

АДСОРБЦИЯ АКРИДИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Н.Н. Власова, Л.П. Головкова, Н.Г. Стукалина

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164, e-mail: vlabars@i.com.ua*

Изучена адсорбция акридина на поверхности высокодисперсного кремнезема из водных растворов в зависимости от pH, ионной силы и концентрации адсорбата. Рассчитаны константы равновесия реакций образования поверхностных комплексов акридина с неионизированными и диссоциированными силанольными группами кремнезема. Показано, что электростатическая модель комплексообразования на поверхности (основная модель Штерна) позволяет количественно описать не только зависимость адсорбции акридина от pH и ионной силы, но и изотермы адсорбции.

Введение

Азотсодержащие гетероциклические соединения, являются обычными промышленными химикатами, а также побочными продуктами пиролиза угля, нефти, производства битумных и других материалов [1, 2]. Большинство из них проявляют себя как загрязняющие окружающую среду вещества, поскольку они являются потенциальными канцерогенами, например, хиолин, изохиолин, акридин [3]. Эти соединения были обнаружены в грунтовых водах, где они образовались в результате антропогенной активности [4 – 6]. Адсорбция этих соединений на поверхности компонентов почв и минералов определяет их концентрацию в грунтовых водах. Эти гетероциклические соединения присутствуют в водных растворах, в основном, в протонированном состоянии, поэтому можно предположить, что они, скорее всего, будут удерживаться на отрицательно заряженных поверхностях. Большинство минералов земной коры являются силикатами, их поверхность характеризуется наличием силанольных групп. Вследствие этого, поверхность раздела фаз между кремнеземом и раствором электролита может быть использована как модельная система для изучения взаимодействия между твердыми и растворенными в водной среде веществами, при этом кремнезем проявляет слабые кислотные свойства.

В настоящей работе проведено исследование адсорбции акридина на поверхности высокодисперсного кремнезема из водных растворов. Количественные характеристики связывания акридина с силанольными группами получены с использованием электростатической модели Штерна и программы GRFIT.

Экспериментальная часть

В работе использовали высокодисперсный аморфный кремнезем аэросил А-300 (г.Калуш, Украина) с удельной поверхностью $300 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$, акридин гидрохлорид ($\text{Acr} \cdot \text{HCl}$) и NaCl («чда», Fluka, Швейцария), а также стандарт-титры NaOH и HCl (Titrisol, Merck, Германия).

Адсорбция акридина была изучена в статических условиях при температуре $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Для изучения зависимости адсорбции от pH были приготовлены серии образцов с различными значениями pH в интервале от 2 до 8, содержащие 10 г/л кремнезема, 0,1 ммоль/л акридина и различные концентрации NaCl (0,01, 0,05 и 0,1 М). Зависимость адсорбции от концентрации адсорбата была изучена при pH 4 и 6 на фоне 0,01 М NaCl ,

концентрации акридина изменялись от 0,02 до 0,6 ммоль/л. Значения pH этих образцов устанавливали добавлением раствора щелочи или кислоты. Выдерживали суспензии в течение 1 ч и после проверки pH отделяли кремнезем центрифугированием (8000 об/мин, 20 мин). Концентрацию акридина в равновесных растворах определяли спектрофотометрически (Specord M-40, Германия). Предварительно были изучены зависимость положения и интенсивности полосы поглощения акридина от концентрации и pH. Величины адсорбции акридина рассчитывали по разности исходной и равновесной концентраций и выражали в процентах адсорбции (зависимость от pH) или величинах мкмоль/г (изотермы адсорбции).

Результаты и их обсуждение

Акридин – гетероциклическое соединение, в антраценовом кольце которого один из атомов углерода замещен атомом азота. Акридин является основанием примерно такой же силы, как пиридин и анилин, константа его протонирования ($\lg K$) равна 5,6 (в воде при 20 °C) [7]. Рассчитанная нами на основании данных потенциометрического титрования константа протонирования акридина практически совпадает с литературной и составляет $\lg K = 5,68$. Таким образом, в растворах акридина до pH 5,7 преимущественно существует катионная форма, при дальнейшем повышении pH увеличивается концентрация молекулярной формы акридина. Для акридина наблюдается две полосы интенсивного поглощения в УФ-области, причем полоса при более длинных волнах заходит в видимую область, благодаря чему акридин кажется слегка окрашенным в желтый цвет. При образовании катиона в результате протонирования атома азота поглощение распространяется в видимую часть спектра, вследствие чего соли акридина имеют отчетливую желтую окраску. Для количественного анализа растворов была использована полоса поглощения при $\lambda_{\max} = 354$ нм, положение которой практически не зависит от pH, а интенсивность уменьшается при повышении pH. Молярный коэффициент экстинкции изменяется от 23500 при pH 1,9 до 12200 при pH 7,8. Уменьшение интенсивности поглощения при повышении pH соответствует увеличению концентрации молекулярной формы акридина в растворе.

На рис. 1 приведены результаты изучения адсорбции акридина на поверхности кремнезема из водных растворов в зависимости от ионной силы и pH. Как видно из рисунка, величины адсорбции акридина зависят от pH: они увеличиваются от небольших значений при низких pH до больших при $\text{pH} \sim 6$ и затем уменьшаются. В области pH 2 – 5 величины адсорбции акридина практически одинаковы при всех ионных силах, что позволяет предположить взаимодействие катиона акридина с недиссоциированными силанольными группами. При повышении $\text{pH} > 5$ влияние ионной силы проявляется более отчетливо как уменьшение величины адсорбции при возрастании концентрации фонового электролита. По-видимому, катионы акридина конкурируют с ионами натрия за одни и те же функциональные группы поверхности, т.е. диссоциированные силанольные группы. Катионы акридина располагаются в том же адсорбционном слое, что и катионы фонового электролита, т.е. образуют внешнесферные поверхностные комплексы.

Для количественной оценки адсорбционных данных была использована основная модель Штерна комплексообразования на поверхности [8] и программа GRFIT [9]. Величины плотности силанольных групп, констант их диссоциации и связывания с ионами натрия, а также емкости двойного электрического слоя, использованные для моделирования комплексообразования акридина, представлены в таблице.

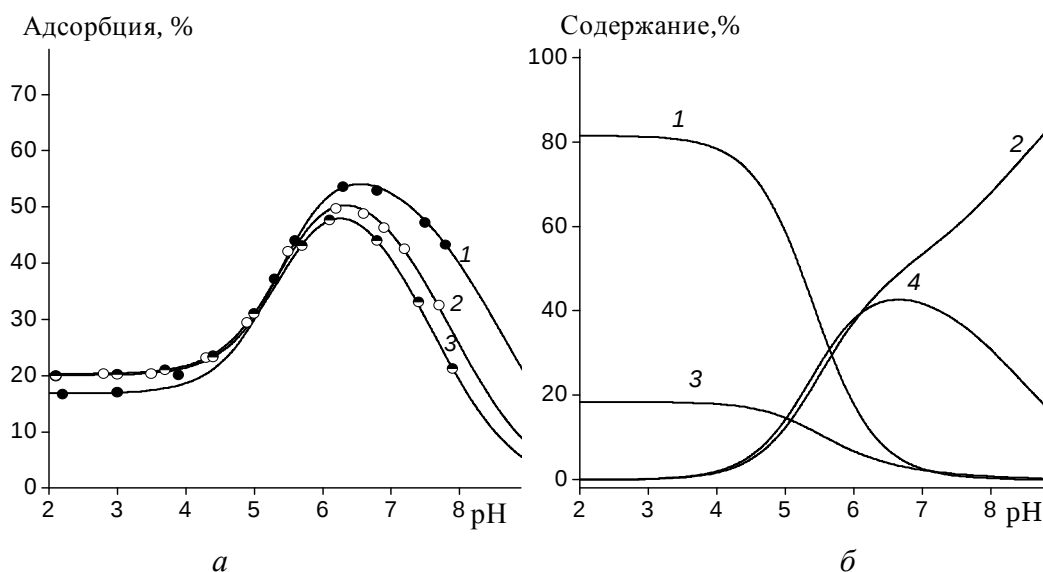


Рис. 1. *а:* Адсорбция акридина на поверхности высокодисперсного кремнезема из водных растворов хлорида натрия: 0,01 (1), 0,05 (2) и 0,1 М (3). Символы – экспериментальные значения адсорбции, линии – теоретически рассчитанные кривые. *б:* Диаграмма распределения акридина в растворе и на поверхности: HAcrid^+ (1), Acrid (2), $\equiv\text{SiOH}\cdots\text{HAcrid}^+$ (3) и $\equiv\text{SiO}^-\text{HAcrid}^+$ (4).

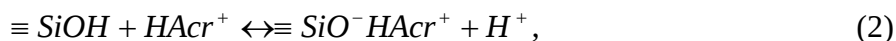
Таблица. Параметры, использованные для моделирования реакций комплексообразования акридина на поверхности кремнезема

Реакции на поверхности	$\lg K \pm 0,05$ [10]
$\equiv\text{SiOH} \leftrightarrow \equiv\text{SiO}^- + \text{H}^+$	-7,5
$\equiv\text{SiOH} + \text{Na}^+ \leftrightarrow \equiv\text{SiO}^- \text{Na}^+ + \text{H}^+$	-7,0
Концентрация силанольных групп	0,5 ммоль/г
Емкость двойного электрического слоя	1,2 Ф/м^2

Адсорбционные кривые были использованы для расчета констант равновесий следующих реакций:



$$K_1^{\text{int}} = \frac{[\equiv\text{SiOH}\cdots\text{HAcrid}^+]}{[\equiv\text{SiOH}][\text{HAcrid}^+]} \exp(F\Psi_\beta / RT), \quad \lg K_1^{\text{int}} = 1,71 \pm 0,06$$



$$K_2^{\text{int}} = \frac{[\equiv\text{SiO}^-\text{HAcrid}^+][\text{H}^+]}{[\equiv\text{SiOH}][\text{HAcrid}^+]} \exp(F(\Psi_\beta - \Psi_0) / RT), \quad \lg K_2 = -3,30 \pm 0,05.$$

Подбор констант равновесия реакций комплексообразования выполняется с использованием программы GRFIT таким образом, чтобы рассчитанные адсорбционные кривые как можно лучше совпадали с полученными экспериментально кривыми зависимости адсорбции от pH.

Поверхностные комплексы, образованные по реакции (1), формируются, по-видимому, за счет водородных связей, в то время как основной вклад в образование комплексов по реакции (2) дает электростатическое взаимодействие. Оба типа этих комплексов

являются внешнесферными, поэтому для комплексов второго типа характерна конкуренция с ионами натрия.

Учет константы диссоциации силанольных групп для уравнения (2) приводит к константе устойчивости комплекса, образованного катионом акридина и диссоциированной силанольной группой, которая составляет $\lg K_s^{\text{int}} = 4,20 \pm 0,05$. Сравнение констант устойчивости комплексов с нейтральными и диссоциированными силанольными группами показывает, что комплексы, образованные за счет электростатических взаимодействий значительно прочнее. На рис. 1, б представлена диаграмма распределения поверхностных комплексов в зависимости от pH.

На рис. 2 показаны изотермы адсорбции акридина при pH 4 и 6, представленные в обычном виде как зависимость концентрации адсорбированного акридина от его равновесной концентрации (а) и как зависимость той же концентрации от логарифма равновесной концентрации адсорбирующей частицы HAc^+ (б).

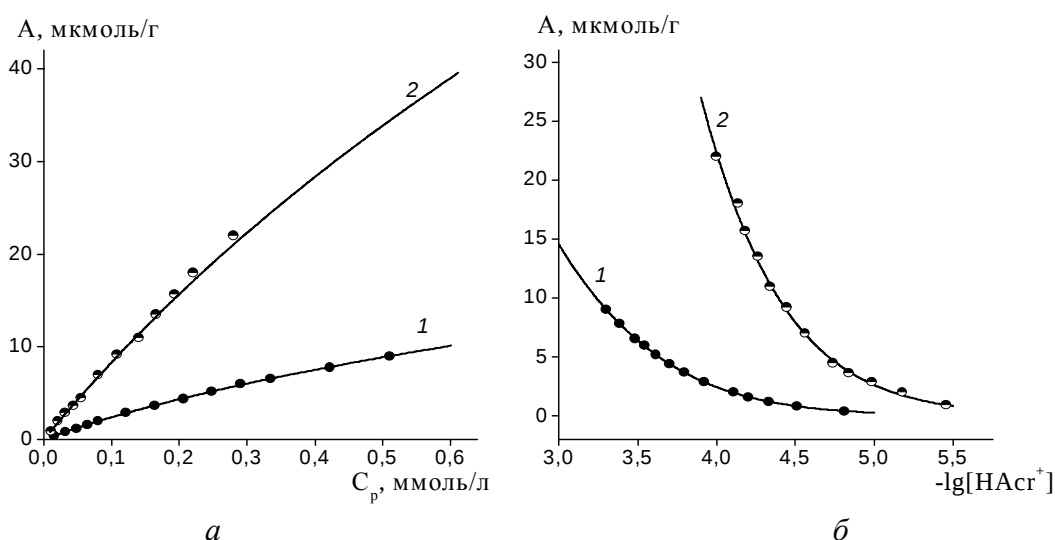


Рис. 2. Изотермы адсорбции акридина при pH 4 (1) и 6 (2), построенные в различных координатах. Символы – экспериментальные значения адсорбции, линии – теоретически рассчитанные кривые.

Равновесные концентрации акридина для изотерм обычного вида представляют собой сумму концентраций катионной и нейтральной формы:

$$C_p = [\text{HAc}^+] + [\text{Acr}].$$

Для изотерм, изображенных вторым способом, необходимо было для каждой суммарной равновесной концентрации рассчитать состав с учетом константы протонирования:

$$[\text{HAc}^+] = \frac{C_p}{1 + K/[H^+]}$$

Изотермы адсорбции, приведенные на рис.2а, были обработаны по уравнению Лэнгмюра, при этом были получены следующие количественные характеристики адсорбции акридина:

$$\text{pH}=4 \quad A_{\text{max}} = 27,5 \text{ мкмоль/г и } \lg K=2,99 (R^2 =0,998),$$

$$\text{pH}=6 \quad A_{\text{max}} = 119 \text{ мкмоль/г и } \lg K=2,89 (R^2 =0,997).$$

Следует отметить, что величины констант адсорбционного равновесия практически одинаковы для обеих изотерм. Это свидетельствует об адсорбции одной и той же частицы на поверхности кремнезема, а именно катиона акридина. Изотермы адсорбции, представленные на рис. 2, б, были рассчитаны с учетом констант равновесия реакций

комплексобразования, полученных при моделировании зависимостей адсорбции от pH. Оказалось, что выбранные уравнения реакций и соответствующие им константы равновесия удовлетворительно описывают не только зависимость величин адсорбции от pH и ионной силы раствора, но также и от концентрации адсорбата.

Выводы

Выполненное исследование показывает, что акридин и, возможно, другие гетероциклические основания удерживаются на поверхности минералов и компонентов почв, содержащих слабокислотные силанольные группы. Электростатические модели комплексобразования на поверхности позволяют количественно охарактеризовать прочность образующихся комплексов и объяснить зависимость величин адсорбции от таких факторов, как pH, ионная сила раствора и концентрация адсорбата.

Литература

1. Leenbeer J.A., Noyes T.I., Stuber H. Determination of polar organic solutes in oil shale retort water // Environ. Sci. Technol. – 1982. – V. 16, № 10. – P.714 – 723.
2. Adams J., Giam C.S. Polynuclear aza-arenes in wood preservative wastewater // Environ. Sci. Technol. – 1984. – V. 18, № 5. – P.391 – 394.
3. Acros J.S., Argus M.F. Molecular geometry and carcinogenic activity of aromatic compounds // Adv. Cancer Res. – 1968. – V. 11. – P. 305 – 471.
4. Alkylpyridines in surface waters, groundwaters, and subsoils of drainage located adjacent to an oil shale facility / R.G. Riley, T.R. Garland, K. Shiosaki, D.C. Mann, R.E. Wildung // Environ. Sci. Technol. – 1981. – V. 15, № 6. – P. 697 – 700.
5. Steurmer D.H., Ng D.J., Morris C.J. Organic contaminants in groundwater near an underground coal gasification site // Environ. Sci. Technol. – 1982. – V. 16, № 9. – P. 582 – 587.
6. Fate and movement of aza-arenes and their anaerobic biotransformation products in an aquifer contaminated by wood treatment chemicals / W.E. Pereira, C.E. Rostad, D.M. Updegraff, J. L. Bennett // Environ. Toxicol. Chem.. – 1987. – V. 6. – P. 163 – 176.
7. Эльдерфилд Р. Гетероциклические соединения. – Пер. с англ. – Т. 4. М.: Из-во иностр. Литературы, 1955. – 539 с.
8. Westall J.C., Hohl H. A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface // Advan. Colloid Interface Sci. – 1980. – V. 12. – P. 265 – 294.
9. Ludwig Chr. GRFIT, a program for solving speciation problems, evaluation of equilibrium constants, concentrations, and other physical parameters // Internal Report of University of Bern, 1992.
10. Власова Н.Н. Сравнение моделей комплексобразования на поверхности для количественного описания кислотных свойств высокодисперсного кремнезема // Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 14. – С. 6 – 15.

ADSORPTION OF ACRIDINE ONTO FUMED SILICA SURFACE

N.N. Vlasova, L.P. Golovkova, N.G. Stukalina

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov street 17, 03164, Kyiv-164, e-mail: vlabars@i.com.ua*

The adsorption of acridine from aqueous solutions onto fumed silica surface has been studied as a function of pH, ionic strength and sorbate concentration. The stability constants of acridine surface complexes with neutral and ionized silanol groups have been calculated with basic Stern model and GRFIT program software.