

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Т.Д. Хохлова

(кафедра физической химии; e-mail: adsorption@phys.chem.msu.ru)

Изучена адсорбция водорастворимых красителей на оксиде алюминия, модифицированном олеиновой (цис-9-октадеценовой) кислотой. Содержание модификатора на поверхности составляло 4,3 мкмоль/м². Модифицирование значительно увеличивало адсорбционную активность оксида алюминия. Исследовано влияние рН растворов, введения нейтрального электролита и органического растворителя на адсорбцию кислотного, основного и кислотно-основного красителей. Адсорбция родаминов В и 6G максимальна при рН 10, а кислотно-оранжевого – при рН 2. Введение в раствор хлористого натрия и изопропанола значительно уменьшает адсорбцию красителей. Рассмотрена роль гидрофобных и ионных взаимодействий в адсорбции.

Химическое модифицирование оксида алюминия кислотами, содержащими длинноцепочечные углеводородные группы, позволяет получить гидрофобные адсорбенты с однородным покрытием поверхности [1–3]. Такие адсорбенты используют в обращенно-фазовой жидкостной [4] и газовой [5] хроматографии. В данной работе приготовлен адсорбент на основе оксида алюминия, модифицированного олеиновой кислотой. Его адсорбционные свойства исследованы с помощью водорастворимых красителей.

Экспериментальная часть

Для исследования взят оксид алюминия для хроматографии (ТУ 6-09-3916-75). Его удельная поверхность S , измеренная методом тепловой десорбции азота [6] составляет 80 м²/г. Удельный объем пор, измеренный по капиллярной конденсации бензола (при выдерживании навески кремнезема в парах бензола в эксикаторе в течение 10 дней) $V = 0,24$ см³/г. Средний диаметр пор рассчитан по формуле $D_{cp} = 4 V/S = 12$ нм.

Перед модифицированием оксид алюминия промывали дистиллированной водой до рН 7,0 и высушивали при 140°C в течение 4 ч.

Для модифицирования использовали раствор олеиновой кислоты (марка Б-115, ТУ 9145-172-4731297-94) в октане. Содержание модификатора на поверхности определяли по изменению оптической плотности раствора кислоты (при длине волны 220 нм) до и после модифицирования и по потере веса оксида алюминия после прокаливания. Для этого адсорбент высушивали до постоянного веса при 140°C и прокаливали при 600°C в течение 3 ч. Содержание привитых групп, определенное по оптической плотности растворов и по потере веса после прокаливания, составило 4,4 и 4,2 мкмоль/м² соответственно.

Для адсорбции взяты три красителя: кислотный (кислотный оранжевый, содержащий одну сульфогруппу), основной (родамин 6G, содержащий три основные (тетраэтилдиамино) группы), кислотно-основной (родамин В, содержащий три основные (диэтиламино) и одну кислотную (карбоксо) группы).

Для измерения адсорбции красителей навески исходного и модифицированного оксида алюминия встряхивали во флаконе с 5 мл раствора в течение 5–7 дней до установления равновесия. При этом модифицированный образец первоначально плохо смачивался водным раствором красителя и плавал на поверхности, но после встряхивания в течение нескольких минут терял свою плавучесть. Концентрация красителей была определена спектрофотометрически после центрифугирования растворов при 3500 об/мин.

Изотермы адсорбции красителей измеряли из растворов в дистиллированной воде. Из этих изотерм по уравнению Лэнгмюра рассчитаны константы распределения K (л/г) и предельная адсорбция A_m (мг/г).

Зависимость адсорбции красителей от рН измеряли в 0,01 М фосфатных буферных растворах, в этих же растворах после добавления в них хлористого натрия до конечной концентрации 0,5 М и после добавления в них изопропанола до конечной концентрации 14% (по объему). Начальная концентрация красителей при этом составляла 10 мг/л, объем раствора – 5 мл, навеска адсорбента – 20 мг. Коэффициенты распределения красителей K (л/г) рассчитаны как отношение равновесной адсорбции A (мг/г) к равновесной концентрации красителя C (мг/л).

Результаты и обсуждение

На рис. 1, 2 приведены изотермы адсорбции из воды основного и кислотного красителей – родамина 6G и кислотного оранжевого. Видно, что оба

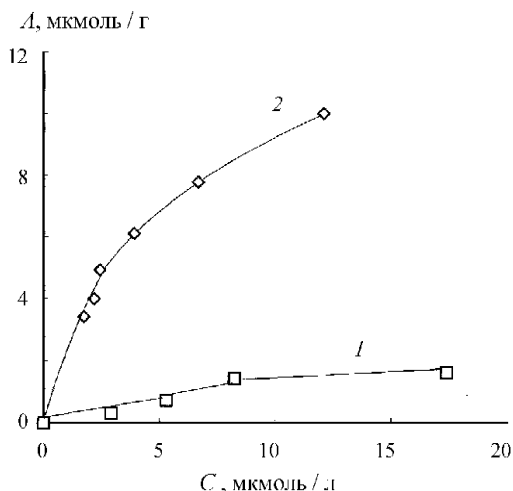


Рис. 1. Изотермы адсорбции кислотного оранжевого на: исходном оксиде алюминия (1) и оксиде алюминия, модифицированном олеиновой кислотой (2). Адсорбция из дистиллированной воды (рН 7,0), объем растворов 5 мл, начальные концентрации растворов красителя от 3 до 20 мкмоль/л, навески адсорбентов от 5 до 25 мг

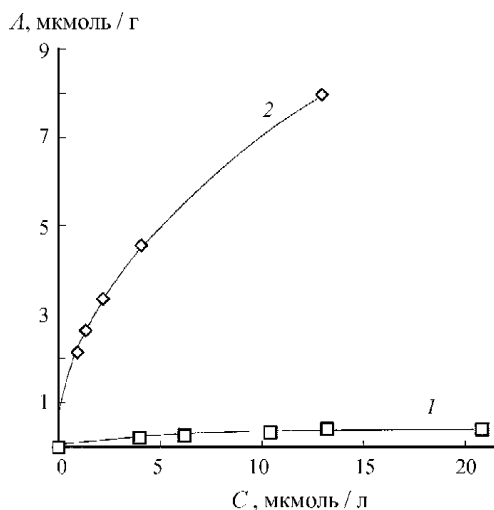


Рис. 2. Изотермы адсорбции родамина 6G на: исходном оксиде алюминия (1) и оксиде алюминия, модифицированном олеиновой кислотой (2). Адсорбция из дистиллированной воды (рН 7,0), объем растворов 5 мл, начальные концентрации растворов красителя от 4 до 15 мкмоль/л, навески адсорбентов от 5 до 15 мг

красителя мало адсорбируются на немодифицированном оксиде алюминия, находящемся в нейтральной форме, и значительно адсорбируются на модифицированном олеиновой кислотой образце. Следовательно, введение на поверхность оксида алюминия неполярных углеводородных радикалов делает его активным в адсорбции как катионов, так и анионов органических красителей. Рассчитанные по уравнению Лэнгмюра константы распределения K_d и величины предельной адсорбции A_m

красителей на модифицированном оксиде алюминия приведены в табл. 1.

Для оценки влияния ионных и гидрофобных взаимодействий на адсорбцию изучена ее зависимость от рН растворов и введения добавок нейтрального электролита (хлористого натрия) и органического растворителя (изопропанола).

Коэффициенты распределения красителей K при адсорбции на исходном и модифицированном образцах оксида алюминия из 0,01 М фосфатных буферных растворов при разных значениях рН приведены в табл. 2. Видно, что на немодифицированном образце незначительная адсорбция кислотного оранжевого наблюдается только при самом низком значении (рН 2), а родаминов В и 6G – только при самом высоком (рН 10). При других значениях рН

Т а б л и ц а 1

Характеристики адсорбции красителей из дистиллированной воды (рН 7) на исходном и модифицированном оксиде алюминия: предельная адсорбция A_m (мкмоль/г), константы распределения K_d (л/г)

Оксид алюминия	Кислотный оранжевый		Родамин 6G	
	A_m	K_d	A_m	K_d
Исходный	2	0,08	0,5	0,09
Модифицированный	16	2,6	11	2,2

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты распределения K (л/г) красителей из 0,01 М фосфатных буферных растворов на исходном и модифицированном оксиде алюминия

Оксид алюминия	рН буферного раствора				
	2	4	6	8	10
	кислотный оранжевый				
Исходный	0,02	0	0	0	0
Модифицированный	2,6	0,45	0,28	0,09	0,04
	родамин В				
Исходный	0	0	0	0	0,03
Модифицированный	0,50	0,57	0,58	0,57	1,9
	родамин 6G				
Исходный	0	0	0	0	0,01
Модифицированный	0,10	0,40	1,2	2,0	2,9

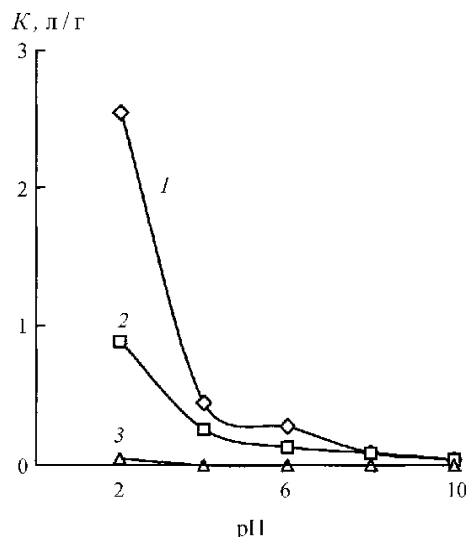


Рис. 3. Зависимость адсорбции кислотного оранжевого от рН на модифицированном оксиде алюминия из 0,01 М буферных растворов: 1 – исходный, 2 – содержащий 0,5 М хлористого натрия; 3 – содержащий 0,5 М хлористого натрия и 14% (объемных) изопропанола (начальная концентрация красителя 10 мг/л, навеска адсорбента 20 мг, объем раствора 5 мл)

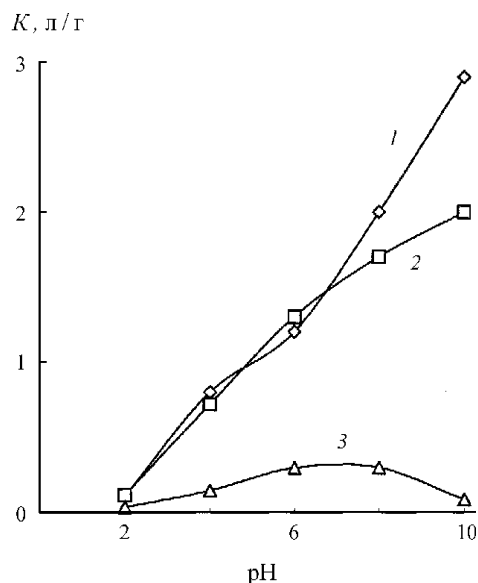


Рис. 4. Зависимость адсорбции родамина 6G от рН на модифицированном оксиде алюминия из 0,01 М буферных растворов: 1 – исходный, 2 – содержащий 0,5 М хлористого натрия; 3 – содержащий 0,5 М хлористого натрия и 14% (объемных) изопропанола (начальная концентрация красителя 10 мг/л, навеска адсорбента 20 мг, объем раствора 5 мл)

все три красителя практически не адсорбируются – коэффициенты распределения равны нулю. Это означает, что в буферных растворах с относительно малой ионной силой ионообменные свойства оксида алюминия проявляются довольно слабо.

На модифицированном образце степень адсорбции кислотного оранжевого достаточно высока: при

рН 2 коэффициент распределения K составляет 2,6 л/г, что примерно на два порядка больше, чем на немодифицированном оксиде алюминия ($K = 0,02$ л/г). Вероятно, адсорбция в этом случае определяется сочетанием гидрофобных взаимодействий с притяжением анионов красителя к положительно заряженной поверхности подложки. С увеличением рН на модифицированном образце наблюдается довольно резкое уменьшение адсорбции (при рН 10 $K = 0,04$ л/г). При таком высоком значении рН происходит отталкивание анионов красителя от отрицательно заряженной поверхности оксида алюминия.

Для основного красителя (родамина 6G) наблюдается значительная адсорбция при рН 10 ($K = 2,9$ л/г), когда катионы красителя и поверхность оксида алюминия заряжены разноименно. С уменьшением рН происходит значительное уменьшение адсорбции. При рН 2, когда адсорбат и поверхность заряжены одноименно, адсорбция мала ($K = 0,11$ л/г).

Для родамина В, в молекуле которого есть три основные группы и одна кислотная, наибольшая адсорбция (как и для родамина 6G) наблюдается при рН 10 ($K = 1,8$ л/г). При переходе к рН 8 наблюдается уменьшение коэффициента распределения родамина В в 3 раза ($K = 0,6$ л/г). При дальнейшем уменьшении рН коэффициенты распределения родамина В мало изменяются. При рН 2 коэффициент распределения родамина В ($K = 0,5$ л/г) в 5 раз больше, чем родамина 6G ($K = 0,1$ л/г). Причина довольно значительной адсорбции родамина В при низком значении рН заключается, вероятно, в наличии в его молекуле кислотной (карбоксильной) группы.

На рис. 3–5 представлены данные о влиянии хлористого натрия и изопропанола на адсорбцию этих трех красителей на модифицированном оксиде алюминия. Видно, что добавление хлористого натрия до концентрации 0,5 М в 0,01 М буферные растворы заметно уменьшают адсорбцию всех трех красителей. Причиной такого уменьшения, вероятно, является конкуренция ионов хлористого натрия с ионами красителей за сорбционные места на поверхности оксида алюминия. Введение изопропанола в растворы красителей (содержащие 0,01 М фосфатные буферы и 0,5 М хлористый натрий) до его конечной концентрации (14%) вызывает дальнейшее падение адсорбции красителей вследствие ослабления гидрофобных взаимодействий. В случае кислотного оранжевого и родамина В адсорбции не происходит при рН 10, а в случае родамина 6G – при рН 2.

Таким образом, показано, что в адсорбции органических ионов красителей на модифицированном оксиде алюминия наблюдается сочетание гидрофобных эффектов, связанных с присутствием привитых к поверхности углеводородных радикалов, и ион-

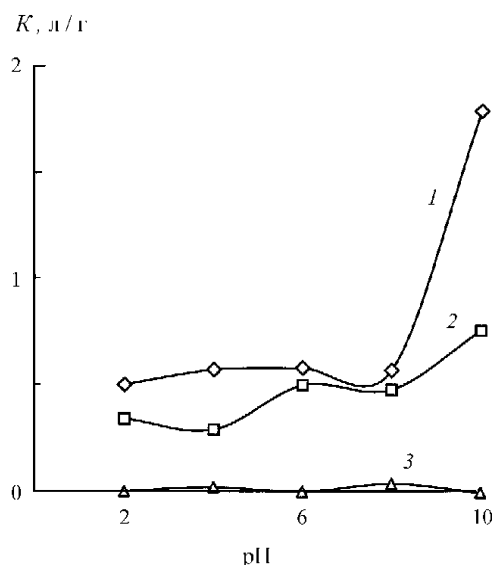


Рис. 5. Зависимость адсорбции родамина В от рН на модифицированном оксиде алюминия из 0,01 М буферных растворов: 1 – исходный, 2 – содержащий 0,5 М хлористого натрия; 3 – содержащий 0,5 М хлористого натрия и 14% (объемных) изопропанола (начальная концентрация красителя 10 мг/л, навеска адсорбента 20 мг, объем раствора 5 мл)

ных, связанных с влиянием отрицательных или положительных зарядов на поверхности подложки. Изменение рН, ионной силы растворов и введение органического растворителя позволяет изменять адсорбцию красителей в широких пределах. Следова-

тельно, посредством простого способа модифицирования оксида алюминия олеиновой кислотой получен обращенно-фазовый адсорбент, довольно активный и селективный в отношении водорастворимых красителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М., 2003. С. 130.
2. *Folkers J.P., Gorman C.B., Laibinis P.E.* // *Langmuir*. 1995. **11**. P. 813.
3. *Yu-Tai Tao.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. **115**. P. 4350.
4. *Pesek J.J., Matyska M.T.* // *J. Chrom. A*. 2002. **952**. P. 1.
5. *Бучнев М.В., Мингалев П.Г., Сердан А.А. и др.* // *ЖАХ*. 2003. **58**. С. 838.
6. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. М., 1990.

Поступила в редакцию 21.04.05

ADSORPTION OF DYES ON ALUMINA MODIFIED WITH OLEINE ACID

T.D. Khokhlova

(Division of Physical Chemistry)

Adsorption of water-soluble dyes on alumina modified with oleic (cis-9-octadecanoic) acid is investigated. Content of the modifier on the alumina surface is 5,4 mmol/m². Adsorption activity of the alumina is increased greatly after its modification. Effects of pH, addition of neutral electrolyte and organic solvent on adsorption of acid, basic and acid-basic dyes is studied. The greatest adsorption of rhodamines B and 6G at pH 10, but of acid orange at pH 2 is observed. Introduction of sodium chloride and isopropanol in solution reduced adsorption of dyes. The role of ionic and hydrophobic interactions in adsorption is considered.