



УДК 544.726

Явление макроскопического электрического поля в нестационарном многокомпонентном ионном обмене

Долгоносов А.М.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Поступила в редакцию 28.08.2014 г.

Аннотация

Как следует из макроскопической модели кинетики ионного обмена, нелинейная кинетика многокомпонентного ионного обмена сопровождается возникновением электрического поля во всем ионите (грануле или мембране). Это до настоящего времени малоизученное явление может служить аналитическим сигналом на наличие третьего компонента в ионообменной системе с двумя макрокомпонентами, определяющими ее состояние. В статье рассмотрены теоретические предпосылки и механизмы проявления электрических эффектов нелинейной кинетики, ставятся задачи, описываются установки и приводятся результаты экспериментов по их исследованию.

Ключевые слова: многокомпонентный ионный обмен, нелинейная кинетика, явление макроскопического электрического поля, автоколебания.

As it follows from macroscopic model of ion exchange kinetics a non-linear kinetics of multicomponent ion exchange deals with arising of electric field within whole ion-exchanger (grain or membrane). This to present day low-investigated phenomenon can serve as an analytic signal for the third component presence in the ion-exchange system with two macro-components, which establish its state. In the paper theoretical proposals and mechanisms realizing electric effects are considered, tasks are formulated, devises are described and experiments on its investigation are resulted.

Keywords: multicomponent ion exchange, non-linear kinetics, macroscopic electric field phenomenon, auto-oscillations

Введение

Главным следствием макроскопической модели (ММ) [1] нелинейной кинетики многокомпонентного ионного обмена (МИО) является выражение для макроскопического поля как функции времени. Такое представление об электрическом поле в кинетическом ионообменном процессе не вытекает непосредственно из локально-детерминированной модели (ЛДМ) [2-4] и впервые предложено мной и моими соавторами [5,6] на основании выводов ММ. Для ЛДМ эта интерпретация носит искусственный характер, так как уравнения модели не содержат интегральных переменных. Асимптотический характер ММ не позволяет дать строгое теоретическое обоснование существования явления макроскопического электрического поля в нестационарном многокомпонентном ионном обмене (МЭП-МИО). Ниже изложена суть экспериментального исследования явления МЭП-МИО, а также даны примеры применения этого явления в разрабатываемом методе анализа

смесей электролитов — методе твердофазного разделения и определения ионов [7-9].

Характеристика электрического поля в нелинейной кинетике

В асимптотической – для достаточно больших времен – макроскопической модели кинетики МИО выводятся уравнения:

$$\phi_0 - \phi = -\frac{2RT}{F} \frac{\sum D_j n_j (q_{0j} - q_j)}{\sum D_j n_j^2 q_j} \quad (1)$$

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{12\alpha}{d^2} D_i \left[q_{0i} - q_i \left(1 - n_i \frac{\sum D_j n_j (q_{0j} - q_j)}{\sum D_j n_j^2 q_j} \right) \right] \quad (2)$$

где n_i - заряд i -го иона в единицах заряда электрона, D_i - его коэффициент внутренней диффузии; q_{0i} , q_i - соответственно равновесная и текущая концентрация иона; T - температура; R, F - соответственно газовая постоянная и константа Фарадея; ϕ - потенциал электростатического поля; d – диаметр (толщина) ионообменника.

Численные расчеты по уравнениям макроскопической модели кинетики МИО (1,2), проведенные для трехкомпонентной системы, дали для зависимости производной потенциала от времени пик типа гауссовой кривой с максимумом, находящимся (τ_{\max}) вблизи максимума на кинетической кривой, с полушириной Δt намного меньшей τ_{\max} . Разность между равновесным ϕ_0 и средним текущим ϕ значениями электрического потенциала в ионообменнике для области вблизи максимума на кинетической кривой компонента i , то есть при $dq_i/dt \approx 0$, задается формулой:

$$\phi - \phi_0 \equiv \phi_{MIE} \approx \frac{RT}{F} \cdot \frac{(q_{0i} - q_i)}{n_i q_i} \equiv -\frac{RT}{Fn_i} \Delta_i \quad (3)$$

где Δ_i - относительное превышение максимума пика над равновесным содержанием иона – характеристика немонотонности кинетической кривой.

Из выражения (3) следует важный вывод: в условиях, приводящих к максимуму на кинетической кривой, разность потенциалов претерпевает скачок, пропорциональный кинетическому эффекту [10-12].

В многолетней работе, которой посвящена настоящая статья, исследовался вопрос:

существует ли реально макроскопическое электрическое поле, введенное в качестве формальной переменной описания, и не участвующее в окончательном уравнении (2) макроскопической модели кинетики МИО?

Для удобства задача экспериментального исследования ставилась так, чтобы рассмотреть квазистационарный случай кинетики микрокомпонента в ионообменной мембране, достаточно интенсивно омываемой с двух сторон растворами макрокомпонентов постоянной концентрации.

Кинетика многокомпонентного ионного обмена в мембране

Отличие ионного обмена в мембране от такового в зерне, очевидно, заключается только в геометрии системы: зерно имеет одну (обычно сферическую) поверхность, а мембрана – две (плоские) поверхности. В этой связи мембрана является более сложным объектом для математического моделирования, но более удобным средством – для постановки экспериментов. Исследования ионного обмена в мембране ведутся давно и достаточно интенсивно. Как правило, изучают стационарные режимы, а теоретическое описание ограничивается линейными моделями.

Покажем, что для случая нелинейной изотермы ионного обмена поле внутри мембраны неоднородно. Равновесие ионного обмена равнозарядных ионов описывается изотермой Ленгмюра:

$$q(c) = \frac{ac}{1+bc}, \quad (4)$$

где $a = \frac{Kq_0}{c_0} = const$, $b = \frac{K-1}{c_0} = const > 0$; K, c_0, q_0 - соответственно

константа обмена обменивающегося противоиона, концентрация коионов в мембране, ионообменная емкость; q, c - концентрации компонента вблизи функциональных групп ионита и в жидкости, заполняющей поры, соответственно. Если принять, что объем пор приблизительно равен объему ионита (что характерно для полимеров, насыщенных гидрофильными группами), то полная концентрация компонента в ионите равна $Q = q + c$.

Коэффициент распределения компонента по фазам внутри ионита можно выразить через q :

$$\Gamma = \frac{q}{c} = a - bq = c_0^{-1}(q + Kq^*) \quad (5)$$

$$\Gamma^* = \Gamma/K = c_0^{-1}(q^* + K^*q)$$

где $q^* = q_0 - q$, $K^* = K^{-1}$ - характеристики обмениваемого противоиона.

Согласно модели внутренней диффузии, в которой ионы после неподвижного состояния вблизи функциональной группы совершают перескок по поровой жидкости к следующей функциональной группе, коэффициент внутренней диффузии выражается через коэффициент диффузии в жидкости и коэффициент распределения:

$$\bar{D} = \frac{D}{1+\Gamma} = \frac{D}{a+1-bq}, \quad (6)$$

$$\bar{D}^* = \frac{D^*}{1+\Gamma^*} = \frac{KD^*}{a+K-bq}, \quad D, D^* = const$$

Из уравнения Нернста-Планка для ионных потоков в мембране следует:

$$j = \bar{D}(\alpha E q - q_z) \quad (7)$$

$$j^* = \bar{D}^*[\alpha E(q_0 - q) + q_z] = \bar{D}^*(\alpha E q_0 - j/\bar{D}) \quad (8)$$

где z - координата, нормальная к поверхности мембраны; $q_z \equiv \partial q/\partial z$;

$\alpha = \frac{nF}{RT} = const$ (для однозарядных ионов при н.у.: $\alpha = 38.5V^{-1}$). В стационарном

процессе $j, j^* = const$. С обозначениями

$$A = \frac{1}{q_0} \left(\frac{j}{\bar{D}} + \frac{j^*}{KD^*} \right), G = \frac{1}{q_0} \left(\frac{j}{\bar{D}} + \frac{j^*}{D^*} \right), k = \frac{q_0}{c_0} = \frac{a}{K}.$$

и согласно (6-8) поле подчиняется уравнению:

$$\alpha E = G + AkK - Ak(K-1)q/q_0 \quad (9)$$

Величина $E(q)$, найденная из (9), подставляется в уравнение (7), записанное в интегральном виде

$$z(q) = - \int_{q/q_0}^1 \frac{dx}{\alpha E x - (AK - G) \left(\frac{kK + 1}{K - 1} - kx \right)}, \quad (10)$$

Интеграл имеет вид:

$$z = \frac{1}{Ak(K-1)(B-C)} \ln \left(\frac{1-B}{1-C} \cdot \frac{q/q_0 - C}{q/q_0 - B} \right), \quad (11)$$

где величина z рассматривается только внутри мембраны, т.е. изменяется в пределах $[0, z_0]$; B, C - соответственно меньший и больший корни следующего уравнения:

$$Ak(K-1)x^2 - [2AkK - G(k-1)]x + \frac{(AK - G)(kK + 1)}{K - 1} = 0, \quad (12)$$

$$x_{\pm} = \frac{K}{K-1} - \frac{G(k-1) \pm \sqrt{G^2(k-1)^2 + 4Ak(G + GK - AK)}}{2Ak(K-1)}; \quad B = x_+, \quad C = x_-.$$

Потенцируется уравнение (11) и вводится $\beta(z) = \frac{1-C}{1-B} \exp[Ak(K-1)(B-C)z]$,

тогда

$$\frac{q}{q_0} = \frac{B\beta(z) - C}{\beta(z) - 1} \quad (13)$$

$$\alpha E = G + AkK - Ak(K-1) \frac{B\beta(z) - C}{\beta(z) - 1} \quad (14)$$

Ограничение мембраны по толщине приводит к ограничениям для концентрации и поля. Соответствующие предельные значения найдем, подставив z_0 в (13) и (14).

Обсуждение модели и ее выводов

Модель содержит 5 параметров: 4 величины (A, G, k, K), задающие функциональные связи, и z_0 - параметр, ограничивающий область действия модели. Параметры, определяющие ионообменное равновесие, k, K , не зависят от внешней разности потенциалов. Однако следует обратить внимание на то, что $k = a/K \propto c_0^{-1}$, т.е. на этот параметр влияет проскок коионов, который может быть связан с определенным внешним полем. Параметры A, G удобно вычислять, задавая величины j/D , пропорциональные концентрации компонента в приграничном растворе. С другой стороны, в отсутствие внешней разности потенциалов следует учитывать, что потоки обменивающихся (равнозарядных) компонентов равны друг другу $j = j^*$. Эти соображения накладывают дополнительные связи на кинетические параметры A, G , что учитывалось при расчетах.

1. Расчет проводили для следующих значений параметров: $K = 50$, $j/D = 1 \text{ ммоль} \cdot \text{см}^{-2}$, $j^*/D^* = 0.1 \text{ ммоль} \cdot \text{см}^{-2}$

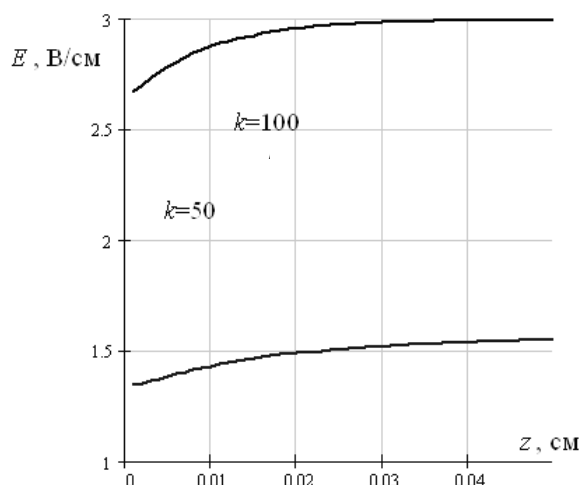


Рис. 1. Зависимости напряженности поля от толщины мембраны для заданных параметров модели

2. Изменили соотношение кинетических параметров:
 $K = 50$, $j/D = 1 \text{ ммоль} \cdot \text{см}^{-2}$, $j^*/D^* = 1 \text{ ммоль} \cdot \text{см}^{-2}$

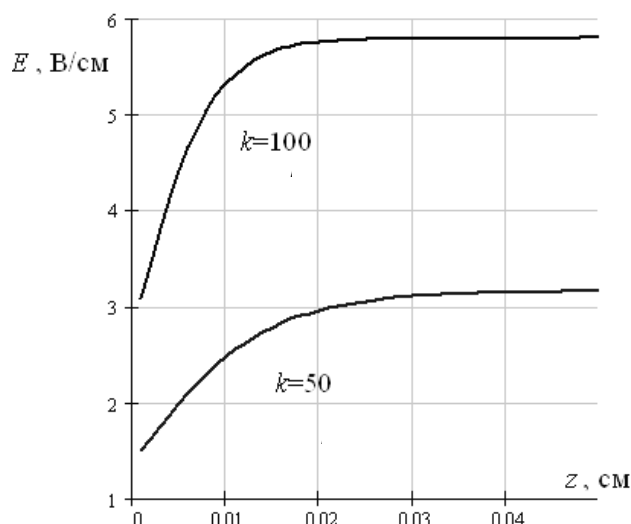


Рис. 2. Зависимости напряженности поля от толщины мембраны для заданных параметров модели

Из анализа представленных рисунков можно сделать следующие выводы:

- напряженность выше и более резко меняется для больших значений k (т.е. при меньших содержаниях коионов в мембране);
- крутизна и узор участка роста напряженности прямо связаны с потоком обмениваемого противоиона.

Найдем также, что при движении более подвижного микрокомпонента ($i=x$) в виде компактного (например, гауссового) распределения вглубь мембраны со стороны малоподвижного, наиболее сильно удерживаемого макрокомпонента (А), происходит концентрирование микрокомпонента. Объяснение такого эффекта состоит в том, что заднему фронту микрокомпонента всегда соответствует меньший коэффициент распределения, чем переднему, так как в области переднего фронта доля сильноудерживаемого макрокомпонента всегда меньше; но при меньшем

коэффициенте распределения скорость движения фронта иона выше, что и приводит к сжатию зоны микрокомпонента.

Попадая в область смещения зон макрокомпонентов, микрокомпонент x ослабляет поле, компенсирующее разность подвижностей макрокомпонентов. Величина изменения поля, согласно закону Нернста-Планка, пропорциональна диффузионному потоку микрокомпонента, который, в свою очередь, пропорционален градиенту концентрации, поэтому при концентрировании микрокомпонента x его вклад в напряженность поля внутри мембраны усиливается, при этом суммарная напряженность поля диффузионной природы падает. Далее, проходя по зоне быстрого макрокомпонента (B), микрокомпонент x рассеивается и вымывается, не влияя на поле внутри мембраны (рис.3).

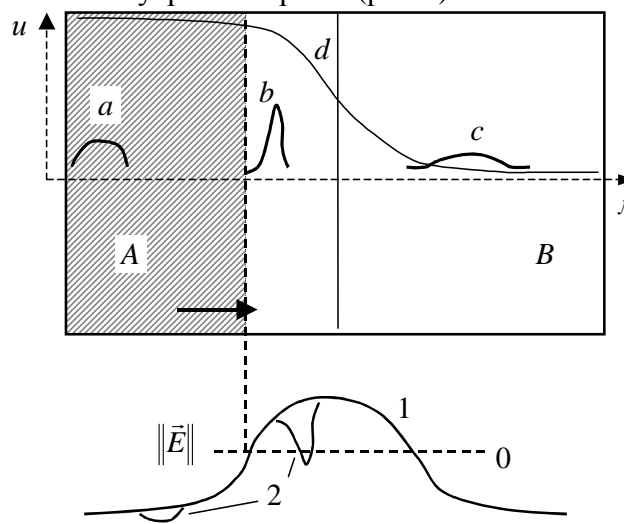


Рис. 3. Картина ионных фронтов внутри мембраны.

A и B – зоны соответствующих макрокомпонентов, d – распределение макрокомпонента A в координатах «степень заполнения емкости, θ (принято, что исходную форму образует компонент B) – координата по толщине, λ »; a, b, c – разные фазы движения фронта микрокомпонента, поле направлено по стрелке, вдоль направления движения микрокомпонента; 1 – обозначает абсолютное значение стационарного поля внутри мембраны, 2 – возмущение поля, вносимое микрокомпонентом, 0 – уровень доннановского барьера со стороны раствора A .

Если на рассмотренную систему наложить внешнее электрическое поле (уровень 0) так, чтобы доннановский барьер, препятствующий проникновению в мембрану коионов, был скомпенсирован с какой-либо из сторон (заштрихованная область), то начнется прорыв в мембрану коионов.

Хорошо известно [13], что при проникновении в ионообменник коионов (например, анионов при катионном обмене), в связи со свободным их распределением в организованном противоионами электрическом поле, напряженность последнего резко снижается. Однако, попаданию коионов внутрь ионообменника препятствует эффект Доннана, связанный с возникновением пограничного электростатического барьера той же полярности, что и коионы.

Описанные два эффекта, приложенные к одной системе, могут сопровождаться следующими последовательными процессами:

- 1) нейтрализацией доннановского барьера в процессе МИО;
- 2) прорывом коионов внутрь ионообменника;
- 3) нейтрализацией коионами внутреннего электрического поля;

- 4) перераспределением противоионов в отсутствие внутреннего поля;
- 5) восстановлением доннановского барьера при исчезновении внутреннего поля;
- 6) выталкиванием коионов из ионообменника.

Процесс 6 возвращает систему в исходное состояние. Он обусловлен отсутствием удерживания коионов ионообменником и отсутствием при восстановленном доннановском барьере поступления коионов внутрь ионообменника. Таким образом, с помощью явления макроскопического электрического поля в кинетическом ионообменном процессе и эффекта Доннана — можно организовать автоколебательный процесс, что и было продемонстрировано [14-16]. Следует отметить, что к автоколебаниям могут приводить и другие особенности ионообменной системы [17,18], однако создать соответствующие модельные условия не всегда возможно.

При реализации принципа детектирования ионов по электрическим эффектам, возникающим в системе при их вводе, автоколебания являются паразитным процессом. Необходимо найти и обеспечить более тонкие условия, в которых реакция системы на присутствие микрокомпонента выражалась бы в виде единичного пика, характеристики которого (прежде всего: время выхода) были бы индивидуальны для вводимого иона.

Задачи экспериментального исследования

Общий взгляд на объект исследования позволяет охарактеризовать его как электрохимическую многокомпонентную гетерофазную ионообменную нестационарную систему. Наиболее удобно изучать эволюцию *электрических* свойств системы во времени, а ввиду связи (3), полученный результат будет характеристикой кинетического поведения системы: в отсутствие кинетических эффектов производная потенциала на границе ионообменника будет близка к нулю, а при проявлении кинетических эффектов изменение потенциала будет существенным.

Исследуемая система может находиться в двух качественно различных состояниях: первое, когда в ионообменнике коионов нет, назовем, следуя терминологии ионного обмена, *эквивалентным*, второе, когда присутствие коионов в ионообменнике значительно, назовем *сверхэквивалентным*. Пограничная область между эквивалентным и сверхэквивалентным состояниями составляет *переходную* область, причем к ней следует отнести только те состояния, из которых происходит самостоятельный переход системы в эквивалентное состояние.

Параметрами, управляющими состоянием системы, могут служить как концентрации макрокомпонентов, так и внешнее электрическое поле. С помощью управляющих параметров система должна поддерживаться в *основном* — *эквивалентном* — состоянии, которому соответствует потенциал ϕ_E , близкий к потенциалу состояния переходной области ϕ_T . Различие между этими потенциалами $|\phi_E - \phi_T|$ должно быть меньше разности потенциалов (3), возникающей в нестационарном процессе МИО.

В работах [14-16] были сформулированы три задачи экспериментального исследования явления макроскопического электрического поля в МИО. Для первых двух из них характерны условия:

$$\begin{cases} \phi_{MIE} + \phi_E > \phi_T \\ \phi_E < \phi_T \end{cases} \quad (15a)$$

$$\begin{cases} \phi_{MIE} + \phi_E < \phi_T \\ \phi_E > \phi_T \end{cases} \quad (15b)$$

Из уравнения (3) также следует, что при возникновении кинетического эффекта величина ϕ_{MIE} *отрицательна* (рассматриваем случай положительных зарядов — катионов, случай же анионов получим при противоположных знаках зарядов и неравенств), следовательно неравенства (15а) не выполняются, а представляют интерес только неравенства (15б).

Далее возможны два варианта:

1-й вариант: обратимое нарушение основного состояния, когда ширина переходной области $\delta\phi_T$ удовлетворяет условию

$$\delta\phi_T > \phi_T - \phi_E - \phi_{MIE} \quad (16)$$

2-й вариант: необратимое нарушение основного состояния ("срыв"), когда неравенство (16) не выполняется.

Оба варианта представляют научный интерес, однако, несмотря на гораздо большую сложность, первый вариант более предпочтителен для систематических исследований, так как оставляет систему в эквивалентном, а в важном частном случае — в основном состоянии. Итак, **первоочередной задачей** исследования является перевод системы в основное состояние, для которого выполняется неравенство (15б); **второй задачей** исследования является установление режима (ширины переходной области, значений ϕ_{MIE} и ϕ_E), требующегося для практической реализации неравенства (16). Менее принципиальной, но технически наиболее сложной является **третья задача** исследования — создать режим в рамках первого варианта *для точного возврата системы в одно и то же основное состояние*.

Выбор условий эксперимента состоит в определении всех химических, гидродинамических и электрических параметров, обеспечивающих достижение указанных целей.

Эксперимент

Установка Р1. Часть экспериментов проводили на установке Р1, схема которой представлена на рис.4. Ее главным элементом является ионообменная мембрана 1, разделяющая три гидравлически не связанные проточные камеры: вспомогательные 2 и 3 и аналитическую 4. К аналитической камере подключен дозатор 5. С мембраны снимают потенциалы два электрода: сетка 6 и кольцевой электрод 7. Эти электроды связаны последовательно с конденсатором 8 и с высокоомным входом вольтметра 9, подключенного с помощью аналого-цифрового преобразователя к персональному компьютеру с необходимым программным обеспечением [19]. С помощью цифро-аналогового преобразователя 10 задаваемое компьютером постоянное напряжение поступает на электроды ячейки через резистор 11, номинал которого имеет порядок сопротивления мембраны для уравнивания цепи по току.

Электрическая цепь установки содержала: электроды, конденсатор ~10 мкФ, резистор ~100 кОм, источник питания: 0 ± 5 В (шаг и точность 1 мВ) и высокоомный вольтметр с входным сопротивлением ~ 2 МОм. Конденсатор пропускал к измерительному прибору только переменный ток, возникавший в процессе взаимодействия нескольких ионных потоков в мембране. Его номинал был выбран опытным путем с целью обеспечения максимальной чувствительности высокоомного вольтметра. Мембрана катионообменная (марки мембран: SKE-40,

SKE-708, SKE-596, SKE-503 [20], Nafion) имела форму круглой пластинки диаметром 20 мм. В камеру 2 подавали раствор (А) хлорида или сульфата натрия (2-25 мМ), или иодида тетраметиламмония (ТМА; 2-10 мМ); во вспомогательную камеру 3 подавали разбавленный раствор (0.25-0.75 мМ) ортофосфорной кислоты (В). Внешний потенциал (со стороны аналитической камеры) в разных опытах составлял от -100 до -2500 мВ. В аналитическую камеру подавали дистиллированную воду (С); в начальный момент в поток воды кратковременно дозировали растворы микрокомпонентов концентрацией от 1 нМ до 10 мкМ [7].

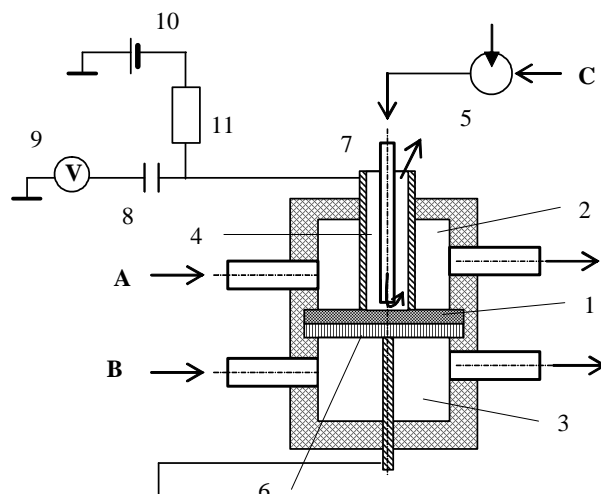


Рис. 4. Схема установки P1. 1 - ионообменная мембрана; 2, 3, 4 - проточные камеры; 5 - дозатор; 6 - электрод - сетка; 7 - кольцевой электрод; 8 - конденсатор, 9 - вольтметр, 10 - источник ЭДС, 11 - резистор. А, В, С - растворы, подаваемые в проточные камеры.

Установка P2. Ряд более поздних экспериментов был проведен на другом варианте установки, использующей сульфокатионообменную мембрану типа Nafion в виде полого волокна длиной 20 мм, с внешним диаметром 0.5 мм, толщиной стенки 0.07 мм (рис.5) [8].

Аналогичная P1 по электрической схеме установка P2 имеет преимущество в большей определенности границ ионных потоков, что повышает воспроизводимость результатов экспериментов.

Условия опытов на установке P2, иллюстрации к которым даны ниже, следующие. Во внутренний канал трубчатой мембраны 1 подавали раствор 9.2 мМ хлорида ТМА (А); во вспомогательную камеру 4 подавали раствор 0.65 мМ ортофосфорной кислоты (В). В аналитическую камеру, образованную цилиндрическим палладиевым электродом 2 с закрытым торцом (кольцевая заглушка из силиконовой резины толщиной 2 мм) и внешней поверхностью мембраны, подавали дистиллированную воду (С); в начальный момент в поток воды кратковременно дозировали растворы микрокомпонентов – ионов щелочных металлов. Внешний потенциал (со стороны аналитической камеры) составлял -730 мВ.

Все реактивы, использовавшиеся для приготовления растворов, имели квалификацию "хч" или "осч", дистиллированная вода (электропроводность 0.1-0.2 мкС, общий углерод 50-80 мкг/л) получена из водопроводной воды путем ионообменной деионизации и последующей двойной дистилляции; перед применением вода подвергалась вакуумированию. Корпуса ячеек, вся посуда для

растворов В, С и для анализируемых растворов были изготовлены из полиэтилена и фторопласта. Во избежание загрязнения мембраны ионами электродов, в установках использовались платиновые и палладиевые электроды.

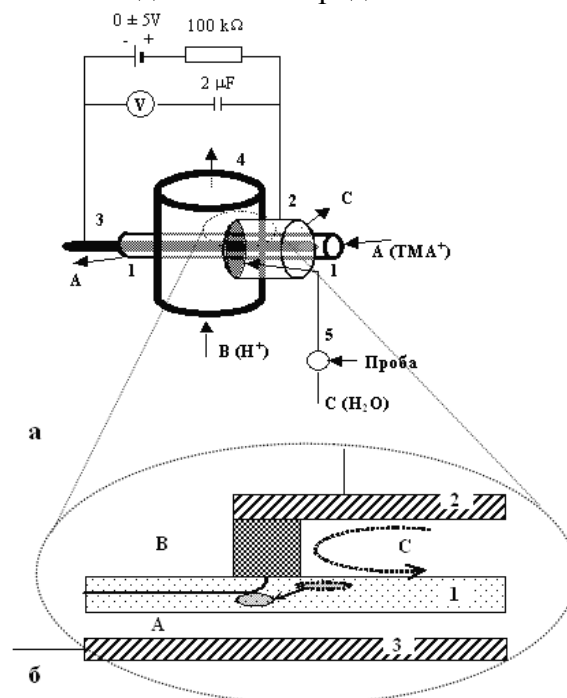


Рис. 5. Схема установки P2 (а), ее важнейшего узла в разрезе (б), ионных фронтов и потоков. Обозначения: 1 – трубчатая мембрана, 2,3- электроды, 4 – вспомогательная камера, 5- дозатор.

Из-за высокой чувствительности системы к гидродинамическому режиму очень важно было обеспечить постоянную, равномерную, без пульсаций подачу растворов со скоростями (0.2-0.5 мл/мин), приводящими к достаточно интенсивному внешнедиффузионному массообмену вблизи мембраны. Для этого применялись перистальтические насосы с большими (по 50 мл воздушного объема) демпфирующими емкостями.

Перед проведением измерений система длительное время (не менее часа) выдерживалась в установленном режиме, который поддерживался и при проведении опытов. В начале каждого опыта в поток С с помощью дозатора 5, расположенного непосредственно перед аналитической камерой, вводили 1-20 мкл пробы, содержащей катионы щелочных металлов и аммония.

Процессы и электрические поля в ионообменной мембране при наблюдении явления МЭП-МИО

Ионообменные процессы, электрические поля и состояния системы схематично показаны на рис.6.

На фрагменте радиального сечения ионообменной мембраны изображены: граница раздела зон макрокомпонентов (Ca^{2+} , H^+) - сплошная дуга, силовые линии стационарного поля E_E , вектор кинетического поля E_{ME} , траектории движения части потока микрокомпонента (Sam^+) и эллипс чувствительной зоны - пунктирными линиями; проскок коионов - пучком тонких стрелок; электроды - жирными линиями.

На фрагменте радиального сечения ионообменной мембраны изображены: граница раздела зон макрокомпонентов (Ca^{2+} , H^+), соответствующая линии равного

(50%-ного) содержания в ионите, - сплошной дугой; силовые линии стационарного поля E_E ; вектор кинетического поля E_{MIE} (обусловленного явлением МЭП-МИО); траектории движения потока микрокомпонента (Sam^+) и эллипс чувствительной зоны - пунктирными линиями; проскок коионов - пучком тонких стрелок; электроды - жирными линиями. Шкала состояний системы построена в соответствии с неравенствами (19б), (20). Показаны также переходы состояний при проскоке и выходе коионов.

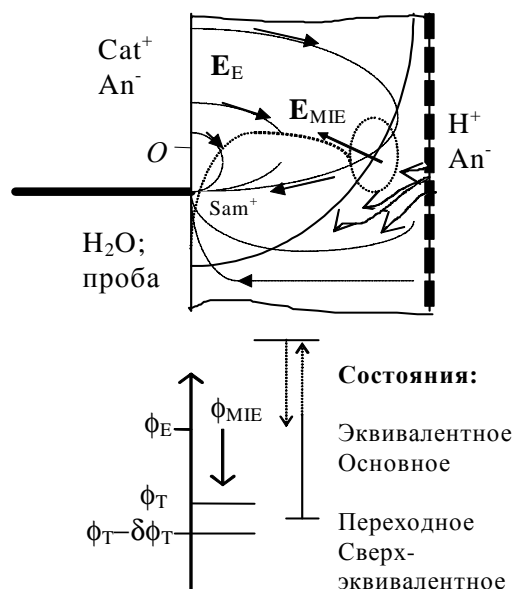


Рис. 6. Состояния системы и карта электрических полей внутри мембраны в установке P1

Такой картине соответствуют следующие процессы. Ион пробы в начальный момент опыта входит в мембрану и, двигаясь в соответствии с законом Нернста-Планка преимущественно в направлении силовых линий, проходит в область слабого поля, а затем попадает в чувствительный эллипс; в этот момент в эллипсе возникает кинетическое поле, которое, складываясь со стационарным полем, нейтрализует приграничное доннановское поле, вследствие чего в мембрану проскакивают коионы. Внутри мембраны коионы способствуют изменению картины поля: в том месте, где коионы присутствуют, исчезает диффузионная составляющая поля, что является причиной сильного изменения потенциалов проводников (в частности, вновь возникает доннановский барьер и проскок коионов прекращается). Максимальный вклад в диффузионное поле вносит ионный обмен разноподвижных ионов Cat^+ и H^+ вблизи границы раздела зон. Поэтому проскок коионов An^- прекращается не сразу, и порция коионов, вошедших в ионит, составляет существенную величину, пропорциональную квадрату расстояния от поверхности мембраны до границы раздела зон. Внутри этого интервала времени проскок коионов в мембрану носит характер неустойчивого процесса. Это объясняется тем, что анионы входят в мембрану в сопровождении эквивалентного количества протонов. Последние, двигаясь внутри ионита гораздо быстрее, проходят в область с еще эквивалентным состоянием, где локально повышают концентрацию ионов водорода, смещая тем самым границу раздела зон влево. Этому действию соответствует поле, направленное справа налево, еще более способствующее проскоку коионов. По мере вымывания коионов из мембраны первоначальная картина поля восстанавливается.

Покажем, как описанные процессы сказываются на потенциалах и состояниях мембраны. Для некоторой точки O в верхней части левой границы фрагмента мембраны, изображенного на рис.6, найдем, что начальный ее потенциал основного состояния ϕ_E при возникновении кинетического поля снижается на величину $\phi_{МЕ}$ и попадает в область потенциалов переходного состояния $\phi_T - \delta\phi_T < \phi < \phi_T$. В этот момент через правую границу мембраны, вблизи чувствительного эллипса, начинается проскок коионов, в результате чего потенциал в точке O возрастет за счет заряда, перенесенного резко ускорившимися протонами, а затем, при полном выходе из мембраны коионов, восстановится до исходного значения.

В такой системе становится возможным процесс автоколебаний [14-16]. При достаточно большом количестве введенного микрокомпонента параллельно поверхности раздела зон макрокомпонентов образуется периодическая, двухволновая, структура зоны микрокомпонента. Так, при достижении фронтом ионов микрокомпонента границы раздела зон ионов Ca^{2+} и H^+ происходит быстрое вытеснение ионов Ca^{2+} из области соприкосновения в сторону аналитической камеры. По мере удаления от границы раздела зон скорость вытеснения ионов Ca^{2+} падает, так как условия для проявления этого кинетического эффекта исчезают. Как уже отмечалось, исчезновению эффекта способствует и проскок в мембрану коионов. Фронт вытесненных ионов Ca^{2+} останавливается внутри зоны ионов микрокомпонента и таким образом делит ее на две части. После восстановления основного потенциала, восстанавливается под его влиянием и более высокая скорость перемещения медленных катионов. Когда фронт ионов микрокомпонента вновь достигает границы раздела зон, картина повторяется. Микрокомпонент здесь играет роль «медиатора» процесса автоколебаний: картина его распределения внутри мембраны, транспонируется на временную диаграмму, усиливаясь многократно. Колебательный процесс прекращается, когда количество ионов микрокомпонента в его очередной зоне оказывается недостаточным для создания потенциала, компенсирующего доннановский барьер.

Возможен и другой механизм возникновения осцилляций, рассмотренный в работах Н.А.Тихонова [18].

Примеры наблюдения явления МЭП-МИО

Рассмотрение первой задачи. Для перевода системы в основное состояние в качестве главных управляющих параметров использовали концентрации растворов А и В. Эмпирически были найдены значения этих концентраций для различных мембран: для SKE-40, SKE-503: А=12 мМ NaCl, В=0.5 мМ H_3PO_4 ; SKE-596: А=15 мМ NaCl, В=0.4 мМ H_3PO_4 ; Nafion: А=3 мМ Na_2SO_4 , В=0.75 мМ H_3PO_4 . В качестве управляющего параметра использовался внешний потенциал. Варьируя значения концентраций растворов А и В, мы нашли, что основное состояние системы ограничено областью изменения этих величин приблизительно на $\pm 10\%$. Вне таких областей сколько-нибудь значительная реакция системы на ввод третьего компонента не наблюдалась.

В общем случае, когда решена только первая задача исследования, а цели второй задачи не достигнуты, на описанной выше установке можно наблюдать **срывы основного состояния и автоколебания**. На рис.7-10 даны примеры таких эффектов. Их можно разделить на три группы: иллюстрации необратимого срыва режима из квазистабильного состояния переходной области (рис.7), обратимого срыва режима из стабильного состояния при введении большого количества третьего компонента (рис.8,9) и квазипериодические автоколебательные процессы (рис.10).

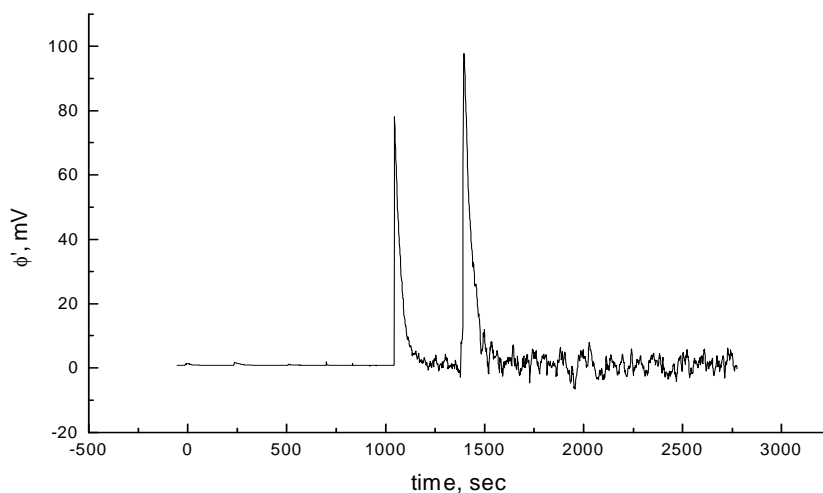


Рис. 7. Необратимый срыв квазистабильного состояния
 Условия: мембрана SKE-40, растворы: А — 12 мМ NaCl; В - 0.5 мМ H₃PO₄;
 С - H₂O; введено 0.02 нмоль KCl.

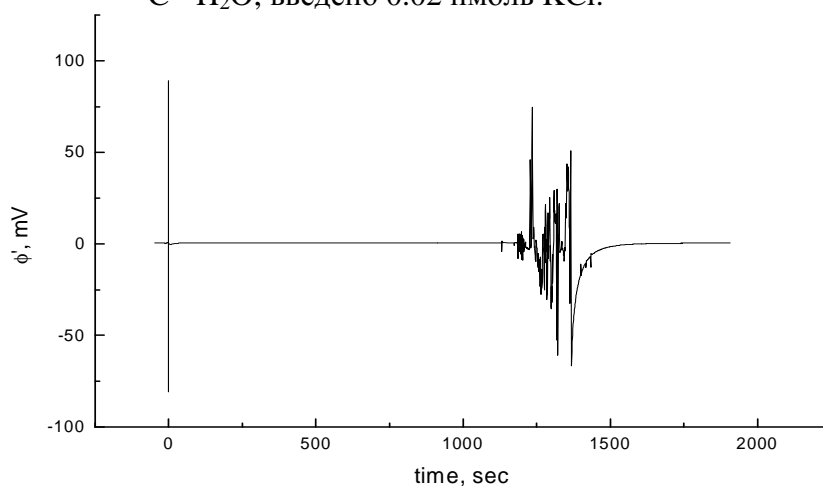


Рис. 8. Обратимое нарушение основного состояния
 Условия: мембрана Nafion, растворы: А - 3 мМ Na₂SO₄; В - 0.75 мМ H₃PO₄;
 С - H₂O; введено 0.1 нмоль KCl.

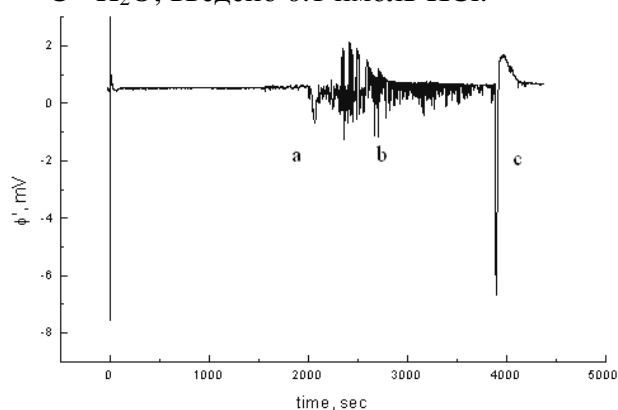


Рис. 9. Стадии обратимого нарушения основного состояния: (а) срыв, (b) автоколебания, (с) пик перед стабилизацией.
 Условия: мембрана SKE-503, растворы: А - 3.6 мМ ТМА; В - 0.5 мМ H₃PO₄;
 С - H₂O; введено 0.2 нмоль KCl.

Реже наблюдали квазипериодические автоколебания (рис.10).

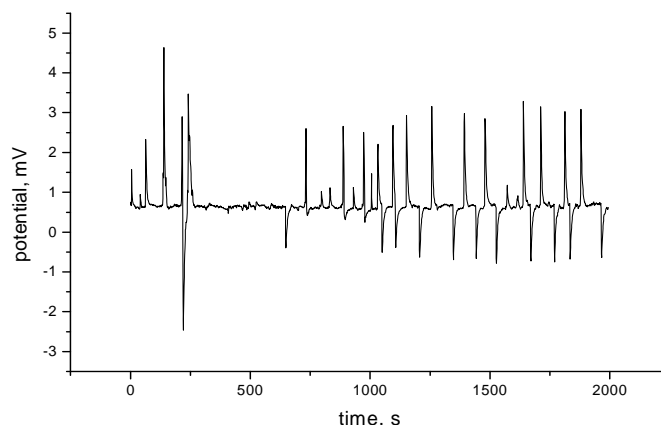


Рис. 10. Квазипериодический автоколебательный процесс на установке Р2

При реализации принципа детектирования ионов по электрическим эффектам, возникающим в системе при их вводе, автоколебания являются паразитным процессом. Необходимо найти и обеспечить более тонкие условия, в которых реакция системы на присутствие микрокомпонента выражалась бы в виде единичного пика, характеристики которого (прежде всего: время выхода) были бы индивидуальны для вводимого иона.

Рассмотрение второй задачи. Причины, влияющие на ширину переходной области, еще не вполне ясны. Очевидно, они связаны со свойствами мембраны и тех коионов, которые способны проникать в мембрану в условиях переходной области. Однако неравенство (20) может быть выполнено не только за счет уширения переходной области, но и за счет удаления основного состояния (в пределах его существования) от переходной области, а также за счет снижения величины кинетического потенциала $|\phi_{ME}|$.

Указанные возможности были испытаны в нижеследующих примерах с **малыми флуктуациями основного состояния**:

- на рис.11 демонстрируется чувствительность и воспроизводимость по калию в системе с мембраной Nafion (0.02 нмоль, время 25-30 мин);
- на рис.12 — чувствительность и воспроизводимость по калию в системе с мембраной SKE-503 (0.05 нмоль, время 20-25 мин).
- В некоторых случаях можно было наблюдать линейность сигнала — например, на рис.13.

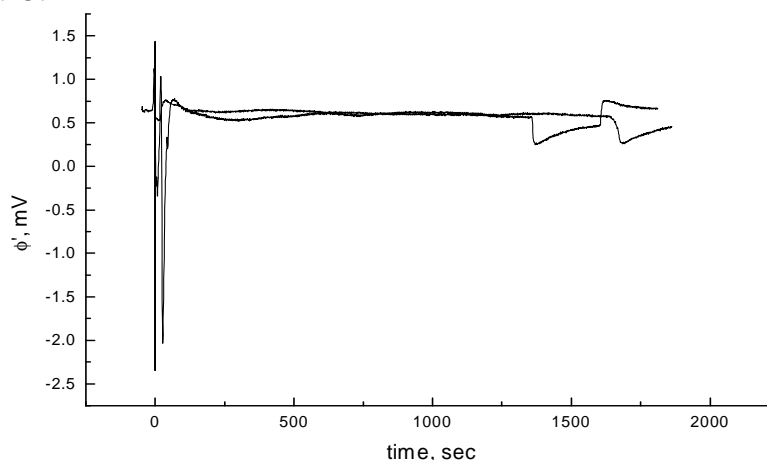


Рис. 11. Чувствительность и воспроизводимость отклика системы на ввод калия (наложены результаты 2 опытов). *Условия:* мембрана Nafion, растворы: А - 4 mM Na₂SO₄; В - 1 mM H₃PO₄; С - H₂O; введено 0.02 нмоль KCl.

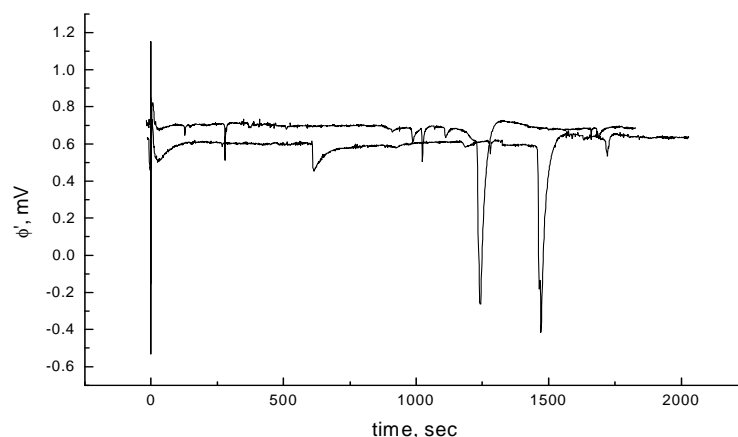


Рис. 12. Чувствительность и воспроизводимость отклика системы на ввод калия (наложены результаты 2 опытов). *Условия:* мембрана SKE-503, растворы: А - 12 мМ NaCl; В - 0.5 мМ H_3PO_4 ; С - H_2O ; введено 0.05 нмоль KCl.

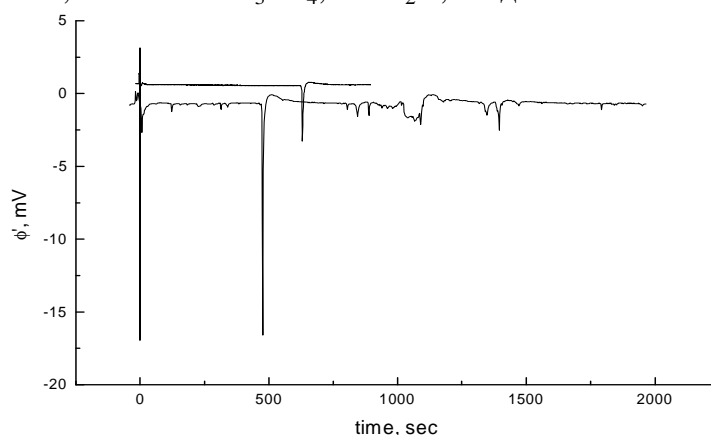


Рис. 13. Чувствительность, воспроизводимость и линейность отклика системы на ввод натрия (наложены результаты 2 опытов). *Условия:* мембрана SKE-503, растворы: А - 4 мМ ТМА; В - 0.5 мМ H_3PO_4 ; С - H_2O ; введено: 0.024 (1), 0.1 (2) нмоль NaCl.

Рассмотрение третьей задачи. Подобраны путем варьирования внешнего потенциала условия слабого проскока коионов, при которых дрейф основного состояния отсутствует. В этих условиях с определенной воспроизводимостью получены времена выхода ряда щелочных катионов (рис.14-19). Эксперименты проводили на установке Р1 с катионообменной мембраной SKE-503 толщиной 60 мкм. Скорость протекания всех растворов поддерживалась строго постоянной. В качестве раствора А был взят $2.88 \div 3.20$ мМ раствор ТМА, в качестве В - 0.45 мМ раствор H_3PO_4 , С - вода-тридистиллят. На кольцевом электроде устанавливали отрицательный потенциал $-200 \div -300$ мВ.

На установке Р2 также рассматривалась третья задача экспериментального исследования явления МЭП-МИО. Результаты некоторых экспериментов представлены на рис.20 и 21.

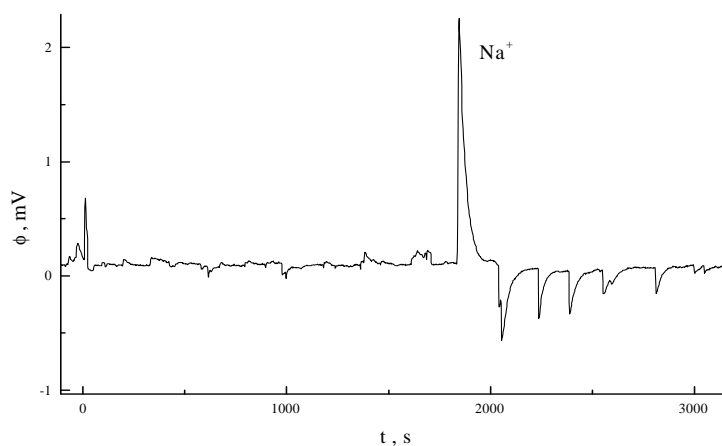


Рис. 14. Потенциограмма ионов натрия. *Условия:* мембрана SKE-503, внешний потенциал -200 мВ; растворы: А - 2.88 мМ ТМА; В - 0.45 мМ Н₃РО₄; С - Н₂О; введено: 100 пмоль NaCl.

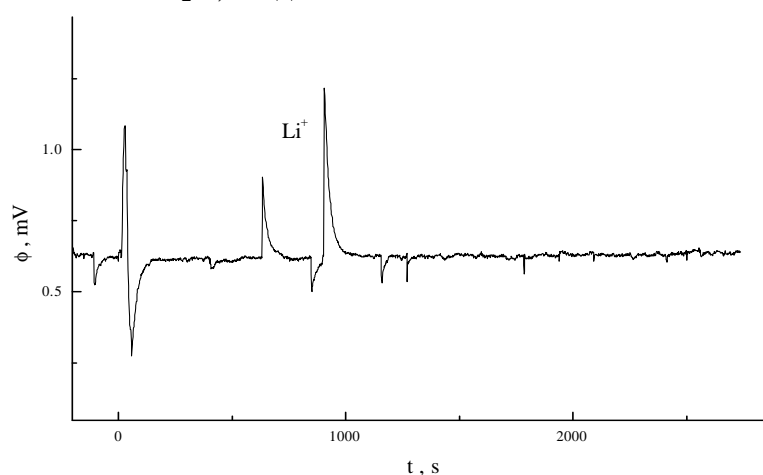


Рис. 15. Потенциограмма ионов лития. *Условия:* мембрана SKE-503, внешний потенциал -300 мВ; растворы: А - 3.2 мМ ТМА; В - 0.5 мМ Н₃РО₄; С - Н₂О; введено: 200 пмоль LiCl.

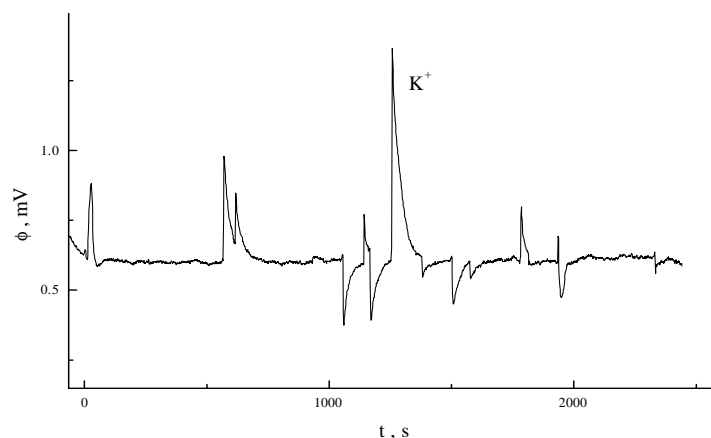


Рис. 16. Потенциограмма ионов калия. *Условия:* мембрана SKE-503, внешний потенциал -300 мВ; растворы: А - 3.2 мМ ТМА; В - 0.5 мМ Н₃РО₄; С - Н₂О; введено: 100 пмоль KCl

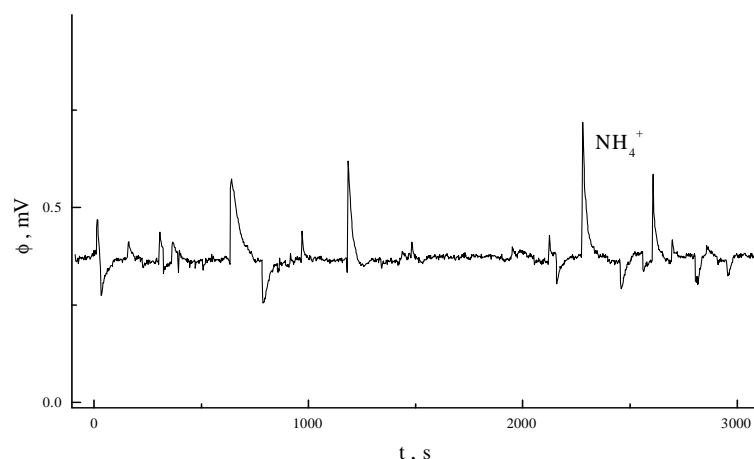


Рис. 17. Потенциграмма ионов аммония. Условия: мембрана SKE-503, внешний потенциал -220 мВ; растворы: А - 3.2 мМ ТМА; В - 0.5 мМ H_3PO_4 ; С - H_2O ; введено: 100 пмоль NH_4Cl

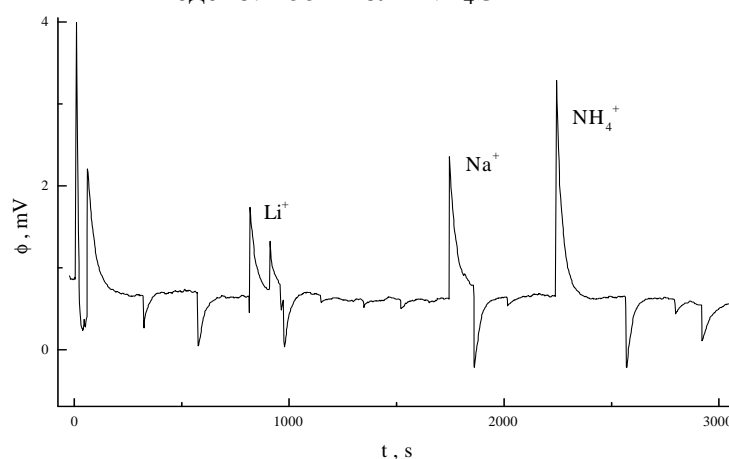


Рис. 18. Потенциграмма смеси катионов лития, натрия и аммония. Условия: мембрана SKE-503, внешний потенциал -300 мВ; растворы: А - 2.88 мМ ТМА; В - 0.45 мМ H_3PO_4 ; С - H_2O ; введено: $(80 \text{Li}^+ + 40 \text{Na}^+ + 40 \text{NH}_4^+)$ пмоль

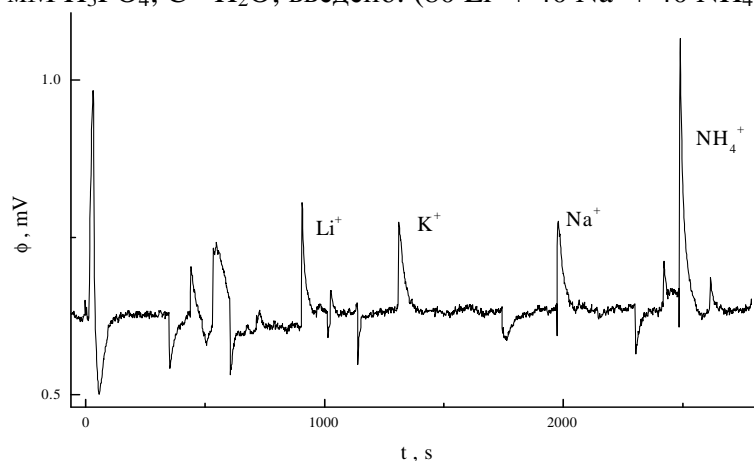


Рис. 19. Потенциграмма смеси катионов лития, натрия, калия и аммония. Условия: мембрана SKE-503, внешний потенциал -300 мВ; растворы: А - 3.2 мМ ТМА; В - 0.5 мМ H_3PO_4 ; С - H_2O ; введено: $(64 \text{Li}^+ + 40 \text{K}^+ + 32 \text{Na}^+ + 32 \text{NH}_4^+)$ пмоль

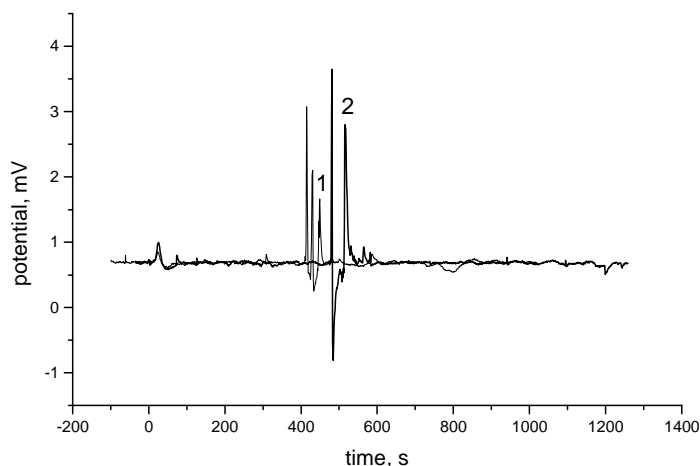


Рис. 20. График с наложенными индивидуальными потенциограммами ионов калия (линии разной толщины).

Пики калия: 1 – введено $4 \cdot 10^{-15}$ моль KCl, 2 – введено $8 \cdot 10^{-15}$ моль KCl.

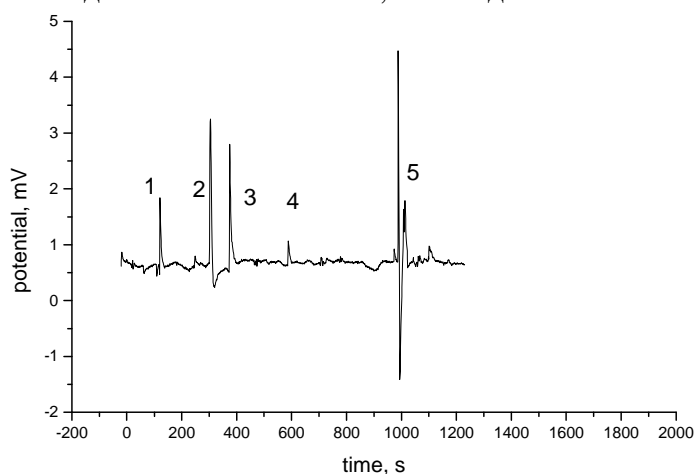


Рис.21. Потенциограмма смеси ионов щелочных металлов (Li, Na, K, Rb).

Пики: 1 – Li^+ $1.6 \cdot 10^{-14}$ моль, 2 – Na^+ $1 \cdot 10^{-14}$ моль, 3 – K^+ $4 \cdot 10^{-15}$ моль, 4 – Rb^+ $1 \cdot 10^{-14}$ моль, 5 – системный пик

Итак, явление МЭП-МИО экспериментально наблюдалось в виде эффектов трех типов: срыв (необратимый) основного режима; обратимое нарушение основного состояния (сюда же относятся и автоколебания, пример которых дан ниже); реакция системы на ввод микрокомпонента в виде узкого одиночного пика.

Список литературы

1. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Прудковский А.Г. и др. Нелинейная кинетика многокомпонентного ионного обмена. Макроскопическая модель. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т.14, Вып. 5, С. 724-734.
2. Hwang Y.-L., Helfferich F.G., Generalized model for multispecies ion-exchange kinetics including fast reversible reaction // React. Polym. 1987. Vol. 5. N.3. P.237-253.
3. Yoshida H., Kataoka T. Intraparticle Ion-exchange Mass Transfer in Ternary Systems: Theoretical Analysis of Concentration Profiles // Chem. Engin. J. 1988. Vol. 39. P.55-62.
4. Kalinitchev A.I. New kinetic model of multicomponent mass transfer and concentration waves in bifunctional matrix of nanocomposites // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. Вып.6. С. 760-774.

5. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Прудковский А.Г., Макроскопическая модель кинетики ионного обмена для многокомпонентных систем // ДАН.1995. Т. 342. №1. С.53-57.
6. Dolgonosov A.M., Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Prudkovskiy A.G., Macroscopic model for multispecies ion-exchange kinetics // React. Funct.Polym. 1995. Vol. 28. P. 13-20.
7. Долгоносов А.М. Способ твердофазного разделения и определения ионов и электрохимическая ячейка для его осуществления / Патент РФ, RU №2150107 С1, Заяв. №99105100/28 от 16.03.1999, Оpubл. 27.05.2000, Бюл.№15.
8. Долгоносов А.М. Принцип твердофазного разделения и определения ионов. Новые экспериментальные исследования // Сорбционные и хроматографические процессы. 2002. Т.2. Вып.4. С.411-421.
9. Долгоносов А.М. Метод анализа растворов, основанный на принципе твердофазного разделения и определения ионов // Журн. аналит. химии. 2003. Т.58. № 8. С.886-893.
10. Долгоносов А.М., Электрические эффекты многокомпонентной ионообменной кинетики // ДАН. 1996. Т.346. №1. С.56-59
11. Долгоносов А.М., Авгуль Т.В., Изучение электрических полей, возникающих в процессе многокомпонентного ионного обмена / Сб.:Теория и практика сорбционных процессов, Воронеж. 1997. Вып. 22. С.4-11.
12. Dolgonosov A.M. Electric effects in the multicomponent ion-exchange kinetics, // React.Funct.Polym. 1997. Vol. 34. P. 47-51.
13. Морф В., Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / Пер. с англ. ред.пер. О.М. Петрухин. М.: Мир. 1985. 280с.
14. Dolgonosov A.M. Conditions for nonlinear kinetic effects in multispecies ion exchange (MIE) // React.Funct.Polym. 1999. Vol. 41. P. 185-190.
15. Долгоносов А.М. Экспериментальное исследование электрических эффектов кинетики многокомпонентного ионного обмена // Журн.аналит. химии. 2000. Т. 55, №1. С. 6-12.
16. Долгоносов А.М., Воронов А.А., Коротков А.С., Крачак А.Н. Проблемы применения электрических эффектов нестационарного многокомпонентного ионного обмена в области ионного анализа // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т.1, Вып.4. С.562-571.
17. Карпов С.И., Матвеева М.В., Селеменев В.Ф. Автоколебательная сорбция ароматических аминокислот на ионообменниках // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т.3. № 2. С.198-203.
18. Тихонов Н.А. Колебания концентрации и размеров зерен ионита, возникающие при сорбции аминокислот //Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 8. С. 1466-1472.
19. Коротков А.С., Ягов В.В., Зуев Б.К. Регистрация сигналов при электроаналитических исследованиях с помощью компьютера и универсального аналого-цифрового преобразователя // Журн.аналит.химии. 2002. Т.57, №4. С. 406-410.
20. Кириш Ю.Э., Малкина И.М., Федотов Ю.А. и др. Электрохимические свойства и гидратация катионообменных мембран из сульфатсодержащих полифениленфталамидов // Высокомолекулярные соединения. 1993. Т. 35. №3. С. 320-324.

Долгоносов Анатолий Михайлович – д.х.н.,
ведущий научный сотрудник, лаборатория
сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва

Dolgonosov Anatoly M. – Dr.Sci.(Chem.),
Leading scientific researcher, Lab of Sorption
Methods, GEOKHI RAS, Moscow,
amdolgo@mail.ru