

УДК 54(082)
ББК 24я43
С24

Сборник основан в 2004 году

Редакционная коллегия:
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *О. А. Ивашкевич* (председатель);
доктор химических наук, профессор *Т. Н. Воробьева* (отв. редактор);
доктор педагогических наук, профессор *Е. Я. Аршанский*;
доктор химических наук, профессор *Г. А. Браницкий*;
кандидат химических наук, доцент *Е. И. Василевская*;
доктор химических наук, профессор *Н. П. Гапоник*;
доктор педагогических наук, доцент *З. С. Кунцевич*;
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *С. К. Рахманов*;
доктор химических наук, профессор *Д. В. Свиридов*;
доктор химических наук, профессор *Е. А. Стрельцов*

Рецензенты:
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *А. И. Лесникович*;
доктор химических наук, профессор *А. И. Кулак*

Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 9 / редкол. : О. А. Ивашкевич
С24 (пред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2011. — 327 с. : ил.
ISBN 978-985-518-850-7.

Сборник содержит научные статьи по химии твердотельных макро-, микро- и наноструктурных систем, молекулярных систем и комплексных соединений, а также по проблемам организации учебного процесса и преподавания химии в высшей школе. Тематика сборника определена направлениями научной школы, основанной известным белорусским ученым и педагогом, академиком НАН Беларуси В. В. Свиридовым.

Для специалистов-химиков — ученых, преподавателей, инженеров, а также аспирантов, магистрантов.

УДК 54(082)
ББК 24я43

ISBN 978-985-518-850-7

© БГУ, 2013

УДК 544.72

ЛИ СЯО ЦЗИН, ЦУЙ ЦИ, Н. А. САНКЕВИЧ,
В. О. ШАБЛОВСКИЙ, С. А. МЕЧКОВСКИЙ

**ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ
МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА ИОНОВ
В СИСТЕМАХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ
ПОЛИМЕР – РАСТВОР**

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Методом фронтальной ионообменной и распределительной хроматографии в динамическом режиме изучены ионообменные свойства композиционных сорбентов на основе фосфата магний-аммония (ДМАФ и ДМАФМ) и фосфата титана (АУ-фосфат титана), алкилрезорцинового пенопласта (АРП-2С) и сульфокатионита (КРС). Оценено влияние концентрации ионов металлов (Cs^+ , Na^+ , K^+ , Cu^{2+}) и свойств растворителя (ацетон) на величины констант равновесия. Построены фронтальные выходные кривые в дифференциальной форме и показано, что микромасштабная фронтальная хроматография может быть отнесена к числу наиболее перспективных методов исследования при решении проблем количественной оценки минимальных изменений ионных коэффициентов активности в гелевых и жидких фазах.

The ion exchange properties of the composite polymer sorbents, based on magnesium-ammonium phosphate (DMAF and DMAFM) and titanium phosphate (AU-titanium phosphate), alkylresorcinol aerated plastic (ARP-2C) and sulphocationite (KPC) were investigated in the dynamic conditions by the method of frontal ion-exchange and partition chromatography. The metal ions (Cs^+ , Na^+ , K^+ , Cu^{2+}) concentration and liquid phase (acetone) properties effect on the magnitude of the equilibrium constants were studied. The obtained data were used for constructing derivative curves of frontal chromatography. On the basis of the experiments results, microscale chromatography can be referred to one of the most promising investigation methods to solve the problems of the quantitative assessment of the minimal changes in the activity coefficients of ions in gel and liquid phases.

Ключевые слова: хроматография, ионообменные свойства, композиционные сорбенты, константы равновесия, коэффициенты активности.

Key words: chromatography, ion exchange properties, composite sorbents, equilibrium constants, activity coefficients.

Надмолекулярные структурные формирования в ионизированных гелевых фазах и растворах электролитов оказывают существенное влияние на гидратационные процессы и энергетическое состояние как подвижных, так и фикс-

сированных ионов [1–3]. При реализации межфазного переноса ионов в динамическом режиме, что характерно для большинства реальных гетерофазных объектов, незначительные изменения квазиравновесных состояний умножаются. В этих условиях процессы разделения и концентрирования элементов чувствительны к слабым внешним воздействиям [4, 5]. Нелинейные явления при формировании метастабильных структур могут сопровождаться скачкообразными изменениями интенсивности межфазного переноса компонентов [6–10]. Для исследования таких систем наибольшую значимость представляют дифференциальные методы [4–6], в особенности динамические варианты этих методов [4], где возможно сочетание многократного повторения микроравновесных состояний и дифференцирования эффектов межфазного переноса.

Механизмы, определяющие ионную активность в гелевых фазах, зависят от особенностей сочетания структурных формирований поглощенной сорбентом жидкости и степени влияния ионогенных групп и полимерных цепей на сольватационные процессы [1–3, 11, 12]. Количественная оценка этих эффектов затруднена в связи с существенными изменениями сольватных структур в процессе движения жидкой фазы при непрерывном контакте с поверхностью сорбента [2, 11], что характерно для функционирования большинства природных гетерофазных систем (почвы, растения, организмы животных и др.) и искусственных систем технологического назначения (водоочистка, концентрирование ценных элементов и др.), а также разнообразных вариантов аналитического разделения и концентрирования ионов (хроматографические и мембранные методы анализа).

Согласно [1] лабильные надмолекулярные структуры играют определяющую роль в изменении ионной активности как в водной среде, так и в неводных полярных растворителях (ацетон, метанол и др.). Многочастичные корреляции в этих жидкостях рассматриваются с позиции эффектов самоорганизации частиц, определяющих варьирование концентрационных зависимостей энергетических характеристик как подвижных, так и фиксированных ионов. В этих процессах большая роль принадлежит механизмам миграции протонов [13]. Сольватные комплексы протонов рассматриваются [1] как полифункциональные флуктуирующие структурные дефекты, незначительные перемещения которых способны вызывать разрыв одних и формирование других Н-связей. При сочетании с эффектами гидрофобных структур эти процессы оказывают определяющее влияние на активность подвижных ионов. Движение жидкой фазы в контакте с функциональным полимером приводит к умножению эффектов межфазного переноса, что обеспечивает возможность в хроматографическом режиме получать поддающиеся количественной оценке коэффициенты межфазного переноса компонентов.

При исследовании сорбции тяжелых металлов почвами [5] установлены значительные изменения рН жидкой фазы, непостоянство констант межфазного переноса ионов металлов, существенные различия величин максимального поглощения этих ионов и сложные формы изотерм ионообменного

равновесия. Показана возможность описания результатов экспериментов с помощью уравнения, объединяющего закон действующих масс и закон Фрейндлиха, имеющего вид:

$$C_1 / C_2 = K (a_1 / a_2)^n, \quad (1)$$

где C_1 и C_2 – концентрации замещаемого и сорбируемого катиона в гелевой фазе; a_1 и a_2 – соответствующие активности ионов в жидкой фазе; K – константа равновесия; n – эмпирическая величина.

Автором [5] отмечается, что нелинейная форма изотермы обмена может быть незамеченной, если используется небольшое число экспериментальных точек и малая плотность этих точек на изотерме. В этих обстоятельствах преимущества хроматографических методов неоспоримы, поскольку многократное повторение элементарных актов межфазного переноса обеспечивает соответствующее увеличение концентрационных показателей.

При оценке структурных и энергетических изменений контактирующих фаз [12] показано, что в процессах разрушения структур исходных систем под воздействием заместителей большую роль играют предельные состояния, связанные с синергетическими эффектами. С учетом неразрывности структурных систем предложено уравнение, сходное с уравнением (1):

$$\ln \lambda = b - n \cdot \ln \text{Пк}, \quad (2)$$

где λ – обобщенный показатель степени переработки системы; Пк – параметр напряженно-деформационного состояния; n – показатель, характеризующий изменение степени дисперсности структурной системы; b – константа.

Степенной показатель n рассматривается [12] как характеристика, позволяющая на основе экспериментальных данных оценивать эффекты, связанные с процессами самоорганизации контактирующих фаз и их влиянием на межфазный перенос ионов.

В динамическом режиме межфазный перенос ионов реализуется при сильном влиянии эффектов межатомного взаимодействия в граничных слоях контактирующих структур [11]. Физические факторы, определяющие свойства граничных зон, существенно влияют на сольватационные процессы как в гелевых, так и в жидких фазах. Подобные эффекты могут проявляться и в граничных слоях надмолекулярных структур гелевых фаз [1]. Функции межатомного взаимодействия в зонах контактов реализуются в условиях формирования сопрягающихся комплексов из атомов обеих фаз [11]. Упругие напряжения, обусловленные различиями параметров атомных комбинаций обеих фаз, приводят к существенному изменению сольватационных процессов. При этом возрастает вероятность усиления эффектов расклинивающего давления воды [7] в гелевой фазе и, как следствие, изменения ионной активности, определяющей межфазный перенос.

Дифференциальные методы оценки энергетических ресурсов растворенных ионизированных компонентов обладают высокой информативностью [6],

и их применение к изучению хроматографических процессов перспективно как в плане совершенствования методов аналитического разделения и концентрирования элементов, так и в оценке факторов, определяющих функции гелевых полиэлектролитов.

Цель настоящей работы – оценить степень влияния на межфазный перенос ионов из жидкой среды в гелевую фазу таких факторов, как: 1) заполнение сорбционных центров исследуемыми ионами; 2) природа функциональных групп полимеров; 3) протолитическая активность контактирующих фаз; 4) эффекты, вызываемые неводными компонентами растворителя.

Для повышения чувствительности экспериментальных данных к изучаемым факторам нами применен динамический метод (фронтальная хроматография) в сочетании с дифференциальным анализом изменения концентрации обменивающихся ионов как функции степени заполнения сорбционных центров исследуемым компонентом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Применены микромасштабные хроматографические колонки (диаметр 1,5–2 мм, высота 3–50 мм), обеспечивающие возможность исследования концентрационной зависимости сорбатов на выходе из колонки при их исходной концентрации 10^{-2} – 10^{-6} моль/кг. Масса ионообменных материалов в колонках составляла 0,01–0,5 г. Для определения концентрации исследуемых ионов на выходе из колонки использовали метод атомной абсорбции и метод микромасштабной накопительно-индикаторной хроматографии. Скорость потоков исследуемых подвижных фаз устанавливали на основе предварительных экспериментов, где в качестве основного условия принимали независимость концентрационных показателей от изменения скорости потока.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные дифференциального анализа фронтальных хроматограмм иона Cu^{2+} при исходных концентрациях в подвижной фазе 10^{-3} , 10^{-4} и 10^{-6} моль/кг на сорбентах: древесина-магний-аммоний-фосфат (ДМАФ), древесина-магний-аммоний-фосфат-магнетит (ДМАФМ), древесина. Методика синтеза активных фаз соответствовала описанной в работе [14]. Имобилизация кристаллических форм на древесину осуществлялась с помощью полиметакрилата (10 % суммарной массы).

Для изученных сорбентов характерно сходство изменения концентрации Cu^{2+} от степени заполнения сорбента этим ионом при изменении степени заполнения (α) в пределах 0–1. Для сорбентов ДМАФ и ДМАФМ при всех изученных концентрациях ионов меди в подвижной фазе наблюдаются четко выраженные максимумы $dC/d\alpha$ в области величин $\alpha = 0,75$ – $0,90$. В зоне величин $\alpha = 0,25$ – $0,40$ экстремумы менее выражены и обнаруживаются только при концентрациях Cu^{2+} 10^{-4} и 10^{-6} моль/кг. Введение магнетита в композиционный

сорбент заметно снижает экстремумы как в зоне высоких, так и в зоне низких значений α . При этом имеет место смещение максимумов в область более высоких заполнений активных сорбционных центров ионами Cu^{2+} . Концентрационная зависимость величин экстремумов характеризуется нелинейной формой. Их наибольшая высота отвечает концентрации меди в жидкой фазе 10^{-4} моль/кг. Это соответствует максимальным величинам сверхэквивалентной сорбции ионов тяжелых металлов сульфокатионитами, почвами и др.

Есть основание полагать, что в данной концентрационной зоне в наибольшей мере проявляются эффекты гомоатомного взаимодействия. Многократное превышение концентрации металла в гелевой фазе над концентрацией в водном растворе создает основу реализации этих эффектов. Носитель сорбционноактивных фаз (древесина), как показывают данные рис. 1, не является абсолютно инертным материалом. Однако емкость сорбции более чем на два десятичных порядка ниже в сравнении с исследуемыми активными фазами. Следовательно, влияние носителя на форму концентрационной зависимости сорбции незначительно.

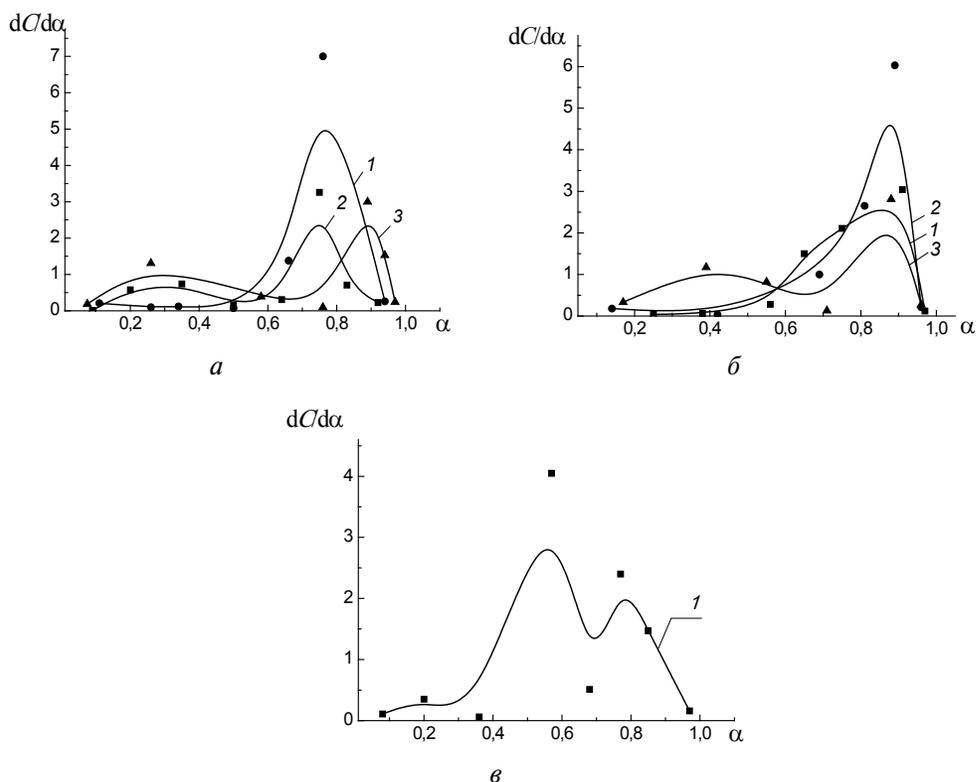


Рис. 1. Влияние исходной концентрации ионов Cu^{2+} в подвижной фазе (C_0 , моль/кг) на зависимость $dC/d\alpha$ от α :
а – ДМАФ; б – ДМАФМ; в – древесина.

Исходная концентрация электролита: 1 – 10^{-3} ; 2 – 10^{-4} ; 3 – 10^{-6}

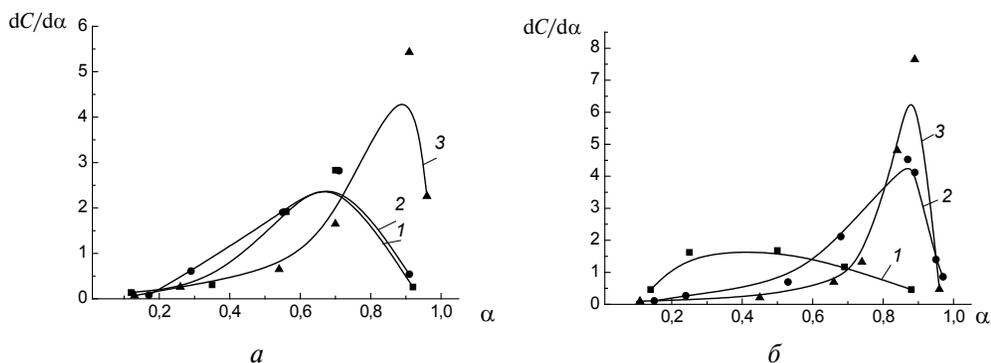


Рис. 2. Зависимость $dC/d\alpha$ от α :

a – сорбенты КРС: исходная концентрация Cs^+ : 1 – 10^{-2} , 2 – 10^{-3} , 3 – 10^{-4} моль/кг;
б – сорбенты АРП-2С: 1 – K^+ ($C_0 = 10^{-2}$), 2 – Cs^+ ($C_0 = 10^{-2}$), 3 – Cs^+ ($C_0 = 10^{-3}$ моль/кг)

При сорбции сульфокатионитом ионов Cs^+ (рис. 2, *a*) экстремумы формируются в области величин $\alpha = 0,7–0,9$. В зоне низких величин степени заполнения сорбционных центров экстремумы не обнаружены. Высота экстремумов возрастает с уменьшением концентрации цезия в исходной жидкой фазе. Имеет также место смещение максимумов в сторону высоких значений α при уменьшении исходной концентрации Cs^+ .

Аналогичные формы рассматриваемых функций наблюдаются и при сорбции ионов цезия алкилрезорциновым пенопластом (АРП), где сорбционные центры формируются в фенолформальдегидных структурах (рис. 2, *б*). Для ионов калия, сорбция которых значительно ниже в сравнении с ионами цезия, максимум выражен в меньшей мере и смещен в сторону более низких значений α .

Особенностью сорбента на основе фосфата титана, иммобилизованного на активированный уголь (АУ), как показано на рис. 3, является наличие экстремумов не только при высоких, но и при низких степенях заполнения сорбционных центров. Не исключено, что таким образом проявляются функции активированного угля.

Влияние неводного растворителя на межфазный перенос ионов в дифференциальной форме представлено на рис. 4. Результаты экспериментов характеризуют интенсивность сверхэквивалентной сорбции катионов Na^+ сульфокатионитом в Na -форме, поскольку катионит и раствор находят-

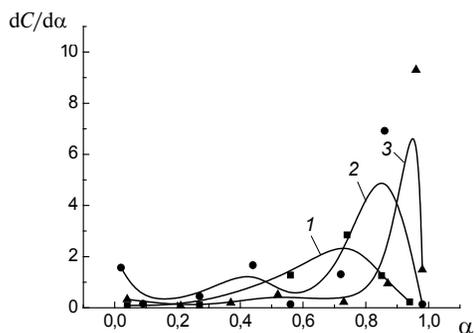


Рис. 3. Влияние исходной концентрации Cu^{2+} на зависимость $dC/d\alpha$ от α .

Сорбент АУ-фосфат титана:
исходная концентрация Cu^{2+} : 1 – $2 \cdot 10^{-4}$;
2 – 10^{-5} ; 3 – 10^{-6} моль/кг

ся в одной ионной форме. Сорбция в таких системах реализуется вследствие асимметричного распределения компонентов смешанного растворителя между ионитом и внешним раствором. Ионит, как правило, обогащен водой, жидкая фаза обогащена неводным компонентом. Хроматографический процесс в таких системах реализуется как многократное повторение элементарного акта экстракции. При этом менее сорбируемый компонент (NaI) значительно превосходит по уровню варьирования режимов переноса, в сравнении с ионами, которые сорбируются в большей мере (NaBr и NaIO₄). Положения экстремумов существенно различаются при высоких содержаниях органического компонента растворителя (молярная доля ацетона 0,8, рис. 4, а). С уменьшением содержания неводного растворителя положение экстремумов практически совпадает, несмотря на большое различие в величинах коэффициентов распределения (NaBr и NaIO₄).

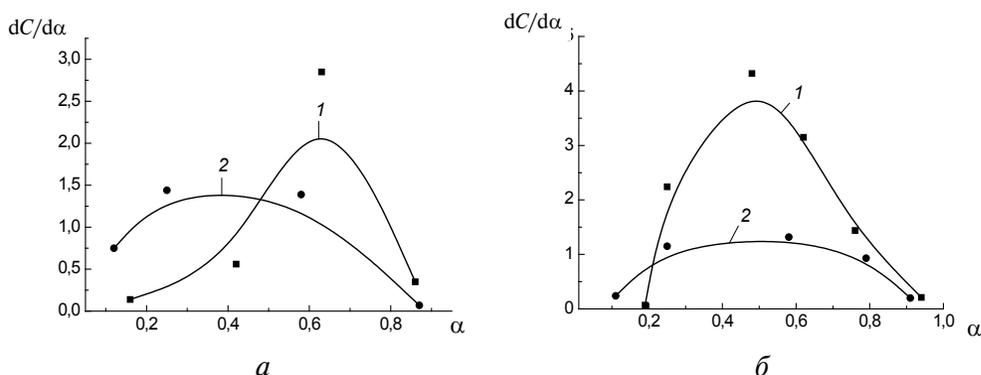


Рис. 4. Зависимость $dC/d\alpha$ от α в системах
сульфокатионит – водно-ацетоновый раствор:
а – молярная для ацетона 0,8: 1 – NaI, 2 – NaBr;
б – молярная для ацетона 0,4: 1 – NaI, 2 – NaIO₄

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В концентрационном интервале 10^{-2} – 10^{-6} моль/кг исследована сорбция ионов металлов (Cs^+ , Na^+ , K^+ , Cu^{2+}) композиционными сорбентами на основе фосфата магний-аммония (ДМАФ и ДМАФМ) и фосфата титана (АУ-фосфат титана), алкилрезорциновым пенопластом (АРП-2С) и сульфокатионитом (КРС). Показано, что сорбция ионов металлов в динамическом режиме характеризуется наличием экстремумов, что свидетельствует о нелинейном характере концентрационной зависимости процесса межфазного переноса. Данные представленных в работе экспериментов свидетельствуют о том, что дифференциальная форма фронтальных выходных кривых обладает высокой чувствительностью по отношению к факторам, определяющим интенсивность сорбции металлов при низких концентрациях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Лагодзинская Г. В., Юнда Н. Г., Манелис Г. Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 4. С. 577–601.
2. Стехин А. А., Яковлева Г. В. Структурированная вода: нелинейные эффекты. М. : ЛКИ, 2008.
3. Лук В. // Вода в полимерах. М., 1984. С. 50–80.
4. Сумская Н. Р., Холин Ю. В., Зайцев В. Н. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 75, № 5. С. 905–910.
5. Пинский Д. Л. // Почвоведение. 1998. № 11. С. 1348–1355.
6. Jian-Feng Chen, Yuan-Xian Xia, Gregory R. Choppin // *Analyt. Chem.* 1996. Vol. 68, № 22. P. 3973–3978.
7. Пешель Г., Белоушек П. Влияние электролитов на структуру воды вблизи поверхностей плавного кварца. В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках. М. : Наука, 1979. С. 51–61.
8. Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М. // Коллоидный журнал. 1992. Т. 54, № 4. С. 5–13.
9. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды. Изд-во Моск. н-та, М., 1998.
10. Шатаева Л. К., Хавинсон В. Х., Ряднова И. Ю. Пептидная саморегуляция живых систем. СПб. : Наука, 2003.
11. Залкин В. М. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 70, № 9. С. 1638–1642.
12. Зюзин Б. Ф., Терентьев А. А., Галенчик В. П., Савинов Д. А. // Тез. докл. Междунар. конф. «Коллоидная химия в решении проблем окружающей среды». Минск, 1994. С. 84–86.
13. Долгоносов А. М., Прудковский А. Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 1. С. 23–32.
14. Шабловский В. О., Тикавый В. Ф. // Неорганические ионообменные материалы. Л. : Изд-во ЛГУ, 1980. С. 128–131.

Поступила в редакцию 28.11.2012.