

УДК 535.34

О ПОГРЕШНОСТЯХ ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ НАЛИЧИИ АДсорбЦИИ

Н. Р. Сенаторова, Б. Д. Рыжиков

(кафедра общей физики для физического факультета)

Измерены величины адсорбции из воды на стекло для красителей разных классов соединений. Показана корреляция величины адсорбции со способностью веществ к ассоциации.

В работе [1] показано, что адсорбция растворенного вещества на поверхностях кювет приводит к существенным погрешностям при регистрации спектров поглощения водных растворов родамина 6Ж. Представлялось интересным определить влияние адсорбции на результаты измерения спектральных характеристик соединений других классов. В настоящей работе исследованы водные растворы ряда арилметановых и азокрасителей.

Регистрация спектров поглощения производилась на спектрофотометре *Specord UV VIS*. Величина адсорбции определялась спектрофотометрически по изменению концентрации фиксированного количества раствора при введении в него стопы плоскопараллельных пластин.

Величина оптической плотности исходного раствора при наличии адсорбции растворенного вещества только на поверхности измерительной кюветы связана с параметрами измерительной ячейки соотношением

$$D_1 = \varepsilon_V d (c_0 - c_{S1} S_K / V_K) + 2\varepsilon_S c_{S1}, \quad (1)$$

а для раствора, в который предварительно была помещена стопа, с учетом адсорбции на пластинах

$$D_2 = \varepsilon_V d (c_0 - c_{S2} S_K / V_K - c_{S3} S_{CT} / V_0) + 2\varepsilon_S c_{S2}, \quad (2)$$

где c_0 — исходная концентрация, c_{S1} , c_{S2} , c_{S3} — поверхностные концентрации растворенного вещества на внутренней поверхности измерительной кюветы при ее заполнении исходным раствором, при заполнении раствором, содержащим стопу, и на пластинах стопы соответственно, ε_V и ε_S — коэффициенты экстинкции растворенного вещества в объемной и поверхностной фазах раствора, S_K — площадь внутренней поверхности измерительной кюветы, V_K — ее объем, S_{CT} — суммарная площадь поверхности стопы, V_0 — объем раствора, в котором стопа выдерживалась в течение времени установления адсорбционного равновесия, d — толщина кюветы.

В общем случае задача определения значений c_{Si} является достаточно сложной из-за зависимости величины поверхностной концентрации адсорбата от его установившейся объемной концентрации, поэтому при проведении измерений суммарную площадь поверхности стопы следует подбирать таким образом, чтобы соблюдалось условие

$$c_{S3} S_{CT} / V_0 \leq 0,1 c_0. \quad (3)$$

В этом случае с достаточной степенью точности можно считать, что $c_{S1} \approx c_{S2} \approx c_{S3} = c_S$.

Коэффициент экстинкции в общем случае также является функцией концентрации раствора. Однако обычно оказывается возможным подобрать такую длину волны в спектре поглощения исследуемого вещества, для которой зависимостью $\varepsilon(c)$ можно пренебречь. Тогда значение поверхностной концентрации растворенного вещества определяется из соотношения

$$c_s = \Delta D \cdot V_0 (\varepsilon \nu S_{\text{ст}})^{-1}, \quad (4)$$

где $\Delta D = D_1 - D_2$.

Результаты измерения величин c_s , формирующихся в растворах исследуемых соединений различной концентрации, представлены в таблице. Наименьшая концентрация растворов выбиралась таким образом, чтобы на поверхности адсорбента сформировался мономолекулярный слой красителя. Наибольшая концентрация раствора ограничивалась пределом растворимости исследуемых соединений.

В целом из таблицы следует, что наибольшие значения c_s в разбавленных растворах наблюдаются для катионных красителей. Но помимо величины и знака заряда адсорбирующихся частиц на величину

Значения поверхностной концентрации c_s (молек./см²) красителей при адсорбции из воды на стекло в разбавленных ($c_{V1} = 10^{-6}$ моль/л) и в концентрированных ($c_{V2} = 10^{-2}$ моль/л) растворах

Класс	Краситель	$c_s \cdot 10^{12}$		Тип спектральных изменений
		для c_{V1}	для c_{V2}	
Ксантоновый	Бенгальская роза	10	3 300	I
То же	Родамин Б	30	1 150	I
»	Родамин Ж	20	14 000	I
»	Родамин 6Ж	30	2 700	I
»	Родамин 110	<1	230**	II
»	Эозин К	2	6 000	I
»	Флуорексон	7	1 800	I
Акридиновый	Акридиновый оранжевый	28	2 300	I
То же	Риванол	12	1 250	II
»	Трипфлавин	28	5 700	I
Азиновый	Феносафранин	9	200*	II
Антрахиноновый	Ализарин	спектроскопически не обнаруживается		III
Трифенилметановый	Бриллиантовый зеленый	21	4 000	I
То же	Кристаллический фиолетовый	30	12 000	I
Азокрасители	Бриллиантовый желтый	спектроскопически не обнаруживается		III
То же	Гелиантин	5	100*	II
»	Кислотный оранжевый	спектроскопически не обнаруживается		II
»	Конго красный	<1	2 600	II

* Измерено при концентрации 10^{-3} моль/л.

** Измерено при концентрации 10^{-4} моль/л.

адсорбции оказывает также влияние поляризуемость молекул адсорбата, наличие в них гидрофильных групп и т. п. Ввиду зависимости задачи от многих параметров, и из-за отсутствия до настоящего времени строгой теории адсорбции прямую связь между адсорбционной способностью красителей и их структурой установить сложно. Ясно, однако (см. таблицу), что подавляющее большинство красителей обнаруживает значительную адсорбцию из воды на стекло, и широко распространен-

ное мнение о незначительности влияния адсорбционных погрешностей на результаты спектральных измерений является необоснованным.

При измерении спектральных характеристик растворов малой концентрации эти погрешности связаны в основном с уменьшением концентрации раствора на величину $\Delta c = c_s S_k / V_k$, как это следует из (1). При работе с концентрированными растворами заметную роль начинают играть погрешности, связанные с дополнительным поглощением, которое вносят адсорбированные на поверхности кювет слоя адсорбата.

Действительно, разбавленные растворы обычно исследуются в кюветах прямоугольной или цилиндрической формы, имеющих величину удельной поверхности $S_k / V_k \approx 2 \div 4 \text{ см}^{-1}$, в результате чего даже при значительной адсорбции, когда $c_s \approx 10 \div 30 \cdot 10^{12} \text{ молек./см}^2$, относительная погрешность измерений, обязанная адсорбции, не превышает 1%—5%. Ввиду малости относительного вклада адсорбционного слоя в суммарное поглощение образца спектральных искажений при этом не возникает.

В концентрированных растворах, как это видно из таблицы, величина c_s возрастает на несколько порядков. Вычисленные средние расстояния между адсорбированными молекулами в предположении мономолекулярности адсорбционного слоя, соответствующие представленным в таблице значениям c_s для концентрированных растворов красителей, составляют $1 \div 2 \text{ \AA}$, т. е. оказываются меньше собственных размеров молекул, откуда следует, что адсорбция должна быть полимолекулярной. Об этом же свидетельствует и вид изотерм адсорбции, одна из которых в качестве примера приведена на рис. 1 (наличие ступенек на изотермах может служить свидетельством существования приграничной области заметной толщины [2, 3]).

Хотя о механизмах формирования полимолекулярных слоев при физической адсорбции в общем случае известно еще меньше, чем о мономолекулярной, активное образование полимолекулярных слоев при адсорбции красителей позволяет сделать некоторые заключения о корреляции величины c_s с ассоциационной способностью этих соединений. Наличие такой связи вытекает из проводимого ниже сопоставления значений c_s с видом концентрационных деформаций спектров поглощения исследованных соединений.

По характеру концентрационных деформаций спектров поглощения изученные красители можно разделить на три типа. К первому (I) относятся красители с высокой склонностью к ассоциации и соответственно с ярко выраженными деформациями их электронных спектров поглощения, например, эозин К (рис. 2, а). В концентрированных водных растворах таких веществ достигаются наибольшие значения c_s . Для соединений второго типа (II), характеризующихся концентрационными изменениями спектров другого вида (рис. 2, б), преимущественно имеет место меньшая величина c_s , что, по-видимому, связано со слабым развитием полимолекулярной адсорбции. Для веществ третьего типа (III), у которых практически отсутствуют концентрационные изме-

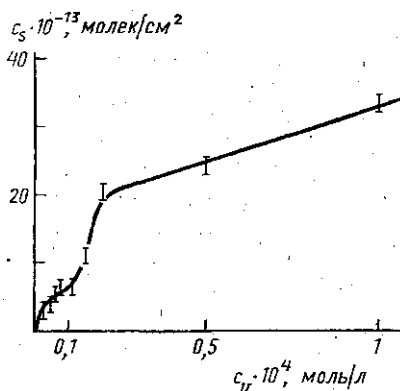


Рис. 1. Изотерма адсорбции родамина 6Ж из воды на стекло при 20°C

нения спектров поглощения, в исследованных нами случаях адсорбция спектроскопически не обнаруживается. Хотя такое деление является условным, оно во многих случаях позволяет прогнозировать величину адсорбционной способности красителей.

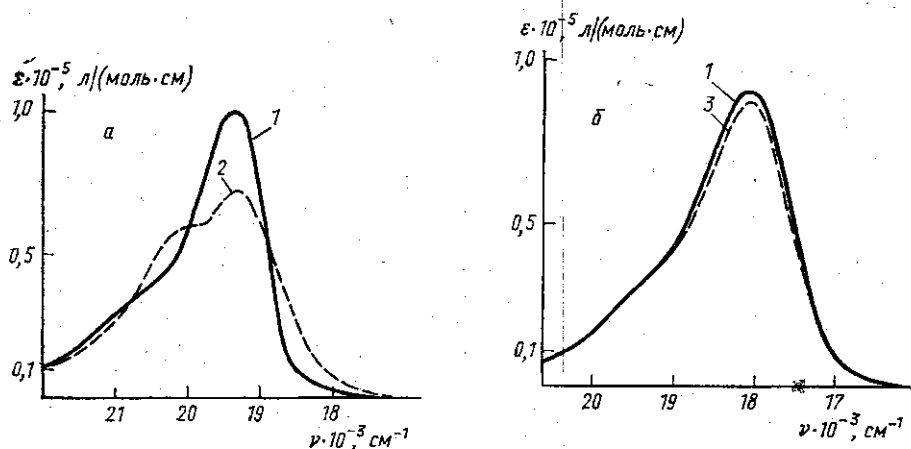


Рис. 2. Концентрационные деформации спектров поглощения красителей: а — эозин К (тип I), б — родамин 110 (тип II) при концентрациях 10^{-6} (1), 10^{-2} (2) и 10^{-4} моль/л (3).

При работе с высококонцентрированными растворами ($10^{-3} \div 10^{-2}$ моль/л) измерения обычно проводятся в микрокюветах с величиной удельной поверхности, меняющейся в широких пределах: от 20 см^{-1} (для цилиндрической кюветы толщиной 1 мм) до 10^5 см^{-1} (для кювет толщиной $1 \div 5 \text{ мкм}$). При этом адсорбция приводит к значительному уменьшению объемной концентрации, а также к образова-

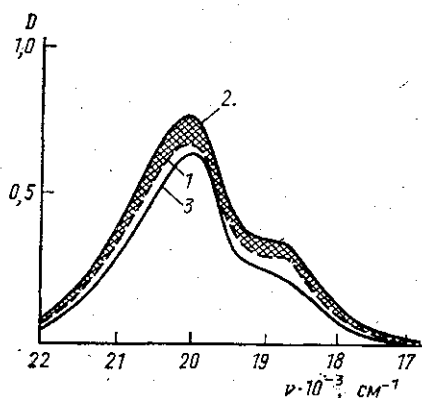


Рис. 3. Спектры поглощения родамина 6Ж при концентрациях 10^{-2} моль/л, зарегистрированные при различных условиях заполнения кювет: 1 — однократное заполнение, 2 — длительное предварительное выдерживание кюветы в растворе исследуемой концентрации, 3 — спектр объемной фазы с учетом адсорбции

нию приграничного слоя заметной толщины [4] с профилем концентрации $c(x)$, соответствующим установившейся объемной концентрации c_v , причем значения c_v и вид функции $c(x)$ могут существенно отличаться при использовании кювет разной конфигурации (точнее, кювет с разной удельной поверхностью). Пренебрежение адсорбцией в этих случаях ведет к возникновению неконтролируемых ошибок измерений, величина которых может достигать 15–20% от измеряемой величины.

Этими же причинами обуславливается и зависимость спектров поглощения многих веществ от способа заполнения кювет. Рис. 3 ил-

люстрирует изменение спектров поглощения водного раствора родамина 6Ж концентрации 10^{-2} моль/л в зависимости от способа заполнения одной и той же кюветы. Эти изменения связаны прежде всего с различным количеством вещества, вносимого в кювету при ее однократном заполнении (кривая 1) или при повторных заполнениях (заштрихованная область). При однократном заполнении кюветы формирующийся на ее поверхности адсорбционный слой приводит к обеднению исходного раствора, в результате чего оптическая плотность регистрируемого спектра занижается. При повторных заполнениях влияние адсорбции на изменение исходной концентрации уменьшается, что и приводит к возрастанию интенсивности поглощения по сравнению с кривой 1.

Только при длительном предварительном выдерживании измерительной кюветы в растворе исследуемой концентрации в ней формируется равновесная объемная концентрация, равная исходной, и соответствующий этой концентрации приграничный слой. Естественно, что зарегистрированный при этом спектр поглощения имеет наибольшее значение оптической плотности (кривая 2, рис. 3).

Как уже отмечалось, погрешности, возникающие при работе с концентрированными растворами, связаны не только с изменением исходной концентрации исследуемого раствора, но и с отличием спектральных характеристик адсорбата в приграничных слоях от характеристик объемной фазы раствора. Поскольку вклад поверхностной фазы в суммарное поглощение образца становится значительным при работе с тонкими кюветами, в спектрах концентрированных растворов проявляются изменения формы полосы и положения максимума спектров поглощения раствора (рис. 3, кривые 1 и 2) по сравнению со спектром объемной фазы (кривая 3). Дополнительные опыты показывают, что при наличии адсорбции вид спектра поглощения концентрированного раствора зависит не только от формы измерительных кювет, но и от их материала, качества обработки и степени очистки их поверхности.

На основании изложенных результатов можно утверждать, что при исследовании спектров поглощения водных растворов сложных органических соединений необходимо в каждом конкретном случае проводить предварительную оценку погрешностей, связанных с возможным влиянием адсорбции. Если наличие адсорбции приводит к возникновению погрешностей, превышающих допустимую ошибку измерений, следует проводить коррекцию спектров на адсорбцию, например, по методике [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Рыжиков Б. Д., Сенаторова Н. Р., Симонов Г. В. // *Опт. и спектр.* 1986. 60, № 2. С. 267—271. [2] Giles C. H., MacEwan T. H., Nakhwa S. N., Smith D. // *J. Chem. Soc.* 1960. N 10. P. 3973—3993. [3] Де Бур Я. Х. Динамический характер адсорбции. М., 1962. С. 235. [4] Рыжиков Б. Д., Сенаторова Н. Р. // *Опт. и спектр.* 1986. 60, № 5. С. 1078.

Поступила в редакцию
08.09.86