



УДК 543.545: 621.359.7

Разделение катионов натрия и кальция электродиализом с ионообменными мембранами

Фам Тхи Ле На, Шапошник В.А., Макарова М.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 1.03.2010 г.

Аннотация

Предложен метод разделения катионов щелочного и щелочноземельного металла электродиализом с ионообменными мембранами. Метод позволяет получить полное разделение исследуемых ионов вследствие перезарядки катиона щелочноземельного металла при комплексообразовании с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) и последующей миграции катиона щелочного металла через катионообменную мембрану, а аниона, образованного щелочноземельным металлом с ЭДТА через анионообменную мембрану.

Ключевые слова: разделение ионов, электродиализ, комплексообразование, ионообменные мембраны

A method of separation of alkaline and earth-alkaline metals by electro dialysis with ion-exchange membranes was introduced. Method is possible to get complete separation of investigated ions in consequence of overcharge of the earth-alkaline cation metal in complexation with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and following migration of the alkaline metal cation through cation-exchange membrane while anion, which combined with EDTA, migrates through anion-exchange membrane.

Key words: separation of ions, electro dialysis, complexation, ion-exchange membrane

Введение

Мембраны, избирательно проницаемые для катионов (катионообменные мембраны) и для анионов (анионообменные мембраны) были синтезированы в 1950 г. и вскоре были применены при электродиализе для решения актуальных проблем опреснения подземных соленых вод [1] и получения полностью деминерализованной воды [2]. Электродиализ с ионообменными мембранами в аналитической химии был применен для концентрирования электролитов, в частности, для концентрирования микро - граммовых масс калия перед его рентгеноспектральным определением [3], в кулонометрии [4], кондуктометрии [5] и непрерывной электрохроматографии [6].

Возможны три варианта разделения веществ электродиализом с ионообменными мембранами. Первый вариант основан на различии электрических подвижностей ионов при переносе ионов через катионообменную или анионообменную мембраны. Однако, использование ионообменных мембран не позволяет получить при электродиализе высокие коэффициенты разделения,

например, коэффициент разделения натрия и кальция имеет величину только 1.45 [7]. Использование модификации поверхности мембран слоем противоположно заряженного полиэлектролита увеличивает эффективность разделения, однако коэффициенты разделения недостаточны для аналитических целей. Второй вариант разделения веществ электродиализом основан на проницаемости одного из ионов и непроницаемости для транспорта другого вещества. Электродиализ является наиболее эффективным методом разделения молекулярных и ионных растворов, так как постоянный ток переносит через ионообменные мембраны только ионы электролитов, и позволяет получить высокие коэффициенты разделения электролитов и неэлектролитов [8]. Особо эффективен третий вариант, основанный на перезарядке одного из ионов. Например, если один из ионов не образует комплексное соединение, а другой образует, то появляется возможность разделить их электромиграцией через мембраны в противоположных направлениях. Например, катион щелочного металла натрия, не образующий комплекса с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА), мигрирует из исходной секции через катионообменную мембрану, а многозарядный катион, образующий комплекс с ЭДТА, через анионообменную мембрану. Максимальный перенос кальция через катионообменную мембрану составил 70% от исходной концентрации, что недостаточно для аналитического разделения [9]. В настоящей работе была поставлена задача найти условия полного разделения ионов натрия и кальция электродиализом с ионообменными мембранами.

Методика эксперимента

Эксперименты были проведены в электродиализаторе, изготовленном из семи плексигласовых секций, скрепленных шпильками. Анод аппарата был выполнен из платиновой проволоки, катод из нержавеющей стали. Секции были разделены чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами производства ОАО «Щекиноазот».

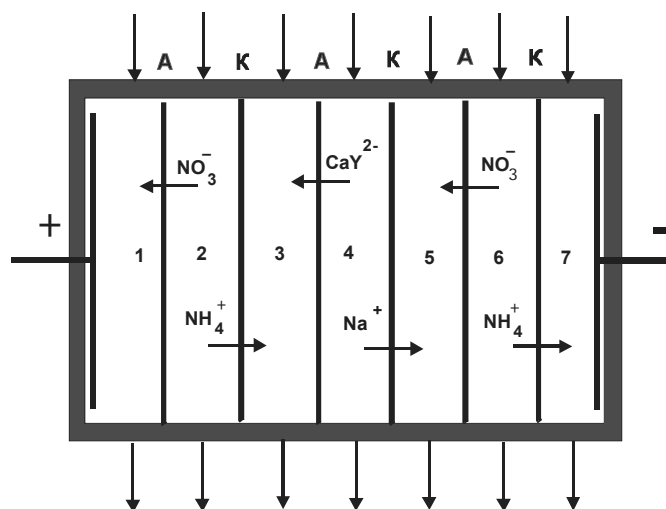


Рис. 1. Схема электродиализатора с чередующимися анионообменными (А) и катионообменными (К) мембранами. 1-7 – номера секций

Порядок расположения мембран показан на рис.1. Катионообменные мембраны марки МК-40 были изготовлены при горячем прессовании композиции сильнокислотного катионообменника КУ-2 (2/3) и полиэтилена, а анионообменные

мембраны марки МА-41 из композиции сильноосновного анионообменника АВ-17 (2/3) и полиэтилена. Межмембранное расстояние составляло 0.8 см, высота рабочей части каждой секции 20.1 см, ширина 1.1 см.

Секцию 4 заполняли 0.025 М раствором комплекса ЭДТА с ионом кальция, к которому добавляли аммиак до pH 10. В секции 2 и 6 помещали 0.5 М, а в секции 1, 3, 5, 7 0.001 М растворы нитрата аммония.

Источником постоянного тока был стабилизированный выпрямитель УИП-1, поддерживавший постоянное напряжение с точностью 0.5%. Напряжение на клеммах аппарата измеряли высокоомным вольтметром В7-15, а силу тока в цепи амперметром М-104. При включении постоянного тока катионы натрия мигрировали к катоду через проницаемую для них катионообменную мембрану, разделяющую секции 4 и 5. Дальнейшая миграция катионов натрия к катоду была ограничена практически непроницаемой для них анионообменной мембраной, разделяющей секции 5 и 6. Навстречу им мигрировали из раствора секции 6 нитратные ионы, образуя в растворе секции 5 нитрат натрия. Кальций в виде комплексного аниона CaY^{2-} мигрировал в противоположную от ионов натрия сторону через анионообменную мембрану, разделяющую секции 3 и 4, по направлению к аноду. Его дальнейшую миграцию из секции 3 ограничивала катионообменная мембрана, разделяющая секции 2 и 3. В результате кальций концентрировался в растворе секции 3. Эксперименты проводили при постоянном напряжении на клеммах электродиализатора 100 В, которое было выбрано после предварительных экспериментов. Окончание эксперимента определяли по падению силы или плотности тока. После окончания процесса растворы секций 4, 5, 6 сливали в мерную колбу и определяли содержание натрия и кальция методом пламенной фотометрии. Перед анализом пробу из секции 3 подкисляли до pH = 2 для разрушения комплекса кальция с ЭДТА. Эксперименты проводились не менее 4 раз и рассчитывались относительные стандартные отклонения измеренных концентраций кальция и натрия, которые находились в интервалах при определении натрия $0.0084 \leq s_r \leq 0.0254$, кальция $0.0104 \leq s_r \leq 0.0273$.

Результаты и их обсуждение

В электромембранной технологии и модельных экспериментах для интенсификации процесса используют непрерывную подачу растворов в направлении перпендикулярном линиям постоянного тока. Это вариант электродиализа практически неприемлем для аналитических целей, так как требует применения нескольких ступеней. Использование непрерывного процесса в работе [9] не позволило достичь полного разделения катионов. В связи с этим нами был выбран периодический процесс, при котором секции перед каждым экспериментом заполняли растворами, а затем по окончанию процесса растворы сливали и анализировали.

Для периодического электродиализа особенно удобен потенциостатический режим, при котором задается постоянное напряжение. Проведение электродиализа в замкнутом объеме при постоянном напряжении дает возможность в первые минуты оценить время окончания процесса. Рис. 2, представляют точками величины экспериментальных плотностей тока как функций времени, эмпирическое уравнение выражается экспоненциальной функцией

$$j = -1.12 + 22.45 \exp(-0.0368 t), \quad (1)$$

в котором j - плотность тока, t - время. Уравнения (1) позволяет по начальному отрезку времени дать оценку времени завершения процесса. (2)

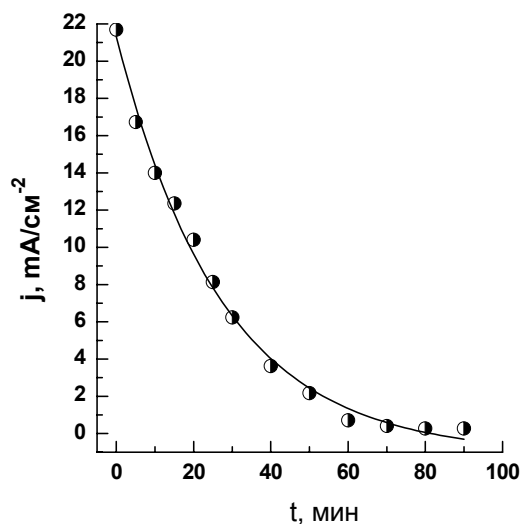


Рис. 2. Зависимость плотности тока от времени при электродиализе 0.025 М раствора Na_2CaY с заданным постоянным напряжением на клеммах электродиализатора. Точки показывают экспериментальные значения, линия рассчитана по уравнению (1).

Для оценки степени завершенности процесса мы использовали относительную безразмерную концентрацию C^* , которая представляет текущую концентрацию, нормированную на начальную концентрацию

$$C^* = c_i / c_0. \quad (2)$$

Относительная концентрация варьирует в интервале $0 \leq C^* \leq 1$ от полной деионизации до начальной концентрации. Рис. 3 показывает зависимость относительных концентраций натрия и кальция в растворе секции 4, которая выполняет функции деионизации. Концентрации натрия и кальция экспоненциально убывают во времени при проведении электродиализа комплекса Na_2CaY , асимптотически приближаясь к нулевой концентрации натрия и кальция.

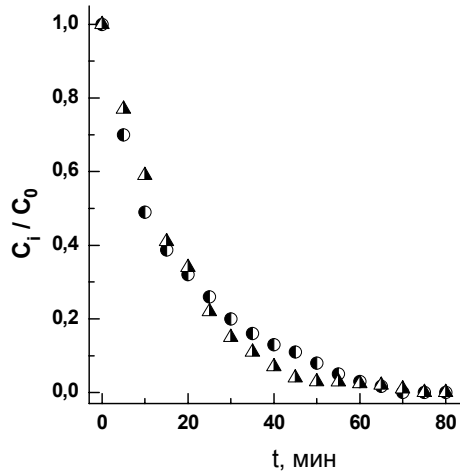


Рис. 3. Зависимость относительных концентраций натрия и кальция в растворе секции 4 от времени при электродиализе 0.025 М раствора Na_2CaY .

(*Треугольники показывают концентрацию натрия, кружки – кальция)

Наиболее важный результат представлен рис. 4, который показывает, что вследствие перезарядки кальций в виде аниона CaY^{2-} полностью переносится через анионообменную мембрану, разделяющую секции 3 и 4, по направлению к аноду в секцию 3. Натрий в виде катиона через катионообменную мембрану, разделяющую секции 4 и 5, по направлению к катоду в секцию 5. Полноте переноса кальция в секцию 3 и натрия в секцию 5 может препятствовать отсутствие идеальной селективности мембран и задержка сорбированных ионов в мембранах.

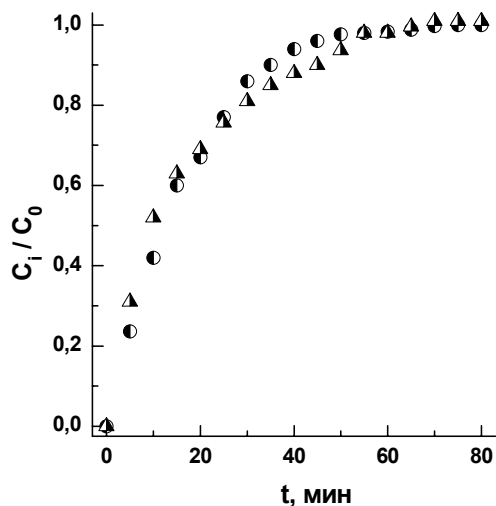


Рис. 4. Зависимость относительных концентраций натрия в растворе 5 и кальция в растворе секции 3 от времени при электродиализе 0.025 М раствора Na_2CaY . (*Кружками обозначены экспериментальные величины концентрации кальция, треугольниками – натрия)

Для предотвращения миграции ионов CaY^{2-} из секции 3 к аноду и ионов натрия из секции 5 к катоду в секции деионизации 2 и 6 мы помещали раствор 0.5 М нитрата аммония, диффузионный поток которого в секции 3 и 5 становился барьером для миграции коионов (ионов, имеющих одинаковый знак заряда с фиксированными ионами мембран). Электродесорбция кальция и натрия из мембран осуществлялась потоками гидроксильных и водородных ионов, образующихся при необратимой диссоциации молекул воды на межфазных границах растворов и мембран при превышении предельных диффузионных плотностей тока [10]. Водородные ионы, образующиеся на межфазной границе раствора секции 4 с катионообменной мембраной, непрерывно десорбируют ионы натрия. Гидроксильные ионы, образующиеся на межфазной границе исследуемого раствора с анионообменной мембраной, десорбируют анионный комплекс кальция, поддерживая при этом необходимую величину рН для сохранения CaY^{2-} . Проведенные нами измерения рН показали, что в секции 4 его величина сохранялась выше 9.5. В растворе секции 3, где предварительно находился раствор нитрата аммония, она поддерживалась выше 9.0 вследствие миграции гидроксильных ионов как продукта необратимой диссоциации молекул на межфазной границе. Раствор в секции 5 подкислялся до рН 4 вследствие электромиграции в нее водородных ионов, образовавшихся на межфазной границе в качестве продукта необратимой диссоциации молекул воды.

Предельные плотности тока на ионообменных мембранах при периодическом электродиализе были ранее изучены в работе [11]. Была решена краевая задача с уравнением одномерной нестационарной диффузии, позволяющая рассчитывать

предельные диффузионные плотности тока, а также измерением перегибов на вольтамперных кривых в системе мембрана-раствор были найдены экспериментальные значения и их хорошее согласование с рассчитанными величинами. Это позволило нам сравнить измеренные нами плотности тока с предельными диффузионными плотностями тока и сделать вывод о том, что эксперименты были проведены в сверхпредельных режимах. Их результатом была генерация гидроксильных и водородных ионов, которая позволяла десорбировать ионы из мембран в растворы приемных секций и достичь полного разделения.

Заключение

Методом электродиализа с ионообменными мембранами были полностью разделены ионы натрия и кальция как представители катионов щелочных и щелочноземельных элементов. Для этого было использовано комплексообразование ионов кальция с ЭДТА, которое приводило к перезарядке катионов кальция в анионы и давало возможность разделять ионы электромиграцией в противоположных направлениях. При высокой разрешающей способности и удовлетворительной воспроизводимости результатов время разделения является слабой стороной метода, однако экспрессность можно принципиально увеличить, сократив межмембранное расстояние до 0.4 мм, как это принято в современных промышленных электродиализаторах с внутренней подачей растворов. Время разделения при этом можно сократить до 4 минут.

Список литературы

1. Ласкорин Б.Н. Деминерализация методом электродиализа. М.: Госатомиздат, 1963., 361с.
2. Шапошник В.А., Решетникова А.К., Золотарева Р.И., Дробышева И.В., Исаев Н.И. Деминерализация воды электродиализом с применением межмембранной засыпки ионообменниками // Журн. прикл. химии. 1973. Т.46. № 12. С. 2659-2663.
3. Zemaný P.D., Welbon W.W., Gaines G.L. Determination of microgram quantities of potassium by X-Ray emission spectrography of ionexchange membranes // *Analyt. Chem.* 1958. V.30. № 2. P. 299-300.
4. Hanselman R.B., Rogers L.B. Coulometric passage of reagents through ion exchange membrane // *Analyt. Chem.* 1960. V. 32. № 10. P.1240-1245.
5. Kekedy L., Muzsnay C. Direct current conductometry with non-polarizable external electrodes // *Fresenius' Journal of analyt. Chem.* 1964. V. 199. P. 340-348.
6. Caplan S.R. // *J. Electrochem. Soc.* 1961. V.108. № 6. P. 577.
7. Ласкорин Б.Н., Смирнова Н.М., Гантман М.Н. Ионообменные мембраны и их применение. М.: Госатомиздат, 1967., 161с.
8. Шапошник В.А., Елисеева Т.В., Текучев А.Ю., Лущик И.Г. Облегченная электрохимия биполярных ионов в растворах глицина через ионоселективные мембраны // *Электрохимия.* 2001. Т. 57. № 2. С. 195-201.
9. Рожкова М.В., Шапошник В.А., Стрыгина И.П., Артемова Л.В. Разделение катионов с разным зарядом при электродиализе с использованием комплексообразования // *Электрохимия.* 1996. Т.32. № 2. С. 261-264.

10. Шапошник В.А., Кастючик А.С., Козадерова О.А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора электролита при электродиализе // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 9. С. 1155-1159.

11. Шапошник В.А., Золотарева Р.И. Температурная зависимость предельной плотности тока на ионообменной мембране // Электрохимия. 1979. Т. 15. № 10. С. 1545-1546.

Фам Тхи Ле На – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета, Воронеж

Шапошник Владимир Алексеевич – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета; Воронеж

Макарова Маргарита Александровна – студент химического факультета Воронежского Государственного Университета; Воронеж

Pham Thi Le Na - Graduate student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University; Voronezh, e-mail: phamthilena2001@yahoo.com

Shaposhnik Vladimir A. – Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University; Voronezh, e-mail: sh@sh.vrn.ru

Makarova Margarita A. – Student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University; Voronezh