

Безэталонный молекулярный спектральный анализ катионообменников

Нечаева Л.С., Бутырская Е.В., Шапошник В.А., Селеменев В.Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 28.06.2010 г.

Аннотация

Разработан способ определения структуры супрамолекулярных систем на основе квантово-химического и молекулярно-динамического моделирования в совокупности с анализом их ИК и ЯМР спектров. Апробация метода проведена на примере исследования структуры сульфокатионообменников в формах катионов щелочных металлов и карбоксильного катионообменника в Na-форме. В результате анализа установлена диссоциация ионной пары в данных системах.

Ключевые слова: структурно-групповой анализ, супрамолекулярная система, карбоксильный катионообменник, сульфокатионообменник, Gaussian 03, ИК спектр, ЯМР спектр

The way definition of structure of supramolecular systems is developed on the basis of quantum-chemical and molecular-dynamic simulation in aggregate with the analysis them IR and NMR spectra. The approbation of the method is carried out on an example research of structure of sulfocation-exchangers in the forms cations of alkaline metals and carboxylic cation-exchanger in the Na-form. In the result of the analysis is established dissociation of the ion pair in the given systems.

Keywords: structural - group analysis, supramolecular systems, carboxylic cation-exchanger, sulfocation-exchanger, Gaussian 03, IR spectrum, NMR spectrum

Введение

Методология восстановления структуры химических соединений на основе анализа ИК и ЯМР спектров в настоящее время достаточно хорошо разработана для систем с ковалентными связями [1]. В этих методах структурные фрагменты исследуемой системы выявляются на основе логического анализа экспериментальных ИК и ЯМР спектров и спектро-структурных корреляций, а полная структура вещества устанавливается комбинацией выявленных фрагментов на основе свойства валентности и направленности химических связей. Длины связей и валентные углы предполагаются при этом известными и стандартными. Значительные трудности возникают при создании методов безэталонного структурно-группового анализа объектов супрамолекулярной химии. В супрамолекулярной химии определяющую роль играют нековалентные взаимодействия, являющиеся в целом более слабыми, чем ковалентные связи. В области слабых взаимодействий длины связей и углы между связями зависят от окружения, а при отнесении полос ИК спектров к отдельным функциональным группам необходимо правильно проинтерпретировать влияние межмолекулярных взаимодействий. Поэтому методы безэталонного структурно-группового анализа и идентификации веществ, разработанные для соединений с ковалентными связями для объектов супрамолекулярной химии неприменимы. Структура супрамолекулярных соединений устанавливается обычно на основе анализа информации, полученной либо физико-химическими методами, либо методами компьютерного моделирования. Однако физико-химические методы не могут дать полной картины структуры

супрамолекулярной системы, а квантово-химические расчеты систем, в которых возможны различные способы связывания молекул, часто дают несколько вариантов структур и возникает проблема их достоверности. Корректная супрамолекулярная структура может быть получена в результате комплексного подхода, включающего совокупное квантово-химическое и спектральное исследование, однако такие исследования в литературе отсутствуют.

Важнейшую роль в супрамолекулярной химии играют водородные связи. К супрамолекулярным системам с надмолекулярной структурой, сформированной посредством водородных связей и электростатических взаимодействий, относятся ионообменники, широко используемые в аналитической химии для хроматографического разделения и концентрирования веществ. Сущность многих процессов с участием ионообменников может быть понята на основе анализа структуры данных систем на молекулярном уровне. Недостаточная информация о структурной организации молекул воды вблизи фиксированного и подвижного ионов в ионообменниках не позволяет выяснить особенности механизма удерживания при хроматографическом разделении на ионообменниках, выполнить корректный расчет характеристик удерживания, понять причину различия эффективности ионообменников для целей концентрирования веществ и др.

Теоретическая часть

Развитый в настоящей работе безэталонный структурно-групповой анализ супрамолекулярных систем, в которых надмолекулярная структура формируется из молекул воды, состоит из следующих этапов:

1. Установление молекулярных компонент супрамолекулярной системы и их функциональных групп.

2. Установление предположительного окружения данных функциональных групп в рамках приближенной модели, явно учитывающей небольшое число молекул воды. Получение математических эталонов ИК и ЯМР спектров функциональных групп в рамках этой модели (при анализе систем с большим числом молекул воды используется модель сольватации). Сопоставление экспериментальных ИК и ЯМР спектров с математическими эталонами, выявление на этой основе наиболее вероятного соединения молекулярных компонент в супрамолекулярную структуру.

3. Построение репрезентативных фрагментов супрамолекулярной системы посредством добавления необходимого количества молекул воды в структуры, полученные на втором этапе, их оптимизация методами квантовой химии без применения модели сольватации.

4. Верификация наиболее вероятной структуры методом молекулярной динамики.

Разработанный способ применен к установлению структуры катионообменников. Составные фрагменты повторяющегося звена ионообменника известны: фиксированный ион, закрепленный на углеводородной матрице, подвижный ион, молекулы воды, связанные водородными связями. Неизвестно, как соединены между собой эти части на атомно-молекулярном уровне.

Фиксированный ион ионообменника может образовывать с противоионом гидраторазделенную или контактную ионную пару. Для установления структуры гидратированной ионной пары проведена оптимизация и рассчитаны ИК и ЯМР спектры репрезентативных фрагментов карбоксильного катионообменника (Na-форма), сульфокатионообменника (Li-, Na- и K-формы) и перфторированной

сульфокатионитовой мембраны (Li- и Na-формы) с контактной и гидраторазделенной ионными парами. Оптимизацию и расчет ИК и ЯМР спектров проводили с помощью программы Gaussian03 [2].

В качестве стартовых структур второго этапа анализа рассматривали фрагменты карбоксильного катионообменника КБ-4 в натриевой форме с низким и высоким влагосодержанием, приведенные на рис. 1 и 2. Структуру и спектры систем с высоким влагосодержанием рассчитывали с использованием метода PCM (модель поляризационного континуума Tomasi), встроенного в программу Gaussian03 [3], при применении которого репрезентативный фрагмент катионообменника помещали в полость, находящуюся в растворителе (воде). Аналогично выбирались стартовые структуры второго этапа анализа для репрезентативных фрагментов сульфокатионообменника и перфторированной сульфокатионитовой мембраны.

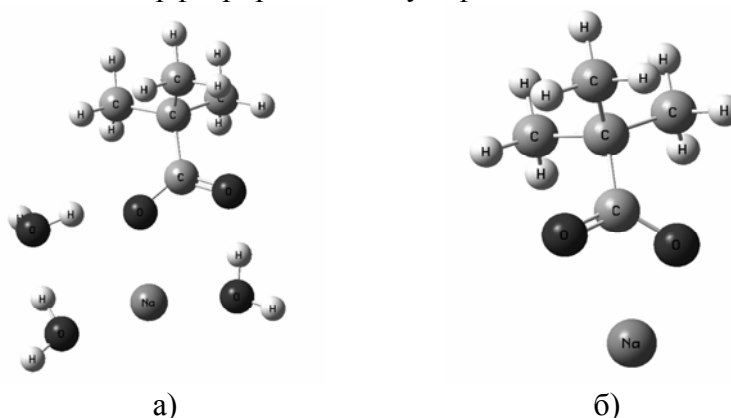


Рис. 1. Стартовые фрагменты карбоксильного катионообменника с низким влагосодержанием: а) безводная структура с контактной ионной парой $(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^- \text{Na}^+$; б) структура с контактной ионной парой и тремя молекулами воды $(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^- \text{Na}^+ (\text{H}_2\text{O})_3$

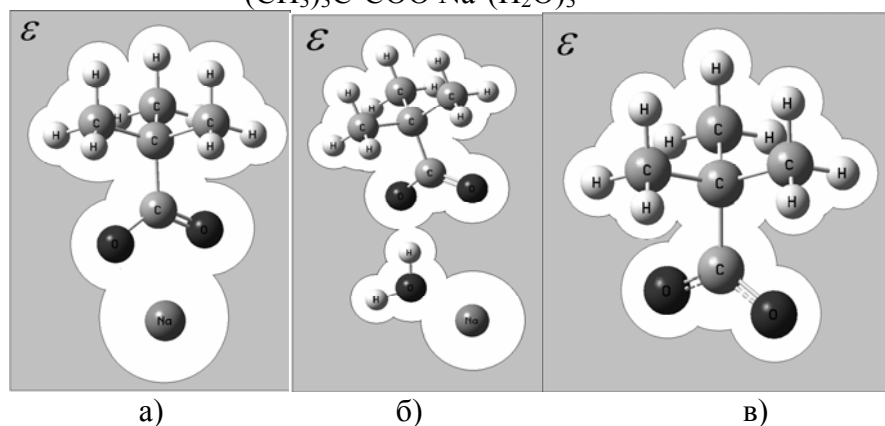


Рис. 2. Стартовые структуры карбоксильного катионообменника с высоким влагосодержанием, рассчитанные с использованием метода PCM (репрезентативный фрагмент катионообменника помещен в полость, находящуюся в воде): а) структура с контактной ионной парой $(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^- \text{Na}^+$; б) структура с гидраторазделенной ионной парой $(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^- (\text{H}_2\text{O}) \text{Na}^+$; в) структура с гидраторазделенной ионной парой $(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-$, в которой катион отделен от фиксированной группы большим количеством молекул воды и не влияет на частоту ее колебаний.

Для установления наиболее вероятной структуры ионной пары карбоксильного катионообменника и сульфокатионообменника проанализированы частоты колебаний карбоксилатной (сульфонатной) группы в оптимизированных репрезентативных

фрагментах с контактной и гидраторазделенной ионными парами, представленных на рис. 1, 2. В табл. 1, 2 приведены рассчитанные частоты валентных колебаний функциональных групп оптимизированных структур исследованных катионообменников.

Таблица 1. Рассчитанные частоты колебаний карбоксилатной группы оптимизированных структур катионообменника КБ-4 методом B3LYP/6-31G(d,p)

№	Структура	Ионная пара	Частоты колебаний группы $-\text{COO}^-$, см^{-1}	
			асимметричное	симметричное
1	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-\text{Na}^+$	контактная	1581	1453
2	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_3$	контактная	1609	1454
3	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-\text{Na}^{+*}$	контактная	1551	1445
4	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-(\text{H}_2\text{O})\text{Na}^{+*}$	гидраторазделенная	1564	1380
5	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^{-*}$	гидраторазделенная	1555	1379
экспериментальные частоты воздушно-сухого образца катионообменника КБ-4 в Na-форме			$1559 \pm 5^{**}$	$1384 \pm 5^{**}$

* Расчет проведен с использованием метода РСМ. ** Доверительный интервал рассчитан при доверительной вероятности $P = 0,95$ и $f = 3$ степенях свободы.

Таблица 2. Рассчитанные частоты валентных колебаний сульфонатной группы катионообменника КУ-2 в Li-, Na- и K-формах методом HF в базисе 6-311G(d,p)

Форма	Структура	Частоты валентных колебаний сульфонатной группы, см^{-1}				
		симметричное	асимметричное (дублет)		расщепление дублета 1200, $\Delta_{\text{SO}_3}^{\text{as}}$	
					расчет	экспер.**
Li	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{Li}^+$	1042	1133	1340	207	$38 \pm 7^{***}$
	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$	1045	1142	1330	188	
	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{Li}^{+*}$	1040	1170	1224	54	
	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- (\text{H}_2\text{O})\text{Li}^{+*}$	1039	1185	1221	36	
	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^{-*}$	1036	1199	1209	10	-
Na	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{Na}^+$	1046	1171	1318	147	$33 \pm 7^{***}$
	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})$	1052	1200	1253	53	
	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{Na}^{+*}$	1039	1178	1223	45	
	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- (\text{H}_2\text{O})\text{Na}^{+*}$	1039	1187	1219	32	
K	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{K}^+$	1052	1189	1308	119	$32 \pm 7^{***}$
	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- (\text{H}_2\text{O})\text{K}^{+*}$	1038	1185	1216	31	

* Расчет проведен с использованием метода РСМ. ** Экспериментальное значение величины расщепления дублета асимметричных колебаний сульфонатной группы воздушно-сухого образца сульфокатионообменника. *** Доверительный интервал рассчитан при доверительной вероятности $P = 0,95$ и $f = 3$.

В рамках второго этапа анализа также проведено исследование химических сдвигов ядер лития, натрия и калия во фрагментах ионообменных систем с контактной и гидраторазделенной ионными парами. Рассчитанные и экспериментальные химические сдвиги δ ядер противоположно заряженных оптимизированных фрагментов перфторированной мембраны и сульфокатионообменника представлены в табл. 3, 4.

Таблица 3. Теоретические и экспериментальные химические сдвиги ядер противоположно заряженных в исследованных репрезентативных фрагментах перфторированной сульфокатионитовой мембраны

Структура	Ионная пара	Химический сдвиг, δ , м.д.			
		ядер ${}^7\text{Li}$		ядер ${}^{23}\text{Na}$	
		расчет	эксперимент [5]	расчет	эксперимент [5]
$\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2)_2\text{-SO}_3^- \text{M}^+$	контактная	1.5	1.2	18.4	16.0
$\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2)_2\text{-SO}_3^- (\text{H}_2\text{O})\text{M}^+ *$	гидраторазд.	0.1	0.3	2.7	3.0

Таблица 4. Рассчитанные химические сдвиги ядер противоположно заряженных в репрезентативных фрагментах катионообменника КУ-2 методом HF/6-311G(d,p)

Структура	Ионная пара	Химический сдвиг, δ , м.д.		
		ядер ${}^7\text{Li}$	ядер ${}^{23}\text{Na}$	ядер ${}^{39}\text{K}$
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{M}^+$	контактная	3.1	24.5	33.1
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- (\text{H}_2\text{O})\text{M}^+ *$	гидраторазд.	0.9	1.1	2.2

* Расчет проведен с использованием метода РСМ.

Эксперимент

Подготовку образцов карбоксильного катионообменника КБ-4 и сульфокатионообменника КУ-2×8 для получения ИК спектров проводили по стандартной методике [4]. ИК спектры подготовленных образцов ионообменников снимали на ИК-Фурье спектрометре VERTEX-70 фирмы Bruker. Спектры снимали в области волновых чисел от 500 до 4000 см^{-1} . Частоты валентных колебаний карбоксильных и сульфонатных групп исследуемых катионообменников, полученные экспериментально, приведены в табл. 1, 2.

Обсуждение результатов

Как следует из табл. 1, 2, рассчитанные частоты валентных колебаний функциональных групп структур катионообменников с гидраторазделенной ионной парой попадают в доверительный интервал значений экспериментальных частот, вычисленный с вероятностью $P = 0,95$. Для структур с контактной ионной парой значения частот колебаний находятся за пределами доверительного интервала экспериментальных частот. Т.о. различие частот валентных колебаний функциональных групп для структур с контактной и гидраторазделенной ионами

парами дает возможность использовать данные частоты в качестве критерия наличия молекул воды между фиксированным и подвижным ионами.

При исследовании теоретических ЯМР спектров репрезентативных фрагментов исследованных ионообменных систем получено (табл. 3-4), что переход от структуры с контактной ионной парой к структуре с гидраторазделенной парой сопровождается уменьшением величины химического сдвига ядер ^7Li , ^{23}Na и ^{39}K . Это свидетельствует о том, что окружения катионов в случае гидраторазделенной пары в ионообменнике и в водном растворе близки. В случае контактной ионной пары увеличение химического сдвига объясняется образованием ионной связи между фиксированным и подвижным ионами. Различие δ для систем с контактной и гидраторазделенной ионными парами позволяет использовать величину химического сдвига для установления наличия молекул воды между фиксированным и подвижным ионами.

Таким образом, анализ ИК и ЯМР спектров ионообменных систем показал, что в исследованных набухших катионообменниках, экспериментальные значения частот валентных колебаний функциональных групп и химических сдвигов ядер протонных хорошо согласуются с рассчитанными для структур с гидраторазделенными ионными парами. Отсюда сделан вывод о диссоциации ионной пары в данных системах.

На следующем этапе анализа к наиболее вероятным структурам карбоксильного катионообменника и сульфокатионообменника, которые получены на втором этапе с использованием модели РСМ, добавлены молекулы воды. Проведена оптимизация данных структур с гидраторазделенной ионной парой, содержащих десять молекул воды. Рассчитанная структура репрезентативного фрагмента карбоксильного катионообменника в натриевой форме с десятью молекулами воды представлена на рис. 3.

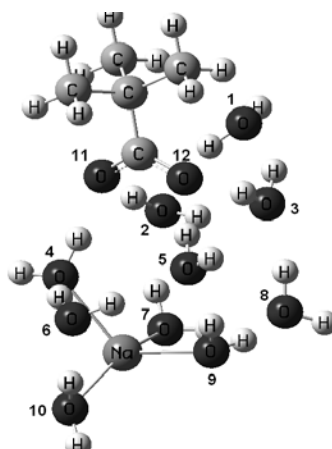


Рис. 3. Оптимизированная структура репрезентативного фрагмента карбоксильного катионообменника КБ-4 в натриевой форме с десятью молекулами воды

Анализ водородных связей между молекулами воды, структурированными вблизи функциональных групп, показывает (табл. 5), что длины Н-мостиков в оптимизированных структурах репрезентативных фрагментов сульфокатионообменника и карбоксильного катионообменника больше, чем в воде с ненарушенной структурой (0,278 нм). Ослабление водородных связей между молекулами воды обусловлено разрушением сетки водородных связей катионообменниками, фиксированные группы которых обладают отрицательным типом гидратации.

Таблица 5. Расстояние между атомами кислорода молекул воды, образующих водородную связь в оптимизированных структурах репрезентативных фрагментов карбоксильного и сульфокатионообменников

Карбоксильный катионообменник		Сульфокатионообменник			
Противоион - Na ⁺		Противоион - Li ⁺		Противоион - Na ⁺	
Структура	Расстояние, нм	Структура	Расстояние, нм	Структура	Расстояние, нм
O ₍₆₎ ... O ₍₄₎	0,280	O ₍₄₎ ... O ₍₂₎	0,277	O ₍₄₎ ... O ₍₂₎	0,277
O ₍₆₎ ... O ₍₅₎	0,285	O ₍₂₎ ... O ₍₃₎	0,280	O ₍₂₎ ... O ₍₃₎	0,282
O ₍₉₎ ... O ₍₅₎	0,281	O ₍₆₎ ... O ₍₃₎	0,283	O ₍₆₎ ... O ₍₃₎	0,284
O ₍₉₎ ... O ₍₈₎	0,278	O ₍₆₎ ... O ₍₅₎	0,277	O ₍₆₎ ... O ₍₅₎	0,279
O ₍₇₎ ... O ₍₈₎	0,285	O ₍₆₎ ... O ₍₉₎	0,282	O ₍₆₎ ... O ₍₉₎	0,282
O ₍₈₎ ... O ₍₃₎	0,278	O ₍₉₎ ... O ₍₇₎	0,279	O ₍₉₎ ... O ₍₇₎	0,280
O ₍₃₎ ... O ₍₁₎	0,279	O ₍₉₎ ... O ₍₁₀₎	0,282	O ₍₉₎ ... O ₍₁₀₎	0,284
O ₍₁₎ ... O ₍₂₎	0,282	O ₍₁₀₎ ... O ₍₈₎	0,285	O ₍₁₀₎ ... O ₍₈₎	0,280
Среднее расстояние	0,281	Среднее расстояние	0,281	Среднее расстояние	0,281

В результате расчета установлено, что даже в случае положительного типа гидратации противоиона в исследованных катионообменниках совместное воздействие катиона и аниона на структуру воды такое же как в случае ионов с отрицательным типом гидратации. Таким образом разрушающее действие отрицательно гидратированной фиксированной группы преобладает над ориентирующим действием положительно гидратированного катиона.

На заключительном этапе структурно-группового анализа для верификации наиболее вероятной структуры катионообменников применено молекулярно-динамическое моделирование. Взаимное расположение фиксированного и подвижных ионов в структурах сульфокатионообменника и карбоксильного катионообменника исследовалось методом молекулярной динамики с использованием программы МоДур [6]. Метод молекулярной динамики позволяет рассчитать траекторию движения подвижного иона для любого начального расположения пары противоион – фиксированный ион. Исследуемая модель включала в себя два составных повторяющихся звена (СПЗ) ионообменников в Na-форме, помещенных в водное окружение. В качестве начальной структуры исследуемых ионообменников выбрана структура с контактной ионной парой. Расчет показал, что с течением времени молекулы воды внедряются между фиксированным и подвижным ионом, т.е. происходит диссоциация ионной пары.

При анализе результатов, полученных методом молекулярной динамики, исследованы функции распределения расстояний между противоионом и фиксированным ионом $c(r)$. На рис. 4, 5 представлены зависимости $c(r)$ для расстояний между катионом Na⁺ и ближайшим к нему атомом кислорода сульфонатных групп первого и второго составных повторяющихся звеньев сульфокатионообменника, соответственно. Как следует из рис. 4, при расчете до 250 пс сохраняется контактная ионная пара, расстояние между ионом натрия и ближайшим к нему атомом кислорода сульфонатной группы первого СПЗ сульфокатионообменника равно 0.23 нм. В интервале времени от 250 до 400 пс молекулы воды внедряются между подвижным ионом и атомами кислорода первой сульфонатной группы, следствием чего является увеличение расстояния Na – O до 0.48 нм. Как видно из рис.

5, диссоциация пары катион – фиксированный ион второго СПЗ сульфокатионообменника происходит при времени расчета более 400 пс. Аналогичные результаты структурно-динамического анализа получены для фрагментов карбоксильного катионообменника.

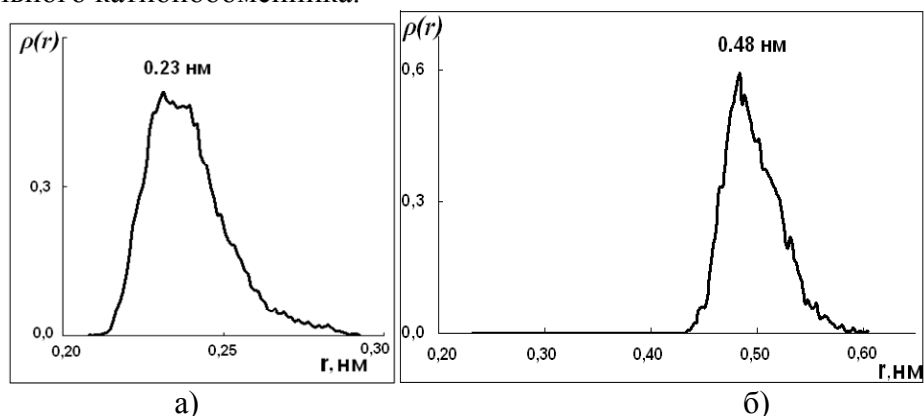


Рис. 4. Функции распределения расстояний $c(r)$ между катионом Na^+ и ближайшим атомом кислорода сульфонатной группы первого СПЗ сульфокатионообменника: а) время расчета 250 пс, б) время расчета 400 пс

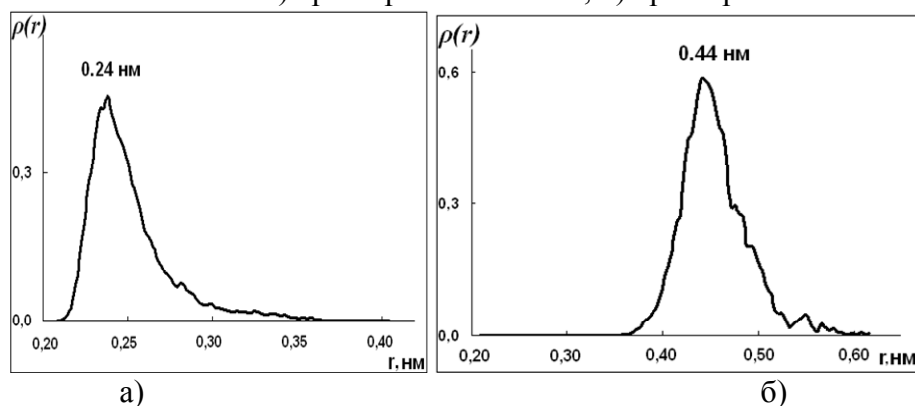


Рис. 5. Функции распределения расстояний $c(r)$ между катионом Na^+ и ближайшим атомом кислорода сульфонатной группы второго СПЗ сульфокатионообменника: а) время расчета 400 пс, б) время расчета 600 пс

Расчет, проведенный методом молекулярной динамики, подтвердил, что в набухших сульфокатионообменнике и карбоксильном ионообменнике происходит диссоциация ионной пары. Наличие молекул воды между фиксированным и подвижным ионами позволяет сделать вывод, что удерживание ионов в ионообменнике при хроматографическом разделении осуществляется не только за счет электростатического взаимодействия фиксированного и подвижного иона, но и за счет водородной связи между гидратными оболочками противоионов.

Заключение

1. На основании проведенного безэталонного молекулярного спектрального анализа ионообменных систем сделан вывод о том, что в набухших сульфокатионообменнике, карбоксильном катионообменнике и перфторированной сульфокатионитовой мембране имеют место гидраторазделенные ионные пары.

2. На основе структурного анализа оптимизированных репрезентативных фрагментов исследованных катионообменников установлено увеличение длин водородных мостиков, образующихся между молекулами воды, структурированными вблизи функциональных групп, по сравнению с данными связями в воде с ненарушенной структурой. Это указывает на ослабление водородных связей, образующихся между молекулами воды вблизи функциональных групп, что объясняется отрицательным типом гидратации фиксированного иона.

3. Наличие молекул воды между фиксированным и подвижным ионами в оптимизированной структуре позволяет сделать вывод о том, что для элементарного транспортного акта противоиона в сульфокатионообменнике и карбоксильном катионообменнике необходим разрыв водородной связи между гидратными оболочками противоионов и ионной связи между фиксированным и подвижным ионами.

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Список литературы

1. Грибов Л.А., Баранов В.И., Эляшберг М.Е. Безэталлонный молекулярный спектральный анализ / Л.А. Грибов, В.И. Баранов, М.Е. Эляшберг. – М. : Едиториал УРСС, 2002. – 320 с.
2. Frish M. J.; Trucks G. W.; Schlegel H. B.; Scuseria G. E.; Robb M. A.; Cheeseman J. R.; Zakrzewski V. G.; Montgomery J. A.; Stratmann R. E.; Burant J. C.; Dapprich S.; Millam J. M.; Daniels A. D.; Kudin K. N.; Strain M. C.; Farkas O.; Tomasi J.; Barone V.; Cossi M.; Cammi R.; Mennucci B.; Pomelli C.; Adamo C.; Clifford S.; Ochterski J.; Petersson G. A.; Ayala P. Y.; Cui Q.; Morokuma K.; Malick D. K.; Rabuck A. D.; Raghavachari K.; Foresman J. B.; Cioslowski J.; Ortiz J. V.; Stefanov B. B.; Liu G.; Liashenko A.; Piskorz P.; Komaromi I.; Gomperts R.; Martin R. L.; Fox D. J.; Keith T.; Al-Laham M. A.; Peng C. Y.; Nanayakkara A.; Gonzalez C.; Challacombe M.; Gill P. M. W.; Johnson B. G.; Chen W.; Wong M. W.; Andres J. L.; Head-Gordon M., Re-plogle E. S. Pople, J. A. Gaussian 03. Gaussian Inc.: Pittsburg, PA, 2003.
3. Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frisch M.J. Solvent effects. Influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron correlation on ab initio reaction field calculations // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 40. P. 16098-16104.
4. Практикум по ионному обмену : учеб. пособие / Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю., Иванов В.А., Горшков В.И., Тимофеевская В.Д. – Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2004. – 160 с.
5. Волков В.И. Избирательный ионный и молекулярный транспорт в ионообменных мембранах по данным магнитного резонанса : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В.И. Волков. – Москва, 1994. – 269 с.
6. Molecular Dynamic Modeling Package MoDyp. Version 1.13 build 1a / K.V. Shaitan [et al]. – MSU MDL, M., 2001.

Нечаева Людмила Станиславовна - аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета, Воронеж

Nechaeva Ludmila S. - Research student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, E-mail: lsnechaeva06@yandex.ru

Бутырская Елена Васильевна - д.х.н., профессор 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

Селеменев Владимир Федорович - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета, Воронеж

Butyrskaya Elena Vasil'evna - Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Shaposhnik Vladimir Alexeevich - Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Selemenev Vladimir Fedorovich - Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

УДК 541.13:621.35977

Нелинейный транспорт комплексоната кальция через анионообменную мембрану при электродиализе

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

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 18.05.2010 г.

Аннотация

Исследована зависимость потоков комплексоната кальция через анионообменную мембрану МА-41 от плотности тока. Найдено, что при низких плотностях тока функция имеет линейный характер, затем при превышении предельных плотностей тока наблюдается снижение потоков, вследствие барьерного действия водородных ионов, образующихся при необратимой диссоциации молекул воды на межфазной поверхности раствора и мембраны. При дальнейшем увеличении плотности потока сопряженный транспорт гидроксильных ионов с комплексонатом кальция приводит к увеличению потоков.

Ключевые слова: Электродиализ, анионообменная мембрана, образование и распад комплексов, барьерный эффект, сопряженный транспорт.

The dependence of fluxes of calcium complexonate through anion-exchange membrane MA-41 on current densities has been investigated. We have found that, at low current densities the function is linear, then in excess of the limiting current density the flux decreases because of the barrier effect of hydrogen ions, formed during irreversible dissociation of water molecules at the interface of solution and membrane. At further increase of current density, the conjugated transport of hydroxyl ions with calcium complexonate leads to increase of the fluxes.

Keywords: Electrodialysis, anion-exchange membrane, formation and destruction of complexes, barrier effect, conjugated transport

Введение

В ряде работ был изучен транспорт этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) через анионообменную мембрану на разных стадиях концентрационной поляризации [1,2]. Для теории и практики электродиализа более актуальным является исследование транспорта комплексов ЭДТА с ионами металлов, которое стало целью настоящей работы.

Эксперименты были проведены в электродиализаторе, разделенном на 7 секций чередующимися анионообменными мембранами МА-41 и катионообменными