

УДК 547.633.6

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ
В ГИДРОФИЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ.
СПОСОБЫ ЕГО ОЦЕНКИ И ПРИЧИНЫ ИЗМЕНЧИВОСТИ**

© 2005 Н. О. Мчедлов-Петросян¹

Рассмотрены различные способы оценки поверхностного электрического потенциала наночастиц в лиофильных дисперсных системах (мицеллярных растворах ПАВ, микроэмульсиях), основанные главным образом на использовании кислотно-основных индикаторов. Проанализированы достоинства и недостатки пяти наиболее распространенных приемов, основанных на использовании значений так называемых «кажущихся» констант диссоциации индикаторов, K_a^a , определяемых при помощи спектрофотометрического метода, а также три новые модификации данного подхода, предложенные автором.

Для интерпретации данных о равновесиях в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ), в микроэмульсиях и в других лиофильных микро- и ультрамикрорегетерогенных системах важно располагать по возможности точным значением электрического потенциала на границе раздела наночастица/вода, Ψ [1,2]. Существуют три основных способа оценки значений Ψ : электрокинетические исследования, теоретический расчет и применение рН-индикаторов.

Прямые электрохимические измерения позволяют получить лишь значение электрокинетического потенциала мицелл, ζ («дзета-потенциала»), который по абсолютной величине заведомо ниже Ψ .

Не является выходом из положения и расчет значения Ψ . Например, для сферических коллоидных частиц решение нелинейного уравнения Пуассона–Больцмана позволило Х. Ошиму, Т. Хили и Л. Уайту получить приближенную формулу для поверхностной плотности заряда [3]:

$$q_s = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 kRT}{F} \operatorname{sh}(Y/2) \left(1 + \frac{2}{kr \operatorname{ch}^2(Y/4)} + \frac{8 \ln[\operatorname{ch}(Y/4)]}{(kr)^2 \operatorname{sh}^2(Y/2)} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Здесь q_s – поверхностная плотность заряда, $|q_s| = \alpha \bar{n} F / s_{mic} N_A = \alpha / s_i$, α – степень диссоциации ионного ПАВ в мицелле, \bar{n} – среднее число агрегации ПАВ, s_{mic} – площадь поверхности мицеллы, s_i – площадка, приходящаяся на одну ионную головку ПАВ, $Y = \Psi F / RT$, r – радиус частиц, $k^{-1} = (\varepsilon\varepsilon_0 RT / 2F^2 c)^{1/2}$ – приведенная толщина диффузной части ДЭС, c – концентрация фонового 1-1 электролита в водной фазе. Отсюда могут быть вычислены значения Ψ .

Но при этом неопределенность результатов, зависящих от параметров мицелл, довольно велика [1,2]. Даже для таких сравнительно «хорошо определенных» коллоидных объектов, как сферические мицеллы *n*-додецилсульфата натрия (ДСН), расчетное значение Ψ при фиксированной равновесной концентрации ионов Na^+ в объемной фазе варьирует в широких пределах. Если принять, что $r = 1.8$ нм при $[\text{Na}_w^+] = 0.05$ М, то расчет по формуле (1), в зависимости от значений степени диссоциации ДСН в мицеллах (α : от 0.20 до 0.55) и s_i (от 0.663 до 0.384 нм²), приводит к значениям Ψ от –50 до –140 мВ. Кроме того, некоторую неопределенность вносит и выбор значения относительной диэлектрической проницаемости ε .

¹ Харьковський національний університет імені В. Н. Каразіна

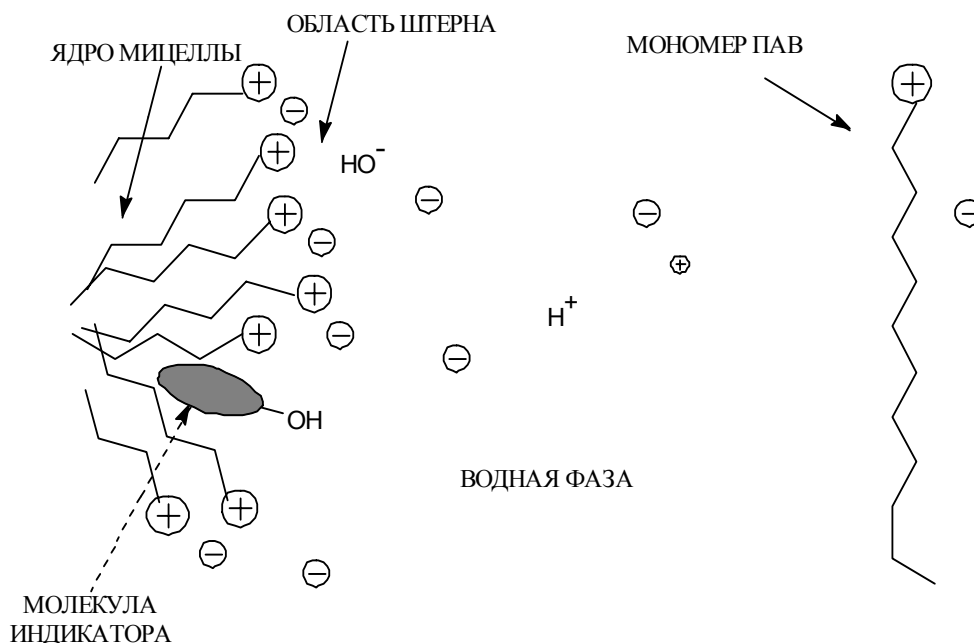
Тем более неопределенный характер будут носить подобные расчеты для многочисленных лиофильных коллоидных систем, для которых значения параметров α , s_i и r точно неизвестны. Полиморфизм мицелл, проявляющийся при варьировании концентрации ПАВ и фонового электролита [1,2], еще больше усложняет ситуацию.

Поэтому наиболее приемлемой является оценка Ψ с помощью индикаторов, прежде всего – кислотно-основных. Значение pH вблизи поверхности мицелл катионных ПАВ, pH_m , дополнительно завышается по сравнению со значением pH_w в объемной (непрерывной, водной) фазе («сгущение» ионов OH^-), а вблизи поверхности мицелл анионных ПАВ – наоборот, понижается («сгущение» ионов H^+). В соответствии с общепринятой электростатической моделью для значения pH_m имеем:

$$pH_m \equiv -\lg a_{H^+}^m = pH_w + \lg \gamma_{H^+} + \Psi F / (RT \ln 10) \quad (2)$$

где γ_{H^+} – коэффициент активности переноса протона из воды в мицеллярную псевдофазу, F – число Фарадея, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Рассмотрим индикатор, локализованный в области Штерна мицеллы катионного ПАВ, например, цетил-триметиламмоний бромида (ЦТАБ) или *N*-цетилпиридиний хлорида (ЦПХ):



Ключевым является понятие «кажущейся» (apparent) константы диссоциации индикатора, K_a^a :

$$pK_a^a = pH_w + \lg \{ [HB]_t / [B]_t \} \quad (3)$$

Индекс t (total) означает, что концентрация выражается в молях на литр всего раствора. Значения pH_w характеризуют водную (объемную) фазу, и определяются, как правило, потенциометрически, со стеклянным электродом в цепи с переносом, а отношение равновесных концентраций сопряженных форм индикатора устанавливается спектрофотометрически. При этом концентрации выбирают таким образом, чтобы на один ансамбль молекул ПАВ приходилось не более одной молекулы индикатора.

Для кажущейся константы диссоциации в условиях полного связывания обеих форм индикатора псевдофазой, K_a^a , справедливо:

$$pK_a^a = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_B}{\gamma_{HB}} + \lg \frac{f_B^m}{f_{HB}^m} - \Psi F / (RT \ln 10) \quad (4)$$

Здесь pK_a^w – значение pK_a в воде, γ_i – коэффициенты активности переноса соответствующих форм индикатора. Значение f_B^m / f_{HB}^m обычно принимают равным единице; фактически это означает, что эффекты, отражающие изменения ионного состава области Штерна, включаются в значения γ_i [1,2]. Первые два слагаемых ур. (4) принято обозначать через pK_a^i . Внутренняя (intrinsic) константа K_a^i связана с константой равновесия в мицеллярной фазе, K_a^m ($K_a^m = a_{H^+}^m a_B^m / a_{HB}^m$), соотношением: $pK_a^i = pK_a^m - \lg \gamma_{H^+}$. При моделировании мицеллярного микроокружения органическими растворителями именно величина pK_a^m должна приравняться величине pK_a в неводных (водно-органических) средах. Даже в случае мицелл неионных ПАВ, где упрощенно принимают Ψ равным нулю, а pK_a^a , следовательно, равным pK_a^i , для оценки pK_a^m необходимо располагать «экстратермодинамическим» значением $\lg \gamma_{H^+}$. С учетом вышеуказанных допущений имеем:

$$pK_a^a = pK_a^i - \Psi F / (RT \ln 10) \quad (5)$$

Для мицелл ПАВ наиболее обоснованно и детально эти соотношения рассмотрены в работах Г. Хартли [4], П. Макерджи [5], Н. Фунасаки [6] и П. Фромхерца [7]. Сходные уравнения можно найти в работах, посвященных описанию диссоциации полиэлектролитов [8] и монослоев [9].

Значения pK_a^a в ионных мицеллах отчетливо реагируют на изменения Ψ , обусловленные варьированием концентрации противоиона в объемной фазе и введением неионных добавок – как мицеллообразующих (неионные ПАВ), так и способных выступать лишь в роли ко-ПАВ (1-бутанол, 1-пентанол и т.п.).

В общем случае K_a^a – это константа двухфазного кислотно-основного равновесия. По существу, мы имеем дело с особым типом равновесий, характерным для организованных растворов, наделенных чертами как гомогенной, так и гетерогенной систем. При 298.15 К справедливо соотношение:

$$\Psi = 59.16 (pK_a^i - pK_a^a), \text{ мВ} \quad (6)$$

В этом случае можно осуществлять мониторинг поверхностного потенциала, если есть возможность для выбранного индикатора каким-либо образом достаточно корректно оценить «внутреннее» (intrinsic) значение pK_a^i в той же ультрамикрорегетерогенной лиофильной системе. Ниже кратко рассмотрены известные на сегодня подходы к решению данной проблемы.

(1) Оценка pK_a^i путем экранирования поверхностного заряда высокой концентрацией фонового электролита. Это не всегда возможно, так как необходимые достаточно высокие концентрации фонового (поддерживающего) электролита могут вызывать осаждение ПАВ (например, в случае ДСН или ЦПХ), в случае же мицелл ЦТАБ даже при $[Br_w^-]$ около 4 М вопрос о полноте экранирования поверхностного заряда остается дискуссионным, а более высокие концентрации солей делают растворы чрезмерно вязкими.

(2) Приравнивание значения pK_a^i значению pK_a^w при использовании как одного [6а], так и двух индикаторов (например, кумаринов с типами зарядов HB^+/B и HB/B^-) [7], основано на пренебрежении слагаемым, содержащим комбинацию значений γ_i в ур. (4), что в общем случае неверно [1,2].

(3) Оценка pK_a^i с помощью моделирования мицеллярного микроокружения водно-органическими смесями имеет два главных недостатка. Во-первых, выбор органического растворителя неоднозначен (вероятно, ни один растворитель не имитирует в полной мере всю специфику границы раздела мицелла/вода). Во-вторых, нужно включать в расчеты экстратермодинамическую величину $\lg \gamma_{H^+}$; как известно [1], переход от достаточно архаичных оценок γ_{H^+} к значениям, полученным при помощи тетрафенилборатной гипотезы, приводит к резкой переоценке модели [10], казавшейся ранее вполне благополучной и самосогласованной.

(4) Приравнивание значения pK_a^i в ионных мицеллах значению pK_a^a того же индикатора в мицеллах неионного ПАВ оксиэтилированной гидрофильной частью является наиболее распространенным приемом. На первых порах проблем здесь не возникало ввиду использования лишь одного или нескольких однотипных индикаторов. По мере накопления данных, полученных с десятками разнообразных индикаторов, стала вырисовываться весьма противоречивая картина. Следует заметить, что в различных неионных системах значения pK_a^a могут заметно различаться, и необходимо иметь объективные основания для выбора какого-то определенного неионного ПАВ. Но это является не самым большим недостатком обсуждаемого подхода.

Согласно литературным и нашим данным [1,2], использование индикаторов различного строения ведет для мицелл ДСН в присутствии 0.05 М NaCl к разному в значениях Ψ в пределах ≈ 180 мВ (от -53 до -237 мВ), а для мицелл ЦТАБ (при ионной силе 0.01 М) более чем в 190 мВ (от 21 до 213 мВ).

На сегодня имеются две основные гипотезы, объясняющие огромный разброс оцениваемых таким путем значений Ψ . Согласно одной из них [10а-г], образование ионных ассоциатов катионов (анионов) индикаторов с анионами (катионами) ПАВ может вносить дополнительный вклад в значение кажущейся константы диссоциации в мицеллах. В некоторых случаях эти предположения мало правдоподобны [1]. Другое объяснение основано на очевидном соображении о том, что сам характер влияния мицелл ионных и неионных (оксиэтилированных) ПАВ на относительную силу различных индикаторных кислот существенно неодинаков, а поверхности мицелл этих двух типов весьма несхожи между собой [1,2].

В целом можно утверждать, что главным фактором, затрудняющим оценки Ψ индикаторным методом, является мощное дифференцирующее действие мицеллярных псевдофаз по отношению к силе индикаторных кислот. Причиной является исключительная неоднородность мицелл ПАВ; именно эта их черта и является главным отличием от истинных жидких фаз в строгом понимании этого слова [1,2].

(5) Приравнивание значения pK_a^i миристиновой кислоты в ионных мицеллах ее значению pK_a^a в мицеллах неионного ПАВ с алкилглюкозидной гидрофильной частью [11]. Здесь систематические ошибки может вносить специфическое взаимодействие группы COO^- с ОН-группой ПАВ [12].

(6) Нами было предложено приравнять значения pK_a^i в ионных мицеллах значению pK_a^a того же индикатора в мицеллах цвиттерионного ПАВ, например, цетил-диметиламмоний пропансульфоната [1]. Для серии сульфоталеинов и некоторых других индикаторов расчет по ур. (6) приводит к примерно одинаковым значениям Ψ мицелл ЦПХ в присутствии 0.05 М KCl (99 ± 7 мВ).

(7) Одновременное использование двух значений pK_a^a бифункционального индикатора *n*-децилфлуоресцеина ($H_2R^+ \rightleftharpoons HR \rightleftharpoons R^-$) в каждой из мицеллярных систем позволяет получить разнообразную информацию [1]. Однако резко выраженная индивидуальность влияния мицелл различных ПАВ на протолитическое поведение данного соединения также пока не позволяет получить достаточно надежных оценок Ψ .

(8) В последнее время для оценок Ψ нами предложен новый индикатор *N,N'*-бис-диоктадецилродамин, длинные *n*-октадецильные радикалы которого способствуют локализации диссоциирующей группы $COOH$ в области границы раздела мицелла/вода, а тип зарядов сопряженной кислотно-основной пары (катион/цвиттерион) способствует сближению значений

pK_a^i в различных мицеллярных системах и микроэмульсиях. Благодаря особенностям своего строения этот гидрофобный краситель фиксируется примерно одинаковым образом в мицеллах как ионных, так и неионных ПАВ.

Литература

1. Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Timiy A. V., Gluzman E. M., Alekseeva V. I., Savvina L. P. Acid-base and solvatochromic indicators in surfactant micellar solutions of various types: is the common electrostatic model valid? <http://preprint.chemweb.com/physchem/0307002>.
2. Н. О. Мчедлов-Петросян. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Х.: изд. ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004. 326 с.
3. Oshima H., Healy T.W., White L.R. J. Coll. Interface Sci. 1982. V. 90. No. 1. P. 17-26.
4. Hartley G.S., Roe J.W. Trans. Faraday Soc. 1940. V. 36. P. 101-109.
5. Mukerjee P., Banerjee K. J. Phys. Chem. 1964. V. 68. No. 12. P. 3567-3574.
6. (a) Funasaki N. Nippon Kagaku Kaishi. 1976. V. 5. No. 5. P. 722-726; (б) J. Colloid a. Interface Sci. 1977. V. 60. No. 1. P. 54-59; (в) J. Phys. Chem. 1979. V. 83. No. 15. P. 1998-2003.
7. Fernandes M.S., Fromherz P. J. Phys. Chem. 1977. V. 81. No. 18. P. 1755-1761.
8. (a) Tanford C. J. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 788-793; (б) Tokiwa F., Ohki K. J. Phys. Chem. 1966. V. 70. No. 11. P. 3437-3441; (в) Moller J.V., Kragh-Hansen U. Biochemistry. 1975. V. 14. No. 11. P. 2317-2322; (г) Mille M., Vanderkooi G. J. Colloid a. Interface Sci. 1977. V. 61. No. 3. P. 455-474; (д) Пшежецкий В.С., Удальцов А.В. Высокомолекулярное соединение. 1988. Т. 30 (А). № 7. С. 1470-1475.
9. (a) Fromherz P. Biochem. Biophys. Acta. 1973. V. 323. P. 326-334; (б) Fromherz P., Masters B. Biochem. Biophys. Acta. 1974. V. 356. P. 270-275; (в) Caspers J., Goormaghtigh E., Ferreira J., Brasseur R., Vandenbranden M., Ruyschaert J.-M. J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 91. No. 2. P. 546-551; (г) Non J.S., Schwarz J.A. J. Colloid Interface Sci. 1990. V. 139. No. 1. P. 139-148; (д) Petrov J.G., Möbius D. Langmuir. 1990. V. 6. No. 4. P. 746-751.
10. (a) Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. Faraday Discuss. Chem. Soc. 1986. V. 81. P. 95-106; (б) Hartland G.V., Grieser F., White L.R. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1987. V. 83. No. 3. P. 521-578; (в) Drummond C.J., Grieser F. J. Photochem. Photobiol. 1987. V. 45. No. 1. P. 19-34; (г) Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1989. V. 85. No. 3. P. 521-536; 537-550; 551-560; 561-578; (д) Grieser F., Drummond C.J. J. Phys. Chem. 1988. V. 92. No. 20. P. 5580-5593; (е) Saha S.K., Tiwari P.K., Dogra S.K. J. Phys. Chem. 1994. V. 98. No. 23. P. 5953-5955.
11. Whiddon C.R., Bunton C.A., Söderman O. J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. No. 4. P. 1001-1005.
12. Drummond C.J., Warr G.G., Grieser F., Ninham B.W., Evans D.F. J. Phys. Chem. 1985. V. 89. No. 10. P. 2103-2109.

Поступила в редакцию 3 апреля 2005 г.

Kharkov University Bulletin. 2005. №648. Chemical Series. Issue 12(35). N. O. Mchedlov-Petrosyan. Interfacial electrical potential of nanoparticles in hydrophilic dispersed systems. Methods of its estimation and reasons which cause its variations.

Various methods for estimating the electrical potential, Ψ , of nanoparticles in hydrophilic dispersed systems are considered. Most of them are based on the spectrophotometry of coloured acid-base indicators. The emphasis is on the five routine methods using the "apparent" dissociation contents of indicators. Also, three new modifications are suggested in this paper.