стороны, проводить целенаправленный подбор высаливателя при разработке различных технологических процессов с участием ПАВ, а с другой стороны, установление взаимосвязи строения и свойств ПАВ, позволит «конструировать» ПАВ с прогнозируемой способностью к высаливанию.

### Библиографический список

1. Елохов А.М. Феномен точки помутнения в растворах неионных оксиэтилированных поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимеров (Обзор). I. Природа феномена // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 2(22). С. 79–91.
2. Davletbaeva P., Falkova M., Safonova E., et al. Flow method based on cloud point extraction for fluorometric determination of epinephrine in human urine // *Analytica Chimica Acta*. 2016. Vol. 911. P. 69–74.
3. Heidarizadi E., Tabaraki R. Simultaneous spectrophotometric determination of synthetic dyes in food samples after cloud point extraction using multiple response optimizations // *Talanta*. 2016. Vol. 148. P. 237–246.
4. Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С. Возможность использования систем соль магния–моноалкилполиэтиленгликоль–вода в мицеллярной экстракции // *Журнал неорганической химии*. 2016. Т. 61, № 2. С. 256–262.
5. Молочникова Н.П., Шкинев В.М., Мясоедов Б.Ф. Двухфазные системы на основе полимеров для выделения и разделения актиноидов в различных средах // *Радиохимия*. 1995. Т. 37, вып. 5. С. 385–396.
6. Shkinev V.M, Molochnikova, N.P., Zvarova T.I., et al. Extraction of complexes of lanthanides and actinides with Arsenazo III in an ammoni-

- um sulfate – poly (ethylene glycol) – water two-phase system // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1985. Vol. 88, № 1. P. 115–120.
7. *Zvarova T.I., Shkinev V.M., Vorobeva G.A., et al.* 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, № 5–6. P. 449–458.
  8. *Akl Z.F.* Micelle-mediated preconcentration using cationic surfactants for the spectrophotometric determination of uranium in aqueous solutions // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2016. Vol. 308. P. 693–700.
  9. *KaheI H., ChamsazI M., RounaghiI G.H.* Microextraction Method Based on Ligandless Ion-Pair Formation for Measuring the Cadmium Cation in Real Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry // *Food Analytical Methods*. 2016. Vol. 9, Is. 10. P. 2887–2895.
  10. *Леснов А.Е., Денисова С.А., Чухланцева Е.Ю., и др.* Гель-экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающихся системах «вода – катамин АБ – хлорид калия» и «вода – оксифос Б – сульфат аммония» // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015. Т. 23, № 4. С. 361–366.
  11. *Конник Э.И.* Высаливание – всаливание газообразных неэлектролитов в водных растворах электролитов // *Успехи химии*. 1977. Т. 46, № 6. С. 1097–1121.
  12. *Каблуков И.А.* Об упругости пара воноспиртовых растворов солей // *Журнал русского физико-химического общества*. 1891. Т. 23. С. 388–391.
  13. *Коновалов Д.П.* Об упругости паров растворов. Л.: АН СССР, 1928. 67 с.
  14. *Hofmeister F.* On the understanding of the effect of salts. Second report. On regularities in the precipitating effect of salts and their relationship to their physiological behavior // *Naunyn-Schmiedebergs Archiv fuer Experimented Pathologie und Pharmakologie*. 1888. Vol. 24, P. 247–260.
  15. *Химическая энциклопедия* / гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия. 1988, Т.1. 625 с.
  16. *Соловкин А.С.* Высаливание и количественное описание экстракционных процессов. М.: Атомиздат, 1969. 124 с.
  17. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
  18. *Salabat A.* The influence of salts on the phase composition in aqueous two-phase systems: experiments and predictions // *Fluid Phase Equilibria*. 2001. Vol. 187–188. P. 489–498.
  19. *Salabat A., Alinoori M.* Salt effect on aqueous two-phase system composed of nonylphenyl ethoxylate non-ionic surfactant // *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2008. Vol. 32. P. 611–614.
  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*. 2001. Vol. 34. P. 81–83.
  21. *Graber T.A., Galvez M.E., Galleguillos H.R.* Liquid-Liquid Equilibrium of the Aqueous Two-Phase System Water + PEG 4000 + Lithium Sulfate at Different Temperatures. Experi-

- mental Determination and Correlation // Journal of Chemical and Engineering Data. 2004. Vol. 49. P. 1661–1664.
22. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. 724 с.
23. *Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В.* Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1969. 122 с.
24. *Alvarez M.S., Moscoso F., Rodriguez A., et al.* Triton X surfactants to form aqueous biphasic systems: Experiment and correlation // Journal of Chemical Thermodynamics. 2012. Vol. 54. P. 385–392.
25. *Ulloa G., Coutens C., Sanchez M., et al.* Sodium salt effect on aqueous solutions containing Tween 20 and Triton X-102 // Journal of Chemical Thermodynamics. 2012. Vol. 47. P. 62–67.
26. *Foroutan M., Heidari N., Mohammadlou M., et al.* Effect of temperature on the (liquid + liquid) equilibrium for aqueous solution of nonionic surfactant and salt: Experimental and modeling // Journal of Chemical Thermodynamics. 2008. Vol. 40. P. 1077–1081.
27. *Кудряшова О.С., Мазунин С.А.* Пермская научная школа профессора Р.В. Мерцлина // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2016. Вып. 2(22). С. 17–40.
28. *Кудряшова О.С., Останина Н.Н., Леснов А.Е., и др.* Фазовые равновесия в системах вода – оксифос Б – неорганический высаливатель // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2013. № 2 (10). С. 9–15.
29. *Кудряшова О.С., Бортник К.А., Чухланцева Е.Ю., и др.* Растворимость в системах вода – катамин АБ – хлориды щелочных металлов или аммония // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 2. С. 290.
30. *Кудряшова О.С., Денисова С.А., Попова М.А., и др.* Фазовые равновесия в системах вода – сульфат щелочного металла или аммония – синтанол // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 2. С. 286.
31. *Schott H.* Salting in of nonionic surfactants by complexation with inorganic salts // Journal of Colloid and Interface Science. 1973. Vol. 43, № 1. P. 150–155.
32. *Schott H.* Comparing the surface chemical properties and the effect of salts on the cloud point of a conventional nonionic surfactant, octoxynol 9 (Triton X-100), and of its oligomer, tyloxapol (Triton WR-1339) // Journal of colloid and interface science. 1998. Vol. 205, № 2. P. 496–502.
33. *Архипов В.П., Идиятуллин З.Ш.* Экстракция фенола из водных растворов с помощью оксиэтилированных изононилфенолов АФ-9-9, АФ-9-10 в присутствии хлорида натрия // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19, № 5. С. 8–11.
34. *Schott H., Royce A.E., Hant S.K.* Effect of Inorganic Additives on Solutions of Nonionic Surfactants. VII. Cloud Point Shift Values of Individual Ions // Journal of Colloid and Interface Science. 1984. Vol. 98, № 1. P. 196–201.
35. *Elokhov A.M., Lesnov A.E., Kudryashova O.S.* Effect of the Nature of a Salting-Out Agent Anion on the Phase Separation of a Potassium Salt–Potassium Bis(alkyl polyoxyethylene)phosphate–Water Systems // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. Vol. 90, № 10. P. 1972–1977.

36. Шестопалова Н.Б., Чернова Р.К. Влияние солей натрия на фазовое разделение в системе «(ОП-10) – H<sub>2</sub>O» // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2014. Т. 20, № 2. С. 322–328.
37. Stankova A.V., Elokhov A.M., Denisova S.A., et al. Specific Features of the Salting-out of Oxyethylated Nonylphenols Using Inorganic Salts at 25°C // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017. Vol. 91, №5. P. 880–886.
38. Ягодин Г.А. Основы жидкостной экстракции. М.: Химия, 1980. 400 с.
39. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: Издательский центр «Издательство МГУ», 1952. 628 с.
40. Сергеева В.Ф. Высаливание и всаливание неэлектролитов // Успехи химии, 1965. Т. 34. № 4. С. 717–733.
41. Collins K.D., Washabaugh M.W. The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces // Quarterly Review of Biophysics. 1985. Vol. 18, № 4. P. 323–422.
42. Нифантьева Т.И., Матюшова В., Адамцова З., и др. Двухфазные водные системы на основе полиэтиленгликоля и неорганических солей // Высокомолекулярные соединения. 1989. Т. (А) 31, № 10. С. 2131–2135.
43. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд. АН СССР, 1957. 179 с.
44. Inoue T., Ohmura H., Murata D. Cloud point temperature of polyoxyethylene-type nonionic surfactants and their mixtures // Journal of Colloid and Interface Science. 2003. Vol. 258, P. 374–382.
45. Morini M.A., Messina P.V., Schulz P.C. The interaction of electrolytes with non-ionic surfactant micelles // Colloid and Polymer Science. 2005. Vol. 283. P. 1206–1218.
46. Schott H., Han S.K. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants II // Journal of pharmaceutical sciences. 1975. Vol. 64, № 4. P. 658–664.
47. Schott, H., Royce A.E. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants VI: further cloud point relations // Journal of pharmaceutical sciences. 1984. Vol. 73, № 6. P. 793–799.
48. Delduca P.G., Jaber A.M.Y., Moody G.J., et al. Tetraphenylborate salts of alkali and alkaline earth metal complex cations // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1978. Vol. 40, № 2. P. 187–193.
49. Чернова Р.К., Шестопалова Н.Б., Козлова Л.М. Некоторые аспекты влияния электролитов на фазовое разделение и «cloud point» экстракцию азорубина в системе (ОП-10) – H<sub>2</sub>O // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, № 4. С. 11–16.
50. Schott H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants: X. micellar properties // Journal of colloid and interface science. 1995. Vol. 173, №. 2. P. 265–277.
51. Schott H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants. XIV. Effect of Chaotropic Anions on the Cloud Point of Octoxynol 9 (Triton X-100) // Journal of Colloid and Interface Science. 1997. Vol. 189, № 1. P. 117–122.
52. Schick M.J. Surface films of nonionic detergents – I. Surface tension study // Journal of Colloid Science. 1962. Vol. 17, № 9. P. 801–813.

53. *Schott H.* Lyotropic numbers of anions from cloud point changes of nonionic surfactants // *Colloids and Surfaces*. 1984. Vol. 11, № 1–2. P. 51–54.
54. *Komaromy-Hiller G., Calkins N., Wandruszka R.* Changes in polarity and aggregation number upon clouding of a nonionic detergent: effect of ionic surfactants and sodium chloride // *Langmuir*. 1996. Vol. 12, № 4. P. 916–920.
55. *Deguchi K., Meguro K.* The effects of inorganic salts and urea on the micellar structure of nonionic surfactant // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1975. Vol. 50, № 2. P. 223–227.
56. *Koshy L., Saiyad A.H., Rakshit A.K.* The effects of various foreign substances on the cloud point of Triton X 100 and Triton X 114 // *Colloid and Polymer Science*. 1996. Vol. 274, № 6. P. 582–587.
57. *Mahajan R.K., Vohra K.K., Kaur N., et al.* Organic additives and electrolytes as cloud point modifiers in octylphenol ethoxylate solutions // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2008. Vol. 11, № 3. P. 243–250.
58. *Schott H.* Effect of Inorganic Additives on Solutions of Nonionic Surfactants XV. Effect of Transition Metal Salts on the Cloud Point of Octoxynol 9 (Triton X-100) // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1997. Vol. 192, P. 458–462.
59. *Rocha S.A.N., Costa C.R., Celino J.J., et al.* Effect of Additives on the Cloud Point of the Octylphenol Ethoxylate (30EO) Nonionic Surfactant // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2013. Vol. 16, № 3. P. 299–303.
60. *Shinoda K., Takeda H.* The effect of added salts in water on the hydrophile-lipophile balance of nonionic surfactants: the effect of added salts on the phase inversion temperature of emulsions // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1970. Vol. 32, № 4. P. 642–646.
61. *Batıgöç Ç., Akbaş H.* Spectrophotometric determination of cloud point of Brij 35 nonionic surfactant // *Fluid Phase Equilibria*. 2011. Vol. 303, № 1. P. 91–95.
62. *Corti M., Minero C., Cantù L., et al.* Effect of electrolytes and hydrocarbons on the cloud point transition of C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> solutions // *Surfactants in Solution*. Springer US, 1986. P. 233–242.
63. *Sharma K.S., Patil S.R., Rakshit A.K.* Study of the cloud point of C<sub>12</sub>E<sub>n</sub> nonionic surfactants: effect of additives // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003. Vol. 219, № 1. P. 67–74.
64. *Weckström, K, Zulauf M.* Lower consolute boundaries of a poly (oxyethylene) surfactant in aqueous solutions of monovalent salts // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1985. Vol. 81, № 12. P. 2947–2958.
65. *Chai J.L., Mu J.H.* Effects of various additives on the cloud point of dodecyl polyoxyethylene polyoxypropylene ether // *Colloid Journal*. 2002. Vol. 64, № 5. P. 550–555.
66. *Xiuli L., H. Jian, S. Wanguo, et al.* Effect of additives on the cloud points of two tri-block copolymers in aqueous solution // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2004. Vol. 237, № 1. P. 1–6.
67. *Bahadur P., Pandya K., Almgren M., et al.* Effect of inorganic salts on the micellar behaviour of ethylene oxide-propylene oxide block copolymers in aqueous solution // *Colloid and Polymer Science*. 1993. Vol. 271, № 7. P. 657–667.

68. Sharma R., Bahadur P. Effect of different additives on the cloud point of a polyethylene oxide-polypropylene oxide-polyethylene oxide block copolymer in aqueous solution // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2002. Vol. 5, № 3. P. 263–268.
69. Shaheen A., Kaur N., Mahajan R.K. Influence of various series of additives on the clouding behavior of aqueous solutions of triblock copolymers // *Colloid and Polymer Science*. 2008. Vol. 286, № 3. P. 319–325.
70. Patel K., Bharatiya B., Kadam Y., et al. Micellization and clouding behavior of EO–PO block copolymer in aqueous salt solutions // *Journal of surfactants and detergents*. 2010. Vol. 13, № 1. P. 89–95.
71. Ataman M. Properties of aqueous salt solutions of poly (ethylene oxide). Cloud points,  $\theta$ -temperatures // *Colloid and polymer science*. 1987. Vol. 265, № 1. P. 19–25.
72. Ataman M., Boucher E.A. Properties of aqueous salt solutions of poly(ethylene oxide) // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1982. Vol. 20, № 9. P. 1585–1592.
73. Akbas H, Batıgöç C. Spectrometric studies on the cloud points of Triton X-405 // *Fluid Phase Equilibria*. 2009. Vol. 279, P. 115–119.
74. Elokhovaly A.M., Kudryashova O.S., Lesnov A.E. Simultaneous spectrophotometric determination of epinephrine in human urine", *Analytica Chimica Acta*, Vol. 911, pp. 69–74.
3. Heidarizadi E. and Tabaraki R. (2016), "Simultaneous spectrophotometric determination of synthetic dyes in food samples after cloud point extraction using multiple response optimizations", *Talanta*, Vol. 148, pp. 237–246.
4. Elokhovaly A.M., Kudryashova O.S. and Lesnov A.E. (2016), "Potential of Magnesium Salt – Monoalkylpolyethylene Glycol – Water Systems for Use in Micellar Extraction", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 61, №. 2, pp. 243–249.
5. Molochnikova, N.P., Shkinev, V.M. and Myasoedov, B.F. (1995), "Two-phase systems based on polymers for isolation and separation of actinides in various media", *Radiochemistry*, 1995, Vol. 37, no. 5, pp. 385–396. (In Russ).
6. Shkinev, V.M, Molochnikova, N.P., Zvarova, T.I., Spivakov, B.Y., Myasoedov B.F. and Zolotov, Y. A. (1985), "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*, Vol. 88, no. 1, pp. 115–120.
7. Zvarova, T.I., Shkinev, V.M., Vorobeva, G.A., Spivakov, B.Y. and Zolotov Y.A. (1984), "Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents: application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer", *Microchimica Acta*, Vol. 84, no. 5–6, pp. 449–458.
8. Akl, Z.F. (2016), "Micelle-mediated preconcentration using cationic surfactants for the spectrophotometric determination of uranium in

### References

1. Elokhovaly A.M. (2016), "Phenomenon of the cloud point in solutions of nonionic oxyethylated surfactants and water-soluble polymers (Review). I. The nature of the phenomenon", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*, no. 2(22), pp. 79–91. (In Russ).
2. Davletbaeva, P., Falkova, M., Safonova, E., Moskvin, L. and Bulatov, A. (2016), "Flow method based on cloud point extraction for flu-

- aqueous solutions", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 308, pp. 693–700.
9. Kahe1, H., Chamsaz1. M. and Rounaghi1, G.H. (2016), "Microextraction Method Based on Ligandless Ion-Pair Formation for Measuring the Cadmium Cation in Real Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Food Analytical Methods*, Vol. 9, no. 10, pp. 2887–2895.
  10. Lesnov, A.E., Denisova, S.A., Chukhlantseva, E.Yu., Zabolotnykh, S.A. and Ostanina, N.N. (2015), "Gel-extraction of thiocyanate metal complexes in delaminating systems "water – catamin AB –potassium chloride" and "water – oxyphos B – ammonium sulphate", *Chemistry for Sustainable Development*, Vol. 23, no. 4, pp. 361–366. (In Russ).
  11. Konnik, E.I. (1977), "Salting-out – salting-in of gaseous non-electrolytes in aqueous electrolyte solutions", *Russian Chemical Reviews*, Vol. 46, no. 6, pp. 1097–1121. (In Russ.).
  12. Kablukov, I.A. (1891), "On the elasticity of vapor of water-alcohol salts solutions", *Journal of Russian Physico-Chemical Society*, Vol. 23, pp. 388–391. (In Russ.).
  13. Konovalov, D.P. *Ob uprugosti parov rastvorov* [On the elasticity of solution vapors]. (1928) Leningrad, AS USSR. (In Russ.).
  14. Hofmeister, F. (1888), "On the understanding of the effect of salts. Second report. On regularities in the precipitating effect of salts and their relationship to their physiological behavior", *Naunyn-Schmiedebergs Archiv fuer Experimented Pathologie und Pharmakologie*, Vol. 24, pp. 247–260.
  15. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical Encyclopedia]. (1988) Moscow, Soviet Encyclopedia, Vol.1. (In Russ.).
  16. Solovkin, A.S. *Vysalivaniye i kolichestvennoye opisaniye ekstraktsionnykh protsessov* [Salting-out and quantitative description of extraction processes]. (1969) Moscow, Atomizdat. (In Russ.)
  17. Anosov, V.Ya., Ozerova, M.I. and Fialkov, Yu.Ya. *Osnovy fiziko-khimicheskogo analiza* [Fundamentals of physical and chemical analysis]. (1976) Moscow, Nauka. (In Russ.).
  18. Salabat, A. (2001), "The influence of salts on the phase composition in aqueous two-phase systems: experiments and predictions", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 187–188, pp. 489–498.
  19. Salabat, A. and Alinoori, M. (2008), "Salt effect on aqueous two-phase system composed of nonylphenyl ethoxylate non-ionic surfactant", *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Vol. 32, pp. 611–614.
  20. Salabat, A., Moghadam, S.T. and Far, M.R. (2001), "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*, Vol. 34, pp. 81–83.
  21. Graber, T.A., Galvez, M.E. and Galleguillos, H.R. (2004), "Liquid-Liquid Equilibrium of the Aqueous Two-Phase System Water + PEG 4000 + Lithium Sulfate at Different Temperatures. Experimental Determination and Correlation", *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 49, pp. 1661–1664.
  22. Traibal, R. *Zhidkostnaya ekstraktsiya* [Liquid extraction]. (1966) Moscow, Khimiya. (In Russ.).

23. Nikurashina, N.I. and Mertslin, R.V. *Metod secheniy. Prilozheniye k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnykh sistem* [Method of sections. Application to study of multiphase state of multicomponent systems]. (1969) Saratov, Saratov University. (In Russ.)
24. Alvarez, M.S., Moscoso, F., Rodriguez, A., Sanroman, M.A. and Deive, F.J. (2012), "Triton X surfactants to form aqueous biphasic systems: Experiment and correlation", *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 54, pp. 385–392.
25. Ulloa, G., Coutens, C., Sanchez, M., Sineiro, J., Rodriguez, A., Deive, F.J. and Nucez, M.J. (2012), "Sodium salt effect on aqueous solutions containing Tween 20 and Triton X-102", *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 47, pp. 62–67.
26. Foroutan, M., Heidari, N., Mohammadlou, M. and Sojahrood, A.J. (2008). "Effect of temperature on the (liquid + liquid) equilibrium for aqueous solution of nonionic surfactant and salt: Experimental and modeling", *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 40, pp. 1077–1081.
27. Kudryashova, O.S., Mazunin, S.A. (2016), "Perm Scientific School of Professor R.V. Merzlin", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*, no. 2(22), pp. 17–40. (In Russ.).
28. Kudryashova, O.S., Ostanina, N.N., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2013), "Phase equilibria in water – oxyphos B – inorganic salting-out agent systems", *Bulletin of Perm University. Series: Chemistry*, no. 2 (10), pp. 9–15. (In Russ.).
29. Kudryashova, O.S., Bortnik, K.A., Denisova, S.A., Chukhlantseva, E.Yu. and Lesnov, A.E. (2013), "Solubility in the water – Catamine AB – (alkali metal or ammonium chloride) systems", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 58, no. 2, pp. 250–252.
30. Kudryashova, O.S., Denisova, S.A., Popova, M.A. and Lesnov A.E. (2013), "Phase equilibria in the water – alkali metal or ammonium sulfate – synthanol systems", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 58, no. 2, pp. 246–249.
31. Schott, H. (1973), "Salting in of nonionic surfactants by complexation with inorganic salts", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 43, no. 1, pp. 150–155.
32. Schott, H. (1998), "Comparing the surface chemical properties and the effect of salts on the cloud point of a conventional nonionic surfactant, octoxynol 9 (Triton X-100), and of its oligomer, tyloxapol (Triton WR-1339)", *Journal of colloid and interface science*, Vol. 205, no. 2, pp. 496–502.
33. Arkhipov, V.P. and Idiatullin, Z.Sh. (2016), "Extraction of phenol from aqueous solutions with oxyethylated isononylphenols AF-9-9, AF-9-10 in the presence of sodium chloride", *Bulletin of Kazan Technological University*, Vol. 19, no. 5, pp. 8–11.
34. Schott, H., Royce, A.E. and Hant, S.K. (1984), "Effect of Inorganic Additives on Solutions of Nonionic Surfactants. VII. Cloud Point Shift Values of Individual Ions", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 98, no 1, pp. 196–201.
35. Elokho, A.M., Lesnov, A.E. and Kudryashova, O.S. (2016), "Effect of the Nature of a Salting-Out Agent Anion on the Phase Separation of a Potassium Salt–Potassium Bis(alkyl polyoxyethylene)phosphate–Water Systems", *Russian*

- Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 90, no. 10, pp. 1972–1977.
36. Shestopalova, N.B. and Chernova, R.K. (2014), "Influence of sodium salts on phase separation in the system "(OP-10) – H<sub>2</sub>O", *Bulletin of Tambov State Technical University*, Vol. 20, no 2, pp. 322–328. (In Russ).
37. Stankova, A.V., Elokhov, A.M., Denisova, S.A., Kudryashova, O.S. and Lesnov, A.E. (2017), "Specific Features of the Salting-out of Oxyethylated Nonylphenols Using Inorganic Salts at 25°C", *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 91, no. 5, pp. 880–886.
38. Yagodin, G.A. *Osnovy zhidkostnoy ekstraktsii* [Fundamentals of liquid extraction]. (1980), Moscow, Khimiya. (In Russ.).
39. Kharned, G. and Owen, B. *Fizicheskaya khimiya rastvorov elektrolitov* [Physical chemistry of electrolytes solutions]. (1952) Moscow, Izdatinlit. (In Russ.).
40. Sergeeva, V.F. (1965), "Salting-out and Salting-in of Nonelectrolytes", *Russian Chemical Reviews*, Vol. 34, no. 4, pp. 717–733.
41. Collins, K.D. and Washabaugh, M.W. (1985), "The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces", *Quarterly Review of Biophysics*, Vol. 18, no. 4, pp. 323–422.
42. Nifant'eva, T.I., Matoushova, V., Adamtsova, Z. and Shkinev, V.M. (1989), "Two-phase aqueous systems based on polyethylene glycol and inorganic salts", *Polimer Science. Series A*, Vol. 31, no. 10, pp. 2131–2135. (In Russ.).
43. Samoylov, O.Ya. *Struktura vodnykh rastvorov elektrolitov i gidratatsiya ionov* [Structure of aqueous solutions of electrolytes and ions hydration]. (1957) Moscow, AS USSR. (In Russ.).
44. Inoue, T. Ohmura, H. and Murata, D. (2003), "Cloud point temperature of polyoxyethylene-type nonionic surfactants and their mixtures", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 258, pp. 374–382.
45. Morini, M.A., Messina, P.V. and Schulz, P.C. (2005), "The interaction of electrolytes with non-ionic surfactant micelles", *Colloid and Polymer Science*, Vol. 283, pp. 1206–1218.
46. Schott, H. and Han, S.K. (1975), "Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants II", *Journal of pharmaceutical sciences*, Vol. 64, no. 4, pp. 658–664.
47. Schott, H. and Royce, A.E. (1984), "Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants VI: further cloud point relations", *Journal of pharmaceutical sciences*, Vol. 73, no. 6, pp. 793–799.
48. Delduca, P.G., Jaber, A.M.Y., Moody, G.J. and Thomas, J.D.R. (1978), "Tetraphenylborate salts of alkali and alkaline earth metal complex cations", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 40, no. 2, pp. 187–193.
49. Chernova, R.K., Shestopalova, N.B. and Kozlova, L.M. (2012), "Some aspects of the effect of electrolytes on phase separation and "cloud point" extraction of azorubin in the system (OP-10) – H<sub>2</sub>O", *Izvestiya of Saratov University. New series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, Vol. 12, no. 4, pp. 11–16. (In Russ.).
50. Schott, H. (1995), Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants: X. micellar properties, *Journal of colloid and interface science*, Vol. 173, no. 2, pp. 265–277.
51. Schott, H. (1997), "Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants. XIV. Effect of Chaotropic Anions on the Cloud Point of

- Octoxynol 9 (Triton X-100)", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 189, no. 1, pp. 117–122.
52. Schick, M.J. (1962), "Surface films of nonionic detergents – I. Surface tension study", *Journal of Colloid Science*, Vol. 17, no. 9, pp. 801–813.
53. Schott, H. (1984), "Lyotropic numbers of anions from cloud point changes of nonionic surfactants", *Colloids and Surfaces*, Vol. 11, no. 1–2, pp. 51–54.
54. Komaromy-Hiller, G., Calkins, N. and Wandruszka, R. (1996), "Changes in polarity and aggregation number upon clouding of a nonionic detergent: effect of ionic surfactants and sodium chloride", *Langmuir*, Vol. 12, no. 4, pp. 916–920.
55. Deguchi, K. and Meguro, K. (1975), "The effects of inorganic salts and urea on the micellar structure of nonionic surfactant", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 50, no. 2, pp. 223–227.
56. Koshy, L., Saiyad, A.H. and Rakshit, A.K. (1996), "The effects of various foreign substances on the cloud point of Triton X 100 and Triton X 114", *Colloid and Polymer Science*, Vol. 274, no. 6, pp. 582–587.
57. Mahajan, R.K., Vohra, K.K., Kaur, N. and Aswal, V.K. (2008), "Organic additives and electrolytes as cloud point modifiers in octylphenol ethoxylate solutions", *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 11, no. 3, pp. 243–250.
58. Schott, H. (1997), "Effect of Inorganic Additives on Solutions of Nonionic Surfactants XV. Effect of Transition Metal Salts on the Cloud Point of Octoxynol 9 (Triton X-100)", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 192, pp. 458–462.
59. Rocha, S.A.N., Costa, C.R., Celino, J.J. and Teixeira, L.S. (2013), "Effect of Additives on the Cloud Point of the Octylphenol Ethoxylate (30EO) Nonionic Surfactant", *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 16, no. 3, pp. 299–303.
60. Shinoda, K. and Takeda, H. (1970), "The effect of added salts in water on the hydrophilic-lipophile balance of nonionic surfactants: the effect of added salts on the phase inversion temperature of emulsions", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 32, no. 4, pp. 642–646.
61. Batıgöç, Ç. and Akbaş, H. (2011), Spectrophotometric determination of cloud point of Brij 35 nonionic surfactant, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 303, no. 1, pp. 91–95.
62. Corti, M., Minero, C., Cantù, L., Degiorgio, V. and Piazza, R. "Effect of electrolytes and hydrocarbons on the cloud point transition of C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> solutions", *Surfactants in Solution*. (1986) Springer US.
63. Sharma, K.S., Patil, S.R. and Rakshit, A.K. (2003), "Study of the cloud point of C<sub>12</sub>E<sub>n</sub> nonionic surfactants: effect of additives", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 219, no. 1, pp. 67–74.
64. Weckström, K. and Zulauf, M. (1985), "Lower consolute boundaries of a poly (oxyethylene) surfactant in aqueous solutions of monovalent salts", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, Vol. 81, no. 12, pp. 2947–2958.

65. Chai, J.L. and Mu, J.H. (2002), "Effects of various additives on the cloud point of dodecyl polyoxyethylene polyoxypropylene ether", *Colloid Journal*, Vol. 64, no. 5, pp. 550–555.
66. Xiuli, L., Jian, H., Wanguo, S. and Dejun, S. (2004), "Effect of additives on the cloud points of two tri-block copolymers in aqueous solution", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 237, no. 1, Bahadur, P., Pandya, K., Almgren, M., Li P. and Stilbs P. (1993), "Effect of inorganic salts on the micellar behaviour of ethylene oxide-propylene oxide block copolymers in aqueous solution", *Colloid and Polymer Science*, Vol. 271, no. 7, pp. 657–667.
67. Sharma, R. and Bahadur, P. (2002), "Effect of different additives on the cloud point of a polyethylene oxide-polypropylene oxide-polyethylene oxide block copolymer in aqueous solution", *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 5, no. 3, pp. 263–268.
68. Shaheen, A., Kaur, N. and Mahajan, R.K. (2008), "Influence of various series of additives on the clouding behavior of aqueous solutions of triblock copolymers", *Colloid and Polymer Science*, Vol. 286, no. 3, pp. 319–325.
69. Patel, K., Bharatiya, B., Kadam, Y. and Bahadur, P. (2010), "Micellization and clouding behavior of EO–PO block copolymer in aqueous salt solutions", *Journal of surfactants and detergents*, Vol. 13, no. 1, pp. 89–95.
70. Ataman, M. (1987), "Properties of aqueous salt solutions of poly (ethylene oxide). Cloud points,  $\theta$ -temperatures", *Colloid and polymer science*, Vol. 265, no. 1, pp. 19–25.
71. Ataman, M. and Boucher, E.A. (1982), "Properties of aqueous salt solutions of poly(ethylene oxide)", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 20, no. 9, pp. 1585–1592.
72. Akbas, H. and Batıgöç, C. (2009), "Spectrometric studies on the cloud points of Triton X-405", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 279, pp. 115–119.

#### Об авторах

Елохов Александр Михайлович  
старший преподаватель,  
кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности  
Пермский государственный национальный исследовательский университет  
614990, г.Пермь, ул. Букирева, 15  
elhalex@yandex.ru

#### About the authors

Elokhov Aleksandr Mikhailovich  
Senior lecturer,  
Department of inorganic chemistry, chemical technology and technosphere safety  
Perm State University  
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia  
elhalex@yandex.ru

#### Информация для цитирования

Елохов А.М. Феномен точки помутнения в растворах неионных оксиэтилированных поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимеров (обзор). II. Влияние неорганических солей на точку помутнения // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 2. С 167–186. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-167-186.

Elokhov A.M. Fenomen tochki pomutneniya v rastvorakh neionnykh oksietilirovannykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv i vodorastvorimykh polimerov (obzor). II. Vliyaniye neorganicheskikh soley na tochku pomutneniya [Cloud point phenomenon in oxyethylated nonionic surfactants and water-soluble polymers solutions (review). II. Inorganic salts influence on cloud point] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. № 2. P 167–186 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-167-186.