

И.Е. Стась, В. Ю. Чиркова

Влияние электромагнитного поля на величину адсорбции спиртов из водных растворов

I.E. Stas, V.Yu. Chirkova

The Influence of High-Frequency Electromagnetic Field on the Alcohols' Adsorption from Aqueous Solutions

Методом тензиометрии определены и рассчитаны величины адсорбции пропанола и бутанола на границе раздела раствор – воздух. Показано увеличение адсорбции указанных спиртов в результате воздействия на их растворы высокочастотного электромагнитного поля.

Ключевые слова: поверхность раздела, поверхностно-активные вещества, поверхностная активность, адсорбция, электромагнитное поле.

Внимание многих исследователей привлекает возможность направленного регулирования свойств воды, водных растворов и дисперсий путем воздействия на них физическими полями с варьируемыми параметрами. В частности, результатом воздействия магнитных и электромагнитных полей является изменение электропроводности, рН, вязкости, агрегативной устойчивости и других свойств указанных систем. Наблюдается также изменение скоростей химических и электрохимических реакций. Основная часть исследований посвящена изменению объемных свойств водных систем [1, с. 35–46; 2, с. 16–24; 3, с. 153; 4, с. 83–90].

Поскольку поверхностные явления играют весьма важную роль как в биологических, так и во многих технологических процессах, зачастую определяя свойства системы в целом, представляло интерес продолжить исследования в области полевых воздействий на строение поверхностных слоев водных растворов и выявить взаимосвязь между изменением их объемных и поверхностных характеристик.

Цель данной работы – изучить возможность изменения величины адсорбции пропанола и бутанола из водных растворов в результате воздействия высокочастотного электромагнитного поля.

В работе использована дистиллированная вода (электрическое сопротивление 330 кОм) и водные растворы пропанола и бутанола марки «хч» концентрацией 0,025–0,2 моль/л, приготовленные объемным способом. Величины адсорбции рассчитывали на основании тензиометрических измерений. Поверхностное натяжение σ растворов спиртов различной концентрации определяли методом взвешивания капель по стандартной методике [5, с. 61–72]. Полученные изотермы поверх-

Adsorption value of propanol and butanol at the solution – air boundary was determined and calculated by the tensiometry. It is shown that the adsorption of the alcohols increases as a result of acting high-frequency electromagnetic fields on solutions.

Key words: interphase, surface-active substances, superficial activity, adsorption, electromagnetic field.

ностного натяжения перестраивали в полулогарифмических координатах и путем их дифференцирования вычисляли величины адсорбции Γ (моль/м²) для различных концентраций спирта по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln c} \right). \quad (1)$$

Далее строили изотермы адсорбции как для необлученных, так и для облученных растворов спиртов. Водные растворы спиртов облучали в ячейке емкостного типа с аксиально расположенными ВЧ-электродами, присоединенными к ВЧ-генератору ГЗ-9А, позволяющему варьировать частоту поля в диапазоне 30–200 МГц. Для проведения исследований выбран диапазон частот 100–200 МГц, так как именно в этой области наблюдались достаточно хорошо выраженные изменения свойств воды и водных растворов. Напряжение на ВЧ-электродах составляло 20–22 В. Время воздействия поля на каждый раствор – 30 минут.

На первом этапе исследований была выбрана частота, соответствующая максимальному изменению поверхностных характеристик спиртов. Для этого водные растворы пропанола и бутанола облучали 30 минут и измеряли σ . Каждый раствор спирта подвергался воздействию поля только одной частоты. Установлено снижение измеряемой величины, в большей степени выраженное для растворов бутанола. В результате облучения полем частотой 130 МГц поверхностное натяжение данного раствора снижалось на 3,7%. Для раствора пропанола той же концентрации максимальное изменение поверхностного натяжения составляло 1,3% и наблюдалось при частоте 140 МГц (табл. 1).

Таблица 1

Изменение поверхностного натяжения растворов пропилового и бутилового спиртов в зависимости от частоты электромагнитного поля ($t = 23^\circ\text{C}$; $t_{\text{обл}} = 30$ мин)

f, МГц	110	120	130	140	150	160	170
$\Delta\sigma/\sigma_{\text{пропил}}, \%$	0	0	0,5	1,3	0,9	0,1	0,3
$\Delta\sigma/\sigma_{\text{бутил}}, \%$	0,4	1,4	3,7	0,8	3,2	0,2	0,7

Таким образом, эффективность полевого воздействия и частота, соответствующая максимальному изменению поверхностных свойств изученных систем, зависели от природы растворенного вещества.

Можно было предположить возрастание эффективности электромагнитного воздействия при увеличении длины углеводородного радикала молекулы

спирта вследствие усиления гидрофобных взаимодействий, что, и подтверждено экспериментально. В таблице 2 приведены значения поверхностного натяжения для растворов трех спиртов с концентрацией 0,2 М. При переходе от растворов пропанола и бутанола к раствору амилового спирта наблюдалось значительное снижение поверхностного натяжения – более 8%.

Таблица 2

Поверхностное натяжение облученных ($f = 130$ МГц; $t_{\text{обл}} = 30$ мин; $t = 23$ °C) и необлученных растворов спиртов ($C = 0,2$ М)

Показатели	Спирт пропиловый	Спирт бутиловый	Спирт амиловый
σ , мДж/м ²	57,7±0,1	43,1±0,1	35,3±0,1
σ^f , мДж/м ²	56,1±0,1	41,9±0,1	32,3±0,1
$(\sigma - \sigma^f)/\sigma$, %	2,7	2,7	8,3

Для большинства водных систем, подвергшихся какому-либо воздействию, характерно возвращение к исходному состоянию в течение определенного времени, которое называется временем релаксации. В наших экспериментах после прекращения воздействия поверхностное натяжение растворов достаточно быстро возвращалось к исходному значению, т.е. можно говорить об обратимости процессов, вызываемых воздействием электромагнитного поля. На рисунке 1 приведены данные, свидетельствующие о возвращении системы к исходному состоянию уже после четвертого измерения (время между измерениями поверхностного натяжения составляло 4–5 минут).

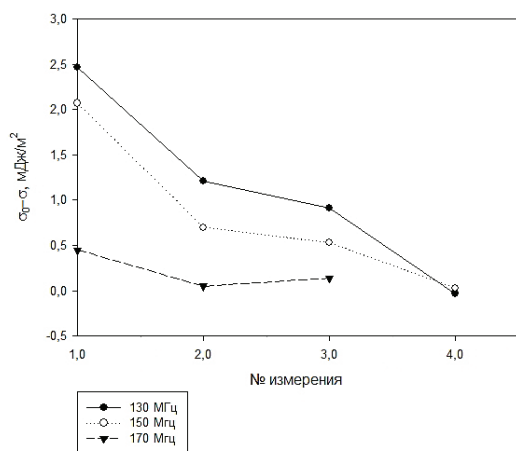


Рис. 1. Изменение поверхностного натяжения раствора пропилового спирта ($C = 0,025\text{M}$) после прекращения облучения ($f = 130, 150, 170$ МГц; $t_{\text{обл}} = 30$ мин, $t = 20$ °C)

Данные по адсорбции ПАВ принято представлять в виде изотерм, которые получают путем дифференцирования изотерм поверхностного натяжения и подстановки полученных значений производных в уравнение Гиббса (1).

Для удобства расчетов изотермы поверхностного натяжения были представлены в полулогарифмических координатах (рис. 2 и 3).

Полученные изотермы адсорбции приведены на рисунках 4 и 5.

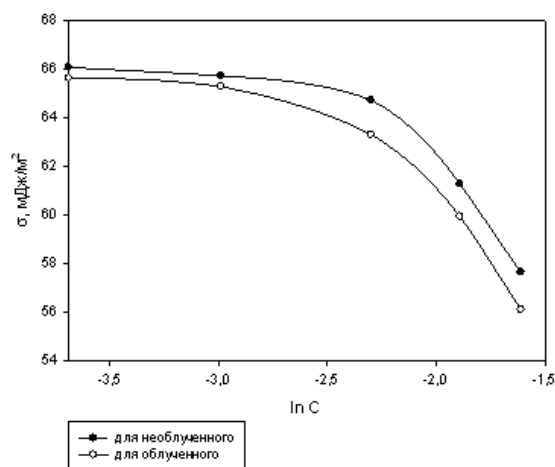


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения облученных и необлученных растворов пропилового спирта ($t_{\text{обл}} = 30$ мин; $f = 130$ МГц; $t = 23$ °C)

Наблюдалось возрастание величины адсорбции спиртов на границе раздела раствор–воздух в резуль-

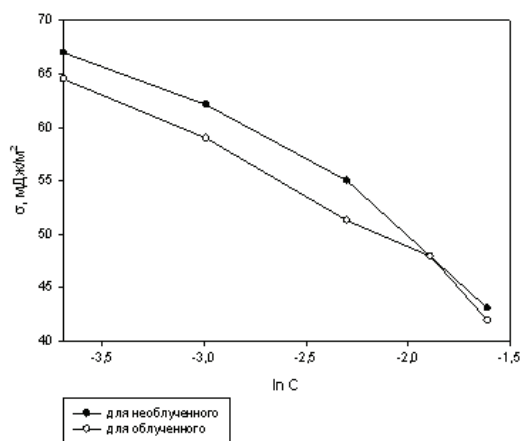


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения облученных и необлученных растворов бутилового спирта ($t_{\text{обл}} = 30$ мин; $f = 130$ МГц; $t = 23$ °С)

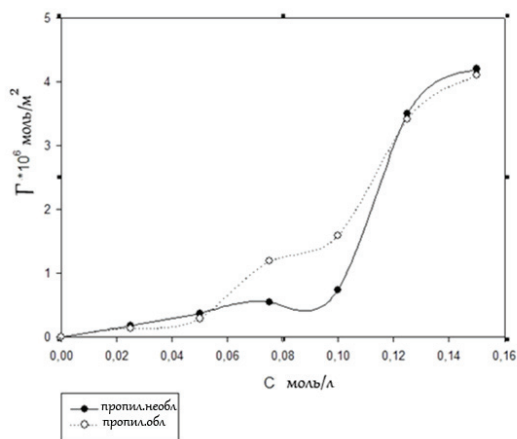


Рис. 4. Изотермы адсорбции пропилового спирта ($t = 30$ мин; $f = 130$ МГц; $T = 23$ °С)

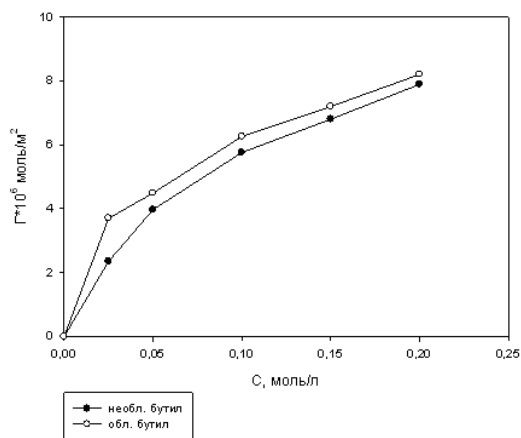


Рис. 5. Изотермы адсорбции бутилового спирта ($t = 30$ мин; $f = 130$ МГц; $T = 23$ °С)

тате воздействия поля частотой 130 МГц. Для растворов пропанола различие в величинах адсорбции в наибольшей степени выражено в области средних концентраций. При $C = 0,1$ М $\Delta\Gamma = 0,9 \cdot 10^{-6}$ моль/м²,

а при $C = 0,07 - 0,08$ М $\Delta\Gamma = 0,7 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Для растворов бутанола во всем изученном интервале концентраций увеличение адсорбции примерно одинаково: $\Delta\Gamma = (0,3 - 0,4) \cdot 10^{-6}$ моль/м².

Полученные изотермы адсорбции бутилового спирта, в отличие от изотерм адсорбции пропилового спирта, хорошо описываются уравнением Лэнгмюра

$$\Gamma = \tilde{\Gamma}_{\infty} \frac{bc}{1+bc} \quad (2)$$

или

$$\Gamma = \frac{ac}{1+bc} \quad (3)$$

где $a = \tilde{\Gamma}_{\infty} \cdot b$ что позволило через найденные коэффициенты a и b уравнения (3) рассчитать значения предельной адсорбции $\tilde{\Gamma}_{\infty}$ и площади, приходящейся на одну молекулу ПАВ в поверхностном слое S_0 . Для необлученных растворов бутилового спирта эти величины составили: $\tilde{\Gamma}_{\infty} = 7,88 \cdot 10^{-6}$ моль/м²; $S_0 = 21$ Å², а для облученных: $\tilde{\Gamma}_{\infty} = 8,20 \cdot 10^{-6}$ моль/м²; $S_0 = 20$ Å². Полученные данные свидетельствуют о некотором возрастании $\tilde{\Gamma}_{\infty}$ растворов бутилового спирта и уменьшении площади, приходящейся на одну молекулу ПАВ в результате воздействия высокочастотного поля.

По нашему мнению, причиной наблюдаемых явлений может служить усиление эффекта гидрофобной гидратации углеводородных радикалов спиртов при электромагнитном воздействии. Растворенное вещество оказывает на трансляционное движение молекул воды тормозящее действие, обусловленное собственным размером частиц. Пространство, занимаемое такой частицей (в нашем случае – молекулой спирта), становится недоступным для молекул воды, что создает так называемый эффект препятствий [6, с. 1857–1862], что приводит к образованию вокруг частиц слоя более структурированной воды. Это явление названо гидрофобной гидратацией, так как она наиболее полно проявляется для неполярных гидрофобных частиц. Впервые на образование «айсбергов» [7, с. 35] воды вокруг неполярных частиц указано в классической работе Франка и Эванса [8, с. 507–532]. Этот тип гидратации означает усиление структурирования воды в ближайшем окружении частицы, что эквивалентно упорядочению водородных связей между молекулами воды при одновременном ослаблении взаимодействия «частица – вода». Усиление гидрофобных взаимодействий при полевого воздействия приводит к выталкиванию углеводородных радикалов спиртов из объема водной фазы на поверхность, в результате адсорбция спиртов возрастает. При концентрации ПАВ, соответствующей предельной адсорбции, обра-

зуется так называемый частокол Лэнгмюра [5, с. 165], соответствующий вертикальной ориентации молекул растворенного вещества в поверхностном слое. Поэтому величина Γ_{∞} одинакова для гомологического ряда ПАВ, т.е. она не зависит от длины углеводородного радикала, а определяется площадью сечения полярной группы дифильной молекулы. С точки зрения данной модели кажутся непонятными полу-

ченные нами результаты по увеличению Γ_{∞} . Однако вышеуказанная модель является упрощенной, так как не учитывает гидратацию полярных групп ПАВ. Если же в результате облучения гидратация данных групп несколько снижается, то количество молекул в поверхностном слое возрастает за счет уменьшения площади сечения полярной группы, т.е. возрастает величина Γ_{∞} .

Библиографический список

1. Рахманин Ю.А., Кондратов В.К. Вода – космическое явление. – М., 2002.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей: пер с англ. – М., 1979.
3. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М., 1957.
4. Захарченко В.Н. Коллоидная химия: учебник для медико-биологических спец. вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М., 1989.
5. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л., 1984.
6. Самойлов О.Я. // Журнал физической химии. – 1978. – Т. 52.
7. Поверхностно-активные вещества / С.Б. Саввин, Р.К. Чернова, С.И. Штыков. – М., 1991.
8. Frank H.S., Evans M.W. // J. Chem. Phys. – 1945. – Vol. 13.