

УПРАВЛЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ РАЗДЕЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ НОСИТЕЛЯХ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Одним из эффективных методов анализа растворов электролитов является метод зонного электрофореза. В последнее время значительно увеличилось качество применяемых в нем носителей — целлюлозных материалов в виде бумаги и мембраны [1, 2]. Как известно, использование модифицированных целлюлозных материалов, в частности монокарбоксилцеллюлозы (МКЦ), карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), содержащих ионогенные группы, позволяет значительно повысить селективность разделения ионов [2, 3]. Процесс существенно зависит от концентрации введенных ионогенных групп, количество которых варьируется условиями синтеза производного целлюлозы. Однако лишь выбором химической структуры и текстуры носителя не удастся осуществить плавного изменения величины подвижности, необходимого для выбора оптимальных режимов разделения.

В этом отношении перспективной, на наш взгляд, кажется возможность управления селективностью разделения не только путем подбора оптимального носителя, но и с помощью физических факторов, в частности УФ излучения. Показано [4, 5], что предварительное кратковременное активирование целлюлозных носителей УФ излучением позволяет повысить селективность разделения. В данной работе нами исследовано влияние режимов воздействия постоянного электрического поля на процесс разделения неорганических катионов на целлюлозном носителе в форме гидратцеллюлозы (ГЦ-мембрана), МКЦ, КМЦ, что, по нашему мнению, является наиболее легко осуществимым и доступным способом управления селективностью разделения.

Экспериментальная часть

В качестве целлюлозных носителей использовали ГЦ-мембрану (целлофан), КМЦ-бумагу, МКЦ-бумагу, МКЦ-мембрану на основе целлофана. МКЦ получали по известной методике путем окисления целлюлозы парами тетраоксида азота в среде инертного газа [6].

Применяли прибор для горизонтального электрофореза Лабор ОЕ-201 (Венгрия). Носители в форме мембраны выдерживали в течение суток, а носитель в форме бумаги — 5—10 мин в растворе ацетатного буферного электролита, затем отжимали между листами фильтровальной бумаги, помещали в камеру прибора и наносили на них 2—4 мкл раствора индивидуальных ацетатных солей, содержащих характерные трудноразделимые катионы Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} .

Период миграции составлял 2 ч в интервале напряженности электрического поля $4 \cdot 10^2$ — $15 \cdot 10^2$ В/м (длина мембраны и мостиков составляла 40 см) и температуре 20 °С. Постоянство температуры обеспечивалось путем пропускания воды из термостата через встроенную в прибор холодильную камеру. Для исключения взаимодействия разделяемых ионов с продуктами электродных реакций использовалась содержащая раствор электролита ячейка, в которой полимер-носитель отделялся от платиновых электродов мембраной.

Кроме того, электромиграционный перенос осуществляли и по другой методике — методом электрофореза в пачке слоев носителя [7], когда стопку из нескольких слоев ионообменника помещали между плоскими термостатируемыми полыми электродами. На один из слоев ионообменника наносили раствор, содержащий те же катионы металлов, что и в опытах, описанных выше. Период миграции составлял 5 мин в интервале

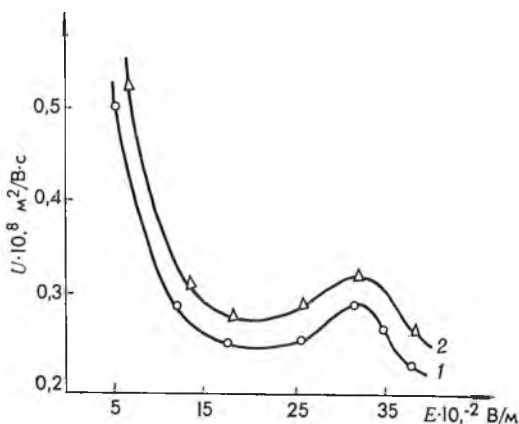
напряженности электрического поля $14 \cdot 10^2$ — $143 \cdot 10^2$ В/м и температуре 20°C .

По окончании эксперимента носители высушивали. Перенесенные ионы проявляли 1 %-ным спиртовым раствором рубеоноводородной кислоты и определяли длину пути их миграции, величину подвижности (U), а также величину относительной подвижности ($D_B^A = U_A/U_B$), где U_A и U_B — подвижности ионов A и B соответственно.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные результаты свидетельствуют о значительной зависимости подвижности неорганических катионов на целлюлозных носителях в форме ГЦ-мембраны, МКЦ, КМЦ от режимов воздействия электрического поля, его напряженности. Подобные закономерности проявляются при измерениях как методом горизонтального зонного электрофореза, так и методом электрофореза в пачке слоев носителя (см. табл. 1 и 2, рисунок). Методика измерения подвижности методом электрофореза в пачке слоев носителя позволяет исследовать более широкий интервал напряженности электрического поля. Как следует из табл. 1, влияние напряженности электрического поля на величину подвижности наблюдается при измерениях на немодифицированной целлюлозе, а также на ее ионообменных производных и выражается в уменьшении величины подвижности с увеличением напряженности постоянного электрического поля.

Особенностью электромиграционного переноса неорганических катионов на исследованных ионообменных целлюлозных носителях является увеличение селективности разделения катионов в области определенных значений напряженности поля. О селективности разделения судили по



Влияние напряженности электрического поля на величину подвижности катионов Ni^{2+} (1) и CO_3^{2+} (2), измеренную методом горизонтального зонного электрофореза на образцах КМЦ (1,3 %) в виде бумаги

Таблица 1
Влияние напряженности электрического поля на относительную подвижность ($D_{\text{Cu}}^{\text{Co}}$) ионов кобальта и меди *

Образец	рН	$E \cdot 10^{-2}$, В/м			
		14,5	43,0	72,5	143,0
Целлофан	4,3	1,2	1,2	1,2	1,2
МКЦ	1,2	1,0	1,7	1,0	1,0
МКЦ (1,2 % COOH -групп)	3,0	1,3	1,7	1,3	1,3
МКЦ (1,2 % SSOON -групп)	4,3	2,0	1,6	1,5	1,5
МКЦ (2,2 % COOH -групп)	4,3	1,4	1,6	1,3	1,0

* Разделение методом электрофореза в пачке слоев носителя.

Таблица 2

Влияние напряженности электрического поля
на относительную подвижность (D_{Cu}^{Co})
ионов кобальта и меди (рН 4,7) *

Образец	$E \cdot 10^{-2}$, В/м		
	4,0	7,5	12,0
МКЦ (1,8 % СООН-групп)	1,6	1,7	3,2
МКЦ (4,0 % СООН-групп)	1,6	1,9	2,1

* Разделение методом горизонтального зонного электрофореза.

Таблица 3

Влияние предварительного активирования
образцов МКЦ (2,9% СООН-групп) на подвижность
неорганических катионов ($U \cdot 10^{10}$, м²/В·с)*

Катионы	$E \cdot 10^{-2}$		
	2,5	17,5	22,5
Cu^{2+}	27,8	25,0	25,0
Ni^{+2}	38,9	33,3	—
Co^{+2}	55,5	30,6	25,0

* Активирование вели электрическим полем напряженностью $2,5 \cdot 10^2$ — $22,5 \cdot 10^2$ В/м (время активирования 1 ч). Подвижность измеряли при напряжении в камере 100 В и периоде миграции 2 ч (рН 4,7).

величине относительной подвижности. Для образцов МКЦ-мембрана при разделении методом электрофореза в пачке слоев носителя ионов Cu^{2+} и Co^{2+} оптимальные результаты наблюдаются в интервале напряженности поля $14 \cdot 10^2$ — $43 \cdot 10^2$ В/м, для других производных целлюлозы эти области несколько иные. Повышение относительной подвижности ионов в области определенных напряженностей поля удается зафиксировать лишь на модифицированных введением кислотных групп целлюлозных материалах, а именно они представляют практический интерес как целлюлозные катиониты.

Надо отметить, что предварительная, перед разделением, обработка набухших в электролите полимеров-носителей электрическим полем достаточной напряженности также приводит к изменению измеряемой на них величины подвижности (табл. 3).

Экспериментальные результаты свидетельствуют о возможности повышения величины относительной подвижности примерно в два раза при оптимальных режимах электрофореза. Так, например, величина D_{Cu}^{Co} при разделении методом горизонтального зонного электрофореза на МКЦ (1,8 % СООН-групп)-мембрана при градиенте потенциала $4 \cdot 10^2$ В/м составляет 1,6, а при градиенте потенциала $12 \cdot 10^2$ В/м — 3,2. Проведение процесса разделения при определенных напряженностях электрического поля, так же как и предварительная, перед разделением, обработка носителя электрическим полем, позволяет плавно регулировать величину относительной подвижности, что не достигается только выбором химической природы или текстуры носителя.

Электрофизический режим электромиграционного разделения выбирают иногда таким, чтобы им регулировать, в частности, рН раствора электролита, обеспечивающую максимальную селективность разделения

[7]. В нашем случае подобный процесс существенно уменьшался за счет использования буферных электролитов, кроме того, конструкция камеры позволяла исключить взаимодействие переносимых ионов с продуктами электролиза. Полученные в работе экспериментальные результаты позволяют рекомендовать осуществление тщательного выбора режимов разделения по напряженности поля также и в условиях, существенно уменьшающих окислительно-восстановительные превращения, причем для каждого полимера-носителя имеется оптимальный режим осуществления процесса.

Таким образом, показано существенное влияние режимов воздействия электрического поля на электромиграционное разделение ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} на целлюлозных носителях в форме: ГЦ-мембрана, МКЦ, КМЦ-мембрана и МКЦ, КМЦ на основе бумаги. Показано влияние на процесс разделения предварительной обработки исследуемых полимеров-носителей электрическим полем определенной напряженности.

Список литературы

1. Ермоленко И. Н., Капуцкий Ф. Н., Лазарева Т. Г. и др. / А. с. 1116375 СССР // БИ. 1984. № 36.
2. Ермоленко И. Н., Капуцкий Ф. Н., Лазарева Т. Г. и др. / А. с. 1154616 СССР / БИ. 1985. № 17.
3. Ермоленко И. Н., Лонгин М. Л. // Ж. аналит. хим. 1964. Т. 19. Вып. 4. С. 225.
4. Ермоленко И. Н., Лазарева Т. Г. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1983. № 6. С. 30.
5. Ермоленко И. Н., Лазарева Т. Г. // Науч. конференц. по аналит. хим. Прибалт. республик, БССР и Калининградской области: Тез. докл. Таллин, 1982. С. 80.
6. Ермоленко И. Н. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. Минск, 1959. С. 71.
7. Ермоленко И. Н., Лонгин М. Л., Соколова В. И. // Ж. аналит. химии. 1969. Т. 24. Вып. 4. С. 517.

УДК 541.133

Л. М. ВОЛОДКОВИЧ, Р. А. ВЕЧЕР,
Г. С. ПЕТРОВ, А. А. ВЕЧЕР

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕТРАФТОРОБОРАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Тетрафторобораты щелочных металлов обладают в твердом состоянии полиморфными фазовыми превращениями, сопровождающимися значительными тепловыми эффектами и приводящими к появлению более симметричных структур [1, 2]. При изучении соединения NaBF_4 методом ДСК в режимах нагрева и охлаждения авторы [3] обнаружили явно выраженный гистерезис температуры и энтальпии фазового превращения орторомбическая модификация $\rightleftharpoons$ ромбоэдрическая модификация. Для других тетрафтороборатов щелочных металлов подобные исследования не проводились. С этой точки зрения весьма полезную информацию об особенностях термического поведения тетрафтороборатов может дать измерение их электропроводности. Ранее измерения электропроводности твердых тетрафтороборатов щелочных металлов не проводились.

Образцы для исследований готовили следующим образом: KBF_4 марки ч.д.а. был переплавлен в графитовом тигле в атмосфере осушенного аргона при температуре 823 К; NaBF_4 получен перекристаллизацией реактива марки ч. д. а. из подкисленного плавиковой кислотой водного раствора. Рентгенограммы препаратов показали хорошее согласование с литературными данными.

Измерение электропроводности проводили на поликристаллических образцах, спрессованных в таблетки диаметром 8 и толщиной 2—3 мм, плотностью 90—95 % от рентгенографической с помощью моста переменного тока Е8-2 при частоте 1000 Гц. Измерения проводили в атмосфе-