

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

мембранами МК-40. Нумерация начинается с анодной и заканчивается катодной секцией. Через секцию 4 пропускали исследуемый раствор комплексоната кальция с линейной скоростью 0.05 см/с. Через секции 2 и 6 пропускали 0.5 М раствор, а через секции 1,3,5,7 0.001 М растворы нитрата аммония. Источником постоянного стабилизированного тока был выпрямитель УИП-1. Силу тока контролировали амперметром М-104. В вытекающем растворе из секции 3 определяли методом пламенной фотометрии содержание кальция и методом прямой потенциометрии со стеклянным электродом концентрацию водородных ионов.

Результаты экспериментов представляли в виде зависимостей потоков через анионообменную мембрану $J = M / S \cdot t$, характеризующих число молей комплексоната кальция, перенесенных через единицу поверхности мембраны в единицу времени (рис. 1).

Кривые можно разбить на три участка. Первый участок соответствует линейному транспорту комплексоната через анионообменную мембрану (рис.1) в соответствии с уравнением

$$J = \frac{j \bar{t}_i}{z_i F},$$

где j - плотность тока, \bar{t}_i - число переноса противоиона в мембране, z_i - число зарядов иона, F - число Фарадея.

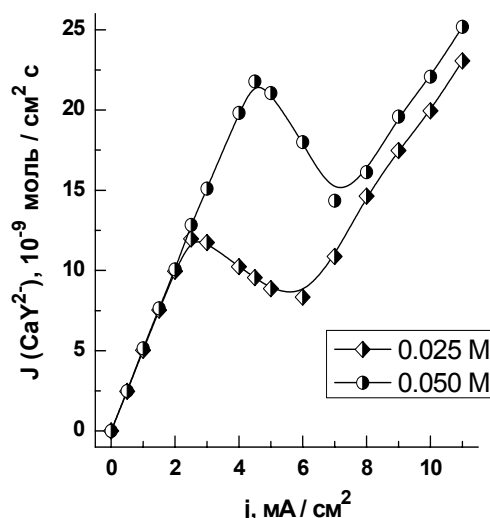


Рис. 1. Зависимость потока комплексоната кальция от плотности тока через анионообменную мембрану МА-41 от плотности тока

При увеличении плотности тока на кривых рис.1 наблюдается максимум и уменьшение потоков комплексоната. Его причиной является необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе анионообменной мембраны и раствора в секции 4. Гидроксильные ионы, образующиеся при диссоциации молекул воды, необратимо мигрируют через мембрану, а в растворе остаются водородные ионы, которые вступают в реакцию с анионом комплексоната, вызывая его разрушение



Это явление было ранее детально изучено для электромиграции аминокислот и названо барьерным эффектом. Совершенно очевидно, что этот эффект проявляется при переносе комплексоната кальция, что показано на рис 2 схемами 2 и 3. Схема 2 иллюстрирует процесс необратимой диссоциации на межфазной границе

анионообменной мембраны и раствора, а схема 3 барьерный эффект, заключающийся в уменьшении потоков комплексоната вследствие разрушения комплекса по реакции (1).

Одновременно при электродиализе комплексоната на границе катионообменной мембраны и раствора секции 4 возникает процесс необратимой диссоциации молекул воды, вызванный избирательным отводом водородных ионов через мембрану [4]. Оставшиеся гидроксильные ионы мигрируют к аноду и вступают в реакцию нейтрализации с водородными ионами, создающими барьер для электромиграции комплексоната.

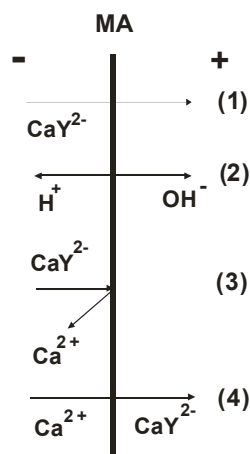
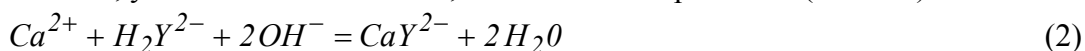


Рис. 2. Схема процессов на границе анионообменной мембраны и раствора при электродиализе на разных стадиях концентрационной поляризации.

МА- анионообменная мембрана, 1 – линейный транспорт, 2 – процесс необратимой диссоциации молекул воды на межфазной границе, 3 – барьерный эффект, 4 – сопряженный транспорт гидроксильных ионов и комплексоната кальция

При высоких плотностях тока начинается сопряженный транспорт ионов кальция, ЭДТА и гидроксильных ионов, который приводит к восстановлению комплексоната, увеличению его потока, показанных на рис. 1 и 2 (схема 4).



Сопряженный транспорт не может быть количественно описан на основе традиционных уравнений неравновесной термодинамики, так как носит нелинейный характер.

Результатом работы является расширение класса явлений, в которых наблюдаются нелинейные закономерности при электродиализе – барьерный эффект и сопряженный транспорт с гидроксильными ионами, образующимися при необратимой диссоциации молекул воды на межфазной границе мембраны и раствора.

Список литературы

1.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. С. 261.

2.Рожкова М.В., Шапошник В.А., Фам Тхи Ле На. Электромиграция анионов этилендиаминтетрауксусной кислоты через анионообменную мембрану при электродиализе // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. № 6. С. 986.

3. Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V. Barrier effect during the electro dialysis of ampholytes // J. Membrane Sci. 1999. V. 161. P. 223.

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

Фам Тхи Ле На – аспирант Воронежского государственного университета, Воронеж

Шапошник Владимир Алексеевич – д.х.н., профессор Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Елисева Татьяна Викторовна – к.х.н., доцента кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Макарова Маргарита Александровна – студентка Воронежского государственного университета, Воронеж

Phan Tkhi Le Na – post graduate of Voronezh State University, Voronezh

Shaposhnik Vladimir A. – Dr. Sci, professor of Voronezh State University, Voronezh, e-mail: sh@sh.vrn.ru

Eliseeva Tatiana V. – Lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Makarova Margarita A. – student of Voronezh State University, Voronezh

УДК 544.725:544.725:54.058

Применение ионообменных смол в сорбционной очистке этанола от микропримесей

Никитина С.Ю.

ООО «Научно-технический центр «Этанол», Воронеж

Кудухова И.Г., Рудаков О.Б.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 10.06.2010 г.

Аннотация

Изучена эффективность сорбционной очистки этанола от микропримесей с помощью некоторых ионообменных смол. Методом капиллярной газовой хроматографии получены качественные показатели очищенных образцов спирта.

Ключевые слова: адсорбция, ионообменные смолы, очистка этанола, микропримеси, капиллярная газовая хроматография

Efficiency of adsorptive purification of ethanol of microimpurities by application of some ion-exchange resins is studied. Quality indicators of the cleared samples of spirit is received by the chromatographic method.

Keywords: adsorption, ion-exchange resins, purification of ethanol, microimpurity, capillary gas chromatography

Введение

В настоящее время к качеству этилового спирта, используемого в пищевой промышленности и медицине, предъявляются всё более возрастающие требования, что вызывает необходимость дальнейшего совершенствования процессов очистки,