

УДК: 541.183.23

АДСОРБЦИЯ БРОМИДА ДОДЕЦИЛПИРИДИНИЯ И ТРИТОНА X-100 ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ Al_2O_3

Т.В. Харитонова, Н.И. Иванова, А.В. Руднев*, Б.Д. Сумм

(кафедра коллоидной химии, e-mail: rtv@colloid.chem.msu.ru)

Методами УФ-спектроскопии и капиллярного зонного электрофореза изучена адсорбция бромида додецилпиридиния (ДДПБ) и Тритона X-100 (ТХ) на поверхности Al_2O_3 при pH 6,5; 8,7; 10. Установлено, что адсорбция ДДПБ мала и слабо увеличивается при изменении pH от 6,5 до 10. Для ТХ заметной адсорбции не наблюдается. Низкие значения адсорбции подтверждаются данными по краевым углам смачивания поверхности растворами ПАВ. При адсорбции на поверхности Al_2O_3 из растворов смеси эффекты взаимного влияния ДДПБ и ТХ отсутствуют, что может быть связано с низкой адсорбционной активностью индивидуальных ПАВ.

Адсорбция ПАВ на поверхности минеральных оксидов является предметом многих теоретических и экспериментальных исследований в связи с широким использованием ПАВ в таких процессах, как флотация, нефтепереработка, стабилизация дисперсий, очистка сточных вод и т.д. [1]. Большинство работ в этой области посвящено исследованию адсорбции из однокомпонентных растворов. В то же время для практических целей обычно используются смеси ПАВ. Это связано с тем, что в смесях ПАВ часто обнаруживаются эффекты синергизма, проявляющиеся в усилении действия ПАВ в отношении изучаемого свойства системы [2, 3]. В последние годы появилось много работ, в которых исследовалось поведение смесей ПАВ в объеме раствора и на границе раствор–воздух [4, 5]. Однако адсорбцию ПАВ из растворов их смесей на твердой поверхности систематически не изучали.

В данной работе проведено исследование адсорбции катионного ПАВ (КПАВ) бромида додецилпиридиния и неионогенного ПАВ (НПАВ) – Тритона X-100 (ТХ) из индивидуальных водных растворов и водных растворов их смесей на поверхности Al_2O_3 при различных pH.

В работе использовали ДДПБ (СHEMAPOL) марки “ч.”. Очистку ДДПБ проводили перекристаллизацией из этилацетата по методике [6]. Степень очистки контролировали по отсутствию минимума на изотерме поверхностного натяжения водного раствора.

Тритон X-100 (*n*-третоктилфениловый эфир полиоксиэтиленгликоля, среднее число оксиэтильных групп 9,5; FERAК) марки “ч.д.а” использовали без дополнительной очистки.

Растворы готовили на бидистиллированной воде с электропроводностью $2-3 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и поверхностным натяжением $72,0 \text{ мДж/м}^2$.

Поверхностное натяжение растворов измеряли методом Вильгельми с использованием платиновой пластинки. Погрешность измерений составляла $\pm 0,5 \text{ мДж/м}^2$. Для измерения удельной электропроводности растворов использовали кондуктометр “L-Micro” (SNARK). Погрешность измерений составляла 5%.

Значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) определяли тензиометрическим и кондуктометрическим методами. Полученные величины ККМ составляют $1,19 \times 10^{-2} \text{ М}$ для ДДПБ и $2,2 \times 10^{-4} \text{ М}$ для ТХ-100, что хорошо согласуется с литературными данными [7]. Все эксперименты проводили при $T = 20 \pm 1^\circ \text{C}$.

В качестве адсорбента использовали порошок Al_2O_3 (СHEMAPOL) марки “х.ч.”, удельная поверхность $160 \text{ м}^2/\text{г}$ (определена методом БЭТ). Наряду с исследованием адсорбции на порошке изучали влияние адсорбции ПАВ на смачивание поверхности алюминиевых пластин, покрытых Al_2O_3 . Эксперименты проводили при трех разных значениях pH (6,5; 8,7; 10), выбранных с учетом точки нулевого заряда (ТНЗ) для Al_2O_3 (8,4–9,1 [8, 9]). Для каждого

значения pH была исследована адсорбция индивидуальных ДДПБ и ТХ, а также смесей ДДПБ–ТХ, в которых концентрация ТХ оставалась постоянной (1×10^{-5} и 1×10^{-4} М). Интервал концентраций ПАВ в индивидуальных растворах составлял 1×10^{-7} – 1×10^{-3} М (ТХ) и 1×10^{-6} – 3×10^{-2} М (ДДПБ), в растворах смесей концентрация ДДПБ варьировалась аналогично растворам КПАВ.

В качестве фонового электролита при pH 8,7 и 10 использовали буферную смесь NH_4Cl – NH_3 с концентрацией 1×10^{-2} – 3×10^{-3} М и 1×10^{-3} – 1×10^{-2} М соответственно.

Адсорбцию ПАВ (Γ , моль/м²) на порошке рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m S_{\text{уд}}},$$

где C_0 и C – концентрации исходного раствора ПАВ и раствора ПАВ при достижении адсорбционного равновесия (М), V – объем раствора (л), m – масса порошка (г), $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность адсорбента (м²/г).

Для количественного анализа индивидуальных и смешанных водных растворов ДДПБ и ТХ был использован метод прямой спектрофотометрии растворов и метод капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) [10, 11].

УФ-спектры растворов ПАВ регистрировали на спектрофотометре “Schimadzu UV3100”, диапазон длин волн $\lambda = 200$ – 300 нм. Анализ проводили в кварцевых кюветах толщиной (l), равной 1 и 10 мм. В качестве раствора сравнения использовали бидистиллированную воду.

Как показано на рис. 1, спектры индивидуальных ПАВ перекрываются. При анализе растворов смесей

экспериментальные спектры аппроксимировали суперпозицией спектров, соответствующих индивидуальным компонентам смеси; при этом концентрации ДДПБ и ТХ определялись как коэффициенты их суперпозиции:

$$A = \varepsilon_{\text{ДДПБ}} I C_{\text{ДДПБ}} + \varepsilon_{\text{ТХ}} I C_{\text{ТХ}}.$$

Расчет проводили путем минимизации суммы квадратов разностей экспериментального и вычисленного значений оптической плотности.

В исследуемой области концентраций вклад КПАВ в суммарную оптическую плотность превышает вклад НПАВ, что приводит к значительной погрешности определения концентрации неионогенного ПАВ – ТХ – в растворах после адсорбции (более 20%). В связи с этим был использован дополнительный метод исследования растворов смесей, основанный на КЗЭ [12].

Анализ растворов ПАВ методом КЗЭ выполняли на приборе “КАПЕЛЬ-105” (LUMEX), оснащенный спектрофотометрическим детектором (190–380 нм). В работе использовали кварцевый капилляр с внешним полиимидным защитным покрытием (внутренний диаметр капилляра 75 мкм, внешний диаметр 375 мкм, общая длина 61,5 см, расстояние до детектора 52 см). В качестве разделительного буфера использовали 0,05 М раствор KH_2PO_4 – Na_2HPO_4 (pH 6,86) [12]. Зависимости оптической плотности от времени (электрофореграммы) регистрировали в катодной области капилляра. В соответствии с УФ-спектрами исследуемых ПАВ для регистрации были выбраны длины волн $\lambda = 223$ нм (ТХ) и 258 нм (ДДПБ). Рабочее напряжение $U = 20$ кВ. Обработку результатов проводили с использованием программы “МультиХром” для Windows-95/98/NT.

Достоинством метода КЗЭ по сравнению с методом прямой спектрофотометрии является возможность разделения аналитических сигналов катионного и неионогенного компонентов, имеющих различную скорость перемещения в среде буферного раствора под действием приложенного электрического поля (рис. 2). Как было показано ранее [12], для ДДПБ и ТХ наблюдается линейная зависимость площади пика электрофореграммы от концентрации. Присутствие второго поверхностно-активного компонента не влияет на сигнал анализируемого ПАВ, что позволяет проводить количественное определение ПАВ как в их индивидуальных, так и смешанных растворах.

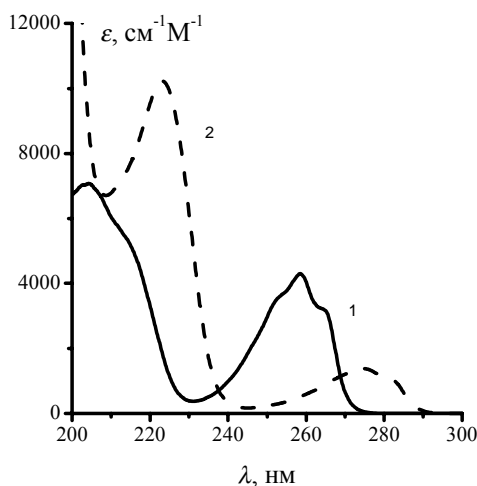


Рис. 1. УФ-спектры: 1 – ДДПБ, 2 – ТХ

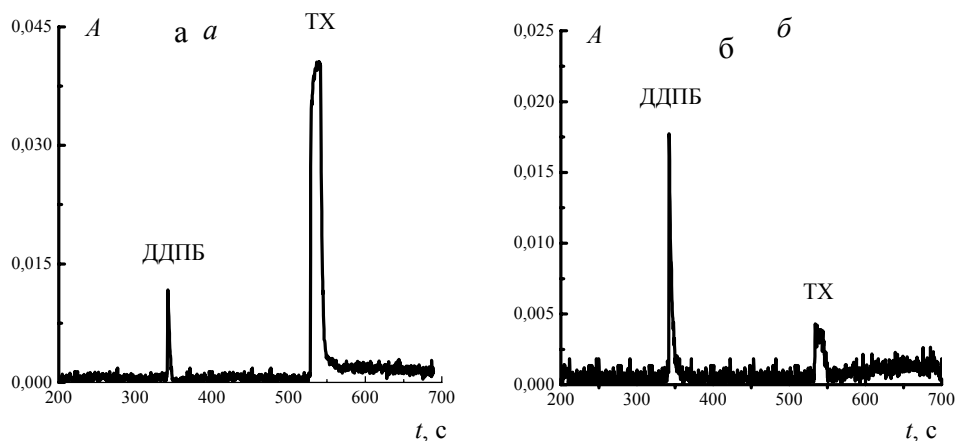


Рис. 2. Электрофореграммы водных растворов смеси ДДПБ ($C = 1,00 \cdot 10^{-4}$ М) и ТХ ($C = 1,41 \cdot 10^{-4}$ М) при λ (нм): а – 223, б – 258

По адсорбции катионных и неионогенных ПАВ из индивидуальных растворов на твердой поверхности накоплено достаточно большое количество экспериментальных данных [1]. Тем не менее их количественное сопоставление не всегда корректно в связи с различием в постановке адсорбционных экспериментов (различия в характеристиках адсорбентов, фоновом электролите, времени контакта раствора с порошком и т.д.). В то же время для установления закономерностей влияния состава смесей на их адсорбцию необходимо достаточно точное описание адсорбционного поведения индивидуальных ПАВ при одинаковых условиях.

Из литературных данных известно, что адсорбция КПАВ на поверхности Al_2O_3 может происходить не только за счет электростатических взаимодействий положительно заряженных ионов с отрицательно заряженной поверхностью при $pH > pI_{З}$, но также и в области нейтральных или слабокислых pH за счет специфических взаимодействий (образование водородных связей, хемосорбция, взаимодействия углеводородных радикалов с гидрофобными центрами, если такие присутствуют на поверхности) [1].

Результаты исследования адсорбции ДДПБ при pH 6,5; 8,7 и 10 представлены на рис. 3. Адсорбция ДДПБ на поверхности Al_2O_3 мала. Увеличение pH до 10 приводит лишь к незначительному росту адсорбции. Эти результаты согласуются с данными о поверхностном заряде Al_2O_3 , который очень слабо изменяется при увеличении pH от 6,5 до 10. Более резкий рост отрицательного заряда соответствует области $pH > 12$ [9]. Однако при таких значениях pH происходит значительное растворение адсорбента, что не позволило нам провести эксперименты по количественному определению адсорбции ПАВ.

При изучении смачивания поверхности алюминиевых пластин растворами ДДПБ не наблюдалось какого-либо существенного изменения краевых углов: во всем интервале концентраций поверхность сохраняла гидрофильность ($\Theta < 10^\circ$). Эти данные подтверждают малые величины адсорбции КПАВ при всех трех значениях pH раствора.

Тритон X-100 в диапазоне pH 6,5–10 практически не адсорбируется на поверхности Al_2O_3 ; даже при равновесных концентрациях (~ККМ) значения адсорбции составляют всего 5×10^{-9} моль/м². Полученный результат соответствует литературным данным [1–3]. Отсутствие адсорбции оксиэтилированных ПАВ на поверхности Al_2O_3 , как правило, объясняют тем, что НПАВ не способно вытеснить молекулы воды, связанные с поверхностью оксида алюминия [13]. Другая точка зрения предполагает, что оксиэтилированное НПАВ образует заряженные комплек-

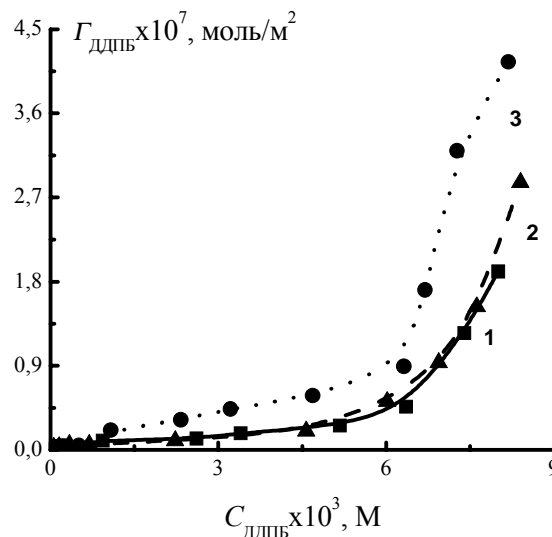


Рис. 3. Адсорбция ДДПБ из водных растворов на поверхности Al_2O_3 при различных pH: 1 – 6,5; 2 – 8,7; 3 – 10

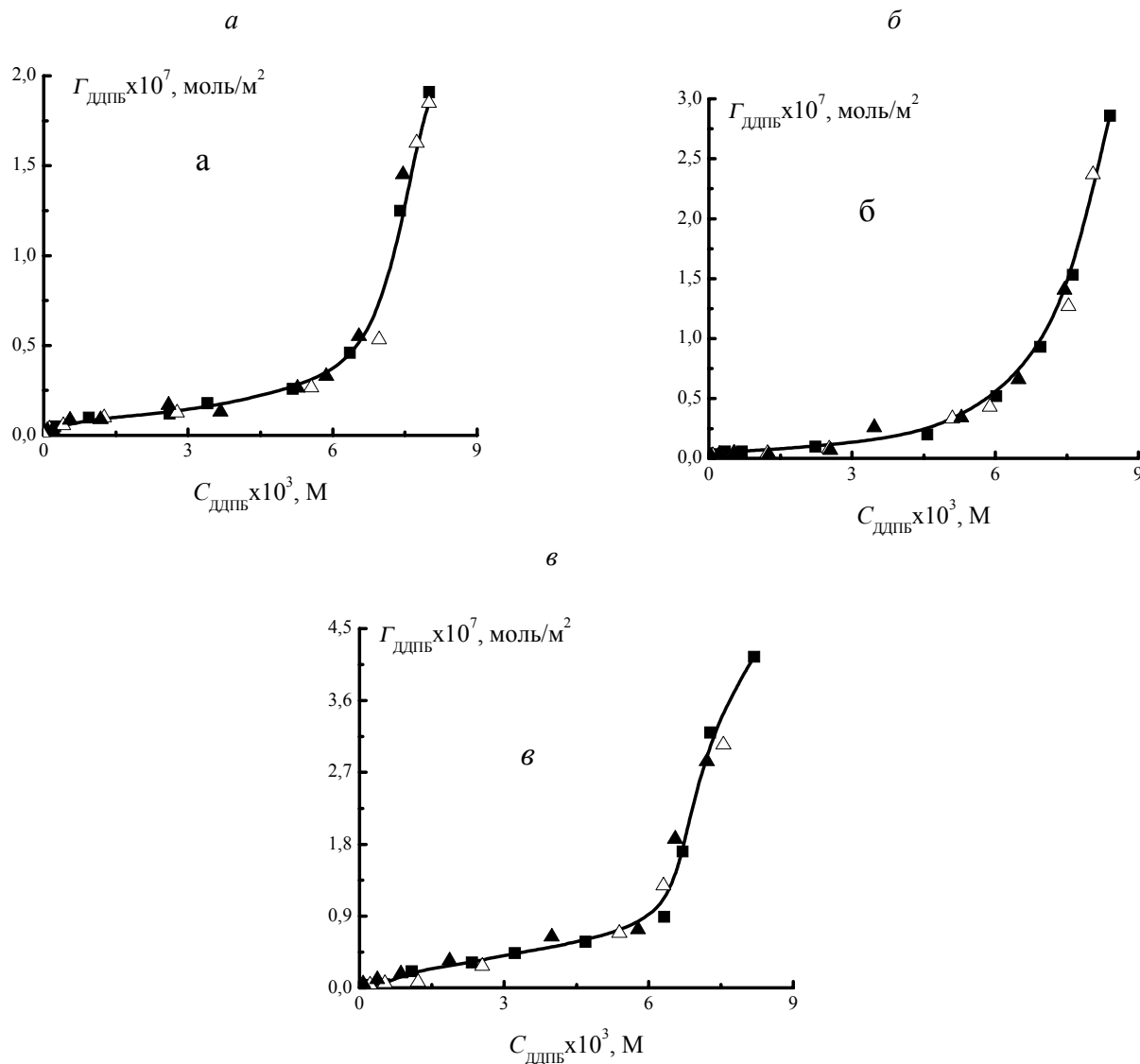


Рис. 4. Адсорбция ДДПБ на поверхности Al_2O_3 из индивидуальных растворов и растворов смеси ДДПБ–ТХ при: а – 6,5; б – 8,7; в – 10

сы с ионами Al^{3+} , присутствующими в растворе за счет частичного растворения [15]. Такие комплексы не адсорбируются на твердой поверхности.

Результаты исследования адсорбции ПАВ из растворов смесей ДДПБ–ТХ на поверхности Al_2O_3 (рис. 4) свидетельствуют о том, что присутствие ТХ с концентрациями 1×10^{-5} и 1×10^{-4} М не оказывает влияния на адсорбцию ДДПБ. В свою очередь КПАВ не вызывает изменений адсорбции НПАВ в пределах, превышающих ошибку определения.

В соответствии с литературными данными [16–18] эффекты соадсорбции ПАВ могут ярко проявляться именно для такой комбинации ПАВ, когда одно из индивидуальных ПАВ (НПАВ) практически не адсорбируется на твердой поверхности. Так, рост адсорбции НПАВ в присутствии анионного ПАВ

(АПАВ) наблюдался в работе [17] при исследовании адсорбции $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Li}-\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{E}_n$ ($n = 7,5; 10; 20$) на Al_2O_3 при pH 3,5. Авторы отмечали, что адсорбция НПАВ происходит за счет взаимодействий углеводородных радикалов НПАВ с адсорбированными на поверхности ионами АПАВ, приводящих к образованию такого слоя, в котором молекулы НПАВ ориентированы полярной группой в раствор. Для системы $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ –Тритон X-100 при адсорбции на поверхности Al_2O_3 (pH 5,3) [18] наряду с увеличением адсорбции НПАВ в определенной области концентраций наблюдался рост адсорбции ионного компонента, что объяснялось снижением электростатического отталкивания ионов в поверхностных агрегатах ПАВ. Менее ярко выраженные эффекты подобного рода наблюдались в работе [13] для смеси

КПАВ–НПАВ – $C_{14}H_{29}(CH_3)_3NCl-C_9H_{19}C_6H_4E_{15}$ при адсорбции на поверхности Al_2O_3 (рН 10).

Отсутствие эффектов взаимного влияния при адсорбции исследованных нами смесей ДДПБ–ТХ можно объяснить достаточно малой адсорбционной активностью КПАВ по отношению к поверхности Al_2O_3 . Низкие значения адсорбции ДДПБ обусловлены слабым зарядом поверхности в интервале рН 6,5–10 [10] и подтверждают отсутствие специфической адсорбции (в отличие от [1], где для ряда катионных ПАВ наблюдалась значительная специфическая адсорбция в области нейтральных рН). Малая адсорбция ДДПБ не вызывает роста адсорбции НПАВ. Адсорбция КПАВ в свою очередь не изменяется по

сравнению с индивидуальной системой, так как второй компонент (НПАВ) практически отсутствует в адсорбционном слое. Полученные экспериментальные результаты согласуются с литературными данными, из которых следует, что наиболее заметные эффекты взаимного влияния проявляются только в тех системах, где одно из ПАВ наиболее сильно адсорбируется на поверхности (т.е. в системах АПАВ–НПАВ при рН < 5,5 [17, 18]).

Таким образом, проведенные нами эксперименты показали, что в условиях слабой адсорбции обоих компонентов смеси эффекты взаимного влияния ПАВ на величины адсорбции на твердой поверхности отсутствуют.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера М., 1986.
2. Holland P.M., Rubingh D.N. // J. Phys. Chem. 1983. **87**. P. 1990.
3. Rosen M.J. // Phenomena in Mixed Surfactant Systems / Ed. J.F. Scamehorn; ACS Symposium Series 31 // American Chemical Society. Washington, 1986. P. 144.
4. Aratono M., Villeneuve M., Takiue T. et al. // J. Colloid Interface Sci. 1998. **200**. P. 161.
5. Харитоновна Т.В., Иванова Н.И., Сумм Б.Д. // Коллоид. журн. 2002. **64**. С. 249.
6. Абдулин А.Г., Балабанова Е.А., Левичев С.А. // Журн. прикл. химии. 1994. **67**. С. 1656.
7. Поверхностно-активные вещества / Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. Л., 1979.
8. Yopps J.A., Fuerstenau D.W. // J. Colloid Sci. 1964. **19**. P. 61.
9. Wnek W.J., Davis R. // J. Colloid Interface. Sci. 1977. **60**. P. 361.
10. Jandik P., Bonn G. Capillary Electrophoresis of Small Molecules and Ions. N. Y., 1993.
11. Timerbaev A.R. // Analyst. 2001. **126**. P. 964.
12. Харитоновна Т.В., Руднев А.В., Иванова Н.И. // Коллоид. журнал. 2003. **65**. С. 270.
13. Huang L., Maltesh C., Somasundaran P. // J. Colloid Interface Sci. 1996. **177**. P. 222.
14. Ларин А.В., Свитова Т.Ф., Фролова Е.А., Чичерина Н.Ю. // Коллоид. журн. 1993. **55**. С. 109.
15. Lawrence, S. A., Pilc J. A., Readman J. R., Sermon P. A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. **13**. P. 1035.
16. Scamehorn J.F., Schechter R.S., Wade W.H. // J. Colloid Interface. Sci. 1982. **85**. P. 494.
17. Esumi K., Sakamoto Y., Meguro K. // J. Colloid Interface Sci. 1990. **134**. P. 283.
18. Wang W., Kwak J.T.C. // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 1999. **156**. P. 95.

Поступила в редакцию 02.09.03

ADSORPTION OF DODECYLPYRIDINIUM BROMIDE AND TRITON X-100 FROM INDIVIDUAL AND MIXED SOLUTIONS ON ALUMINA

T.V. Kharitonova, N.I. Ivanova, A.V. Rudnev, B.D. Summ

(Division of Colloid Chemistry)

Adsorption of Dodecylpyridinium Bromide (DDPB) and Triton X-100 (TX) on aluminium oxide (pH 6.5, 8.6, 10) was studied by UV-spectroscopy and Capillary Zone Electrophoresis. Adsorption of DDPB was found to be small and slightly increased with pH varying from 6.5 to 10. TX practically did not adsorb on solid surface. Small adsorption was confirmed by the data on the Al_2O_3 surface wetting by surfactant solutions. The adsorption of surfactants from the mixed solutions did not change as compared to the individual solutions. This is possibly due to small adsorption activity of the individual surfactants.