

Эффекты надмолекулярных структурных образований в ионообменных и хроматографических процессах.

Процессы формирования надмолекулярных структур жидкостей в фазах сольвофильных функциональных полимеров играют исключительно важную роль в реализации ионного обмена и необменной сорбции электролитов в технологических установках для водоочистки или извлечения ценных компонентов из жидких сред (производственные отходы, океаническая вода и др.), функционировании биологических мембран и транспортных систем растительных и животных тканей, ионном транспорте в почвах и других геологических объектах, хроматографических разделительных системах химико-аналитического назначения, сенсорных элементах ионоselectивных электродов и др.

На современном уровне экспериментальных возможностей оценки структурных форм воды, поглощенной функциональными полимерами, могут быть выделены следующие разновидности [1, 2]: 1) вода, входящая в первый гидратационный слой фиксированных ионогенных групп и противоионов; 2) вода, составляющая второй гидратационный слой, имеющая нарушенную структуру водородных связей, в сравнении с обычной жидкой водой; 3) вода с обычной структурой, свойственной воде в растворе за пределами полимерного каркаса. Согласно [2] вода этих разновидностей способна участвовать в процессах самоорганизации, формируя лабильные супрамолекулярные структуры, в которых проявляются эффекты многочастичной корреляции. Безусловно, вода внешнего раствора и вода граничных слоев в фазе полимера неидентичны [3-5]. Сильное межмолекулярное и межатомное взаимодействие в зонах контакта веществ [4] обуславливает существенные изменения таких характеристик, как электропроводность, вязкость, теплопроводность [5] и др. Жидкие граничные слои по ряду важнейших показателей могут быть близкими к твердым граничным слоям или фрагментам цепей ионизированных полимеров [4, 5].

Как показали многочисленные исследования [2, 6] в объеме раствора электролита за пределами граничных слоев водные надмолекулярные структуры обладают исключительно высокой чувствительностью к природе и концентрации растворенного электролита. Введение ионизированных компонентов в структурированную жидкую среду, представляющую собой систему одинаковых осцилляторов [6], приводит к нарушению синхронизации межчастичного взаимодействия. При этом интенсивность этих нарушений имеет сильно выраженную концентрационную зависимость и может носить нелинейный характер. С разбавлением раствора снижается

прочность связей между растворенными частицами через растворитель как среду [6], что приводит к усилению исключения инородных компонентов из среды за счет сильной тенденции к восстановлению синхронности осцилляции дипольных молекул растворителя. Результатом этого может быть возрастание химического потенциала растворенного вещества (отнесенного к 1 молю), что приводит к усилению ионной ассоциации [7] или к возрастанию интенсивности переноса в контактирующую фазу, обладающую определенной степенью буферности за счет высокой концентрации ионогенных групп и достаточного (в случае разбавленного внешнего раствора) содержания разупорядоченной воды, обладающей повышенной гидратационной способностью.

Смешанные растворители характеризуются более сложными сольватационными эффектами в связи с повышенной тенденцией к расслоению как на макро-, так и на микроуровне [8]. В связи с этим обнаруживается аномально высокое (сверхэквивалентное) поглощение электролитов ионообменными материалами из водно-органических сред. Весьма сильно от свойств неводных растворителей зависят потенциалы мембранных электродов, а также электропроводность ионообменных мембран [9, 10]. Исключительно сильное влияние оказывают неводные компоненты жидких сред на константы ионообменного равновесия [11], селективность хроматографического разделения ионов [12].

В данной статье рассматриваются результаты проведенных нами экспериментов по изучению влияния природы растворенного электролита на процессы расслаивания солевых растворов, содержащих неводные растворители, эффектов среды в формировании обостренных хроматографических зон в микромасштабной фронтальной хроматографии и связанных с этим особенностей функций накопительно-индикаторных систем, используемых в количественном следовом анализе ионов тяжелых металлов, токсичных анионов, термодинамических концентрационнозависимых характеристик процессов межфазного распределения ионов.

Экспериментальная часть.

Для исследования расслаивающихся солевых растворов были использованы водно-ацетоновые смеси с переменным содержанием ацетона при фиксированном содержании соли. Такого рода системы могут служить моделями для разработки устройств и методов, имеющих целью извлечение ценных микрокомпонентов из природных рассолов или жидких производственных отходов. В качестве основных минеральных компонентов были выбраны хлориды натрия, калия, магния и кальция, что в общих чертах соответствует составу пластовых рассолов, сопутствующих нефтяным месторождениям [3]. В равновесных условиях измерялись объемы контактирующих слоев: нижнего, обогащенного смесью солей, и верхнего, обогащенного ацетоном. Определялась концентрация солей в обоих слоях методами аргентометрического и комплексонометрического титрования. Содержание ацетона в верхнем и нижнем слоях определялось с применением метода интерферометрии. Аналогичные методики были применены при изучении распределения компонентов в системе сульфокатионит – бинарный растворитель.

Изучение влияние растворителя на функции накопительно-индикаторных систем проводилось в микроколонках с внутренним диаметром 1.7 мм и высотой слоя сорбента 3-5 мм при скорости потока подвижной фазы 1 мл/мин. В качестве аналитического сигнала использовался объем подвижной фазы (исследуемый раствор), фиксируемой в момент возникновения обостренной окрашенной фронтальной зоны.

Термодинамические характеристики процессов межфазного распределения микрокомпонентов изучались на основе измеряемых величин констант межфазного распределения получаемых методом микромасштабной фронтальной хроматографии [14], при варьировании концентрации целевых компонентов в интервале $10^{-1} - 10^{-7}$ моль/л.

Результаты и их обсуждение.

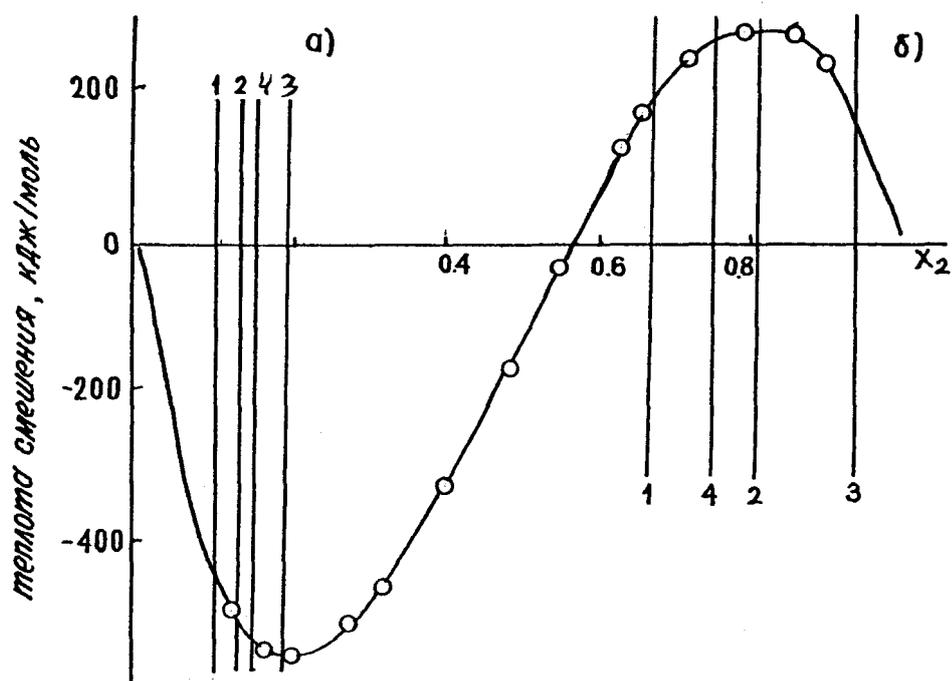


Рис. 1. Теплота смешения в зависимости от мольной доли ацетона и состав растворителя нижнего (а) и верхнего (б) слоев для растворов NaCl (1), CaCl₂ (2), MgCl₂ (3) и смеси солей (4).

На рис. 1 представлены соотношения между составом водно-ацетоновых смесей, выраженном в мольных долях ацетона (x_2) в нижнем (а) и верхнем (б) слоях, природой растворенной соли и теплотой смешения (ΔH) воды и ацетона. Как видно, кривая $\Delta H=f(x_2)$ имеет два четко выраженных экстремума, характеризующихся различием ΔH в 840 кДж/моль. Это свидетельствует о весьма большом различии в энергиях взаимодействия между системами молекул воды и ацетона в нижнем и верхнем слоях. Безусловно, это не может не сказываться определяющим образом на сольватирующую способность по отношению к ионизированным компонентам и, следовательно, на межфазное распределение солей, включая и соединения микроэлементов. Растворенные соли, в свою очередь, существенно влияют на составы формирующихся слоев. В изученных системах (рис. 1) соли по их способности понижать содержание менее полярного компонента растворителя в формирующихся слоях располагаются в ряд: NaCl > CaCl₂ > MgCl₂. Как видно, проявляется тенденция к снижению эффекта высаливания ацетона с увеличением плотности заряда растворенной соли. Последнее свидетельствует о сильном влиянии прочности первого сольватного слоя катиона, который правомерно считать гидратным. Смесь солей по способности вытеснять ацетон из бинарного растворителя занимает промежуточное положение. Вместе с тем четко проявляется усиление дифференцирующего влияния не только индивидуальных солей, но и их

смеси при переходе от состава, обогащенного водой (нижний слой), к составу, обогащенному ацетоном (верхний слой).

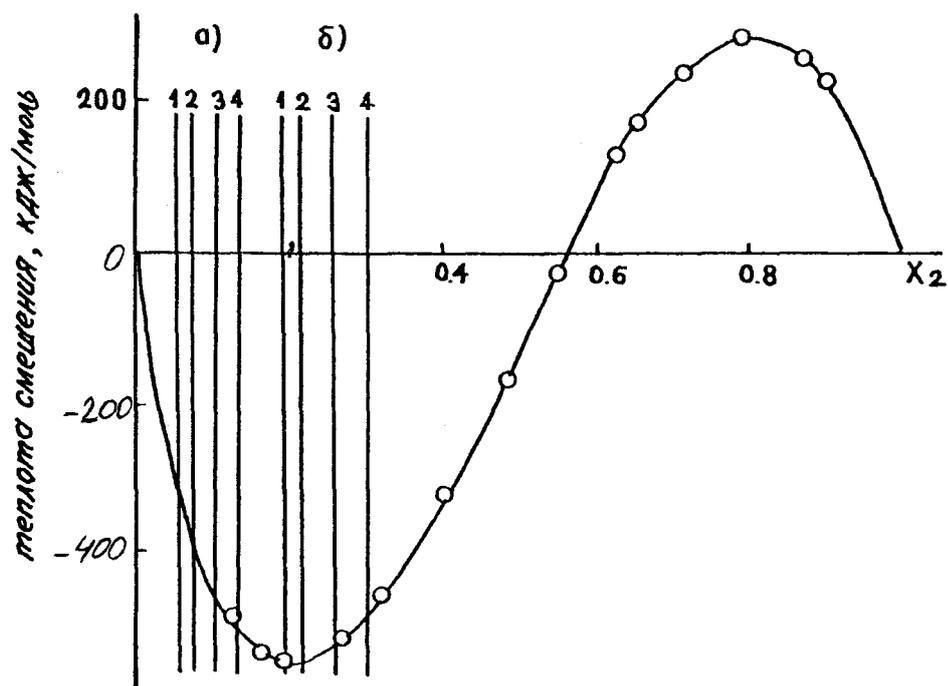


Рис. 2. Теплота смешения и состав водно-ацетоновой смеси в фазе КУ-2х8 при X_2 0.2 (а) и 0.8 (б). Противоионы: K^+ (1), Na^+ (2), Li^+ (3) и H^+ (4).

В системе высокоионизированный ионообменник – смешанный растворитель, как показано на рис. 2, характерно обогащение фазы полимера водой при весьма широком диапазоне изменения состава внешнего растворителя ($x_2 = 0.2 - 0.8$). Только после достижения второго экстремума на кривой $\Delta H=f(x_2)$ начинается усиление переноса ацетона в фазу ионита. Эффект природы противоиона аналогичен эффекту, наблюдаемому в расслаивающейся жидкости – с уменьшением собственного ионного радиуса, т.е. с увеличением энергии гидратации, способность к вытеснению ацетона из фазы ослабевает. Приведенные результаты согласуются с ранее полученными данными [8] о влиянии микрорасслаивания в бинарных средах на сверхэквивалентную (необменную) сорбцию электролитов высокоионизированными катионообменниками. Обнаруженный аномальный доннановский эффект при количественной оценке по величинам констант межфазного распределения галогенидов калия иллюстрирует тот же порядок влияния ионного потенциала на межфазный перенос соли – увеличение сорбции с уменьшением ионного радиуса. Показано [8], что в области $x_2 = 0.2 - 0.8$ в водно-этанольных смесях также, как и в смесях вода – ацетон, имеет место микрорасслоение и образование микрофаз, полярная составляющая которых состоит из кластеров воды, а неполярная – из молекул неэлектролита, полярные группы которых образуют Н-связи с ОН осцилляторами поверхности водных кластеров. Кластеры воды, таким образом, оказываются окруженными поверхностными слоями гидрофобных

составляющих молекул органического компонента растворителя, что ограничивает растворимость электролита в связи со снижением энергии гидратации ионов.

Супрамолекулярные образования в растворах электролитов при повышенной склонности молекул растворителя к образованию водородных связей [2] характеризуются немонотонной концентрационной зависимостью физико-химических свойств (электропроводность, плотность, теплота смешения, параметры ЯМР и др.). В таких системах существуют сингулярные точки на концентрационнозависимых свойствах (точки изломов, перегибов, экстремумов). Этим точкам соответствуют сольватные структуры повышенной термодинамической устойчивости. Предполагается [2], что таким составам бинарных жидкостей соответствуют структуры, имеющие заполненные вакансии для образования водородных связей в сольватных оболочках ионов.

На линейных участках (в промежуточных составах между двумя изломами) бинарный растворитель формирует квазиидеальную смесь двух структур, находящихся в состоянии динамического равновесия [2,8]. В сингулярных точках (точках изломов) имеет место исчезновения одной из структур. Образуется новая комбинация структурных формирований. Вблизи этих точек происходит резкое изменение всего комплекса физико-химических характеристик бинарного растворителя в том числе и способность сольватировать ионы, что определяющим образом влияет на равновесие ионного обмена, доннановское распределение ионов между фазами, комплексообразование в фазе набухшего полимера, протолитические эффекты при ионном обмене и др.

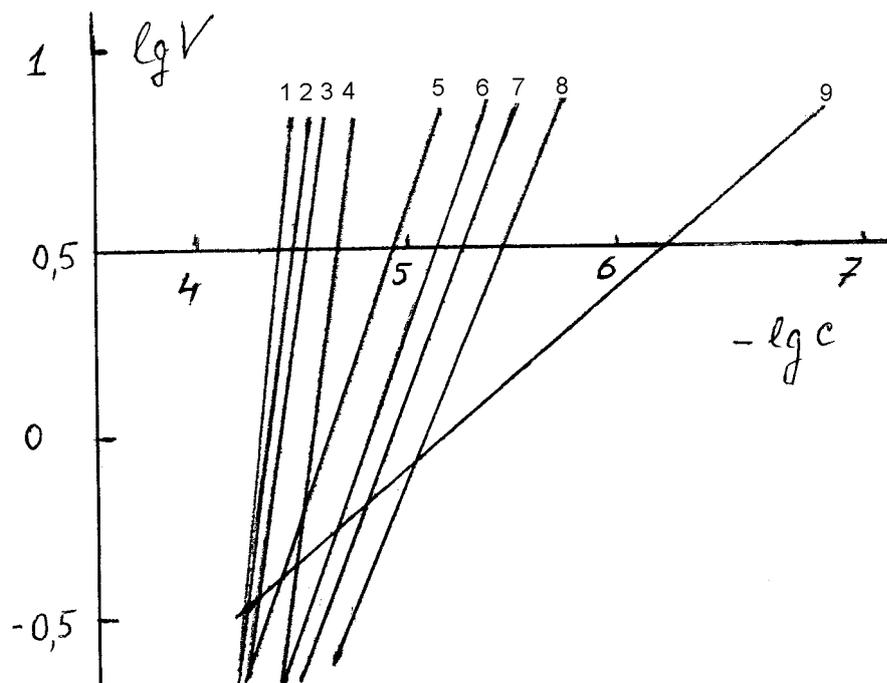


Рис. 3. Влияние ацетона на наклон градуировочных функций накопительно-индикаторных систем. Мольные доли ацетона в подвижной

фазе: 0.0 (9); 0.1 (8); 0.2 (7); 0.3 (6); 0.4 (5); 0.5 (4); 0.6 (3); 0.7 (2); 0.8 (1).
Микроэлемент Cu^{2+} .

Угловые коэффициенты функций, приведенных на рис. 3, характеризуют влияние структуры водно-ацетоновых смесей на формирование фронтальных хроматографических зон в накопительно-индикаторных системах. Наклон прямолинейных графиков, отражающих в логарифмической форме связь между объемом подвижной фазы, отвечающим появлению окрашенной зоны (объем накопления, выполняющий функцию аналитического сигнала) и концентрацией целевого компонента (в нашем случае Cu^{2+}), в большой мере зависит от состава смешанного растворителя. При этом в водной среде (отсутствие ацетона) угловой коэффициент составляет 0.53, что в первом приближении соответствует наклону изотермы адсорбции Фрейндлиха. При содержании ацетона 0.1 - 0.5 мольных долей угловые коэффициенты близки к единице, и при $x_2 = 0.6 - 0.9$ эти показатели намного выше единицы. Таким образом, формирование окрашенного соединения (CuS) в фазе сорбента определяется стабильностью сольватных сфер активных компонентов, что может эффективно использоваться в анализе следов тяжелых металлов.

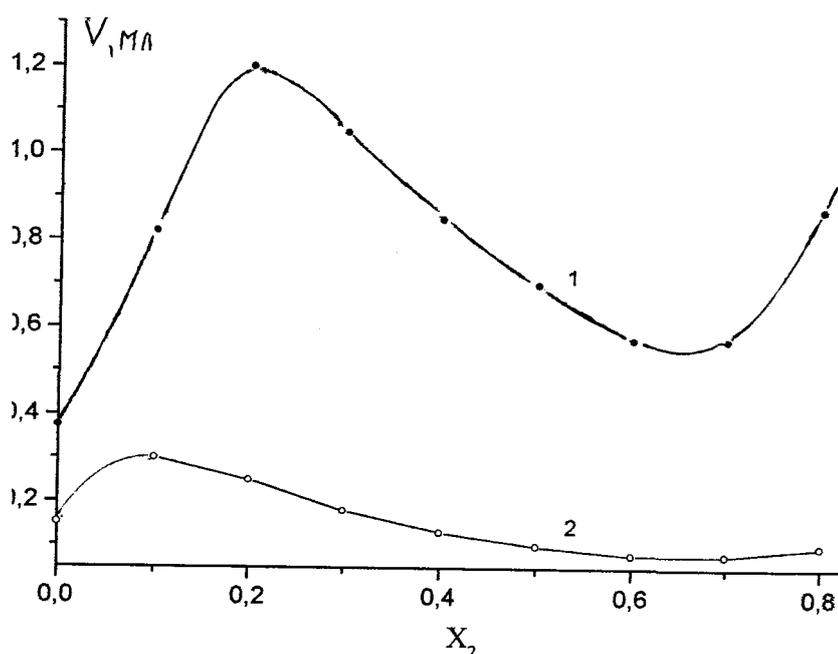


Рис. 4. Зависимость объема накопления от мольной доли ацетона (X_2) в подвижной фазе. Сорбент А-НРС. Определяемый ион Co^{2+} . Концентрация 10^{-5} (1) и 10^{-6} (2).

Как показано на рис. 4, в случае органического комплексообразующего реагента объем накопления (аналитический сигнал) в зависимости от содержания ацетона в подвижной фазе проходит через два экстремума, положение которых практически соответствует положению экстремумов на кривых $\Delta H=f(x_2)$ (рис. 1).

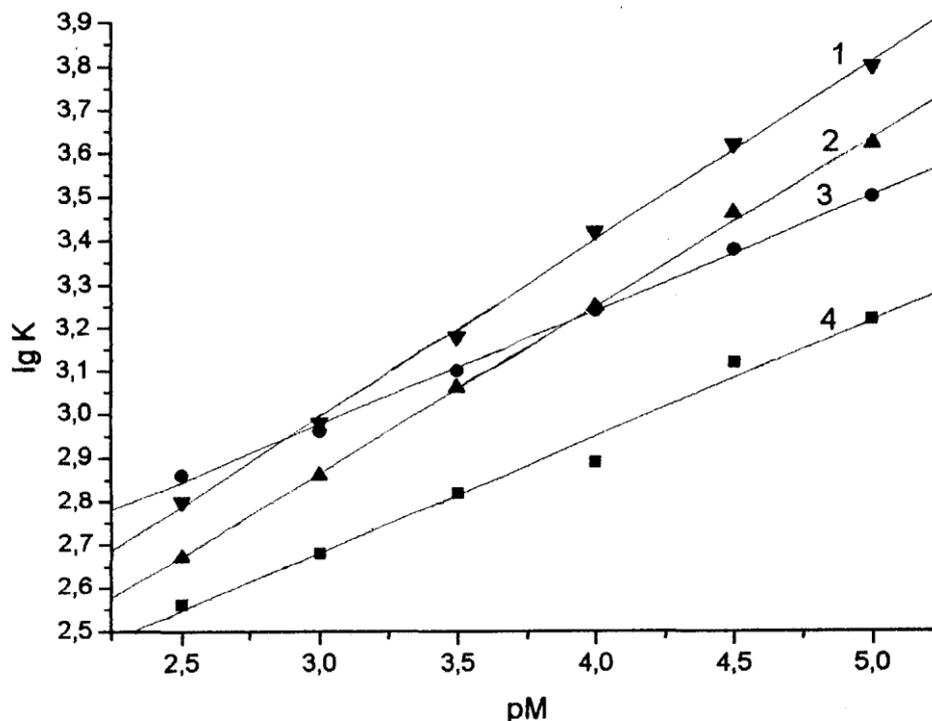


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения от концентрации металла в жидкой фазе для сорбента КРС-3п: 1 – Zn, 2 – Ni, 3 – Hg, 4 – Cu.

Особый интерес представляет концентрационная зависимость констант межфазного распределения и, соответственно, энергии Гиббса процессов межфазного распределения ионов в системах ионообменник – водный раствор. Данные, приведенные на рис. 5, указывают на рост коэффициентов распределения, а значит и молярных величин $-\Delta G$ по мере уменьшения концентрации сорбируемого компонента. Это подтверждает представления [2,6] об определяющем влиянии структурной составляющей сольватации на энергетическое состояние и, следовательно, межфазный перенос ионов. Фаза ионита, согласно [1], содержит значительное количество разупорядоченной воды, обладающей повышенной гидратационной способностью. Кроме того, данная фаза обладает повышенной буферностью, обусловленной высокой концентрацией ионогенных групп и высокой степенью набухания в воде. Внешний раствор проявляет способность как к гидратации, снижающей химический потенциал ионов жидкой фазы, так и к эффектам исключения гидратных комплексов из этой фазы [6]. Сочетание этих эффектов приводит к возрастанию $-\Delta G$ переноса ионов в фазу полимера при уменьшении концентрации в жидкой фазе.

Выводы.

1. Структурные характеристики растворителей, поглощенных ионообменными материалами, существенно отличаются от характеристик внешнего растворителя, что существенно сказывается на сольватирующей способности контактирующих фаз по отношению к растворенным электролитам и характере концентрационной зависимости констант ионного обмена и доннановской (необменной) сорбции ионов.
2. В бинарных растворителях, включающих воду и полярные неводные компоненты (ацетон, спирты), структурные характеристики и сольватирующая способность по отношению к растворенным солям в зависимости от количественного соотношения компонентов смесей изменяются немонотонно. Это вызывает существенные изменения как в характере концентрационнозависимого межфазного распределения ионов, так и в образовании окрашенных комплексов и нерастворимых солей при накоплении микроэлементов ионообменными материалами в режиме микромасштабной фронтальной хроматографии.

Литература.

1. Лук В. // Вода в полимерах. М., 1984. С. 50-80
2. Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Манелис Г.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. №4. С. 577-601.
3. Быканов Н.В., Улитин М.В., Красухин В.И., Прусов А.Н. // Ж. физ. хим. 1998. Т. 72. №1. С. 107-110.
4. Залкин В.М. // Ж. физ. химии. 1986. Т. 70, № 9. С. 1638-1642.
5. Дисслер Г.И., Кобзарева С.А. // Поверхностные силы в тонких пленках. М., 1973. С. 71-75.
6. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М., 1998. 184с.
7. Рязанов М.А. // Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 1. С. 37-40.
8. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Мечковский С.А., Борщенская Т.И. // Докл. НАН Б. 2001. Т. 45. №6. С. 68-70.
9. Мечковский С.А. // Электрохимия. 1981. Т. 17. №3. С. 387-390.
10. Мечковский С.А. // Ж. физ. химии. 1978. Т. 52. №4. С. 1084-1085.
11. Давыдов А.Т., Радущинская Р.Б. // Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. №9. С. 1408-1412.
12. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М., 1980. 272 с.
13. Багровская Н.А., Корнилова Г.П., Лилин С.А. // Специфика сольватационных процессов в растворах. Иваново, 1991. С. 92-97.
14. Сумская Н.Р., Холин Ю.В., Зайцев В.Н. // Ж. физ. химии. 1997. Т. 75. № 5. С. 905-910.