

УДК 543:395:544.723:544.478.32-039.662

А. Н. Чеботарёв, Т. М. Щербакова, Е. В. Деревянко, А. А. ГоловкиОдесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра аналитической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина, e-mail: alexch@ukr.net**АДСОРБЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ИОНОГЕННЫМИ
ПАВ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

Исследована адсорбция ионогенных ПАВ на поверхностях оксидов алюминия с различными кислотно-основными функциями. Показано, что наиболее эффективное модифицирование поверхности оксидов алюминия различного типа может быть осуществлено с использованием анионных ПАВ. Причем формирование первичного монослоя с вертикальной ориентацией молекул, начиная с низких концентраций, происходит в случае ПАВ с большей молекулярной массой и числом углеводородных радикалов.

Ключевые слова: адсорбция, ионогенные ПАВ, оксиды алюминия, модифицирование.

Низкотемпературная модификация оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — полярный неорганический сорбент и носитель, широко применяется при извлечении и концентрировании веществ различной природы, однако он не отличается высокой избирательностью. В связи с тем, что основное влияние на адсорбционные свойства Al_2O_3 оказывает химическая природа его активных центров, некоторое повышение избирательности Al_2O_3 реализуется при обработке его поверхности растворами кислот или щелочей в процессе производства хроматографических сорбентов [1]. С целью изменения кислотно-основных и комплексообразующих свойств, гидрофобно-гидрофильного баланса (ГГБ) поверхности, а также повышения селективности, помимо кислотной и щелочной обработки, получила распространение модификация поверхности Al_2O_3 органическими соединениями, в том числе поверхностно-активными веществами (ПАВ) [2, 3]. Известно, что ПАВ, обладая дифильным строением, адсорбируются на границе раздела различных фаз, включая твердое тело — раствор ПАВ, существенно изменяя свойства поверхности сорбентов, которые нашли применение в различных видах хроматографии [1, 3, 4]. С другой стороны, такие адсорбенты, с измененными поверхностными характеристиками, могут быть использованы в качестве носителей аналитических форм при разработке адсорбционно-спектроскопических и тест-методик определения ионов металлов в виде их различных соединений — ионных пар, комплексных соединений с органическими реагентами и др.

При проведении адсорбции из водных растворов сорбатов различной природы поверхность указанных типов оксида алюминия подвергается гидратации с формированием на ней льюисовских и бренстедовских кислотных и

основных центров, количество которых отличается в зависимости от кислотно-основной модификации оксида алюминия и кислотности среды [5, 6].

Образование гидратных приповерхностных слоев на указанных оксидах алюминия, в которых молекулы воды удерживаются вследствие донорно-акцепторных взаимодействий, например, ион-дипольных, образования водородных связей, часто затрудняют адсорбцию сорбатов органической природы поверхностью. Введение в сорбционную систему дифильных веществ различной природы способствует разрыхлению гидратной оболочки, частичной гидрофобизации поверхности сорбента и уменьшению ее полярности. В результате чего расширяется круг органических сорбатов, включая комплексные соединения с органическими лигандами, с заметным вкладом в величину их ГГБ гидрофобной составляющей, что способствует взаимодействию с вновь организованной поверхностью за счет гидрофобных сил [3, 4].

В данной работе приведены результаты исследования адсорбции ионогенных ПАВ: катионных — этония (ЭТ), хлорида цетилпиридиния (ХЦП) и анионных — додецилсульфата натрия (ДДСNa), тетрадецилсульфата натрия (ТДСNa) на поверхностях оксидов алюминия с различными кислотно-основными функциями: кислый ($Al_2O_{3(кисл)}$), нейтральный ($Al_2O_{3(нейтр)}$), основной ($Al_2O_{3(осн)}$), значения изоэлектрических точек которых соответствуют pH 5,0; 8,0 и 9,2. Выбранные в качестве модификаторов ПАВ отличаются как знаком и величиной заряда полярных групп, так и длиной углеводородных радикалов. Посадочные площади горизонтально (планарно) располагающихся ПАВ относительно полярной поверхности указанных оксидов алюминия ($S_{гор}$) и их гидрофильной части в случае вертикального ($S_{верт}$) (наклонного) распределения, рассчитаны с помощью моделей Стьюарта — Бриглеба [7]. Значения ГГБ, являющиеся критерием гидрофобно-гидрофильного баланса Шатца [8], вычислены по формуле ГГБ = $n_c - 4 n_f^{1/2}$, где n_c — число гидрофобных фрагментов (число атомов углерода), n_f — число полярных фрагментов (табл. 1).

Адсорбцию ПАВ проводили в статических условиях на указанных выше оксидах алюминия для хроматографии бельгийской фирмы “Acros organics” с зернением 50–500 мкм, что соответствует удельной поверхности по БЭТ ~200 м²/г ($S_{сорб}$).

Таблица 1

Площадь, занимаемая молекулой ПАВ, при ее горизонтальном и вертикальном расположении

ПАВ	$S_{гор}$, нм ²	$S_{верт}$, нм ²	ГГБ
ДДСNa	0,73±0,1	0,14±0,1	8,0
ТДСNa	0,86±0,1	0,14±0,1	10,0
ХЦП	1,20±0,1	0,28±0,1	17,0
ЭТ	1,91±0,1	0,41±0,1	24,3

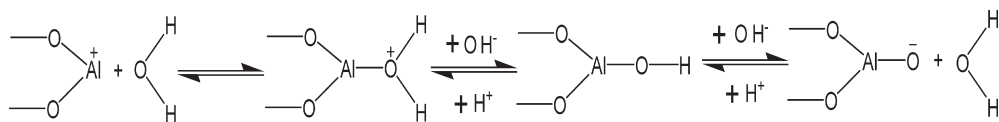
Типы и количество поверхностных функциональных групп оксидов алюминия в изоэлектрической точке приведены в работе [6]. Так, на поверхности $Al_2O_{3(кисл)}$ содержится $1,39 \cdot 10^{-4}$ моль/г положительно заряжен-

ных групп $\begin{array}{c} \text{---O---} \\ | \\ \text{---O---Al---O}^+ \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ и $\begin{array}{c} \text{---O---} \\ | \\ \text{---O---Al}^+ \end{array}$, на $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{осн})$ они отсутствуют; нейтральные группы $\begin{array}{c} \text{---O---} \\ | \\ \text{---O---Al---OH} \end{array}$ в количестве $0,29 \cdot 10^{-4}$ моль/г определены только для $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$; отрицательно заряженные функциональные группы $\begin{array}{c} \text{---O---} \\ | \\ \text{---O---Al---O}^- \end{array}$ в количестве $1,20 \cdot 10^{-4}$ моль/г и $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/г содержатся на поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{осн})$ соответственно.

Стандартные растворы ДДСNa, ТДСNa, ЭТ, ХЦП с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовили растворением соответствующих навесок ПАВ в дистиллированной воде. Равновесные концентрации АПАВ (ДДСNa, ТДСNa) определяли экстракционно-фотометрически с метиленовым синим [9], а КПАВ (ЭТ, ХЦП) — с бромтимоловым синим на КФК-2 [10]. Необходимое значение pH устанавливали добавлением растворов HCl и NaOH и контролировали с использованием иономера И-130.2М.1.

Результаты и их обсуждение

Кислотность среды является важным параметром сорбционного процесса, так как от pH среды зависят адсорбционные свойства компонентов рассматриваемой гетерогенной системы «оксид алюминия — водный раствор ПАВ». В зависимости от кислотности водных суспензий указанных оксидов алюминия на поверхности возможны следующие протолитические равновесия, согласно приведенной схеме:



Учитывая возможность химического разрушения поверхности Al_2O_3 в достаточно кислой и щелочной областях pH, диапазон кислотности исследования степени извлечения ПАВ составлял pH 2-9 (рис. 1).

Как следует из приведенных зависимостей $A, \% = f(\text{pH})$ как для АПАВ, так и для КПАВ степень адсорбции выше для ПАВ с большими значениями критических концентраций мицеллообразования и вкладом гидрофобной составляющей в величину ГГБ (табл.1), что соответствует 92 — 100% для ТДСNa и 47 — 91% для ДДСNa, 75 — 96% для ЭТ и 63 — 94% для ХЦП. К тому же, для ТДСNa и ЭТ характерна меньшая зависимость степени адсорбции от pH, а следовательно, кислотно-основной модификации сорбента и заряда его поверхности. Для ПАВ с меньшей длиной углеводородного радикала наблюдается более выраженный вклад в адсорбцию преимущественно электростатических сил взаимодействий. Так, адсорбция ДДСNa на всех типах сорбентов максимальна при pH 2-4 и составляет 66 — 90%, что связано с электростатическим взаимодействием АПАВ с положительно заряженными функциональными группами на поверхности.

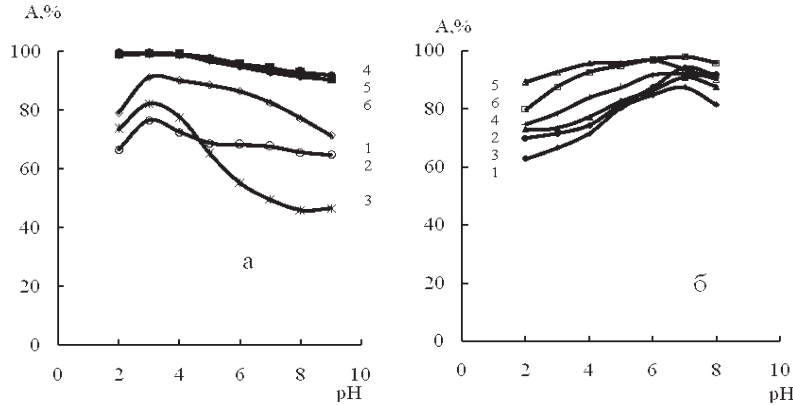


Рис. 1. Зависимость степени адсорбции АПАВ (а) и КПАВ (б) на Al_2O_3 от рН раствора: 1, 2, 3 — ДДСНа (а) и ХЦП (б); 4, 5, 6 — ТДСНа (а) и ЭТ (б); 1, 4 — $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{кисл})}$; 2, 5 — $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{нейтр})}$; 3, 6 — $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{осн})}$ ($C_{\text{ПАВ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $m_c = 0,1$ г; $\tau = 30$ мин.)

Аналогичное увеличение адсорбции до 85–94% наблюдается для ХЦП в области рН 6–8, вследствие электростатического притяжения между катионами ХЦП и отрицательно заряженными центрами на поверхности сорбентов. Следует отметить, что для ДДСНа и ХЦП более существенную роль играет плотность поверхностных зарядов исследуемых сорбентов, имеющих разные кислотно-основные характеристики. Так, например, для ДДСНа при рН 3 $A = 91\%$ на $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{кисл})}$ и 83% на $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{осн})}$, а при рН 9 — 71% и 47% соответственно.

Для установления механизма адсорбции исследуемых ПАВ оксидами алюминия с учетом геометрии пространственного формирования монослоя по результатам сорбции были построены соответствующие изотермы адсорбции ПАВ на всех формах оксида алюминия (рис. 2, 3).

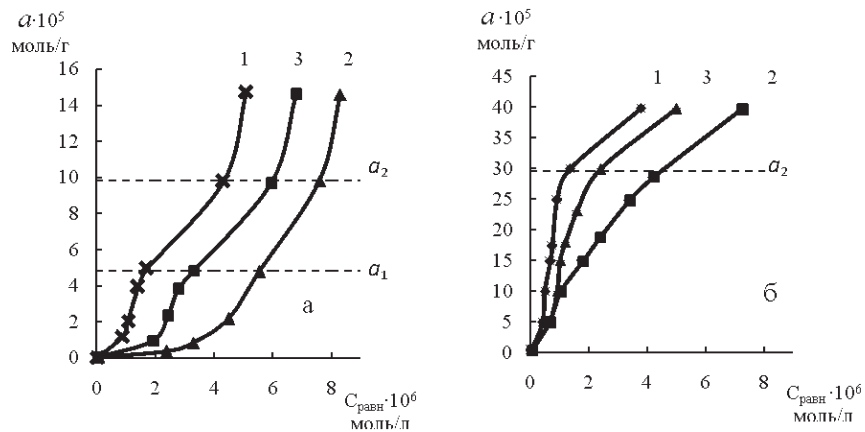


Рис. 2 Изотермы адсорбции ДДСНа (а) и ТДСНа (б) на Al_2O_3 : 1 — $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{кисл})}$; 2 — $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{нейтр})}$; 3 — $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{осн})}$ (рН=3; $m_c = 0,1$ г; $\tau = 30$ мин.)

Сравнивая изотермы адсорбции АПАВ (рис. 2) следует отметить, что для ДДСNa (рис. 2а), в отличие от ТДСNa (рис. 2б), наблюдается последовательное насыщение поверхности сорбента, что проявляется в четко выраженных изломах на кривых изотерм, соответствующих определенным значениям адсорбции — a_1 и a_2 . В соответствии с проведенными расчетами и сопоставления значений суммарных занимаемых площадей всех адсорбированных молекул АПАВ согласно значениям адсорбции с исходными площадями поверхности сорбентов можно отметить, что для ДДСNa при a_1 равной $4,8-5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г (табл. 1 и 2) и планарном расположении молекул их суммарная площадь ($S_{\text{сум}}$), рассчитанная из равенства $S_{\text{сум}} = S_{\text{ДДСNa}} \cdot a_1 \cdot N_A$ (N_A — число Авогадро) для $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{кисл})$ составляет $220 \text{ м}^2/\text{г}$, для $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{осн})$ — $211 \text{ м}^2/\text{г}$ и практически близки величине $S_{\text{сорб}}$ ($\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$). При достижении значения адсорбции a_2 ($9,7 - 9,8 \cdot 10^{-4}$ моль/г) наблюдается переориентация молекул ДДСNa в монослой относительно поверхности сорбентов, о чем свидетельствуют расчетные данные. Так, при условии планарной ориентации соотношение $S_{\text{сум}}/S_{\text{сорб}}$ составляет $\sim 2:1$ при $S_{\text{сум}} = 431 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{кисл})$ и для $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$ и $S_{\text{сум}} = 426 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{осн})$, а в случае вертикальной — отношение $S_{\text{сум}}/S_{\text{сорб}}$ — всего лишь $0,4:1$, где $S_{\text{сум}}$ для каждого из оксидов алюминия находится в пределах $82 \text{ м}^2/\text{г}$.

Отношение площадей дает нам основание предполагать о промежуточной ориентации молекул ДДСNa, скорее всего — наклонной, что, в свою очередь, приводит к частичному блокированию адсорбционных центров Al_2O_3 .

Таблица 2

Значения адсорбции исследуемых ПАВ на оксидах алюминия

ПАВ	pH _{опт}	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{кисл})$		$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$		$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{осн})$	
		a_1 , моль/г	a_2 , моль/г	a_1 , моль/г	a_2 , моль/г	a_1 , моль/г	a_2 , моль/г
ДДСNa	3	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$
ТДСNa	3	—	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	$2,9 \cdot 10^{-4}$	—	$3,0 \cdot 10^{-4}$
ХЦП	7	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
ЭТ	7	—	$3,8 \cdot 10^{-6}$	—	$3,9 \cdot 10^{-6}$	—	$3,9 \cdot 10^{-6}$

Дальнейшее увеличение исходной концентрации ДДСNa ($>a_2$) приводит к изменению механизма адсорбции, и, как следствие, к формированию полислоев на вновь организованной гидрофобизированной поверхности.

Что же касается адсорбции ТДСNa (рис. 2б), то в целом ход восходящих ветвей из нулевой координаты для изотерм адсорбции ТДСNa свидетельствует о более высоком его сродстве к поверхности Al_2O_3 , чем ДДСNa, что согласуется с бóльшим размером (на две CH_2 группы) алкильного радикала в молекулах ТДСNa. Причем изначальное формирование монослоя осуществляется, по нашему мнению, за счет вертикально ориентированных молекул, о чем свидетельствует наличие на изотермах адсорбции только одного заметного излома с выходом на наклонное плато, соответствующего

адсорбции a_2 ($\sim 3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г), что практически в три раза больше значения a_2 для ДДСНа. Стабильности вертикального распределения молекул ТДСНа на поверхности сорбентов способствуют дополнительные латеральные взаимодействия углеводородных радикалов, что подтверждается рассчитанным нами соотношением $S_{\text{верт}}/S_{\text{сорб}}$ при a_2 как 1,3:1 (252 м²/г для Al_2O_3 (кисл), 241 м²/г для Al_2O_3 (нейтр) и 252 м²/г для Al_2O_3 (осн) при $S_{\text{сорб}} \sim 200$ м²/г).

Наблюдаемый рост величины адсорбции при увеличении исходной концентрации ТДСНа в системе ведет, как и в случае ДДСНа, к формированию полислоев. Для обоих АПАВ насыщение поверхности Al_2O_3 происходит при увеличивающихся равновесных концентрациях в ряду Al_2O_3 (кисл), Al_2O_3 (осн), Al_2O_3 (нейтр). Это связано с тем, что при оптимальном pH 3 сорбции АПАВ адсорбционными центрами исследуемых сорбентов преимущественно служат положительно заряженные центры. При этом, вполне естественно, что на Al_2O_3 (кисл) плотность положительных зарядов больше, а на Al_2O_3 (нейтр) — меньше, вследствие недостаточной протонизации его функциональных групп.

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции для КПАВ (ХЦП и ЭТ), анализ которых свидетельствует о схожести механизмов, а также способов формирования монослоя с выше рассмотренными АПАВ. Особенно четко эта схожесть проявляется при сравнении пар ДДСНа — ХЦП и ТДСНа — ЭТ, т.е. с учетом молекулярной массы и числа их углеводородных радикалов. Как и в случае ДДСНа (рис. 2а), для ХЦП (рис. 3а) наблюдается последовательный характер насыщения поверхности с поэтапным формированием монослоя сначала планарно ориентированных молекул ХЦП, характеризующихся величиной a_1 (табл. 2), которые при повышении исходной концентрации ПАВ переходят в наклонное, а затем — вертикальное положение (a_2). Формы изотерм ЭТ (рис. 3б) однозначно свидетельствуют об вертикальной ориентации его молекул аналогично ТДСНа (рис. 2б).

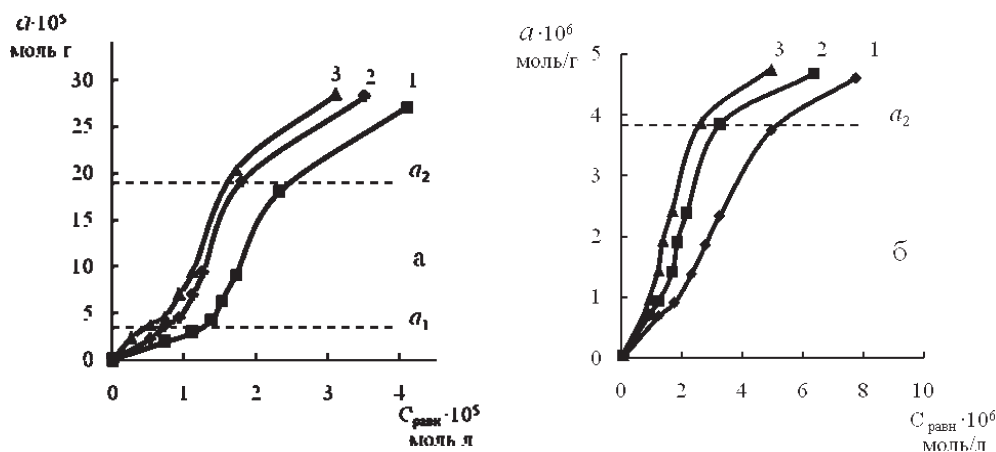


Рис. 3. Изотермы адсорбции ХЦП (а) и ЭТ (б) на Al_2O_3 :
 1 — Al_2O_3 (кисл), 2 — Al_2O_3 (нейтр); 3 — Al_2O_3 (осн) (pH=7; $m_c = 0,1$ г; $\tau = 30$ мин.)

Следует заметить, что, независимо от типа Al_2O_3 величины a_1 и a_2 для

АПАВ значительно превосходят соответствующие значения для КПАВ (табл. 2). С нашей точки зрения, это можно объяснить с двух позиций, а именно: разницей в размерах посадочных площадей анионных и катионных ПАВ (табл. 1), а также значением pH максимальной сорбции, что в свою очередь ведет к заметному изменению соотношения количества положительных и отрицательных адсорбционных центров. Причем нельзя исключать тот факт, что при адсорбции АПАВ формируется сплошной покров соответствующих молекул, а для КПАВ в определенной степени присуща их локализация по конкретным адсорбционным центрам с формированием так называемого островкового покрова.

Десорбция исследуемых ПАВ с поверхности всех типов Al_2O_3 водными растворами кислот и щелочей с концентрацией 10^{-4} – 10^{-1} моль/л незначительна (3–8 %), что свидетельствует о достаточно прочном закреплении как АПАВ, так и КПАВ.

Таким образом, с учетом сравнительного анализа рассчитанных величин адсорбции, можно считать, что наиболее эффективное модифицирование поверхности оксидов алюминия различного типа может быть осуществлено с использованием анионных ПАВ. Причем формирование первичного монослоя с вертикальной ориентацией молекул, начиная с низких концентраций, происходит в случае ПАВ с большей молекулярной массой и числом углеводородных радикалов.

Полученные данные позволяют считать возможной реализацию на вновь организованной, частично гидрофобизированной, поверхности оксидов алюминия новых адсорбционных аналитических форм при разработке методик определения микроколичеств веществ, содержащих в своем составе как полярные, так и неполярные функциональные группы различного природного происхождения.

Литература

1. Лурье А. А. Хроматографические материалы. — М.: Химия, 1978. — 440 с.
2. Хохлова Т. Д. Адсорбция красителей на оксиде алюминия, модифицированном олеиновой кислотой // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. — 2006. — Т. 47, № 5. — С. 335–338.
3. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. — М.: БИНОМ, 2007. — 528 с.
4. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода. — Л.: Химия, 1990. — 256 с.
5. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б. Г. Лисичкина — М.: Мир, 1973. — 654 с.
6. Чеботарёв А. Н., Щербакова Т. М., Курта Е. Н., Труц Е. В. Кислотно-основные свойства оксидов алюминия различных типов // Вестник ОНУ. Химия. — 2006. — Т. 11, № 2. — С. 112–120.
7. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. Поверхностно-активные вещества: Синтез, анализ, свойства, применение. — Л.: Химия, 1988. — С. 185–186.
8. Рудаков О. Б., Хайрутдинова А. Д., Один А. П., Болотов В. М. Фракционный состав антоциановых красителей из растительных экстрактов и контроль над ним методом ВЭЖХ // Вестник ВГУ. — 2004. — № 1. — С. 85–93.
9. Абрамзон А. А., Бочаров В. В., Гаевой Г. Н. Поверхностно-активные вещества: Справочник. — Л.: Химия, 1979. — С. 349–350.

10. *Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических веществ.* — М.: Химия, 1977. — 375 с.

О. М. Чеботарьов, Т. М. Щербакова, О. В. Дерев'янку, Г. О. Головко

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна,
e-mail: alexch@ukr.net

АДСОРБЦІЙНЕ МОДИФІКУВАННЯ ІОНОГЕННИМИ ПАР ОКСИДІВ АЛЮМІНІЮ З РІЗНИМИ КИСЛОТНО-ОСНОВНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Резюме

Досліджено адсорбцію іоногенних ПАР на поверхнях оксидів алюмінію з різними кислотно-основними функціями. Показано, що найбільш ефективно модифікування поверхні оксидів алюмінію різного типу може бути здійснено з використанням аніонних ПАР. Причому формування первинного монослоя з вертикальною орієнтацією молекул, починаючи з низьких концентрацій, відбувається у випадку ПАР з більшою молекулярною масою і числом вуглеводневих радикалів.

Ключові слова: адсорбція, іоногенні ПАР, оксиди алюмінію, модифікування.

A. N. Chebotarev, T. M. Shcherbakova, E. V. Derevianko, A. A. Golovko

I. I. Mechnikov National University of Odessa
Department of Analytical Chemistry,
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine,
e-mail: alexch@ukr.net

ADSORPTION MODIFYING IONOGENIC SURFACTANT ON ALUMINA WITH DIFFERENT ACID-BASE CHARACTERISTICS

Summary

Studied the adsorption of ionic surfactants on the surfaces of alumina with different acid-base functions. It is shown that the most effective modification of the surface of alumina of various types can be accomplished with the use of anionic surfactants. And the formation of primary monolayer with a vertical orientation of the molecules, ranging from low concentrations, in the case of surfactants with higher molecular weight and the number of hydrocarbon radicals.

Key words: adsorption, ionogenic surfactants, alumina, modification.