

Естественные науки

УДК 666.762

Ж.С. Касенова, инструментальді-аналитикалық ғылымдардың магистрі
Инновациялық Еуразия университеті (Павлодар қ., Қазақстан Республикасы)
E-mail: zhanar.kassenova@gmail.com

А.К. Хасен, студент

Инновациялық Еуразия университеті (Павлодар қ., Қазақстан Республикасы)
E-mail: hasen.aida@mail.ru

Беттік белсенді заттарды химиялық талдауда шыныдан жасалған зертханалық ыдыстарды силандау

***Аңдатпа.** Мақалада беттік белсенді заттардың шынымен әрекеттесу механизмі талқыланды. Беттік белсенді заттарды зертханалық шыны ыдыстарды пайдалана отырып, химиялық талдаудан өткізгенде алдын ала жасалатын силандау процедурасының қажеттілігі зерттелді. Силандауды дұрыс жүргізу ержелері ұсынылды.*

***Түйін сөздер:** беттік белсенді заттар, силандау, химиялық талдау, абсорбция.*

Беттік белсенді заттар (ББЗ) – фазалардың бөліну бетінде шоғырланып, беттік кернеуді азайтатын химиялық қосылыстар. Ол заттарға спирттер, майлы аминдер, карбон қышқылдарының тұздары, алкилсульфаттар, т.б. жатады. Осындай заттардың негізгі сандық сипаттамасы – беттік белсенділік, концентрацияның нөлге ұмтылғандағы беттік кернеудің концентрация бойынша туындысы. Теориялық тұрғыда құрамында гидрофобты және гидрофильді бөліктері бар кез келген химиялық қосылыс беттік белсенді зат бола алады. Бірақ сол заттардың аз бөлігі тиімді жуғыш зат, эмульсия мен көбіктердің тұрақтандырғышы, үлдіртүзгіш ретінде қолданылады. Пайдалану мақсатына қарай беттік белсенді заттар келесі топтарға жіктеледі: сіңірткіштер, солюбилизаторлар, эмульгаторлар, жуғыш агенттер, көбіктүзгіштер. ББЗ қолданысы олардың беттік белсенділігіне, адсорбциялық қабаттардың құрылымына, ерітінділердің көлемдік қасиеттеріне байланысты. Өндірісте ББЗ-ды қатты нәрселерді ұсақтағанда диспергатор ретінде, қатты тау жыныстарды бұрғылағанда қаттылықты азайтқыш ретінде, майлау әрекетін жақсарту үшін, үйкеліс пен тозуды азайту үшін, қыртыстардың мұнайберу көрсеткішін жоғарылату үшін, коррозиядан қорғау мақсатымен және т.б. салаларда қолданылады. ББЗ пайдаланудың өзге маңызды аспектісі – көбік, эмульсия, микроэмульсияларды түзу және бұзу. ББЗ-ды көп мөлшерде тұтынушылар – мұнай өндірісі, химиялық және құрылыс өнеркәсіптері [1].

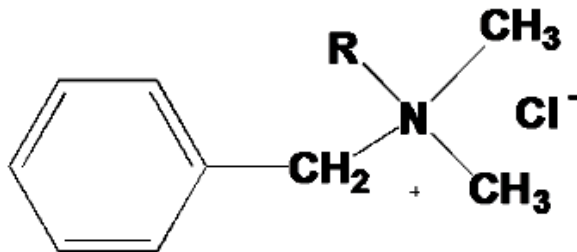
ББЗ сонымен қатар басқа да сұйықтық/сұйықтық, сұйықтық/қатты зат сияқты фазааралық беттерде белсенді түрде адсорбцияланады. ББЗ-дың қатты заттың бетіне адсорбциялану қабілеттілігі адсорбенттің және ортаның полярлығына байланысты. П.А. Ребиндер тұжырымдаған полярлықты теңестіру ережесі бойынша, егер заттың адсорбциясы фазалар арасындағы полярлықтардың айырмасын теңестірсе, ол зат бетіне шоғырланады. Осы ережеден туындайтыны - дифильді молекулалар адсорбент-орта фазалық интерфейске ББЗ молекуласының полярлық бөлігі полярлық фазаға, ал полярлы емес бөлігі полярлы емес бөлігіне қарайтындай етіп орналасу қажет. Адсорбцияланған қабаттағы беттік белсенді заттардың концентрациясы ерітіндінің көлеміндегі концентрациядан анағұрлым жоғары. Сондықтан судағы мөлшері өте аз болса да (масса бойынша 0,01-0,1 %), ББЗ беттік кернеуді азайта алады. Сол себепті ББЗ-ды әр түрлі зертеу мақсатарда химиялық талдаудан өткізу кезінде, аз концентрациялармен жұмыс жасауға тура келеді. ББЗ-дың фазалардың бөліну беттеріне адсорбциялану қабілеті талдаудың қортындысының дәлдігіне әсер ете алады. Бұл құбылыстың алдын алу үшін талдау кезінде пайдаланатын ыдыстарды арнайы дайындау қажет [2].

Экспериментте беттік белсенді заттардың өкілі ретінде төртіншілік аммоний тұзы қолданылды. Ол қосылыстар сутек иондары алкил топтарымен орын басқан аммоний тұздары ретінде қарастырылады. Төртіншілік аммоний тұзы жұқа қабат түзетін, көбінесе суда еритін коррозия ингибиторы ретінде пайдаланылады. Олардың имидазолинге қарағанда бос электрон жұбы жоқ. Сол үшін төртіншілік аммоний тұздарының адсорбциясының механизмін донор-акцепторлық химиялық байланысы жоқ таза физикалық тартылыс деп қабылдауға болады. Бұл қосылыстардың кең таралуы салыстырмалы төмен бағасымен, жоғары тиімділігімен, кең температуралық және сутектік көрсеткіш диапазонымен ерекшеленеді.

Авторлар шыныдан жасалған зертханалық ыдыстарды қолданып, беттік белсенді заттарды аз концентрацияда химиялық талдаудан дұрыс өткізу үшін барлық ыдыстарды алдын ала силандау әдісінің тиімділігін тексерді. Ол үшін силандаудан өткізген және өткізбеген зертханалық ыдыстарды пайдалана отырып, екі жағдайда ББЗ-дың концентрациялары салыстырылды. Силандау процедурасы келесідей

болды: 1) шыны ыдыстар ацетонмен шайылды, 2) кептіргіш пешіне 30 минутқа қойылды, кептірілді, 3) құрғақ таза ыдыс силандауға арналған ерітіндінің ішіне 2-3 минуттай батырылды. 4) бірінші және екінші саты қайталады. Силандауға арналған ерітіндінің құрамы: гептанда ерітілген 5 %-ті диметилхлорсилан ерітіндісі.

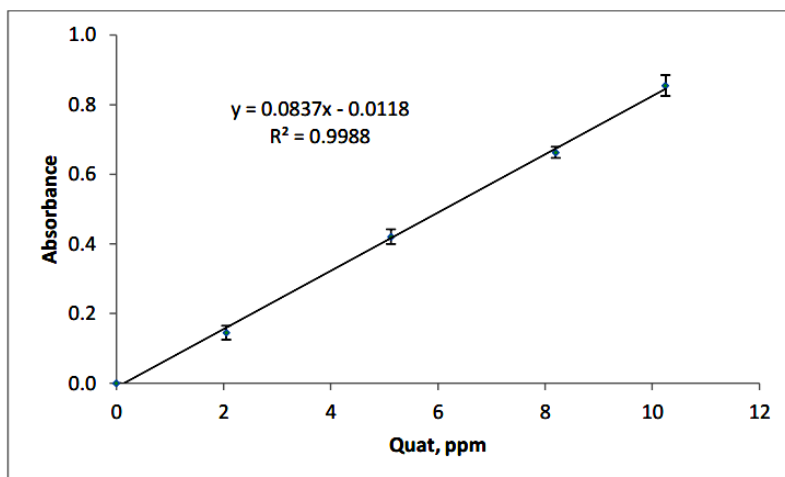
ББЗ ретінде төртіншілік амоний тұзы – бензилдиметилкооалкиламмоний хлориді қолданылды. Оның коммерциялық атауы – кокобензил кват. Алкил радикалдарындағы көміртегі атомдарының саны 12-ден 16-ға дейін. Төртіншілік амоний тұздарының құрылымдық формуласы Сурет 1-де көрсетілген.



Сурет 1 – Төртіншілік амоний тұзының құрылымдық формуласы

Бұл тұздың 5 ppm концентрациялы ерітіндісі эксперимент үшін дайындалды. Әдеттегідей зертханалық эксперименттер нақты тәжірибеде болатын жағдайларға бейімделеді. Сондықтан ерітіндінің екі түрі дайындалды. Екі жағдайда да 1 %-ті натрий хлориді ерітіндісі дайындалды. Бірінші ерітіндіге басқа еш зат қосылған жоқ, ал екінші ерітіндіні дайындау үшін көмірқышқыл газы 10 минуттай ерітіндінің ішінен түтікше арқылы өткізілді. Екі сұйықтыққа аналитикалық таразыда өлшенген қажетті бензилдиметилкооалкиламмоний хлоридтің мөлшері қосылды. Дайын ерітінділер шыны ыдыстарда 3 сағат бойы сақталды. Содан кейін ББЗ-тың концентрациясы молекулалық абсорбциялық спектроскопия арқылы анықталды. Осы процедура силандалған ыдыспен қайталанды. Молекулалық абсорбциялық спектроскопияны зерттеу аспабы ретінде таңдалғаны әдістің салыстырмалы төмен бағасына, қажет реактивтердің қол жетімділігіне байланысты. Сонымен қатар бұл спектроскопияда қолданылатын аспаптардың ішіндегісі сыртқы ортаның өзгерістеріне ең төзімді болып келеді. Арнайы катионды беттік белсенді заттарды сандық химиялық талдау жасайтын әдіс қолданылды. Бұл әдіс бойынша талдауға дайындалған үлгідегі катионды ББЗ көк бромофенолмен кешенді қосылыс түзіп, ол хлороформмен экстракцияланады. Сары түсті хлороформ экстракты 410 нм толқын ұзындығында спектрофотометрлік талдауда анықталады. Талдау мөлшерлену графигін тұрғызу немесе стандартты қоспа әдістері арқылы жүргізіледі. Бұл әдістеме мөлдір суда ерітілген коррозия ингибиторларының 1-50 ppm концентрация диапазонында сандық талдау үшін пайдаланылады [3].

Эксперимент жүргізу барысында алынған нәтижелер кесте 1-де көрсетілген. Көмірқышқыл газы керек ерітінділерге сутектік көрсеткіш 4-ке жеткен кезге дейін түтік арқылы жіберілді. Стандартты ерітінділерді спектрометрмен талдаудан өткізгенге дейін инструмент «бос» үлгілі ерітінді арқылы (1 %-ті натрий хлориді ерітіндісі) нөлге келтірілді. Төртіншілік амоний тұзы үшін тұзу мөлшерлеу диапазоны 0-ден 10 ppm концентрация болып анықталды. Концентрациясы 10 ppm-ден жоғары ерітінділердің деректерін графикке кіргізген кезде алынған тәуелділік тұзу диапазонынан айырылды. Сол себепті ол деректер мөлшерлеу графигіне кірген жоқ.



Сурет 2 – Төртіншілік амоний тұзын молекулалық абсорбциялық спектрометрінде мөлшерлеу графигі

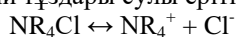
Талдау жүргізген спектрометр стандартты ерітінділермен мөлшерленді. Сурет 1 1 %-тік натрий хлориді ерітіндісінде ерітілген төртіншілік аммоний тұзын мөлшерлеу графигін көрсетеді.

Кесте 1-де көрсетілген нәтижелер тек орташа арифметикалық сандарды қамтиді. Барлық өлшемдер 3 рет қайталанды. Алынған нәтижелер көміртегі диоксиді болмаған кезде төртіншілік аммоний тұзы ыдысқа жабыспайтынын көрсетеді. Алайда, беттік белсенді заттардың көмірқышқыл газы қаныққан ерітінділерде шыны ыдыс бетіне адсорбцияланатынын байқауға болады; еріген тұздың жалпы мөлшерінің 10 %-ы ерітіндінің көлемінен жоғалды. Силандау процедурасы ББЗ-тың шыны ыдыс бетіне жабысуын тоқтататын сияқты.

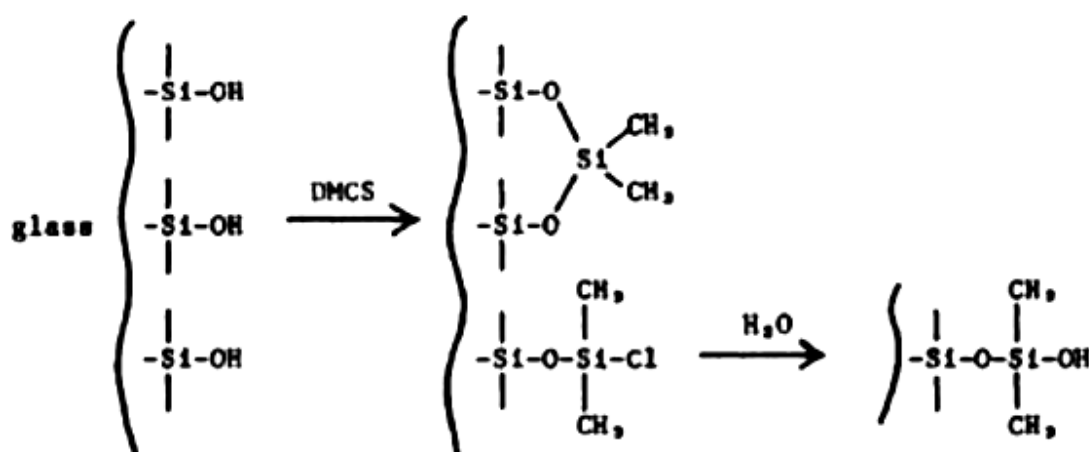
Кесте 1 – Силандаудан өткізілген және өткізілмеген ыдыстың адсорбциясы

Көрестекіш	Қолданылған концентрация, ppm	Эксперименттен кейінгі концентрация, ppm	
		CO ₂ қанықпаған	CO ₂ қаныққан
Силандаудан өтпеген шыны ыдысты қолданғанда	5,0	5,0	4,5
Силандаудан өткен шыны ыдысты қолданғанда	5,0	5,0	5,0

Силикатты шыныда силанол топтарының құрамында ($\equiv\text{Si-OH}$) гидроксил тобы және эфирлік байланыстар ($-\text{Si-O-Si}-$) бар. Бұл шыны бетінің біраз болса да теріс зарядталуына әкеледі. Ал төртіншілік аммоний тұздары сулы ерітінділерде катионды беттік белсенді зат болып табылады.



Нәтижесінде төртіншілік аммоний катионы NR_4^+ және шыны беті арасында кулондық (электростатикалық) тартылыс тудыратын физикалық адсорбция орын алуы мүмкін. Сонымен қатар көмірсутек тізбектері мен беттік силосан топтары ($-\text{O-SiH}_2-$) арасында арнайы гидрофобты өзара әрекеттесу болады [3]. Беттік силанолдың гидроксил топтары бос электрон жұбы бар пиперидин сияқты молекулалармен протондалғанда, беттік белсенді зат және шыны беті арасында хемосорбция болуы мүмкін. Төртіншілік аммоний тұзының молекуласында бос электрон жұбы жоқ. Сондықтан хемосорбцияның орны алатыны екіталай. Катионды беттік белсенді заттардың адсорбциясы сутектік көрсеткішке (pH) тікелей байланысты. pH төмендеген сайын, физикалық адсорбция өседі. Оған қарама-қарсы хемосорбция pH өскен сайын күшееді. Төртіншілік аммоний тұздарына келетін болсақ, адсорбцияның табиғатын хемосорбциямен емес, физикалық өзара әректесу салдарымен түсіндіруге болады. Ерітіндіні көмірқышқыл газымен қанықтырғанда, pH көрсеткіші төмендейтіні мәлім. Сол себепті төртіншілік аммоний тұздары көмірқышқыл газымен қаныққан ерітінділерде шыны ыдысына адсорбцияланатынын айтуға болады. Зертханалық ыдысты силандау – ыдыстың бетін гидрофобты ететін процедура, ол ерітіндідегі молекула мен иондардың ыдыс бетіне адсорбциясын алдын алады. Силандау кезінде полярлы силанол топтары силикон қабатымен жабылады. Кей кездері бұл үрдіс “шыны туындысын алу” деп аталады. Орын алатын химиялық реакцияның теңдеуі Сурет 3-те көрсетілген [4].



Сурет 3 – Силандау кезінде орын алатын химиялық реакцияның сұлбасы [4]

Диметилхлорсилан тек қана силанол топтарымен әрекеттесе, шыны беті сумен байланысқа түскен сәттен бастап, шыны қайтадан реактивті бола бастайды. Сол үшін зертханалық ыдысты өндеуді метанол немесе ацетонмен шаю арқылы тәмамдау қажет [5].

Зерттелген әдебиет пен алынған нәтижелердің негізінде авторлар келесі шешімдерге келді: беттік белсенді заттардың аз концентрациялы ерітінділерін химиялық талдаудан өткізгенде, ерітіндінің

сутектік көрсеткішіне байланысты ол заттардың біраз мөлшері ерітінді көлемінен жоғалып, зертханалық шынының бетіне адсорбциялануы мүмкін. Талдау нәтижелерінің дәлдігін қамтамасыз ету үшін барлық зертханалық шыныдан жасалған ыдыстарды алдын ала силандау процедурасынан өткізу керек. Эксперимент барысында алынған нәтижелер бойынша, сутектік көрсеткіші 4-ке тең ортаның ішінде төртіншілік аммоний тұзының концентрациясы силандалмаған шыны ыдыста 3 сағат бойы тұрған жағдайда, беттік белсенді заттың едәуір бөлігі шыны бетіне адсорбцияланды. Беттік белсенді заттың ерітінділерде фазалардың бөліну беттерінде адсорбциялану механизмі қарастырылған дененің полярлығына, ортаның сутектік көрсеткішіне, еріген заттың концентрациясына тікелей байланысты. Алайда аталған механизмді жетік түсінуді талдаудың заманауи физикалық-химиялық әдістерінің (ядрлық-магнитті резонансты спектроскопия, индуктивті байланысқан плазмалық спектроскопия) көмегімен қол жеткізуге болады. Сонымен қатар беттік белсенді заттардың адсорбциялану механизміне әсер ететін факторлар зерттелуі қажет. Бұл факторларға қоршаған ортаның температурасы, қысымы, ерітіндідегі бар иондар мен молекулалар, олардың концентрациясы, беттік белсенді заттың түрі, судың тазалығы жатады.

ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Koopal L.K. The effect of cationic surfactants on wetting, colloid stability and flotation of silica // *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1999. – № 151 (1-2). – С. 15-25.
- 2 Parida S.K. Adsorption of organic molecules on silica surface // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2006. – № 121 (1-3). – С. 77-110.
- 3 Rosen M.J. *Surfactants and interfacial phenomena* // Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley and Sons. – 2004. – С.76-78.
- 4 Плетнев М.Ю. *Поверхностно-активные вещества и композиции*. – М.: Кламель. – 2002. – С. 199-201.
- 5 Thompson K.C. *Ultraviolet and visible solution spectrophotometry and colorimetry: an essay review, methods for examination of waters and associated materials* // Лондон: HMSO. – 1980. – С. 53-55.

REFERENCES

- 1 Koopal L.K. The effect of cationic surfactants on wetting, colloid stability and flotation of silica // *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1999. – №151(1-2).– pp.15-25.
- 2 Parida S.K. Adsorption of organic molecules on silica surface // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2006. – №121(1-3). – pp.77-110.
- 3 Rosen M.J. *Surfactants and interfacial phenomena* // Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley and Sons. – 2004. – pp.76-78
- 4 Pletnev M.U. *Poverhnostno—aktivnye veschestva i kompozicii* // Moscow: Klavel. – 2002. – pp. 199-201
- 5 Thompson K.C. *Ultraviolet and visible solution spectrophotometry and colorimetry: an essay review, methods for examination of waters and associated materials* // London: HMSO. – 1980. – С. 53-55.

РЕЗЮМЕ

Ж.С. Касенова, магистр инструментально-аналитических наук
Инновационный Евразийский университет (г. Павлодар, Республика Казахстан)
А.Қ. Хасен, студент
Инновационный Евразийский университет (г. Павлодар, Республика Казахстан)

Силанизация лабораторной стеклянной посуды для химического анализа поверхностно-активных веществ

В статье рассматриваются механизмы, с помощью которых поверхностно-активные вещества взаимодействуют со стеклянной поверхностью. Была исследована необходимость предварительной процедуры силанизации стеклянной лабораторной посуды, используемой в процессе химического анализа поверхностно-активных веществ с малой концентрацией. Были предложены правила проведения процедуры силанизации.

Ключевые слова: *поверхностно-активные вещества, силанизация, химический анализ, адсорбция.*

RESUME

Zh.S. Kassenova, *Master of Instrumental Analytical Sciences*
Innovative University of Eurasia (Pavlodar, Republic of Kazakhstan)

A.K. Khassen, *student*
Innovative University of Eurasia (Pavlodar, Republic of Kazakhstan)

Studying the effectiveness of silanization of laboratory glassware for chemical analysis of surface active substances

The article discusses the mechanisms by which surfactants interact with a glass surface. The need for a preliminary silanization procedure was studied using laboratory glassware in the chemical analysis of low-concentration surfactants. Rules were proposed for carrying out the silanization procedure.

Key words: *surfactants, silanization, chemical analysis, adsorption.*