

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЩЕЛОЧНОГО ГОЛУБОГО 6Б
С БРОМИДОМ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯХ.-В. Гао^{a*}, Н. Ванг^b, Ю.-Ч. Ли^b

УДК 535.34

^a Государственная главная лаборатория по контролю за загрязнением и повторного использования ресурсов, Университет Тончжи, Китайская Народная Республика, 200092, Шанхай; e-mail: hwgao@mail.tongji.edu.cn

^b Университет провинции Аньхой, Хейфэй, Китайская Народная Республика

(Поступила 15 апреля 2003)

Метод микроповерхностной адсорбции—спектральной коррекции (МАСК) применен к взаимодействию щелочного голубого 6Б (ЩГ6Б) с бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ). Агрегация ЩГ6Б на ЦТАБ удовлетворяет условию ленгмюровской изотермической адсорбции. Агрегат охарактеризован МАСК. Для образующегося мономерного агрегата ЩГ6Б₂ЦТАБ рассчитаны постоянная связывания $K = 3.01 \cdot 10^5$ и молярный коэффициент экстинкции $2.45 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ на $\lambda = 690 \text{ нм}$. Адсорбция использована для количественного анализа катионного поверхностно-активного вещества в образцах.

Ключевые слова: ленгмюровская адсорбция, метод микроповерхностной адсорбции—спектральной коррекции, щелочной голубой 6Б, бромид цетилтриметиламмония, катионное поверхностно-активное вещество.

The microsurface adsorption—spectral correction (MSASC) technique has been applied to the interaction of alkali blue 6B (AB6B) with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). The aggregation of AB6B on CTAB obeys the Langmuir isothermal adsorption. The aggregate was characterized by MSASC. The monomer aggregate, AB6B₂CTAB was formed, its binding constant is calculated to be $K = 3.01 \cdot 10^5$ and its molar absorptivity to be $2.45 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 690 nm. The adsorption has been applied to the quantitative detection of cationic surfactant in samples.

Keywords: Langmuir adsorption, MSASC technique, alkali blue 6B, cetyltrimethylammonium bromide, determination of cationic surfactant.

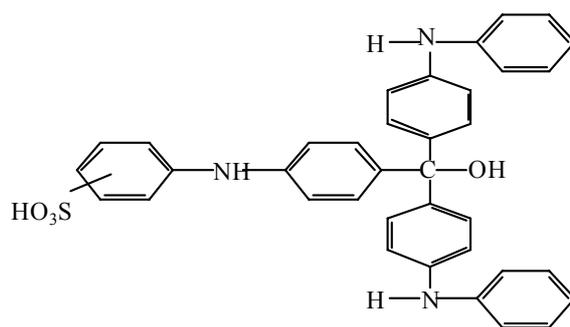
Введение. При сверхчувствительном анализе следовых количеств элементов, осуществляемом в основном спектрофотометрическими [1—3] или спектрофлуориметрическими [4—6] методами, для увеличения аналитической чувствительности часто оказывается необходимым использование поверхностно-активного вещества (ПАВ), например тритона х-100 или бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ). Для объяснения механизма синергизма были применены некоторые более ранние модели, например: мицеллярной экстракции [7], синергетической пертурбации [8], агрегации под действием электростатического поля [9], образования водородной связи [10], мицеллярного катализа [11], асимметричного микроокружения [12] и т. д. Молекула ионного ПАВ в водном растворе обычно имеет длинную цепь и различные агрегационные формы, например сферическую, винтовую, трубчатую и пластинчатую [13]. В настоящее время продолжается активное изучение агрегации ПАВ [14—16]. Понимание агрегации мицелл и их ассоциации с другими органическими веществами важно для синтеза новых эффективных детергентов.

В данной работе описывается новый метод микроповерхностной адсорбции—спектральной коррекции (МАСК), который применен к исследованию взаимодействия щелочного голубого (ЩГ6Б) с ЦТАБ. ЩГ6Б имеет следующую структуру:

INTERACTION OF ALKALI BLUE 6B WITH CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE

H.-W. Gao^{a*}, N. Wang^b, and Y.-Ch. Li^b (^a State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, P. R. China, e-mail: hwgao@mail.tongji.edu.cn;

^b School of Life Science, Anhui University, Hefei-230039, P. R. China)



Молекула ЩГ6Б образует анион в нейтральной среде и затем адсорбируется на ЦТАБ. Результаты показали, что имеет место ленгмюровская изотермическая адсорбция, максимальное число связывания ЩГ6Б равно 2 и константа связывания агрегата ЩГ6Б-ЦТАБ $K_{\text{ЩГ6Б-ЦТАБ}} = 3.01 \cdot 10^5$. Количественный анализ образцов показал, что открываемость составляет 94—105 % и относительное стандартное отклонение (ОСО) — менее 4.3 %.

Основные положения и методика расчета. В растворе ПАВ агрегация приводит к образованию крупной электростатической глобулярной мицеллы (рис. 1, слева), если содержание ПАВ превышает его критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Поэтому противоположно заряженный лиганд красителя L может притягиваться [17—19] к мицелле ПАВ посредством электростатических сил до достижения кинетического равновесия (рис. 1, справа). Электростатическое притяжение приводит к сольubilизации L в растворе ПАВ. Такое же притяжение может иметь место на мономере ПАВ, если содержание ПАВ меньше ККМ (рис. 1, а). Адсорбция L на ПАВ соответствует ленгмюровской изотермической адсорбции [20] только в монослое. Адсорбционное равновесие L (водная фаза, C_L) \leftrightarrow ПАВ- L_N (ПАВ-фаза, $C_{\text{ПАВ}}$) реализуется в растворе ПАВ-L. Используем уравнение изотермической ленгмюровской адсорбции:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{N} + \frac{1}{KNC_L}, \quad (1)$$

где K — константа связывания; C_L — молярность избытка L; γ — молярное отношение красителя, адсорбированного ПАВ. В пределах увеличения молярности L отношение γ приближается к максимуму, называемому максимальным числом связывания N . Зависимость $\gamma^{-1}(C_L^{-1})$ линейная, и по ней можно найти значения N и K . Величины C_L и γ вычисляются с помощью соотношений [21—23]:

$$\gamma = \eta \frac{C_{L_0}}{C_{\text{ПАВ}}}, \quad (2)$$

$$C_L = (1 - \eta)C_{L_0}, \quad (3)$$

$$\eta = \frac{A_c - \Delta A}{A_0}, \quad (4)$$

где $C_{\text{ПАВ}}$ и C_{L_0} — начальные молярности ПАВ и L; η — эффективная доля лиганда, связанного ПАВ; A_c — истинная оптическая плотность агрегата ПАВ-L; A_0 и ΔA — оптическая плотность раствора L относительно воды и раствора ПАВ-L относительно чистого реагента соответственно, измеренные на пиковой длине волны λ_2 . Величина A_c рассчитывается по следующей формуле [24]:

$$A_c = \frac{\Delta A - \beta \Delta A'}{1 - \alpha \beta}, \quad (5)$$

где $\Delta A'$ — оптическая плотность раствора ПАВ-L, измеренная на длине волны минимума λ_1 ; α и β — коэффициенты коррекции, которые можно вычислить путем прямого измерения растворов ПАВ- L_N и L. Кроме того, молярный коэффициент экстинкции (истинный $\varepsilon_r^{\lambda_2}$, а не условный $\varepsilon_a^{\lambda_2}$) агрегата ПАВ- L_N на длине волны λ_2 можно найти из уравнения

$$\varepsilon_r^{\lambda_2} = \frac{NA_c}{\delta \gamma C_{\text{ПАВ}}}, \quad (6)$$

где δ — толщина кюветы, см.

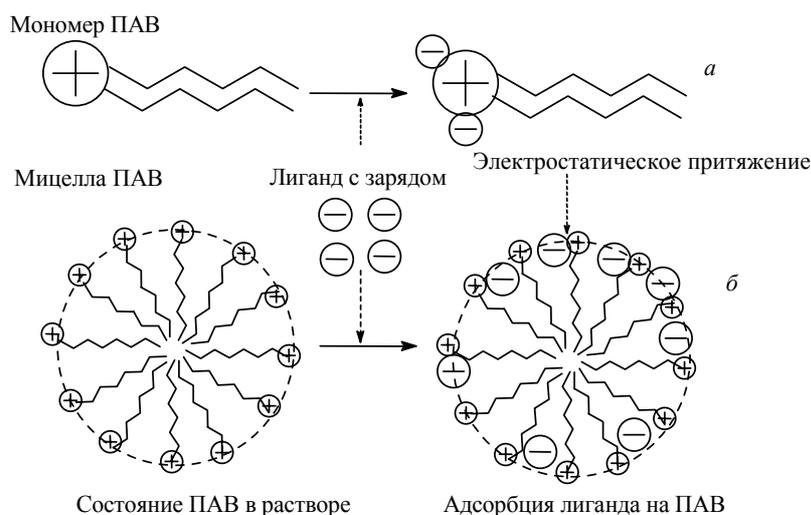


Рис. 1. Агрегация красителя на мономере ПАВ (а) и мицелле (б) (в качестве образца использовано катионное ПАВ)

Метод МАСК обеспечивает очень полезную экспериментальную стратегию для изучения агрегации малых органических молекул на ПАВ.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Оборудование и реагенты. Спектры поглощения записывались на спектрофотометре TU1901 (PGeneral, Пекин, КНР), и независимым образом измерялась оптическая плотность с помощью спектрофотометра Model 722 (Shanghai 3rd Anal. Instruments). С использованием измерителя кислотности pHS-2C (Leici Instruments, Шанхай, КНР) определяли pH раствора. Температура регулировалась и поддерживалась постоянной в нагреваемой электрическим током термостатной ванне Model 116R (Changjiang Test Instruments of Tongjiang, КНР).

Стандартные (10.0, 1.0 и 0.1 мМ) растворы ЦТАБ (A. R., Beijing Chemical Reagents) приготовлены растворением ЦТАБ в деионизованной воде. Раствор ЩГ6Б (1.60 мМ) получен растворением 0.3067 г ЩГ6Б (содержание ЩГ6Б 80 %, Shanghai Third Reagents) в 100 мл N,N'-диметилформамида (ДМФ, Shanghai Chemical Reagents) и последующим разбавлением до 250 мл деионизованной водой. Для регулирования кислотности взаимодействующего раствора приготовлены буферные растворы Бриттона—Робинсона (pH 1.80 и 7.24). Раствор NaCl (A. R., Yongqing Medicine Chemicals of Hefei, КНР) (2.0 М) использовался для регулирования ионной концентрации раствора. Раствор Na₂-ЭДТА (A. R., Shanghai Chemical Reagents) (5 %) приготовлен для маскировки ионов посторонних металлов, которые могут находиться в образцах. Все реагенты использовались без последующей очистки.

Измерения. 1) *Взаимодействие ЩГ6Б с ЦТАБ.* К соответствующему рабочему раствору ЦТАБ добавили 1 мл буферного раствора Бриттона—Робинсона (pH 5.72) и 0.5 мл раствора ЩГ6Б. Смесь разбавили до 10 мл деионизованной водой. Измерения проводились на $\lambda = 570$ и 690 нм относительно чистого реагента, обработанного аналогично без ЦТАБ.

2) *Приготовление образцов и количественное определение ЦТАБ.* Исследованы три образца. Образец 1 получен из воды реки Хуанхэ, образец 2 — из сточных вод. Образец 3 является синтетическим образцом, приготовленным путем добавления следующих ионов в озерную воду: 2 мг Ca II, Mg II, F⁻, PO₄³⁻; 0.5 мг Fe II, ацетона, Cd II, Zn II, Pb II, Co II и 0.2 мг Cu II, Al III. Во все образцы добавлено неизвестное количество раствора ЦТАБ. В 10-мл объемную колбу помещали 5 мл образца и добавляли 0.5 мл 5 %-го раствора Na₂-ЭДТА для маскировки ионов металла. Последующие процедуры выполнялись таким же образом, как в п. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральный анализ. Проведена реакция адсорбции между ЩГ6Б и ЦТАБ. Спектры поглощения растворов ЩГ6Б-ЦТАБ показаны на рис. 2. Пик поглощения ЩГ6Б (кривая 1) находится при 590 нм, пик поглощения агрегата ЩГ6Б-ЦТАБ — при 620 нм (кривая 3). Следовательно, сдвиг спектра агрегата в красную сторону составляет только 30 нм. Это объясняется тем, что электростатическое притяжение намного слабее, чем химическая связь. На кривой 4 пик и впадина находятся при 690 и 570 нм. Поэтому эти две длины волны использованы в данной работе для достижения максимальной чувствительности. Как

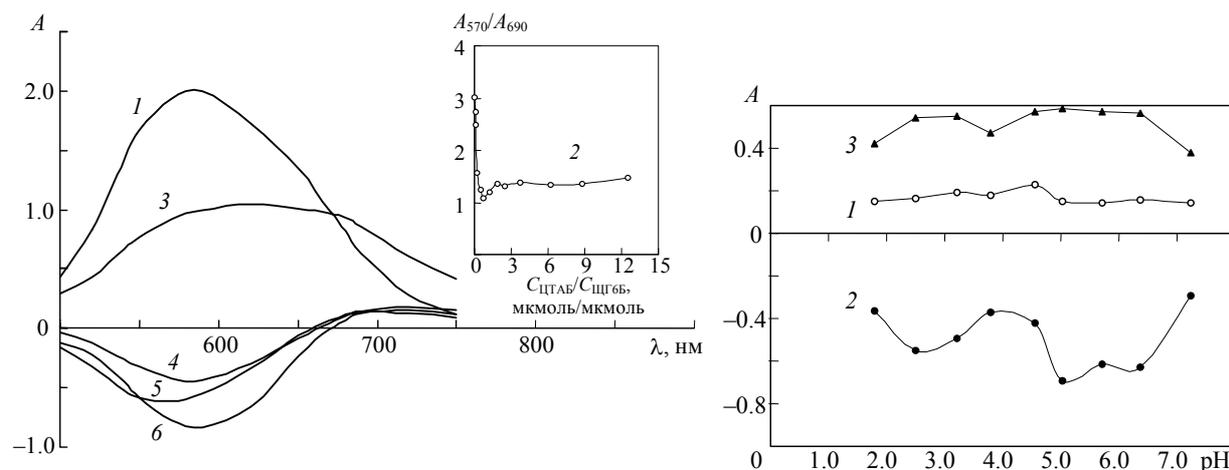


Рис. 2. Спектры поглощения ЩГ6Б и его растворов с ЦТАБ: 1 — раствор ЩГ6Б(0.8 мкмоль) при pH 5.72; 3 — раствор ЩГ6Б(0.8 мкмоль)-ЦТАБ(0.6 мкмоль), не содержащий свободный ЩГ6Б при pH 5.73; 4—6 — раствор ЩГ6Б(0.8 мкмоль)-ЦТАБ(0.2 мкмоль), не содержащий свободный ЩГ6Б, при pH 7.24, 5.72 и 3.20 соответственно, по отношению к контрольным пробам реагента, не содержащим ЦТАБ, 1—3 — по отношению к воде; 2 — изменение отношения A_{570}/A_{690} для растворов, содержащих ЩГ6Б(0.8 мкмоль), от концентрации ЦТАБ при pH 5.72

Рис. 3. Влияние pH на оптическую плотность растворов, содержащих 0.8 мкмоль ЩГ6Б и 0.2 мкмоль ЦТАБ при pH 5.72; измеряли ΔA на 690 (1), $\Delta A'$ на 570 (2) и реальный A_c на 690 нм (3)

видно из кривой 2, отношение оптических плотностей A_{570}/A_{690} раствора ЩГ6Б-ЦТАБ достигает минимума, когда молярное отношение ЦТАБ к ЩГ6Б приближается к 0.75, и затем несколько увеличивается с ростом содержания ЦТАБ. На впадине агрегат ЩГ6Б-ЦТАБ содержит только краситель и содержание свободного ЩГ6Б близко к нулю. Спектр поглощения агрегата ЩГ6Б-ЦТАБ представлен кривой 3. Из относительных спектров 4—6 видно, что при pH 3.20 и 5.72 пики и впадины больше, чем при pH 7.24. Влияние кислотности анализируется ниже. По кривым 1 и 3 вычислены коэффициенты коррекции $\beta = 0.328$ и $\alpha = 1.09$, следовательно, $A_c = 1.56(\Delta A - 0.328\Delta A')$.

Влияние pH. Измерена оптическая плотность раствора ЩГ6Б-ЦТАБ для различных pH (рис. 3). Из кривой 3 видно, что значение A_c агрегата остается практически постоянным (максимальным) для pH от 2.50 до 6.37. Это объясняется тем, что ЩГ6Б²⁻ легко формируется в кислотном растворе. В данном исследовании использован буферный раствор с pH 5.72.

Влияние ионной концентрации и времени. Для исследований влияния ионной концентрации раствора на основе ЦТАБ на адсорбцию добавлено 2.0 М NaCl (рис. 4, а). Видно, что разница между кривыми 1 и 2 уменьшается с увеличением ионной концентрации, особенно когда она становится больше 0.6 М. Это объясняется тем, что намного больше ионов Cl⁻ по сравнению с ЩГ6Б притягивается к ЦТАБ и присутствие NaCl одновременно вызывает самоагрегацию ЩГ6Б. На рис. 4, б показана зависимость процесса от времени при температуре 25 °С. Как видно, процесс адсорбции ЩГ6Б на ЦТАБ полностью завершается в течение 20 мин.

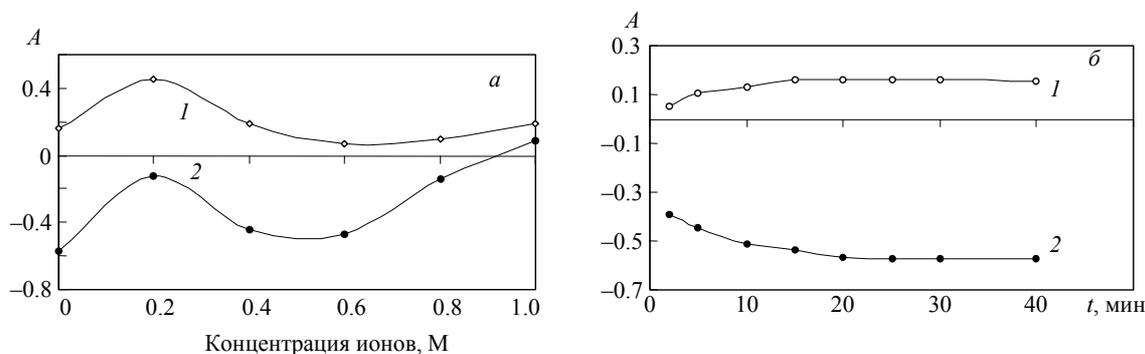
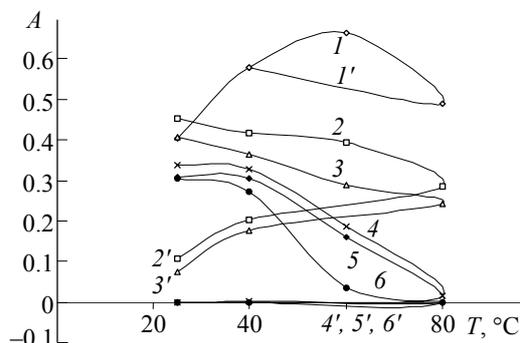


Рис. 4. Влияние ионной концентрации (а) и времени (б) на оптическую плотность растворов, содержащих 0.8 мкмоль ЩГ6Б и 0.2 мкмоль ЦТАБ при pH 5.72; измеряли ΔA на 690 (1) и $\Delta A'$ на 570 нм (2)

Влияние температуры. Изменение A_c агрегата при изменении температуры от 20 до 80 °С показано на рис. 5. Из сравнения прямой и обратной температурных зависимостей следует, что адсорбция ЩГ6Б на ЦТАБ является необратимой. Как видно из кривых 2—5, полученных в отсутствие свободного ЩГ6Б, A_c уменьшается с ростом температуры. Такое поведение находится в соответствии с общей природой поверхностной адсорбции.

Рис. 5. Влияние температуры на реальную оптическую плотность A_c растворов, содержащих 0.8 мкмоль ЩГ6Б и 0.02 (1), 0.20 (2), 0.40 (3), 0.60 (4), 0.80 (5) и 1.00 мМ ЦТАБ (6). Кривые 1'—6' соответствуют обратному ходу температуры от высокой к низкой



Характеристика агрегата. Поглощение раствора ЩГ6Б-ЦТАБ измерялось при изменении объема добавленного раствора ЩГ6Б (рис. 6). Оптическая плотность приближается к постоянной величине, когда добавка раствора ЩГ6Б превышает 0.4 мл. При определении катионного ПАВ добавлялось 0.5 мл ЩГ6Б. Вычислены γ и C_L для каждого раствора. Их взаимосвязь показана на рис. 6. Зависимость $\gamma^{-1}(C_L^{-1})$ линейная, и ей соответствует следующее выражение регрессии: $\gamma^{-1} = 0.475 + 1.66C_L^{-1}$ (C_L измеряется в мкМ). Таким образом, адсорбция ЩГ6Б на ЦТАБ представляет собой ленгмюровскую изотермическую адсорбцию. По пересечению линий вычислено число связывания ЩГ6Б $N = 2$. Следовательно, формула мономерного агрегата ЩГ6Б₂ЦТАБ. Большой мицеллярный агрегат (ЩГ6Б₂ЦТАБ)₇₈ (78 обозначает мицеллярное агрегационное число ЦТАБ) может быть образован только тогда, когда концентрация ЦТАБ превышает ККМ на 0.96 мМ и ЩГ6Б содержится в достаточном количестве. По наклону прямой вычислена константа связывания моноагрегата $K = 3.01 \cdot 10^5$. Истинный (не кажущийся) молярный коэффициент экстинкции мицеллярного агрегата $\epsilon_r^{\lambda 2} = 2.45 \cdot 10^6$ л · моль⁻¹ · см⁻¹ на 690 нм согласно уравнению (6). Для характеристики агрегата МАСК обладает особыми преимуществами благодаря своей действенности и основным положениям по сравнению с классическими методами, например моделью Скоттхарда [25], молярных соотношений и др.

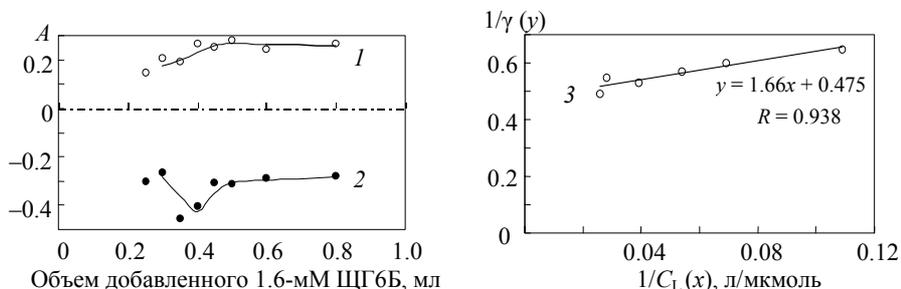


Рис. 6. Влияние концентрации ЩГ6Б на оптическую плотность растворов, содержащих 0.2 мкмоль ЦТАБ, измеренный на 690 (1) и 570 нм (2); 3 — зависимость γ^{-1} от C_L^{-1}

Применение МАСК для определения катионного ПАВ. Стандартные серии растворов ЦТАБ в присутствии ЭДТА измерены при pH 5.72. Кривые и уравнения регрессии показаны на рис. 7. Кривая 1 имеет намного больший градиент, чем кривая 2. Все опорные точки вблизи кривой 1 лучше подчиняются квадратичному закону, чем точки вблизи кривой 2 для концентраций

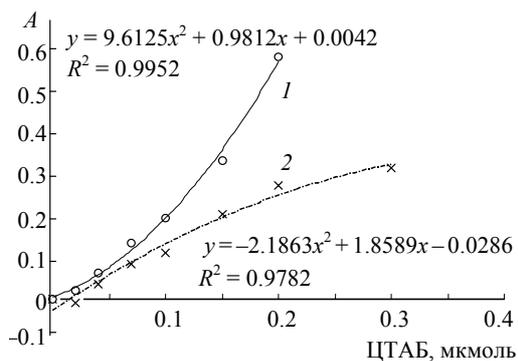


Рис. 7. Стандартные кривые для определения катионных ПАВ с ЩГ6Б при pH 5.72: 1 — реальная оптическая плотность A_c агрегата ЩГ6Б-ЦТАБ, 2 — измеренная оптическая плотность ΔA агрегата ЩГ6Б-ЦТАБ относительно контрольной пробы реагента, обе получены на длине волны 690 нм

Т а б л и ц а 1. Определение катионного ПАВ в образцах

Образец	Добавка к 1.0 мл образца	Обнаружено ЦТАБ, мкмоль
Вода реки Хуанхэ	—	0.046 ± 0.002, ОСО 4.3 % 0.043*
	0.05 мкмоль стандартного ЦТАБ	0.099 ± 0.003, открываемость 106 %
Сточная вода	—	0.122 ± 0.003, ОСО 2.5 % 0.131*
	0.10 мкмоль стандартного ЦТАБ	0.217 ± 0.005, открываемость 95 %
Вода озера	—	0.093 ± 0.003, ОСО 3.2 % 0.082*
	0.10 мкмоль стандартного ЦТАБ	0.187 ± 0.004, открываемость 94 %

* Данные УФ спектрометрии.

ЦТАБ между 0 и 0.2 мкмоль. Поэтому МАСК обеспечивает более высокую чувствительность и лучшую точность, чем обычные спектрофотометрические методы. Рассчитанный предел обнаружения катионного ПАВ составил 0.01 мкмоль. Выполнено 6 повторных определений 0.1 мкмоль ЦТАБ. Получены среднее значение 0.097 ± 0.003 мкмоль и средняя открываемость 97 % с ОСО 3.1 %.

Путем добавления 0.5 мл 5 %-го раствора $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$ в основных процедурах экспериментально исследовано влияние посторонних веществ на определение ЦТАБ. Поскольку ЭДТА может образовывать комплексы с ионами большинства металлов, допустимо высокое содержание металлов. На прямое определение 0.1 мкмоль ЦТАБ (ошибка составляла менее 10 %) не влияет присутствие следующих ионов и соединений: 1 мг As^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- , глюкозы, аминокислоты, этанола; 0.5 мг PO_4^{3-} , Ca II, Mg II, анионного детергента; 0.2 мг Mn II, Zn II, Al III, Pb II и 0.1 мг Fe II, Cu II, Ni II, Co II, Cd II. Результаты анализа образцов и открываемости ЦТАБ приведены в табл. 1. Средняя открываемость составляет 94—106 % и ОСО менее 4.3 %. Кроме того, для оценки предлагаемого метода одновременно проводились определение ЦТАБ в образцах с использованием 2-бromo-5-хлорфенилсульфида для осаждения катионного ПАВ и измерения оптической плотности фильтрата на 288.7 нм путем УФ спектрофотометрии. Данные представлены в табл. 1. Как видно, оба метода дали идентичные результаты.

- [1] Е.И.Субботина, Ю.М.Дедков. Зав. лаб., **53** (1987) 12—16
 [2] П.А.Перов, Е.И.Маркова, Е.К.Иванова. Журн. аналит. химии, **43** (1988) 261—265
 [3] N.Ishibashi and K.Kina. Anal. Lett., **5** (1972) 637—646
 [4] W.L.Hinze, H.Z.Singh, Y.Baha. Trends Anal. Chem., **3** (1984) 193—199
 [5] J.L.Carrion-Dominguez and M.G.Cirugeda. Microchem. J., **39** (1989) 50—56
 [6] J.L.Carrion-Dominguez and M.G.Cirugeda. Anal. Chim. Acta, **198** (1987) 53—61
 [7] H.Nishida. Bunseki, **26** (1977) 271—275
 [8] Y.X.Ci and M.M.Yang. Chin. Sci. Bul., **16** (1983) 980—982
 [9] H.Kohara. Bunseki Kagaku, **23** (1974) 39—44
 [10] Y.X.Zheng, L.D.Li and S.Q.Sun. Chin. J. Chem. Reagents, **6** (1984) 273—277
 [11] С.Б.Саввин, П.К.Чернова, Л.Н.Кудрявцева. Журн. аналит. химии, **33** (1978) 2127—2132
 [12] W.B.Qi and L.Z.Zhu. Chem. J. Chin. Univ., **7** (1986) 407—410
 [13] R.Zana and Y.Talmon. Nature, **362** (1993) 229—230
 [14] A.Knaebel, R.Oda, E.Mendes. Langmuir, **16** (2000) 2489—2494
 [15] L.T.Okano, F.H.Quina and O.A.El Seoud. Langmuir, **16** (2000) 3119—3123
 [16] R.Oda, I.Huc and S.J.Candau. Chem. Commun. (1997) 2105—2106
 [17] H.W.Gao and N.L.Hu. J. Sol. Chem., **31** (2002) 165—174
 [18] H.W.Gao, W.Q.Xu. Anal. Chim. Acta, **458** (2002) 417—423
 [19] H.W.Gao, Q.S.Ye and W.G.Liu. Anal. Sci., **18** (2002) 455—459
 [20] I.Langmuir. J. Am. Chem. Soc., **40** (1918) 1361—1403
 [21] H.W.Gao and H.D.Mei. Macromol. Biosci., **2** (2002) 280—285
 [22] X.-B.Гао, Л.Ю. Журн. прикл. спектр., **69** (2002) 467—470 [JAS, **69** (2002) 540—543]
 [23] X.-B.Гао, М.-Л.Е, З.-Ж.Ге, Т.-Ж.Ванг. Журн. прикл. спектр., **69** (2002) 579—584 [JAS, **69** (2002) 667—672]
 [24] H.W.Gao and J.F.Zhao. Austral J. Chem., **55** (2002) 767—772
 [25] G.Scatchard, I.H.Scheinerg and S.H.Armstrong. J. Am. Chem. Soc., **72** (1950) 535—541