

УДК 541.18

# ПРЯМОЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ АДсорбЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДНЫЙ РАСТВОР–ГАЗ, ОСНОВАННЫЙ НА СТАБИЛИЗАЦИИ ПЕННЫХ ПЛЕНОК В ГИДРОФОБНЫХ ТРУБКАХ. ИЗОТЕРМА АДсорбЦИИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2001 г. К. В. Седнев, А. Р. Цыганов

*Белорусская государственная сельскохозяйственная академия  
213410 Беларусь, Могилевская обл., г. Горки, ул. Мичурина, 5*

Поступила в редакцию 14.02.2000 г.

Обнаружено, что гидрофобизация внутренней поверхности трубки обеспечивает стабилизацию закрывающих поперечное сечение трубки пленок непенящихся водных растворов. На основе этого явления предложена модификация известного метода определения адсорбции на поверхности растворов с отделением от раствора пенных пленок, позволяющая распространить возможности метода на непенящиеся растворы. Изучена адсорбция додецилсульфата натрия на поверхности водный раствор–воздух в ранее труднодоступной для измерения известными методами области малых концентраций.

## ВВЕДЕНИЕ

Известно много различных методов [1] поверхностного разделения веществ, основанных на их адсорбции на границе раздела раствор–газ. Это пенное и пузырьковое фракционирование, ионная флотация, флотоэкстракция и многие другие практически важные или перспективные методы. При использовании этих методов измерение адсорбции изучаемых веществ (в молях на единицу площади) часто не производится из-за экспериментальных трудностей. Обычно применяются условные коэффициенты распределения, связывающие концентрацию веществ в пене и объеме раствора. Такой подход несет мало физико-химического смысла и сильно затрудняет создание и практическое применение количественной теории поверхностного разделения.

Существующие методы измерения адсорбции либо являются косвенными и применимы только для несложных систем в ограниченном диапазоне концентраций (расчет из изотерм поверхностного натяжения [2–4]), либо экспериментально сложны (метод радиоактивных индикаторов [4, 5] и микротомный метод Мак-Бена [2, 3, 6]), либо пригодны только для пенящихся растворов (методы с определением разницы концентраций между пеной и объемом раствора, из которого пена получена [7, 8]), либо являются неточными (расчет по данным флотоэкстракции и пузырькового разделения).

## ОПИСАНИЕ МЕТОДА

В данной работе предлагается модификация известного метода, основанного на отделении от

раствора пенных пленок, позволяющая применить его для непенящихся растворов. Используемый в данной работе аппарат показан на рис. 1. Это некоторая модификация аппарата, применявшегося ранее [7] для проверки адсорбционного уравнения Гиббса. В нем поток газа создается за счет вытеснения воздуха водой из градуированного сосуда 1, скорость потока регулируется винтовым зажимом 2 на водяном шланге. Расчет показывает, что в случае разбавленных растворов поправки на возможное испарение или конденсацию воды при небольших перепадах давления и температуры в приборе пренебрежимо малы. Воздух через сменную трубку 3 пропускается через исследуемый раствор. Для получения наиболее крупных пузырей берут короткую трубку 3, и пузыри образуются непосредственно на перегибе трубки 4. Образующийся ряд однородных пузырей долго (от 6 до 30 с) движется по почти горизонтальной длинной трубке 4 длиной 120 см и внутренним диаметром 19 мм. За это время успевает установиться адсорбционное равновесие. В конце трубки мелкие пузырьки образуют пену, а крупные – ряд быстро вытекающих пенных пленок, поднимающихся в короткой вертикальной трубке внутренним диаметром 8.6 мм. Регулируя высоту емкости 5, добиваются требуемого положения поверхности раствора в аппарате. По разнице концентраций исходного и полученного после разрушения пленок раствора и площади поверхности пузырей рассчитывается адсорбция на межфазной поверхности. Площадь поверхности пузырей определяется по объему пропущенного газа, числу и измеряемому размеру пузырей. С пенящимися растворами устройство работает

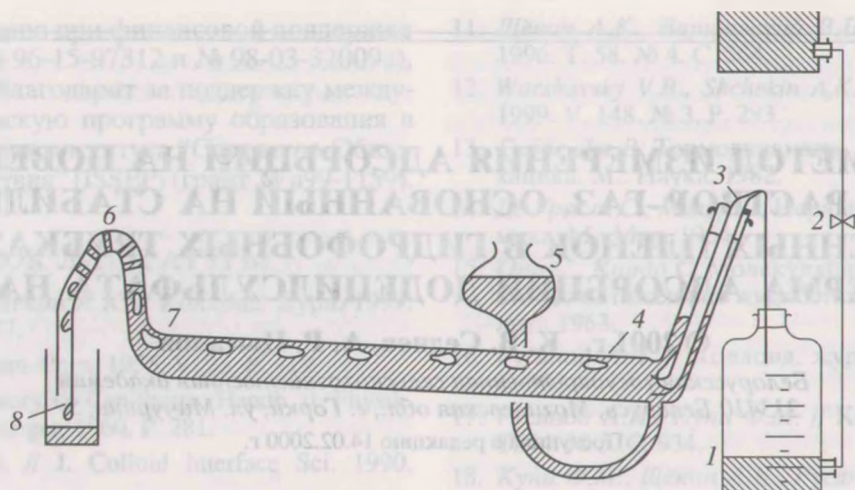


Рис. 1. Схема аппарата для измерения адсорбции. Пояснения см. в тексте.

устойчиво, в случае непенящихся растворов получающиеся пленки быстро лопаются.

Предлагаемая в данной работе модификация метода заключается в гидрофобизации участка

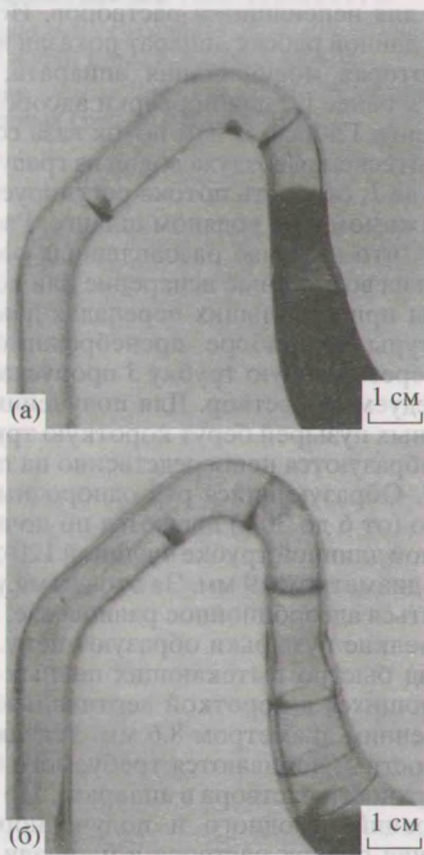


Рис. 2. Фотография пузырей, всплывающих на поверхность водного раствора в вертикальной трубке с гидрофобизированными стенками (а); фотография пенных пленок, образующихся из крупных пузырей на изгибе гидрофобизированной трубки (б).

трубки 6, где образуются и передвигаются пенные пленки. Почти горизонтальный участок трубки 4 должен оставаться гидрофильным. Когда пузырь газа всплывает на поверхность раствора, жидкость из окружающей пузырь пленки вытекает и пузырь лопается. Когда пузырь всплывает на поверхность раствора в гидрофобной трубке (см. рис. 2а<sup>1</sup>), смачивающая пленка жидкости между пузырем и гидрофобной стенкой трубки разрушается быстрее, чем горизонтальная пленка, ограничивающая пузырь сверху. После разрушения смачивающей стенку пленки, жидкость из горизонтальной пленки, ограничивающей пузырь сверху, вытекать не может. Поэтому такие пленки, даже не содержащие пенообразователя, не лопаются в течение длительного времени. Разрушение в процессе движения одной из пленок (см. рис. 2а) не мешает измерению, так как сформировавшаяся при этом капля подбирается следующей пленкой. Пропустив много пузырей газа, можно получить достаточное количество раствора из разрушившихся при выходе из аппарата пленок. По объему этого раствора и разности концентраций в этом и исходном растворах можно рассчитать количество молей вещества, перенесенное поверхностью пленок. Площадь поверхности пленок определяется по их подсчитанному числу и поперечному сечению трубки в месте образования пленок. Необходимо учитывать наличие двух поверхностей у пленки. По количеству молей перенесенного вещества и площади поверхности пленок можно

<sup>1</sup> Для лучшей видимости пленок на фотографиях (рис. 2) в аппарат залит 1%-ный водный раствор  $KMnO_4$ . Пенообразующие свойства этого раствора: если его долго и интенсивно трясти в широком сосуде, а затем резко прекратить тряску, последний пузырь на поверхности раствора лопается примерно через 1–2 с. Пленки в гидрофобной трубке (если прекратить поток газа, чтобы движение пленок остановилось) не лопаются в течение минут.

рассчитать адсорбцию вещества при данной концентрации раствора, залитого в аппарат.

Имеется некоторая неоднозначность в методе, поскольку не известно, какая часть смачивающей пленки при разрушении падает в объем раствора, а кривая присоединяется к горизонтальной пленке. Это соотношение важно для расчета площади поверхности, на которую приходится перенесенное пленками вещество. Эта неоднозначность может быть уменьшена при использовании пузырей малой высоты и большого диаметра. Они легче образуются в наклонной части аппарата (см. рис. 2б). Такие пузыри в трубке большого диаметра имеют практически плоскую форму, несколько вытянутую вдоль трубки. Если диаметр пузыря и диаметр трубки в месте формирования пленки подобраны одинаковыми, то верхняя поверхность пузыря с минимальным изменением своей формы превратится в горизонтальную пенную пленку. Именно такие крупные пузыри и использовались нами в процессе измерения. Если предположить, что вся смачивающая вертикальная пленка присоединяется к горизонтальной пленке, то рассчитанные ниже значения адсорбции следует уменьшить на 35% (это значение соответствует предположению о цилиндрической форме пузыря, имеющего диаметр 18 и высоту 5 мм). Непосредственным наблюдением установлено, что при формировании пенной пленки в условиях, соответствующих рис. 2б, большая часть смачивающей пленки падает в объем раствора. Попадающая в объем раствора часть разрушенной смачивающей пленки быстро с ним смешивается (в аппарате наблюдается весьма интенсивное продольное перемешивание), и повышения концентрации в зоне формирования следующей пленки не наблюдается. При описании способа измерения адсорбции додецилсульфата натрия будут приведены дополнительные экспериментально подтверждаемые доводы о необходимости брать в расчет именно площадь обеих поверхностей пленки. Нужно также учитывать, что в описываемом методе система находится в существенно неравновесных условиях и точность определения "равновесных" характеристик равна примерно 20%.

Трубка, в которой формируется пленка, должна иметь диаметр не менее 7.5 мм. В трубках меньшего диаметра смачивающая пленка на гидрофобной стенке разрушается раньше, чем пузырь дойдет до поверхности раствора. Пузырь при этом останавливается в трубке. Имеются определенные требования и к степени гидрофобности поверхности трубки. Поверхность должна быть достаточно гидрофобной, чтобы смачивающая пленка между пузырем и трубкой быстро разрушалась. Вместе с тем, степень гидрофобности должна быть не очень высока, чтобы получившаяся пленка не отрывалась от стенок трубки. Оптимальный угол смачивания составляет,

по-видимому, 75°–85°. В данной работе для придания нужной степени гидрофобности на стекло наносилось полистирольное покрытие по описанной ниже методике.

### ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Для проверки работоспособности метода была изучена адсорбция додецилсульфата натрия из растворов в диапазоне концентраций от  $8 \times 10^{-4}$  до 8 моль/м<sup>3</sup>. Додецилсульфат натрия является одним из наиболее хорошо изученных поверхностно-активных веществ. Это хороший пенообразователь, но при малых концентрациях его растворы не пенятся. В экспериментах использовали додецилсульфат натрия производства фирмы "Lachema", Чехия, квалификации "ч. д. а.". В случае больших концентраций растворы приготавливали в мерной колбе из навесок ПАВ. Если рассчитанная навеска была слишком мала для приемлемой точности взвешивания требуемая концентрация ПАВ достигалась разбавлением более концентрированных растворов. Проводили параллельное измерение поверхностного натяжения изучаемых растворов и адсорбции додецилсульфата натрия на их поверхности по вышеописанному способу. Из-за значительного размера аппарата для измерения адсорбции термостатирование невозможно, и температура в ходе опытов варьировалась в пределах 291–294 К. При измерении поверхностного натяжения температуру поддерживали ультратермостатом в диапазоне  $293 \pm 0.03$  К.

Поверхностное натяжение измеряли методом капиллярного подъема в термостатированном при 293 К стеклянном аппарате. Наблюдение за стеканием воды и исследуемых растворов по хорошо вымытой хромовой смесью и промытой дистиллированной водой стеклянной поверхности свидетельствует о ее полном смачивании (пленка раствора стекает и высыхает не разбиваясь на капли). Поэтому угол смачивания принимали постоянным и равным нулю. Разница уровней чистой воды в коленах аппарата составляла 58.7 мм. Поправки на форму менисков не вводились из-за их незначительности. Поверхностное натяжение принимали пропорциональным разности уровней жидкости (по нижним краям менисков). Поверхностное натяжение ряда растворов с возрастающей концентрацией измеряли три раза подряд, и была получена хорошая воспроизводимость результатов измерений. Полученные результаты приведены в таблице. Измеренная величина критической концентрации мицеллообразования (ККМ) составила 8.1 моль/м<sup>3</sup>. Она найдена обычным способом по излому на зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора. В соответствии с уравнением адсорбции Гиббса по наклону кривой зависимости поверхностного натяжения

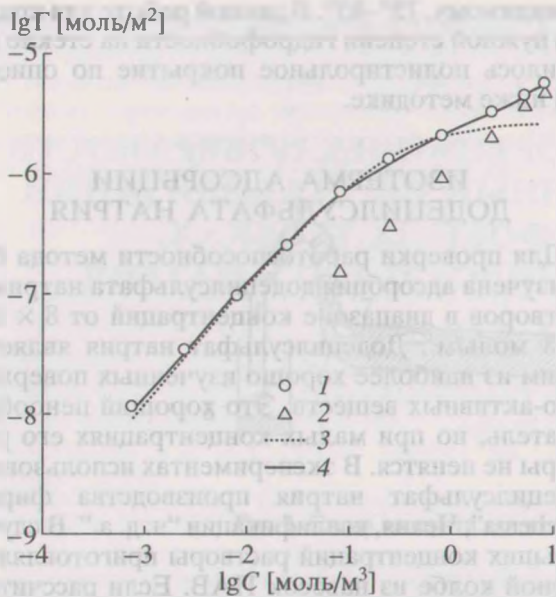


Рис. 3. Зависимость десятичного логарифма адсорбции от десятичного логарифма объемной концентрации растворов додецилсульфата натрия: 1 – результаты прямого измерения; 2 – расчет по уравнению (1), 3 – расчет по уравнению (2), 4 – расчет по уравнению (3).

от натурального логарифма концентрации раствора была рассчитана адсорбция. Эти вспомогательные зависимости здесь не приводятся. Уравнение адсорбции Гиббса брали в виде, принятом для одно-одновалентного поверхностно-активного электролита в отсутствие постороннего электролита [2, 3, 5]:

$$\Gamma = -\frac{1}{2RT} \frac{d\gamma}{d(\ln C)}. \quad (1)$$

Здесь  $\Gamma$  – адсорбция, моль/м<sup>2</sup>;  $R = 8.3144$  Дж/(моль К) – универсальная газовая постоянная,  $T = 293$  К – температура опыта,  $\gamma$  – поверхностное натяжение, Н/м,  $C$  – объемная концентрация раствора, моль/м<sup>3</sup>. Полученные результаты также приведены в таблице и представлены рис. 3.

Прямое измерение адсорбции по предлагаемому выше методу проводили в диапазоне объемных концентраций додецилсульфата натрия от  $8 \times 10^{-4}$  до  $2.4 \times 10^{-1}$  моль/м<sup>3</sup>. Использовались пленки большого диаметра (см. рис. 26). Первые порции раствора отбрасывали затем отбирали в сосудик известной массы раствор, полученный при разрушении подсчитанного числа (обычно 300–400) пленок. Объем полученного раствора определяли взвешиванием (плотность растворов для исследованных концентраций можно принять равной плотности чистой воды), концентрацию полученного раствора определяли по приведенной ниже методике. Следует отметить, что растворы додецилсульфата натрия при малых концентра-

циях ( $< 8 \times 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>) неустойчивы и для получения надежных результатов все измерения от момента приготовления такого разбавленного раствора должны быть проведены менее чем за 1 ч. Внутренний диаметр трубки в месте формирования пленок оценивали по ее внешнему диаметру. Толщина стенок в этой части трубки 4 (рис. 1) принимали равной толщине стенок ее основной части. Эксперимент для данной объемной концентрации раствора проводили 2–3 раза с разным наклоном трубки 4, чтобы скорость и время прохождения пузыря через нее различалось. Равенство величин адсорбции при разных временах контакта пузыря с жидкостью может служить критерием установления равновесия в экспериментах. В данном случае проверяется не только степень достижения равновесия, но и влияние возможного эффекта сноса молекул ПАВ к периферии пузырька при его движении. Логично предположить, что при увеличении скорости движения последний эффект должен усиливаться. Следует отметить, что окончательно равновесие раствор–поверхность устанавливается после того, как верхняя пленка уже сформировалась, оторвалась с одной стороны от раствора (см. рис. 26) и медленно вытекает сквозь неразорвавшуюся перемычку. Регулируя скорость подачи воздуха, пленки в этом состоянии можно выдерживать в течение различных отрезков времени (в диапазоне концентраций  $2.4 \times 10^{-2}$ – $2.4 \times 10^{-1}$  моль/м<sup>3</sup>, когда возросшая концентрация ПАВ обеспечивает устойчивость и более тонкой пленки, до 7 с). В этот период равновесие между пленкой и вытекающим из нее раствором все еще продолжает устанавливаться. Разброс результатов измерения  $\Gamma$  при постоянной объемной концентрации в таких опытах составлял порядка 15% и не зависел ни от наклона трубки 4, ни от скорости пропускания газа. Из сказанного выше ясно, что в качестве площади поверхности, на которую приходится адсорбированное вещество, следует принять именно площадь обеих поверхностей пленки в момент ее формирования и отрыва от раствора. Полученные усредненные результаты приведены в таблице и на рис. 3.

В диапазоне концентраций свыше  $2.4 \times 10^{-1}$  моль/м<sup>3</sup> раствор додецилсульфата натрия слишком хорошо смачивает покрытие из полистирола, и устойчивость работы устройства нарушается. В то же время стабильность пенных пленок при таких концентрациях становится достаточно высокой, чтобы можно было проводить измерения обычным способом, без использования гидрофобного покрытия, как это было сделано в работах [7, 8], где исследования проводились с пузырями меньшего размера. В этом случае, однако, скорость движения пузырей становится слишком высокой для непосредственного определения их параметров. Поэтому в предваритель-

Поверхностное натяжение и адсорбция на поверхности растворов додецилсульфата натрия

C, моль/м <sup>3</sup>	γ, мН/м	Г, моль/м <sup>2</sup> , эксперимент	Г, моль/м <sup>2</sup> , расчет		
			по уравнению адсорбции Гиббса (1)	по изотерме Ленгмюра (2)	по модифицированному уравнению (3)
8.00 × 10 <sup>-4</sup>	72.8	1.1 × 10 <sup>-8</sup>		9.29 × 10 <sup>-9</sup>	1.08 × 10 <sup>-8</sup>
2.40 × 10 <sup>-3</sup>	72.8	3.20 × 10 <sup>-8</sup>		2.77 × 10 <sup>-8</sup>	3.17 × 10 <sup>-8</sup>
8.00 × 10 <sup>-3</sup>	72.552	9.35 × 10 <sup>-8</sup>		9.01 × 10 <sup>-8</sup>	1.00 × 10 <sup>-7</sup>
2.40 × 10 <sup>-2</sup>	72.304	2.53 × 10 <sup>-7</sup>		2.53 × 10 <sup>-7</sup>	2.63 × 10 <sup>-7</sup>
8.00 × 10 <sup>-2</sup>	71.93	6.71 × 10 <sup>-7</sup>	1.64 × 10 <sup>-7</sup>	6.92 × 10 <sup>-7</sup>	6.42 × 10 <sup>-7</sup>
2.40 × 10 <sup>-1</sup>	70.32	1.31 × 10 <sup>-6</sup>	3.86 × 10 <sup>-7</sup>	1.37 × 10 <sup>-6</sup>	1.21 × 10 <sup>-6</sup>
8.00 × 10 <sup>-1</sup>	67.22	2.08 × 10 <sup>-6</sup>	9.5 × 10 <sup>-7</sup>	2.08 × 10 <sup>-6</sup>	2.08 × 10 <sup>-6</sup>
2.4	59.53	3.20 × 10 <sup>-6</sup>	2.05 × 10 <sup>-6</sup>	2.45 × 10 <sup>-6</sup>	3.20 × 10 <sup>-6</sup>
5	48.99	4.43 × 10 <sup>-6</sup>	3.78 × 10 <sup>-6</sup>	2.56 × 10 <sup>-6</sup>	4.39 × 10 <sup>-6</sup>
8	38.2	5.50 × 10 <sup>-6</sup>	4.93 × 10 <sup>-6</sup>	2.61 × 10 <sup>-6</sup>	5.50 × 10 <sup>-6</sup>
10	37.83				
24	37.21				

ных экспериментах была изучена зависимость объема пузырей (измеряли объем газа, необходимого для формирования 100 пузырей) от их диаметра. Далее пузыри считались образованными из шаровых сегментов, и по формулам для объема и площади поверхности шарового сегмента находили площадь поверхности пузыря. Полученные данные табулировались. В ходе опытов с быстрым пропусканием газа по объему пропущенного газа и наблюдаемому диаметру пузырей с помощью таблицы определяли площадь поверхности пузырей, пропущенных через раствор. Вклад от геометрических искажений, наблюдаемых при переходе пузырей в пену на выходе из прибора, при подобном методе измерений оценен самое большее в 10% [7].

В опыте пропускали порядка 0.0002–0.0004 м<sup>3</sup> газа и собирали порядка 0.001–0.006 кг пены. Взвешенную пену разрушали добавлением воды до объема подходящей мерной колбы, и концентрацию додецилсульфата натрия определяли по описанной ниже методике. Массу пены пересчитывали в объем раствора в ней. По объему этого раствора и разности концентраций в этом и исходном растворах можно рассчитать число молей вещества, перенесенное на поверхности пленок. Далее рассчитывали адсорбцию. Каждый эксперимент повторяли дважды при разных наклонах трубки 4. Разброс результатов измерений составлял порядка 10–15%. Разница величин адсорбции, определенных описанными выше способами в аппаратах с гидрофобным покрытием и без него при концентрации 2.4 × 10<sup>-1</sup> моль/м<sup>3</sup> составила около 13%. В устройстве с гидрофобным покрытием получены более высокие значения адсорб-

ции. Усредненные данные приведены в таблице и на рис. 3.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Найденное значение ККМ 8.1 моль/м<sup>3</sup> хорошо соответствует приведенному в литературе значению 8.13 моль/м<sup>3</sup> [9], что свидетельствует о приемлемой чистоте использованного материала.

Литературные данные по адсорбции в области объемной концентрации 8 моль/м<sup>3</sup> колеблются в пределах от 3.00 × 10<sup>-6</sup> до 7.5 × 10<sup>-6</sup> моль/м<sup>2</sup> (см., например, [5]). Разброс литературных данных очень велик, и полученное нами значение адсорбции лежит в охватываемом ими диапазоне. В некоторых работах [10, 11] утверждается, что адсорбция достигает насыщения задолго (согласно [11], начиная с 0.5 моль/м<sup>3</sup>) до достижения ККМ. По данным [9] адсорбция перестает возрастать только при объемных концентрациях выше ККМ. Нами также не обнаружено достижения насыщения поверхности. Литературные данные по адсорбции на поверхности более разбавленных растворов додецилсульфата натрия различаются еще больше, и провести сравнение с ними не представляется возможным. В [11] сообщается, что поверхностный слой достигает 40%-ого насыщения при концентрации додецилсульфата натрия около 10<sup>-2</sup> моль/м<sup>3</sup>, а согласно [5] эта концентрация составляет около 6 × 10<sup>-1</sup> моль/дм<sup>3</sup> (приводимые значения различаются в 60 раз). О более низких областях концентраций нами сведений не найдено.

Следует отметить, что согласие результатов разных работ в области изучения поверхностно-активных веществ крайне неудовлетворительно. Даже

измерения поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ характеризуются большим разбросом. Значения ККМ, найденные по излому кривой зависимости поверхностного натяжения от концентрации в [12, 13], также оказались различными (около 6 и 4.5 моль/м<sup>2</sup>) и отличаются от общепринятых значений [14], найденных независимыми методами (преломление света, светорассеяние, удельная электропроводность растворов) и составляющих 7.9–8.9 моль/м<sup>3</sup>. Найденное в нашей работе значение ККМ хорошо согласуется с этими результатами, однако наклон кривой зависимости поверхностного натяжения от концентрации при приближении к ККМ оказывается существенно больше, чем показывают литературные данные для ионогенных ПАВ.

Предлагаемый в данной статье метод является предпочтительным, по-видимому, для изучения адсорбции при небольших степенях насыщения поверхности непенящихся растворов. Из известных методов только громоздкий метод с использованием микротомы Мак-Бена пригоден для данной задачи. Отсутствие не слишком сложного метода изучения таких растворов во многом тормозило развитие теории флотэкстракции и пузырькового разделения, так как они обычно используются именно в этой области концентраций. Наш метод пригоден в основном для изучения веществ с достаточно высокой поверхностной активностью. Малоактивные вещества будут давать незначительное отношение концентраций разрушенных пленок и исходного раствора. В этом случае предпочтительным является использование интерферометрического способа определения разности концентраций [7].

К сожалению, в нашем методе добиться получения тонких, как в высокократной “сухой” пене, пленок за счет гидрофобизации поверхности трубок не удастся. Стабилизация пленок именно потому и происходит, что у них нет возможности вытекать и становиться тонкими. Чем медленнее пропускается газ, тем дольше нижняя пленка (рис. 2б) соединена с раствором, тем полнее она вытекает и становится тоньше. Минимальная средняя толщина пленок чистой воды, которой можно достичь в экспериментах, составляет около 40 мкм. Метод к тому же очень чувствителен к состоянию стенок аппарата и составу раствора. Поэтому для эффективного концентрирования веществ использовать данный метод нецелесообразно.

Что касается сопоставления результатов, полученных расчетным путем по уравнению адсорбции Гиббса и измеренных предлагаемым методом, то их согласие является более или менее удовлетворительным только при высоких концентрациях додецилсульфата натрия. При низких концентрациях расчет по уравнению адсорбции

Гиббса дает заниженные результаты. Подобное различие отмечалось ранее [4] для пальмитата калия. В большинстве других работ изучались только концентрированные растворы, для которых расхождение не наблюдалось.

Наши экспериментальные данные по адсорбции достаточно плохо описываются уравнением Ленгмюра

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} C}{\frac{1}{K} + C}$$

Здесь константа  $\Gamma_{\infty}$  – предельная адсорбция при полном заполнении поверхности. Константа  $K$  имеет физический смысл константы равновесия для распределения молекул адсорбата между поверхностью и объемом раствора. При подборе наиболее подходящих значений констант это уравнение выглядит так

$$\Gamma = \frac{2.68 \times 10^{-6} C}{0.23 + C} \quad (2)$$

Константы в уравнении (2) находили методом перебора с помощью компьютерной программы так, чтобы сумма модулей процентных отклонений значений адсорбции, рассчитанных по уравнению Ленгмюра, от экспериментальных была минимальной. Стандартный метод наименьших квадратов в данном случае менее пригоден из-за широкого (несколько порядков) интервала изменения величин адсорбции и концентрации и высокой чувствительности метода наименьших квадратов к выпадающим значениям. Рассчитанные по вышеприведенному уравнению Ленгмюра значения адсорбции приведены в таблице и на рис. 3. Если рассчитать коэффициенты уравнения Ленгмюра по двум крайним точкам, чтобы избежать чрезвычайно малого значения  $\Gamma_{\infty}$ , то будет наблюдаться сильное отклонение кривой от промежуточных точек. Экспериментальная кривая является менее выпуклой, чем предсказывает изотерма Ленгмюра. Основной причиной отклонений является, по-видимому, несоответствие для исследуемой системы постулатов Ленгмюра об эквивалентности всех адсорбционных центров и независимости их адсорбционной активности от состояния соседних центров адсорбции. Постулат о предельной монослойной адсорбции для данной системы, по-видимому, справедлив. Поэтому следует рассмотреть влияние величины адсорбции и объемной концентрации на константу равновесия  $K$ , постоянство которой предопределяется первыми двумя постулатами Ленгмюра.

При адсорбции отрицательно заряженных ионов поверхность заряжается отрицательно. Возрастание абсолютной величины отрицательного потенциала затрудняет дальнейшую адсорбцию. Проигрыш в энергии адсорбции по сравнению с

нейтральной поверхностью пропорционален величине отрицательного потенциала и, следовательно, адсорбции. Противоионы  $\text{Na}^+$  из-за отрицательного заряда поверхности также подтягиваются к ней и частично уменьшают абсолютную величину отрицательного потенциала. Этот эффект имеет аналогию с влиянием ионной силы раствора на константы диссоциации комплексных соединений, для которых известна степенная (в первом приближении) зависимость энергии взаимодействия от концентрации экранирующего заряд иона. Все константы равновесия увеличиваются экспоненциально с ростом энергии взаимодействия. Поэтому константу равновесия  $K$  будем искать в виде

$$K = \frac{1}{A} e^{-(B\Gamma - DC^x)_{\text{Na}^+}}$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $D$ ,  $x$  – подбираемые коэффициенты. Так как концентрация ионов  $\text{Na}^+$  равна концентрации соли, модифицированное уравнение Ленгмюра принимает вид

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} C}{A e^{(B\Gamma - DC^x)} + C}$$

Подбор констант описанным выше способом перебора дает:

$$\Gamma = \frac{7 \times 10^{-6} C}{0.516 e^{(6.75 \times 10^{-7} \Gamma - 0.14 C^{1.34})} + C} \quad (3)$$

Здесь  $C$  – концентрация додецилсульфата натрия, моль/м<sup>3</sup>,  $\Gamma$  – адсорбция на поверхности раствора, моль/м<sup>2</sup>. К сожалению, данное уравнение невозможно привести к явному виду  $\Gamma = F(C)$ . Поэтому возможен только численный расчет  $\Gamma$  одним из итерационных методов решения уравнений (методом перебора, деления отрезка пополам и т.п.). Рассчитанные значения  $\Gamma$  приведены в таблице и на рис. 3. Согласие расчетной кривой с экспериментальными данными вполне удовлетворительно.

В рамки изложенных представлений о роли кулоновских взаимодействий в адсорбции ионогенных ПАВ хорошо укладываются экспериментальные данные о влиянии на поверхностную активность ПАВ небольших концентраций электролитов [14]. Значение  $\Gamma_{\infty}$ , найденное из уравнения (3), хорошо согласуется с определенным из геометрических соображений предельным значением адсорбции линейных ПАВ, а также найденным наиболее надежным методом измерения линейного давления пленок нерастворимых ПАВ на поверхности воды [2, 3] и составляющим  $(6.5-9) \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>.

## ВЫВОДЫ

Разработан новый метод определения адсорбции на поверхности непенящихся растворов, пригодный для изучения адсорбции при малой степени насыщения поверхности раздела водный раствор–газ.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1. МЕТОДИКА НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЯ ИЗ ПОЛИСТИРОЛА

Основную трубку аппарата 4 (рис. 1) промывают и высушивают. Перевернув трубку 4, ее изогнутую часть 6 гидрофобизируют кипящим тетраэтоксисилоном (1–3 см<sup>3</sup>), пары которого должны доходить до перегиба 7. Тетраэтоксисилан сливают, остатки его выдувают из трубки струей воздуха. В изогнутую часть трубки 6 заливают 5 см<sup>3</sup> 5%-ого профильтрованного раствора полистирола в хлороформе. При исключении обработки тетраэтоксисилоном раствор полистирола в хлороформе необходимо прокипятить в изгибе 6, пока стеклянные стенки не начнут хорошо смачиваться. Доливают еще раствор полистирола до уровня перегиба 7, который нагревают до кипения. Изогнутую часть трубки 6 охлаждают. Путем медленного наклона раствор полистирола сливают через отверстие 8. Если образуются видимые подтеки и неоднородности пленки, необходимо повторить обработку раствором полистирола. После выливания раствора полистирола аппарат высушивают от хлороформа на воздухе. Изогнутую часть трубки 6 слегка прокавливают в пламени до появления легкого запаха разлагающегося полистирола. Аппарат промывают спиртом, соляной кислотой (1 моль/л), дистиллированной водой.

Покрытие может быть удалено 3-кратным промыванием горячим хлороформом и далее хромовой смесью.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Данная методика представляет несколько измененную методику, описанную в [15].

5 см<sup>3</sup> пробы с концентрацией от  $8 \times 10^{-4}$  до  $5 \times 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> (более концентрированные образцы необходимо разбавить) смешивают в делительной воронке емкостью 10 см<sup>3</sup> с 1 см<sup>3</sup> буферного раствора, содержащего 0.2 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 0.2 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 5-ю каплями 1%-ого спиртового раствора бриллиантового зеленого и 1 см<sup>3</sup> толуола. После интенсивного встряхивания в течение 40 с и расслоения нижний зеленый водный раствор сливают, верхний синий прозрачный (не мутный) толуольный слой пипеткой переносят в

спектрофотометрическую кювету толщиной 1 мм. Поглощение измеряют на длине волны 645 нм относительно толуольной фазы из фонового опыта (5 см<sup>3</sup> чистой воды вместо пробы).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И., Левичев С.А., Жаров В.Т. Поверхностное разделение веществ. Л.: Химия, 1981.
2. Jausock M.J., Parfitt G.D. Chemistry of Interfaces. Chiltester: Ellis Horwood, 1981.
3. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз: Пер. с англ. / Под ред. Карнаухова А.П. М.: Мир, 1984.
4. Roe C.P., Brass P.D. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 18. P. 4703.
5. Tajima K., Muramatsu M., Sasaki T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1970. V. 43. P. 1991.
6. McBain J.W., Wood L.A. // Proc. Royal Soc. (London). 1940. V. A174. P. 286.
7. McBain J.W., DuBois R. // J. Am. Chem. Soc. 1929. V. 51. № 12. P. 3534.
8. Shinoda K., Mashio K. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 1. P. 54.
9. Wilson A., Epstein M.B., Ross J. // J. Colloid Sci. 1957. V. 12. P. 345.
10. Абрамзон А.А., Макагонова Н.Н., Песин Я.А., Черпалова Т.М. // Коллоид. журн. 1992. Т. 54. № 5. С. 197.
11. Хаскова Т.Н., Кругляков П.М. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 3. С. 251.
12. Кротов В.В., Русанов А.И., Овруцкая Н.А. // Коллоид. журн. 1972. Т. 34. № 4. С. 528.
13. Puschel F. // Tenside. 1966. V. 3. № 3. S. 71.
14. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. Абрамзона А.А., Гаевого Г.М. Л.: Химия, 1979.
15. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975.