

13. Воробьева Е.А., Васильева В.И., Григорчук О.В., Лаврентьева О.А. Выделение ароматической аминокислоты из смеси с минеральными компонентами диализом с профилированной катионообменной мембраной // Материалы 4-й Всероссийской с международным участием научно-методической конференции «Фармообразование-2010». Воронеж, 20-21 апреля 2010. С. 110-112.

14. Глазкова И. Н., Глухова Л. П. Методы исследования физико-химических свойств ионитовых мембран. М.: Изд-во ЦНИИ атоминформ, 1981. 96с.

Воробьева Елена Алексеевна – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета ВГУ, Воронеж

Васильева Вера Ивановна – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии химического факультета ВГУ, Воронеж

Чегерева Кристина Леонидовна – студентка химического факультета ВГУ, Воронеж

Vorobjeva Elena A. – the post-graduate student of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: vorobjeva_ea@mail.ru

Vasil'eva Vera I. – Dr. Sc. Chem. The docent of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Chegereva Kristina L. – the student of department of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

УДК 577.112.3:542.64

Оценка поверхностной пористости катионообменных мембран методом атомно–силовой микроскопии

Зайченко Н.А., Васильева В.И., Григорчук О.В.,
Зяблов А.Н., Гречкина М.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 02.07.2010 г.

Аннотация

Рассмотрены возможности метода АСМ для изучения пористой структуры катионообменных мембран. На основании экспериментальных данных рассчитаны пористость и распределение пор по радиусам.

Ключевые слова: ионообменные мембраны, морфология поверхности, атомно–силовая микроскопия, пористость, распределение пор по размерам

The aim of the work was to conduct porometric surface analysis of ion-exchange membranes of different nature on the data of atomic force microscopy. The objectives of the work was to determine the porosity of the surface of ion-exchange membranes, estimation of the average pore radius and the establishment of pore radius distribution.

Keywords: ion-exchange membranes, surface morphological, atomic force microscopy, porosity, pore distribution

Введение

Присутствие ионогенных групп и пор придает ионообменным материалам свойства ионной селективности. Прямую информацию о размерах и форме пор без

разрушения исследуемых ионообменных материалов дают методы визуализации поверхности: сканирующая электронная [1,2] и сканирующая зондовая [3-6] микроскопия.

Целью настоящей работы явилось исследование пористой структуры катионообменных мембран различных марок, а также оценка изменений структуры мембран под воздействием токо-температурного фактора на основе данных атомно-силовой микроскопии.

Эксперимент

Объектами исследования были выбраны выпускаемые ОАО «Щекиноазот» (г. Щекино) гетерогенные катионообменные мембраны: марки МК-40, основу которой составляет сильнокислотный ионит КУ-2, и МК-41, содержащая слабокислотный фосфорнокислый катионообменник КФ-1, а так же гомогенная перфторированная мембрана МФ-4СК, изготовленная в ОАО «Пластполимер» (Санкт-Петербург, Россия).

Микроскопические исследования проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа корпорации NT-MDT модели Solver P47 Pro (Россия, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме на воздушно-сухих образцах. Сканирование осуществляли кантилевером типа NSG20 длиной 90 ± 5 мкм, резонансной частотой 420 кГц и радиусом кривизны острия 10 нм. Эксперименты проводили на воздухе при температуре 25 ± 1 °С.

Выявление на АСМ-изображении морфологических особенностей поверхности и определение их основных геометрических параметров производили с помощью программы «FemtoScan» [7], позволяющей после предварительного инвертирования изображения выделить имеющиеся на поверхности поры и трещины, получить численные данные о количестве пор и численные значения их площадей.

Определение порового состава поверхности проводили пороговым методом, при котором на оси z трехмерного анализируемого изображения выбиралось пороговое значение. Объекты, расположенные ниже порогового значения, идентифицировались как «пора». Математической обработкой результатов нескольких участков на поверхности образца получено распределение количества пор в зависимости от их радиуса.

Под радиусом поры понимали эквивалентный радиус, равный удвоенному отношению площади нормального сечения поры к ее периметру [8]. Пористость определяли как долю площади поверхности, занятой порами $P = (\sum S_i / S) \cdot 100\%$, где $\sum S_i$ – суммарная площадь поверхности пор, S – площадь сканируемого участка. Распределение пор по радиусам рассчитывали как отношение числа пор, радиус которых находится в определенном интервале значений, к общему числу пор. Следует заметить, что полученные результаты относятся к поверхностному слою мембраны.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены результаты определения пористости катионообменных мембран: исходных (1), кондиционированных (2) и образцов мембран после токо-температурного воздействия (3) при различных масштабах сканирования.

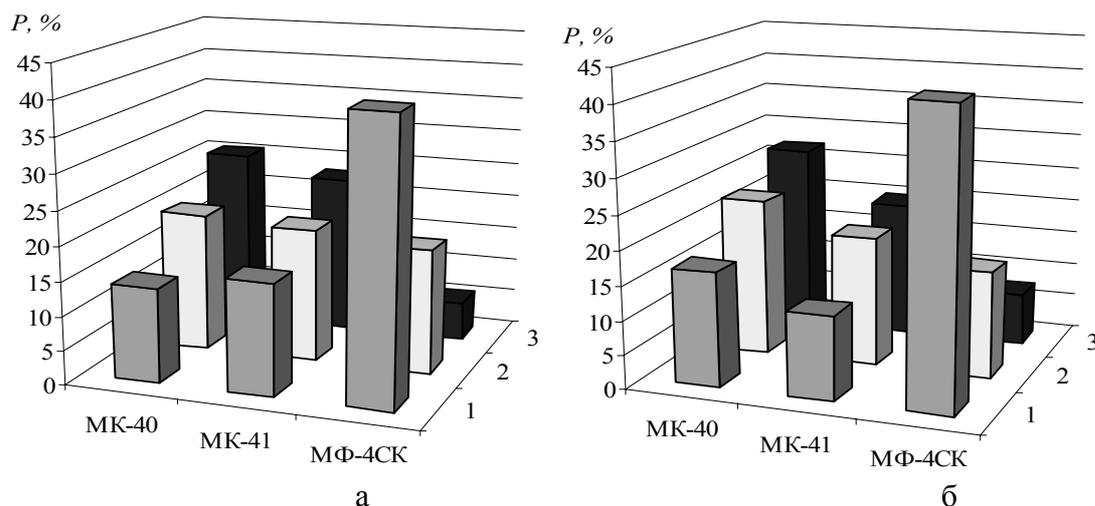


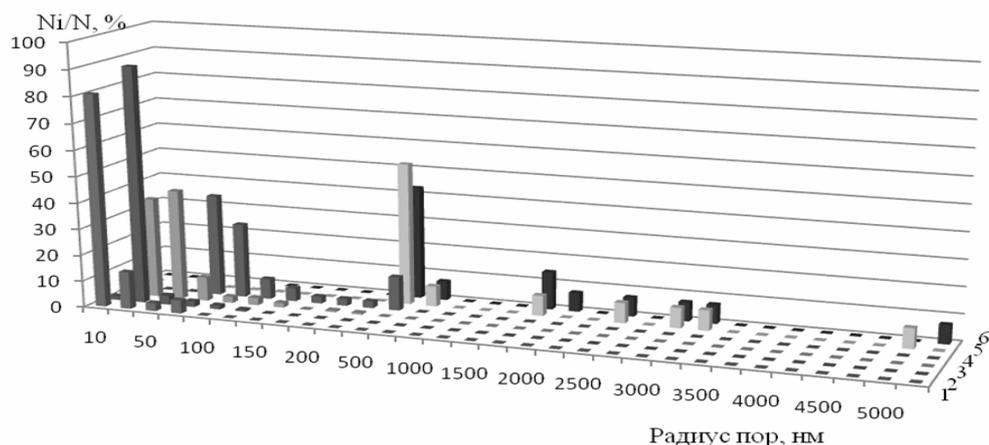
Рис. 1. Пористость поверхности катионообменных мембран исходных коммерческих (1), образцов после кондиционирования (2) и токо-температурного воздействия. Площадь сканирования, $\mu\text{м}^2$: 5×5 (а) и 20×20 (б)

Структура исходных коммерческих образцов как гетерогенных, так и гомогенной мембраны характеризуется пористостью. В процессе химического кондиционирования гетерогенных мембран происходит увеличение пористости за счет растяжения пленки полиэтилена набухшей частицей ионообменника с образованием более развитого пространства между фазами (эффект «декапсулирования»). При токо-температурном воздействии процессы образования дефектов структуры усиливаются. Приведенные на рис. 1 значения общей пористости относятся к поверхностному слою мембран, наиболее интенсивно участвующему в процессе «декапсулирования».

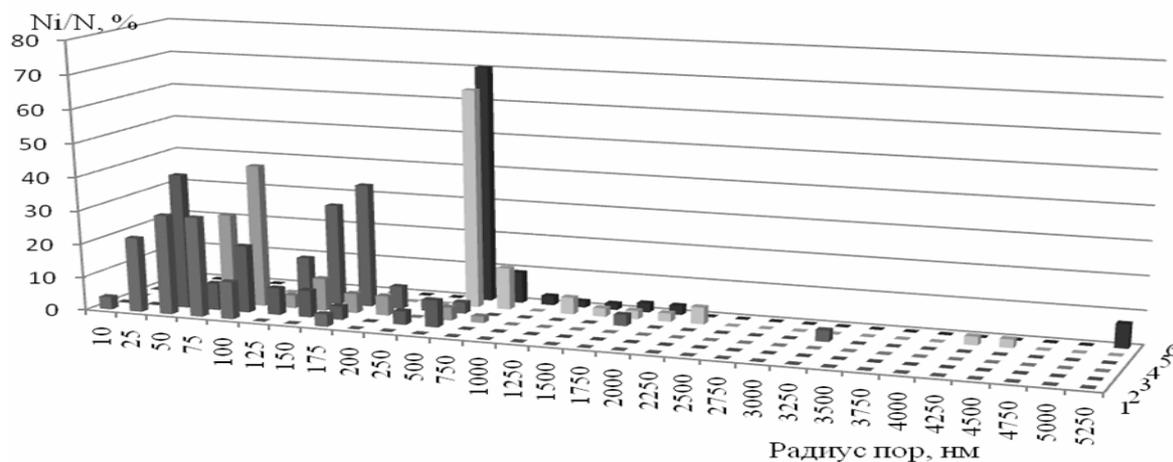
Большая пористость сухого коммерческого образца гомогенной мембраны МФ-4СК является, в первую очередь, результатом шероховатого характера его поверхности со значительной долей макропористости. Известно, что набухшие образцы перфторированных мембран имеют менее выраженный рельеф поверхности, чем сухие [3]. Поэтому в отличие от гетерогенных мембран термический способ кондиционирования приводит к уменьшению поверхностной пористости гомогенной мембраны МФ-4СК.

Экспериментальные данные не выявили существенного влияния масштаба сканирования на величину общей пористости поверхности мембран.

На рис.2 представлены порограммы для кондиционированных образцов мембран, свидетельствующие о различном распределении пор по радиусам при различных площадях сканирования. При масштабах до $10 \times 10 \mu\text{м}^2$ для гомогенной мембраны МФ-4СК макропоры не проявляются, а максимум на кривых распределения находился в области микро- и мезопор, относительной суммарное содержание которых находилось в диапазоне 93,8-99,5%. Полученные результаты согласуются с данными метода эталонной порометрии [9], согласно которому для мембраны МФ-4СК относительные объемы микро ($r < 1,5 \text{ нм}$), мезо- ($1,5 \text{ нм} < r < 10^2 \text{ нм}$) и макропор ($r > 10^2 \text{ нм}$) составляют 84,6%, 12,4% и 3,0% соответственно. Разрешающая способность метода АСМ в латеральном направлении с использованием полуконтактного режима и зонда радиусом кривизны острия 10 нм не позволила зафиксировать тонкие изменения рельефа и достоверно выделить долю микропор. С увеличением масштаба сканирования возможность обнаружения мелких пор также уменьшается, и при масштабах более $40 \times 40 \mu\text{м}^2$ основное количество пор зафиксировано в макропористом диапазоне.



а



б

Рис. 2. Распределение пор по эффективным радиусам для кондиционированных образцов катионообменных мембран: МФ-4СК (а) и МК-40 (б) при различных площадях сканирования воздействия при площади сканирования, мкм^2 : 2×2 (1), 5×5 (2), 10×10 (3), 20×20 (4), 40×40 (5) и 60×60 (6).

Проведенные исследования выявили возможности и некоторые ограничения метода АСМ при порометрическом анализе поверхности ионообменных мембран. Метод дает возможность определения общей пористости и распределения пор по радиусам. Однако, при построении порограмм и сравнении разных образцов необходимо учитывать масштабные свойства этих характеристик и нижнюю границу метода, зависящую от разрешающей способности в латеральном направлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09.03.97567р_центр_а и в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.552.11.7091). АСМ-изображения получены в ЦКПНО ВГУ

Список литературы

1. Селеменев В.Ф., Матвеева М.В., Чикин Г.А. и др. Порометрический анализ ионообменников, насыщенных аминокислотами // Журн. физ. хим. 1990, Т. 70, №2. С. 370-373.

2.Селеменев В.Ф., Зяблов А.Н., В.Н. Чиканов и др. Исследование морфологии поверхности анионообменников АВ-17-2П и АВ-17-8, насыщенных пролином // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001, Т. 1, №5. С. 905-909.

3.Lehmani A., Durand-Vidal S., Turg P. Surface morphology of nafion 117 membrane by tapping mode atomic force microscope // J. Appl. Polym. Sci. 1998. Vol. 68. P.503-508.

4.Жиброва Ю.А., Зяблов А.Н., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. Метод сканирующей зондовой микроскопии в изучении структуры пор слабоосновных анионообменников // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т.4, № 6. С.819-823.

5.Дьяконова О.В., Соколова С.А., Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А. Исследование состояния поверхности мембранных материалов методом сканирующей зондовой микроскопии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8, № 5. С.863-868.

6.Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Гречкина М.В. Анализ структуры поверхности перфторированной сульфокатионообменной мембраны в водородной и лизиновой формах методом атомно-силовой микроскопии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10, № 1. С.103-107.

7.Scanning Probe Microscopy Software “FemtoScan Online” . – Moscow. : Advanced Technologies Center, www.Nanoscopy.net

8.Дубинин М.М. Попытки описания микропористых структур на основе теории равновесной адсорбции в микропорах / Исследования адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент: Изд-во «Фан». 1979. с. 28-37.

9.Вольфович Ю.М., Дрейман Н.А., Беляева О.Н., Блинов И.А. Исследование перфторированных катионообменных мембран методом эталонной порометрии // Электрохимия. 1988. Т. 24, №3. С. 352-358.

Зайченко Наталья Александровна – аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 208932,

Васильева Вера Ивановна – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Зяблов Александр Николаевич – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Гречкина Маргарита Владимировна – научный сотрудник физического факультета ВГУ, Воронеж

Zajchenko Natalia A. – post-graduate student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: auctoritas2@yandex.ru

Vasileva Vera I. – lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: roshim@roshim.vrn.ru

Zyablov Alexander N. – lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Grechkina Margarita V. – scientific associate of physical faculty of VSU, Voronezh

УДК 544.726

Ионообменное выделение метионина из водных растворов различной кислотности на КРФ-5п

Григорова Е.В., Бондарева Л.П., Корниенко Т.С., Овсянникова Д.В.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Поступила в редакцию 26.05.2010 г.