



УДК 541.13:541.183.12

Колебательная неустойчивость стратифицированных электромембранных систем при высокоинтенсивных токовых режимах (обзор)

Васильева В.И., Григорчук О.В., Ботова Т.С.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Заболоцкий В.И., Лебедев К.А.

Кубанский государственный университет, Краснодар

Аннотация

Методом лазерной интерферометрии визуализирован колебательный характер концентрационного поля при устойчивой и неустойчивой концентрационно-температурной стратификации электромембранной системы. Обсуждены предпосылки развития вторичных конвективных течений различной природы, возникающих на межфазной границе раствор-мембрана при высокоинтенсивных токовых режимах и определяющих зависимость толщины диффузионного пограничного слоя от плотности тока

Введение

Известно достаточно много экспериментальных и теоретических данных о колебательных режимах массопереноса в полимерных сорбентах [1-4]. При электродиализе подобные режимы являются перспективным вариантом интенсификации транспорта через ионообменные мембраны. Задачей данной работы явилось экспериментальное исследование закономерностей возникновения и развития колебательной неустойчивости концентрационного поля в стратифицированных электромембранных системах при высокоинтенсивных токовых режимах с целью нахождения причин и объяснения механизма возникновения автоколебательных процессов при электродиализе.

Методика эксперимента

Экспериментальная работа была выполнена в электродиализной ячейке, состоящей из семи секций, которые были разделены чередующимися

катионообменными и анионообменными мембранами. Ячейка представляла собой конструкцию, состоящую из сборного корпуса и системы фиксации оптических стекол. Корпус был изготовлен из органического стекла и состоял из блоков-секций, которые в определенной последовательности зажимались между двумя основаниями. Блоки имели ряд отверстий для системы протока растворов и электродов. По бокам к корпусу с помощью рамок прижимались болтами оптические стекла. Межмембранное расстояние в исследуемой секции h составляло $2,0 \cdot 10^{-3}$ м, во всех остальных секциях – $1,2 \cdot 10^{-2}$ м. Высота рабочей части мембран $L = 4,2 \cdot 10^{-2}$ м; толщина секции по направлению пропускания лазерного луча равнялась $1,76 \cdot 10^{-2}$ м. Раствор хлорида натрия концентрации 10^{-2} М подавался в канал со скоростью $1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с, что соответствовало ламинарному режиму течения ($Re = 2$).

Процесс проводили в гальваностатическом режиме. Для этого ячейку включали в электрическую цепь с источником питания постоянного тока Б5-50. Заданный постоянный ток фиксировался комбинированным цифровым универсальным прибором Щ43-13. Для получения вольтамперной характеристики изучаемой мембраны в смежных секциях устанавливались два хлоридсеребряных зонда, расположенных на расстоянии $5 \cdot 10^{-4}$ м от ее поверхности. Нерабочая часть зондов изолировалась химически стойким лаком. Разность потенциалов измерялась вольтметром В7-26. Поляризующими электродами служили две одинаковые платиновые пластинки.

При высокоинтенсивных токовых режимах электродиализа анализ диффузионных пограничных слоёв в секции обессоливания осложнён тем, что с ростом тока происходит их перекрывание, изменение концентрации в ядре потока и влияние продуктов диссоциации воды, образовавшихся у противоположно расположенной мембраны. Особенностью проводимых экспериментов явилось то, что центральная исследуемая секция электродиализной ячейки состояла из однотипных катионообменных мембран МК-40, имеющих одинаковые электро- и теплофизические характеристики, что позволило рассматривать мембрану со стороны катода как индивидуальную. Так как у исследуемой мембраны происходило обессоливание, а у мембраны со стороны анода – концентрирование, то концентрационных изменений в середине мембранного канала не происходило, что позволило пренебречь выделением джоулева тепла в середине ядра потока. В связи с этим градиенты концентрации и температуры должны быть локализованы у межфазных границ. К тому же генерация ионов водорода и гидроксидов на границах мембрана-раствор происходила с одинаковой скоростью.

Для измерения толщин диффузионных пограничных слоев и концентрационного распределения в канале был использован локально-распределительный анализ методом лазерной интерферометрии [5]. Интерференционную картину регистрировали на высоте мембранного канала, соответствующей координате по направлению подачи раствора $y = 2,7 \cdot 10^{-2}$ м ($0,64L$), с помощью цифрового фотоаппарата в режиме отдельных кадров и видеосюжетов.

Изменение концентрации вещества ΔC , связанное с изменением показателя преломления раствора Δn , выражалось через относительное смещение интерференционных полос S :

$$S = \frac{\Delta n \cdot l}{\lambda} = \gamma \cdot \Delta C \cdot l \quad (1)$$

где l – длина оптической ячейки по направлению прохождения света, λ – длина волны монохроматического источника света, γ – коэффициент парциальной

чувствительности, который определялся при предварительной градуировке интерферометра.

Эффективная толщина диффузионного пограничного слоя, равная толщине диффузионного слоя в линейном приближении Нернста, определялась как аргумент, полученный при проведении касательных к максимальному и минимальному градиентам концентрационного профиля. Реальный диффузионный пограничный слой δ имел большие размеры и определялся как расстояние от поверхности мембраны до точки, в которой концентрация вещества достигала значения равного $0,99 C_0$, где C_0 – концентрация в глубине раствора.

Изучение гидродинамического состояния в растворе на межфазной границе было проведено визуализацией течения при лазерной подсветке с помощью суспензии канифоли. Теневая картина течения фиксировалась на видеокамеру при перекрытом луче сравнения интерферометра. Скорость течения в локальной точке находили, измерив время прохождения частицей канифоли отрезка пути с учётом предварительно снятого масштаба. Таким образом, были оценены продольные и нормальные составляющие скорости гидродинамических пульсаций в растворе на границе с мембраной и установлена их зависимость от плотности тока.

Для получения температурной характеристики у поверхности мембраны была установлена дифференциальная медь-константановая термопара, применяющаяся для исследований при невысоких температурах (до 400°C). Один спай термопары располагался на расстоянии $3 \cdot 10^{-4}$ м от поверхности изучаемой мембраны, а другой – находился в среде с характеристической температурой таяния льда. Нерабочая часть спаев термопары изолировалась химически стойким лаком. Минимально определяемая разность температур составила $0,02^{\circ}\text{C}$.

Микроскопические исследования поверхности мембраны проводили двумя методами:

1) методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе модели JSM-6380 LV (Япония) с напылением золотом на воздушно-сухих образцах;

2) методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа корпорации NT-MDT модели Solver P47 Pro (Россия, Зеленоград) в полуконтактном режиме на воздушно-сухих образцах. Сканирование осуществляли кантилевером типа NSG20. Эксперименты проводили на воздухе при температуре $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Результаты и обсуждение

Вращая ячейку, можно было задать любой угол между исследуемой мембраной и направлением гравитационного поля Земли. Особый случай представляла система, когда исследуемая мембрана находилась в горизонтальном положении. Плотность раствора была непостоянна и изменялась с высотой. Такое явление известно как «стратификация среды» [6, с.217]. В первом случае ток был направлен таким образом, что противоионы двигались вверх и обеднённый диффузионный слой находился под мембраной (менее плотные слои раствора находились над более плотными). При этом векторное произведение $\nabla \rho \cdot g = 0$ и электромембранная система находилась в состоянии устойчивой концентрационно-температурной стратификации, то есть конвективные потоки не возникали при любой величине градиентов концентрации и (или) температуры. В случае неустойчивой стратификации обессоливание раствора происходило над

горизонтально расположенной мембраной (более плотные слои располагались над менее плотными) и в системе при определённых условиях могли возникать самопроизвольные вторичные (сопряжённые) конвективные течения. При малых величинах градиента плотности силы вязкости препятствовали возникновению конвекции, которая могла развиваться только при превышении градиентом плотности определенного критического значения.

На рис.1 показаны интерферограммы, позволяющие проследить характер изменения интерференционной картины у поверхности мембраны МК-40 с ростом плотности тока при неустойчивой (а) и устойчивой (б) стратификации. Плотности тока нормированы на измеренные методом вольтамперометрии предельные диффузионные токи i_{lim1} , составившие $7,0 \text{ A/m}^2$ и $7,6 \text{ A/m}^2$ соответственно для устойчивой и неустойчивой стратификации электромембранной системы.

При неустойчивой стратификации концентрационное распределение носило стационарный характер в интервале токов до $1,5 i_{lim1}$. Затем практически одновременно с осцилляциями потенциала возникали взаимосвязанные с ними флуктуации интерференционных полос. В области токов до пятикратного превышения предельной диффузионной величины в середине секции сохранялось плато с постоянной концентрацией и ламинарным режимом течения раствора. При дальнейшем увеличении тока были зафиксированы турбулентные пульсации из середины канала по направлению к поверхности мембраны. При токах $5-7 i_{lim1}$ перемешивание раствора происходило практически по всей ширине канала, что проявлялось в уширении полос и исчезновении плато.

Расположение мембранной системы в гравитационном поле Земли при устойчивой стратификации не предполагало развития конвективной неустойчивости на межфазной границе, однако, как и в случае неустойчивой стратификации, при полуторакратном превышении величины предельного диффузионного тока были зафиксированы флуктуации интерференционных полос. Наблюдались нерегулярные и волнообразные изменения положения и ширины интерференционных полос, и вместо стационарного распределения концентрации возникал колебательный концентрационный профиль.

Наличие осцилляций потенциала, зарегистрированных методом хронопотенциометрии при горизонтальном положении ионообменных мембран, исключая гравитационную конвекцию, отмечали авторы [7-11]. Н.Д.Письменская и др.[8-10], Krol и сотрудники [11] связывали данный факт с явлением электроконвекции, развитие которой не зависит от положения мембраны в гравитационном поле. По мнению О.В.Бобрешовой [7] нарушение стратификации системы определялось возникновением теплообмена между мембраной и находящимся над ней слоем концентрируемого раствора при устойчивой температурно-концентрационной стратификации обессоливаемого раствора под поверхностью мембраны.

Мгновенное изменение поверхностной концентрации, выражающееся в смещении интерференционной полосы в растворе на границе с мембраной относительно средней величины \bar{S} , принимало как положительные, так и отрицательные значения (рис.2). В результате проведённых исследований было установлено, что с ростом плотности тока увеличивались размеры области конвективной неустойчивости и амплитуда колебаний интерференционной полосы.

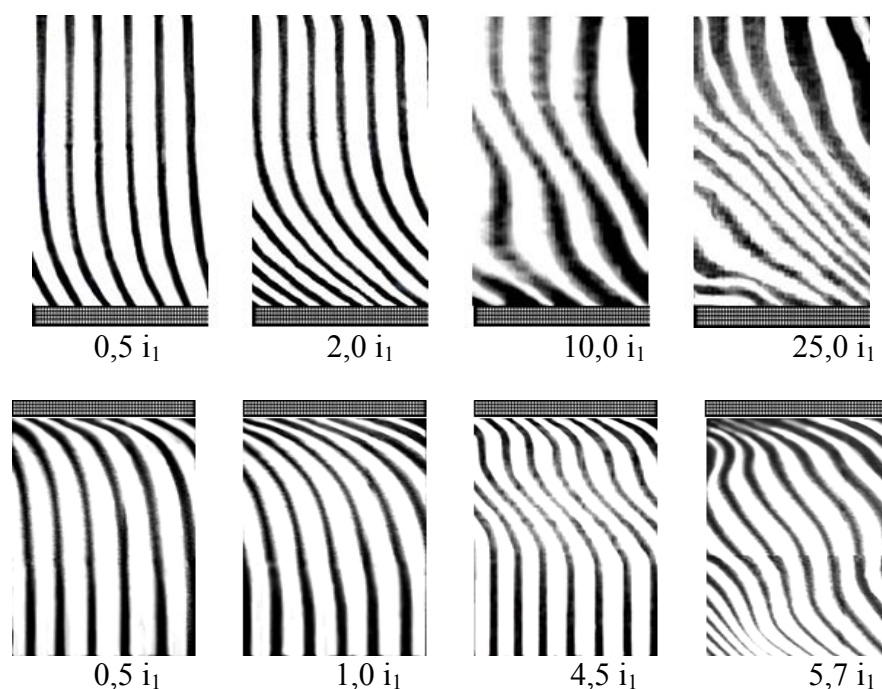


Рис.1. Влияние плотности тока на интерференционную картину в растворе на границе с мембраной МК-40 при неустойчивой (а) и устойчивой (б) стратификации; $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ($Re=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ ($0,64L$)

Krol, Wessling и Strathman также отмечали увеличение амплитуды флуктуаций потенциала с увеличением плотности тока на хронопотенциограммах ионообменных мембран в условиях, когда гравитационная конвекция подавлена [11]. Амплитуда колебаний интерференционной полосы определялась не только плотностью тока, но и расстоянием от межфазной границы. Так, при 15-кратном превышении предельной диффузионной плотности тока при неустойчивой стратификации амплитуда колебаний в середине мембранного канала была в два раза меньше, чем на границе раствор – мембрана.

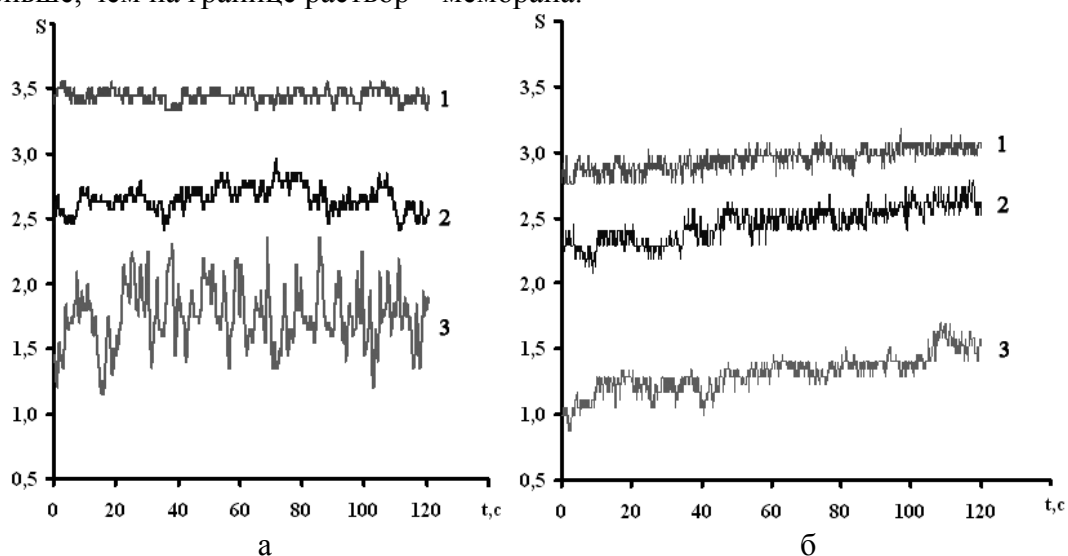


Рис.2. Смещение интерференционной полосы во времени в растворе на границе с катионообменной мембраной МК-40 при неустойчивой (а) и устойчивой (б) стратификации в канале из однотипных мембран при $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ($Re=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ ($0,64L$);

Плотности тока : а – $3,5i_{lim1}(1)$, $4,7i_{lim1}(2)$, $12,2i_{lim1}(3)$; б – $2,3i_{lim1}(1)$, $4,5i_{lim1}(2)$, $12,3i_{lim1}(3)$

Анализ экспериментальных данных (рис.3) показал, что значения амплитуды и средней частоты колебаний интерференционных полос, вызванных появлением мелкомасштабных конвективных вихрей при незначительном превышении предельной плотности тока, практически совпадали для устойчивой и неустойчивой стратификации системы. Экспоненциальному нарастанию амплитуды случайных возмущений препятствовали нелинейные взаимодействия между возмущениями скорости и концентрации, а уменьшению амплитуды препятствовала энергия, получаемая от внешнего источника тока. Однако, при токах, превышающих предельную диффузионную величину в 7-10 раз, амплитуда и период колебаний были значительно выше при неустойчивой стратификации системы.

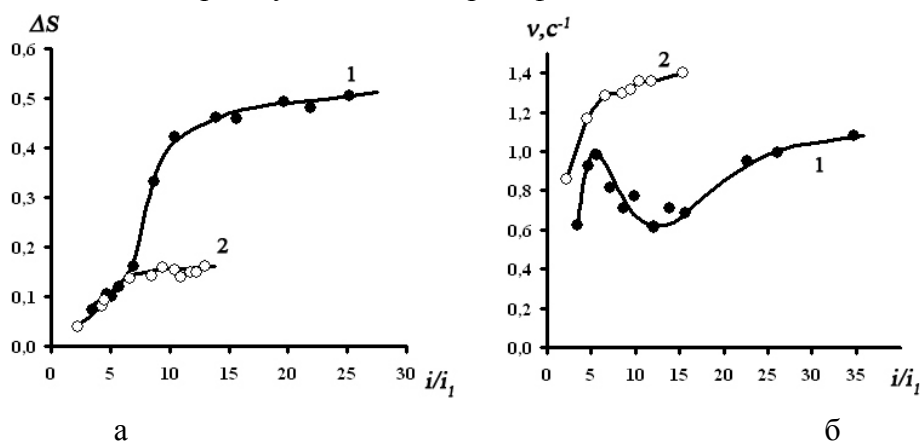


Рис.3. Амплитуда (а) и средняя частота (б) колебаний интерференционной полосы в растворе на границе с катионообменной мембраной МК-40 при неустойчивой (1) и устойчивой (2) стратификации; $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2}$ М, $V=1,34 \cdot 10^{-3}$ м/с ($Re=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3}$ м, $y=2,7 \cdot 10^{-2}$ м (0,64L).

Гидродинамические явления на границе мембрана – раствор при высокоинтенсивных токовых режимах. Динамический переход между двумя различными колебательными состояниями указывал на внутренний кризис электромембранной системы, наступивший при критическом значении управляющего параметра – тока. После пятикратного превышения предельной диффузионной плотности тока в экспериментах наблюдались турбулентные пульсации из области ядра течения раствора.

Вместо плавных упорядоченных линий тока жидкости возникали хаотические турбулентные пульсации и переход от двумерной картины течения к трёхмерной, характеризующейся наличием основного течения вдоль поверхности мембраны и вторичного течения, перпендикулярного этому направлению.

Информация о направлении тангенциальной скорости течения раствора вблизи поверхности мембран была получена по интерферограммам, взятым из записей динамической картины и соответствующих разным моментам времени процесса при одной плотности тока (рис.4). Пульсирующий характер течения приводил к перемешиванию раствора вследствие движения вихрей, и на интерференционной картине регистрировались возникновение перегибов с образованием обратной зоны течения и существенное размытие концентрационного поля. Динамика изменения интерференционной картины свидетельствовала о циркуляции раствора на межфазной границе, так как наряду с пульсациями из ядра

течения наблюдались встречные потоки, переносившие раствор от межфазной границы в основной объем раствора.

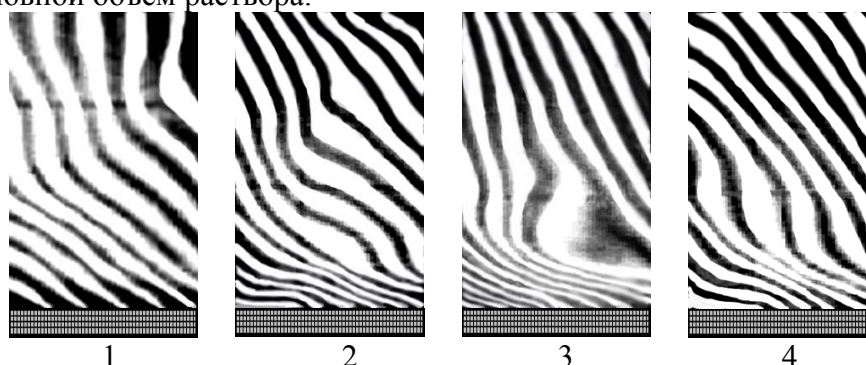


Рис.4. Интерферограммы у поверхности катионообменной мембраны МК-40 при неустойчивой стратификации раствора хлорида натрия; $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2}$ М, $i=264,5 \text{ А/м}^2$ ($35i_{\text{lim1}}$), $V=1,34 \cdot 10^{-3}$ м/с ($Re=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3}$ м, $y=2,7 \cdot 10^{-2}$ м ($0,64L$).

Визуализация течения с помощью суспензии канифоли подтвердила изменение характера вторичных течений в примембранной области от ламинарного к турбулентному при плотности тока, превышающей предельную величину в пять раз. Средняя частота пульсаций гидродинамической скорости в исследуемом диапазоне токов увеличилась более чем на порядок как при неустойчивой стратификации, так и при устойчивой стратификации системы (рис.5а).

Установлено, что при высокоинтенсивных токовых режимах величины поперечной составляющей скорости гидродинамических пульсаций, доставляющих вещество из глубины раствора к поверхности мембраны и интенсифицирующих массоперенос, были сопоставлены со скоростью подачи раствора в мембранный канал (рис.5б.). Экспериментально измеренные значения соответствовали предварительным оценкам для горизонтальной $V_y \leq 1,8 \cdot 10^{-3}$ м/с и вертикальной $V_x \leq 5 \cdot 10^{-4}$ м/с компонент тангенциальной скорости течения раствора у вертикально ориентированной гомогенной сульфокатионообменной мембраны при непроточном режиме, полученным Е.Ю.Будниковым и др. [12,13] при обработке шумовых сигналов с использованием пространственных и временных разностных моментов, а также экспериментальным величинам максимальной скорости циркуляционного ячеечного движения раствора $V \sim 3 \cdot 10^{-4}$ м/с в пространстве между горизонтально ориентированными электродами при неустойчивой стратификации [14].

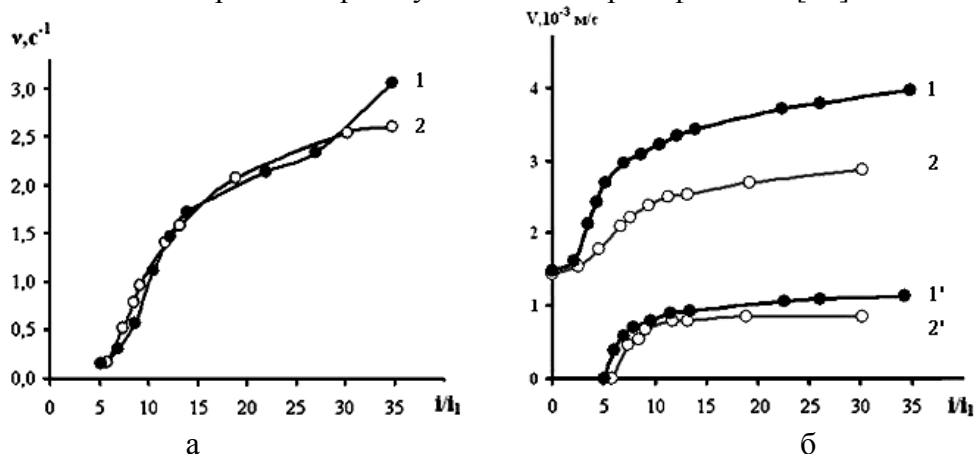


Рис.5. Частота (а), продольная (1,2) и поперечная (1',2') составляющие (б) гидродинамических пульсаций скорости в растворе на границе с мембраной МК-40

при неустойчивой (1,1') и устойчивой (2,2') стратификации; $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2}$ М, $\bar{V}=1,34 \cdot 10^{-3}$ м/с ($Re=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3}$ м, $y=2,7 \cdot 10^{-2}$ м (0,64L).

Перенос вещества конвективными потоками жидкости из объема раствора к поверхности мембраны в пульсирующем режиме был охарактеризован эффективным коэффициентом турбулентной диффузии $D_{\text{турб}}$ в перпендикулярном направлении к межфазной границе [15, с.108], который связан с величинами, характеризующими турбулентный поток

$$D_{\text{турб}}(x)=V(x) \cdot l(x) = V^2(x)/\nu, \quad (2)$$

где $V(x)$ – поперечная составляющая скорости турбулентных пульсаций, $l(x)$ – масштаб пульсационного движения в направлении к межфазной границе, который можно оценить с учетом периода T или частоты ν пульсаций скорости:

$$l(x)=V(x) \cdot T=V(x)/\nu. \quad (3)$$

В диапазоне токов $(10-30)i_{\text{lim1}}$ величина рассчитанного таким образом эффективного коэффициента турбулентной диффузии, характеризующего интенсивность перемешивания, составляла $(7,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$ м²/с и $(4,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$ м²/с при неустойчивой и устойчивой стратификации электромембранной системы соответственно, значительно превышая коэффициент молекулярной диффузии хлорида натрия в растворе ($1,5 \cdot 10^{-9}$ м²/с), что экспериментально подтверждало участие вторичных конвективных течений в процессе электропереноса и являлось свидетельством высокой эффективности перемешивания раствора за счёт турбулентных пульсаций.

По расчётам А.В. Колюбина, А.В.Максимычева и С.Ф. Тимашёва [16] эффективного коэффициента турбулентной диффузии в системе с полиамидной катионообменной мембраной без принудительного перемешивания раствора хлорида натрия на основе соотношения $D_{\text{eff}} = \delta_N^2 \cdot f$, где f – характерная частота пульсаций турбулентного потока, была получена величина $\sim 6 \cdot 10^{-7}$ м²/с. В более поздних работах эти же авторы [12, 17, 18] характеризовали эффективность доставки концентрированного электролита из объема раствора к поверхности мембраны через диффузионный слой коэффициентом «конвективной диффузии» D_C , оценка величины которого из соображений размерности $D_C = \delta_N \cdot V(x)$, где эффективная толщина диффузионного слоя δ_N – характерный линейный размер, поперечная скорость $V(x)$ – характерное время миграции заряда через диффузионный слой Нернста, показала превышение коэффициента молекулярной диффузии на порядок. Аналогичные расчёты для исследуемых стратифицированных электромембранных систем с использованием экспериментальных значений эффективных толщин диффузионных слоёв и поперечных составляющих гидродинамических пульсаций скорости выявили превышение коэффициента молекулярной диффузии на два порядка, подтвердив результаты оценок по выражению (3).

Закономерности изменения толщины диффузионного слоя. Важнейшим последствием развития вторичных конвективных течений на межфазной границе являлось уменьшение и частичное разрушение диффузионного пограничного слоя. На рис.6 представлены экспериментально полученные зависимости реальной (δ), эффективной (δ_N) толщин диффузионного пограничного слоя и размера области конвективной неустойчивости (d) от кратности превышения предельной диффузионной плотности тока. Нормировка проведена по току i_{lim1} , соответствующему первому изменению наклона вольтамперных кривых. Размер области конвективной неустойчивости d определялся как расстояние от поверхности мембраны, на котором концентрационный профиль имел неустойчивый, колебательный характер.

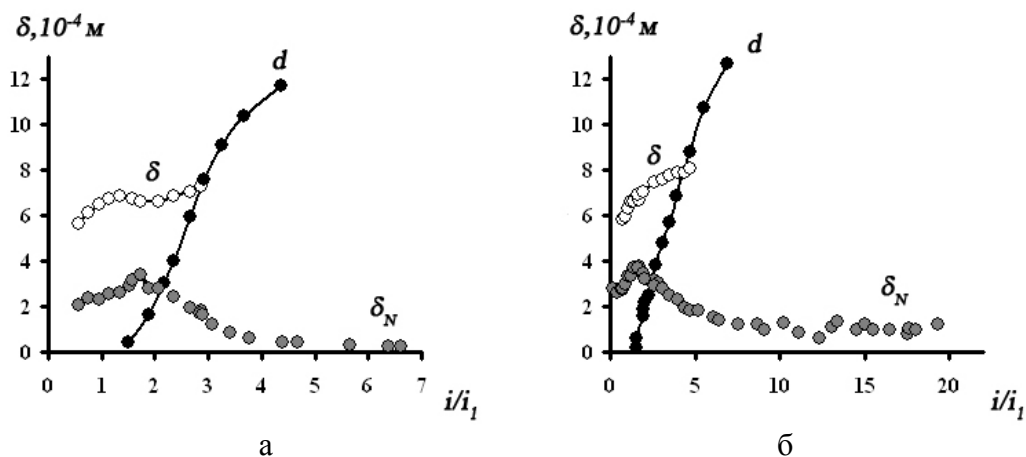


Рис.6. Реальная (δ), эффективная (δ_N) толщины диффузионного слоя и размеры области конвективной неустойчивости (d) в растворе на границе с катионообменной мембраной МК-40 при устойчивой (а) и неустойчивой (б) стратификации; $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ($Re=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ ($0,64L$)

К очевидным способам уменьшения толщины диффузионного пограничного слоя относятся увеличение скорости подачи растворов и использование спейсеров в межмембранном пространстве. Однако, любые воздействия на диффузионный слой извне (т.е. со стороны раствора) не могут его разрушить полностью [19, с.124]. Даже в условиях предельной турбулизованности основного потока поверхность мембраны или электрода тормозит текущий около неё поток, и движение затухает по мере приближения к стенке [20, с.30]. Способы разрушения δ_N -слоя изнутри за счёт развития конвективной неустойчивости на межфазной границе состоят в развитии гидродинамических пульсаций при внешних воздействиях на весь объём раствора. В частности, эффективно применение магнитогиродинамических эффектов [7], пульсирующих воздействий, таких как ультразвук, переменные, в том числе, асимметричные токи [19,21]. Источником вторичных конвективных течений, возникающих при высокоинтенсивных токовых режимах без каких-либо внешних воздействий, является сама мембрана. Вторичные конвективные потоки интенсивно перемешивают раствор электролита на межфазной границе, деформируя и разрушая диффузионный пограничный слой изнутри.

Описание соответствующих процессов в рамках концепции диффузионного пограничного слоя заключается в следующем. Конвективная нестабильность зарождается в глубине стационарного диффузионного слоя на межфазной границе мембрана-раствор при токах, в 1,5 раза превышающих ток i_{lim1} . Ее возникновение вызывает образование нестационарной части внутри остающегося неизменным стационарного диффузионного слоя. Несмотря на нестационарный и немонотонный характер формы концентрационного профиля нахождение эффективной толщины диффузионного слоя возможно исходя из геометрического смысла δ_N , как расстояния от межфазной границы до точки пересечения касательных, проведенных к концентрационному профилю на границе и в объеме раствора.

С ростом плотности тока размеры области вторичной конвекции увеличивались, и происходило постепенное разрушение стационарной части диффузионного слоя. При токах, в два раза превышающих ток i_{lim1} , конвективная нестабильность захватывала область раствора, равную толщине диффузионного слоя Нернста. Полное превращение стационарного диффузионного пограничного слоя в

нестационарный, когда область вторичной конвекции соответствовала реальной толщине стационарного диффузионного слоя, было зафиксировано в области токов, в 3-4 раза превышающих предельную диффузионную величину.

Появление вторичной конвекции у поверхности мембраны вызвало уменьшение эффективной толщины диффузионного слоя в 10 и 4 раза для устойчивой и неустойчивой стратификации электромембранной системы соответственно (рис.6). Зависимость толщины диффузионного слоя от плотности тока при сверхпредельных токах обоснована теоретически в работах [22,23с.336-340.]. Показано, что в электромембранных системах при токах, значительно превышающих предельный, уменьшение толщины диффузионного слоя может составлять более 80% от исходной величины, что согласуется с экспериментальными данными.

Классическая модель, где толщина диффузионного слоя считается неизменной, неприменима для количественной оценки экспериментальных результатов при токах выше предельной диффузионной величины. По этой причине физический смысл толщины диффузионного слоя нуждается в уточнении. Обобщение концепции диффузионного пограничного слоя заключается в предположении ненулевого градиента концентраций у поверхности мембраны, допущении отсутствия области постоянной начальной концентрации вследствие изменения характера конвекции на межфазной границе от ламинарной к турбулентной и зависимости толщины диффузионного слоя от плотности электрического тока. При этом толщина диффузионного слоя в линейном приближении Нернста представляет собой некоторую усреднённую эффективную величину и приобретает смысл формально используемого расчётного параметра.

Предпосылки развития вторичных конвективных течений различной природы на межфазной границе. Уменьшение толщины диффузионного слоя и его нестационарный характер с ростом тока связаны с появлением вторично сопряжённых гравитационных и (или) электроконвективных потоков раствора. Изменяя положение электромембранной системы в поле тяжести Земли можно определить причину и природу возникновения конвективной неустойчивости на межфазной границе. Горизонтальное положение, когда обеднённый диффузионный слой находится под мембраной, является наиболее устойчивым с точки зрения возникновения гравитационной конвекции. В случае, когда обеднённый диффузионный слой находится над поверхностью мембраны, градиент плотности раствора вызывает потерю конвективной устойчивости лишь при превышении порогового значения числа Рэлея $Ra > Ra_{cr} = 1708$ [24,25]. Возникновение и развитие электроконвекции не зависит от ориентации электромембранной системы в гравитационном поле.

Представление о роли гравитационной конвекции в образовании и развитии вторичных конвективных течений было получено из значений критериальных чисел Рэлея Ra и Ричардсона Ri . Безразмерный параметр Рэлея Ra характеризует баланс между силами плавучести, создающими неустойчивость, а так же вязкостью и молекулярной диффузией, препятствующими её возникновению:

$$Ra = Gr \cdot Sc = \frac{X^3}{\nu} \frac{g}{D} \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho}, \quad (4)$$

где $Gr = \frac{\Delta\rho \cdot g X^3}{\rho \nu^2}$ - число Грасгофа, $Sc = \nu/D$ - число Шмидта, $\Delta\rho$ - изменение плотности в области раствора с характерным размером X , g - ускорение свободного падения, ν - кинематическая вязкость раствора, D - коэффициент диффузии

вещества в растворе. В зависимости от причины возникновения градиента плотности раствора различают температурное Ra_T и концентрационное Ra_C число Рэлея.

Для характеристики режима, соответствующего изменению механизма конвекции в плоском канале, введено эффективное число Ричардсона, определяющее относительную роль выталкивающей силы, создаваемой диффузией, по сравнению с внешним течением, то есть относительную роль свободной конвекции по сравнению с вынужденной [6]:

$$Ri = \frac{Gr}{Re^2}, \quad (5)$$

где $Re = \frac{V \cdot h}{\nu}$ - число Рейнольдса, V - средняя скорость течения раствора, h -

межмембранное расстояние. В зависимости от величины числа Ri процессы определяются свободной, смешанной и вынужденной конвекцией. Гравитационная конвекция преобладает над вынужденной конвекцией при соблюдении условия $Gr/Re^2 \geq 1$, если характерный размер $X = h$.

Оценка была проведена для электромембранной системы в стратифицированном неустойчивом состоянии с учётом экспериментально измеренных реальной толщины диффузионного слоя ($\delta = 6,5 \cdot 10^{-4}$ м), локальных величин поверхностных концентрации и температуры при появлении конвективной неустойчивости на межфазной границе. При расчёте концентрационного числа Ra_C использовались величины $\Delta\rho = 0,39$ кг/м³, соответствующая разности плотностей 10^{-2} М раствора хлорида натрия ($\rho = 998,52$ кг/м³) на границе диффузионного слоя и раствора концентрации $8 \cdot 10^{-4}$ М на межфазной границе, кинематической вязкости $9 \cdot 10^{-7}$ м²/с, ускорения свободного падения $g = 9,81$ м/с². Физические предпосылки развития термогравитационной конвекции оценивались с использованием табличных значений температурного коэффициента объёмного изобарического расширения жидкости $\beta_T = 2 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹ и экспериментально измеренной разности температур на межфазной границе и в объёме раствора $\Delta t = 0,6$ °С.

Для электрохимических систем обычно в качестве характерного размера области, в которой развивается гравитационная конвекция, используют величину межмембранного или межэлектродного расстояния [23с.333,26], диаметр мембраны [12,13,17]. При рассмотрении развития гравитационной или электрической неустойчивости в приближении пограничного слоя в качестве характерного размера принимается реальная толщина диффузионного слоя [8,27]. Сравнение значений чисел Рэлея и Ричардсона, вычисленных с использованием в качестве характерных размеров толщины диффузионного слоя и межмембранного расстояния, представлено в таблице 1.

Значения критериальных величин показали, что в исследуемой электромембранной системе в масштабе диффузионного слоя ни термо-, ни концентрационная гравитационная конвекция не являлись движущей силой дополнительного к вынужденной конвекции перемешивания раствора. Рассчитанные числа Рэлея были значительно ниже критической величины $Ra_{cr} = 1708$ для плоского слоя с твердыми границами. Оценки изменения числа Рэлея из-за дополнительного джоулева разогрева жидкости проходящим током показали, что для выбранных экспериментальных условий число Ra_T превышало критическое значение при перепаде температуры в диффузионном пограничном слое $5-7$ °С, что соответствовало более чем десятикратному превышению предельной диффузионной плотности тока (рис.7). Значения чисел Ричардсона Ri , характеризующих относительную роль гравитационной конвекции по сравнению с вынужденной,

свидетельствовали о преобладании внешнего течения по сравнению с выталкивающей силой, создаваемой диффузией.

Таблица 1. Критериальные характеристики электромембранной системы в условиях возникновения конвективной неустойчивости при неустойчивой стратификации

Характерный размер							
δ				h			
Ra_C	Ra_T	Ri_C	Ri_T	Ra_C	Ra_T	Ri_C	Ri_T
530	170	0,2	0,05	$1,5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^3$	4,5	1,4

К изменению условий появления конвективной неустойчивости могло привести одновременное и взаимосвязанное действие концентрационного и температурного факторов. В случае одинакового направления концентрационного и температурного градиентов, вследствие уменьшения градиента плотности, интенсивность конвективного движения становится меньше, чем в изотермических условиях. В противоположном случае температурное поле усиливает конвекцию. Применение принципа суперпозиции при одновременном учете концентрационных и температурных факторов на появление конвективной неустойчивости нельзя считать адекватным [28-30]. Однако, для режима с чисто диффузионной кинетикой в грубом приближении можно принять, что суммарный эффект концентрационно-температурного воздействия равен сумме отдельных эффектов, если они оба дестабилизируют систему (модель Барановского–Кавчинского [31]). Результаты расчётов в масштабе диффузионного слоя, представленные в таблице 1, показали, что при возникновении конвективной неустойчивости в исследуемой электромембранной системе условие $Ra_{cr} = Ra_C + Ra_T = 1708$ достигнуто не было.

Ряд авторов возникновения конвективной неустойчивости при $Ra < Ra_{cr} = 1708$ в электродных [14,27,32-36] и электромембранных [7,8,10,37,38] системах объясняют воздействием кулоновских сил, то есть электроконвекцией. Экспериментально обнаруженные при устойчивой стратификации системы флуктуации интерференционных полос и потенциала, а также уменьшение толщины диффузионного слоя (рис.6а), которые не укладывались в рамки классической теории гравитационной конвекции, свидетельствовали о механизме, зарождение и развитие которого не зависят от положения мембраны в гравитационном поле. Таким механизмом могут являться электрические силы, обусловленные образованием на межфазной границе пространственного электрического заряда. Воздействие внешнего электрического поля даже на весьма малый, индуцированный этим полем пространственный заряд на межфазной границе, приводит, в свою очередь, к возникновению объемной электрической силы, инициирующей электроконвекцию на межфазной границе.

При любой ориентации в пространстве электрохимической системы существует порог устойчивости: электроконвекция возникает только в том случае, если плотность электрических сил превысила некоторую критическую величину. Возникновение колебаний интерференционной полосы практически при одном значении кратности превышения предельного диффузионного тока для различной стратификации электромембранной системы дает основание предположить, что такое поведение системы могло быть обусловлено электроконвекцией. Количественная оценка возможности возникновения в исследуемой электромембранной системе электроконвекции была проведена с использованием критерия Грасгофа «электрического» Gr_e [39с.76], характеризующего

относительную роль действия выталкивающей силы по сравнению с вязкостью:

$$Gr_e = \frac{X^3 F_e^0}{\nu^2 \rho} = \frac{X^3 \rho_e E}{\nu^2 \rho} = \frac{2X^2 C_0 RT}{\nu^2 \rho \cdot \delta}, \quad (6)$$

β_T, β_C – температурный и концентрационный коэффициенты объемного расширения жидкости, F_e^0 – максимальная объемная электрическая сила, ρ – плотность раствора, ρ_e – плотность электрического заряда, E – напряженность электрического поля, C_0 – концентрация вещества в ядре потока, δ – толщина диффузионного слоя. Результаты расчетов $Gr_e=4 \cdot 10^8$ показали, что объемный заряд может проявляться в значительной степени и обуславливать возникновение конвективной неустойчивости.

При выборе в качестве характерного размера величины межмембранного расстояния выявлено, что при достижении поверхностной концентрацией минимального значения $C_s=8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ($1,5 \cdot i_{lim1}$) были созданы необходимые условия для возникновения концентрационной гравитационной конвекции. Значения «температурных» чисел Ra_T и Ri_T незначительно превышали критические значения, что указывало на менее вероятное влияние термогравитационной конвекции на возникновение конвективной неустойчивости. После достижения минимального значения локальной концентрации на межфазной границе и возникновения конвективной неустойчивости дальнейшее увеличение плотности тока роста концентрационного числа Рэлея не вызывало. Увеличение гравитационного числа Рэлея было возможно лишь за счёт роста градиента температуры, так как с ростом тока локальный разогрев обессоливаемого раствора на межфазной границе становился всё более существенным, что способствовало дополнительному изменению плотности раствора (рис.7).

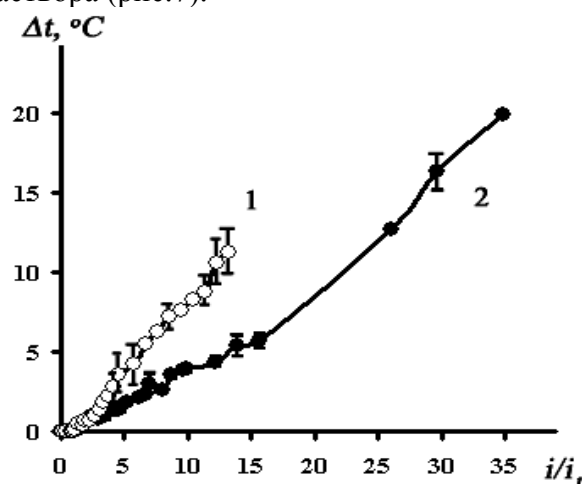


Рис.7.Изменение локальной температуры в растворе на границе с мембраной МК-40 при устойчивой(1) и неустойчивой(2) стратификации в гравитационном поле; $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2}$ М, $V=1,34 \cdot 10^{-3}$ м/с ($Re=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3}$ м, $y=2,7 \cdot 10^{-2}$ м (0,64L)

Экспериментальным доказательством влияния гравитационной конвекции явился более значительный разогрев раствора на границе с мембраной при $i > 5i_{lim1}$ для устойчивой стратификации по сравнению с неустойчивой стратификацией системы (рис.7). К тому же в гравитационно неустойчивом состоянии одновременное действие архимедовых сил плавучести и электрических сил вызывало более высокие значения амплитуды и среднего значения периода колебаний интерференционной полосы (рис.2). Как известно, в электрохимических системах с повышением температуры интенсивность электрохимических и

оптических шумов ослабевает вследствие сокращения перепада плотностей у межфазной границы и в глубине раствора, что связано с температурной зависимостью коэффициента температурного расширения воды. Повышение температуры раствора сглаживает колебания потенциала в электромембранной системе [7] и уменьшает как период, так и амплитуду колебаний в электродных системах [40]. Однако, колебания предельного тока анодного растворения, связанные с турбулентным режимом течения, исчезали при понижении температуры в связи с увеличением вязкости [41], так как коэффициент диффузии возрастает, а вязкость понижается при увеличении температуры по экспоненциальному закону.

Следует заметить, что в зависимости от условий (природа мембран и раствора, концентрация электролита, скорость подачи раствора, величина межмембранного расстояния) термогравитационная конвекция в электромембранной системе может играть решающую роль [42]. Так как коэффициент температуропроводности значительно превышает коэффициент диффузии, то возникающие нестационарные возмущения плотности как следствие возмущения температуры будут гораздо быстрее прогрессировать со временем в системе, чем процессы, обусловленные диффузией. При отсутствии принудительного перемешивания температура примембранного слоя обессоливаемого раствора возрастает вплоть до его кипения [43]. С.Ф.Тимашёвым и др. [44-47] предложена физико-химическая модель, согласно которой развитие конвективной неустойчивости в обеднённом носителями слое Нернста является результатом выделения джоулева тепла на границе мембрана - раствор.

Роль морфологии поверхности в развитии вторичных конвективных течений в примембранной области. В ряде теоретических [38,39,48-50] и экспериментальных [8,9,37,51,55] работ показано, что неоднородность поверхностного распределения плотности тока, зависящая от геометрии и состояния поверхности ионообменных мембран, инициирует конвективные механизмы переноса. Влияние геометрической неоднородности поверхности (шероховатости) на электрохимические свойства гомогенных и гетерогенных мембран было обнаружено О.В. Бобрешовой, П.И. Кулинцовым и др. [52], установившими, что предельная диффузионная плотность тока выше для гомогенных мембран, чем для гетерогенных. В работах Н.Д. Письменской [8,9] впервые экспериментально доказано, что структурные, физические и химические свойства поверхности ионообменных мембран имеют решающее значение в определении их электрохимического поведения и развитии механизмов приращения переноса ионов на межфазных границах при сверхпредельных токовых режимах. Экспериментально измеряемые методом лазерной интерферометрии толщины диффузионных слоёв сформированы в том числе и под влиянием гетерогенности мембран.

Представление о степени и масштабе неоднородности поверхности гетерогенных ионообменных мембран дали полученные с различным масштабом увеличения микрофотографии (рис.8) и АСМ-изображения (рис.9) поверхности после эксплуатации при высокоинтенсивных токовых режимах.

Результаты по определению доли проводящей (ионообменник) и непроводящей (полиэтилен) поверхности мембраны МК-40 показали, что после токо-температурного воздействия доля проводящих участков поверхности незначительно увеличилась по сравнению с кондиционированным образцом и составляла в набухшем состоянии мембраны $0,27 \pm 0,02$. Участки выхода ионообменных зерен на поверхность мембраны характеризовались размерами $(5-30) \cdot 10^{-6}$ м и наиболее крупные из них были сопоставимы с толщиной диффузионного слоя $\sim 10^{-4}$ м.

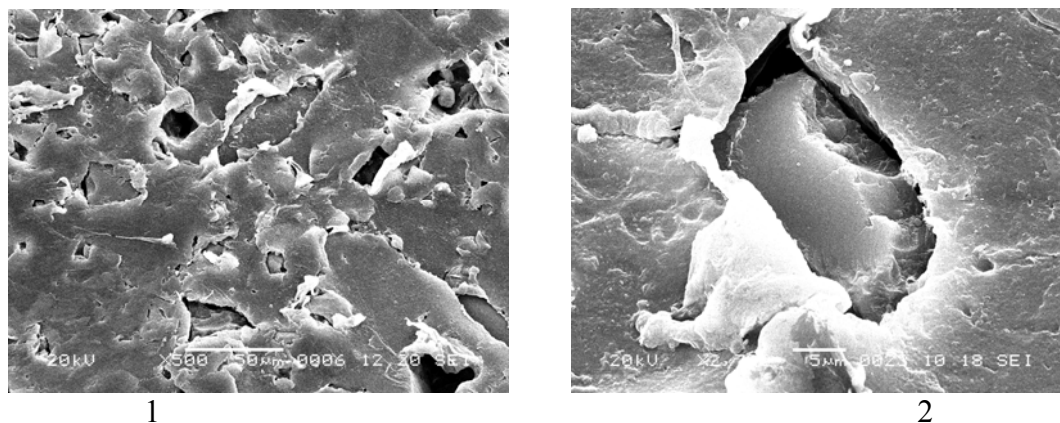


Рис.8. Микрофотографии поверхности катионообменной мембраны МК-40 после эксплуатации при высокоинтенсивных токовых режимах, полученные методом электронной микроскопии при увеличении 500(1) и 2700(2).

Микрогетерогенность поверхности ионообменных мембран обуславливала неравномерное распределение плотности тока по поверхности. Наличие непроводящих участков приводило к искривлению и сгущению линий тока в зонах хорошей проводимости. Вследствие неравномерности протекания тока локальная концентрация вещества у проводящих участков была меньше, что вызывало неоднородный нагрев поверхности, стимулирующий локальные термоиндуцированные потоки как в случае неустойчивой, так и устойчивой стратификации электромембранной системы. Образование мелкомасштабных вихрей, локализованных около источников разогрева, приводило к флуктуациям концентрационного профиля (появлению волн или «ряби» на эквипотенциальной поверхности), вызывающим соответствующие флуктуации потенциала. При дальнейшем увеличении плотности тока на процесс формирования мелкомасштабных вихрей накладывался процесс образования крупномасштабной неустойчивости в объеме раствора. А.В. Лыков и др. [6,с.277] теоретически и экспериментально показали, что в случае устойчивой стратификации жидкости подогрев верхней стенки вызывал возникновение конвективных течений, если температура поверхности была непостоянна по длине, либо изменялась с течением времени.

Неравномерное распределение локальной плотности тока порождало также неоднородность в распределении плотности пространственного заряда по поверхности мембран. Из теоретических работ Рубинштейна (Rubinstein) [48,50] и М.Х.Уртенова [39,53] известно, что такая неравномерность облегчает развитие и обуславливает интенсивность электроконвекции. Из оценок авторов [48] следует вывод, что при протекании токов выше предельной диффузионной величины через электрически неоднородную поверхность ионообменной мембраны с размером неоднородностей порядка 10^{-5} м доминирующим механизмом доставки электролита к поверхности мембраны может стать электроконвекция.

Степень интенсивности электроконвекции в значительной степени зависит от характера распределения проводящих и непроводящих участков поверхности. Оптимальной является ситуация, когда они распределены периодически с шагом примерно равным межмембранному расстоянию, которое обычно составляет $(0,5-1,0) \cdot 10^{-3}$ м [39,с.91]. В этом случае электроконвективные потоки захватывают всю область раствора в мембранном канале.

При ламинарном режиме течения шероховатость поверхности способствует возникновению турбулентности в пограничном слое и улучшению перемешивания жидкости. После токо-температурных воздействий был установлен более сильно выраженный рельеф поверхности по сравнению с кондиционированными образцами (рис.9), обусловленный увеличением слоистости структуры, расширением щелей, пор, микротрещин, появлением сквозных каналов при воздействии электрического тока и перепада температур.

В таблице 2 представлены результаты измерений стандартных параметров шероховатости ионообменных мембран. Количественные показатели характеризуют шероховатость всей площади исследуемого участка («интегральные измерения»).

Таблица 2. Параметры шероховатости поверхности ионообменных мембран в воздушно-сухом состоянии при площади сканирования $10 \times 10 \text{ мкм}^2$

Тип мембраны	Образцы мембран	Размах высот R_y , нм	Шероховатость поверхности R_z , нм	Средняя арифметическая шероховатость R_a , нм	Средняя квадратичная шероховатость R_q , нм
МК-40	После кондиционирования	179,4	88,0	9,5	14,3
	После токотемпературного воздействия	326,4	160,9	13,6	21,3
МК-41	После кондиционирования	612,7	304,0	23,5	34,7
	После токотемпературного воздействия	2027,6	1016,5	181,7	250,4
МА-40	После кондиционирования	508,2	257,2	67,5	81,0
	После токотемпературного воздействия	1401,6	702,0	139,0	179,1

При грубом увеличении (сканируемое поле $40 \times 40 \text{ мкм}^2$) отдельные локальные макронеоднородности рельефа мембраны МК-40 имели модуляции по высоте порядка $(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ м и составляли сотые доли толщины диффузионного пограничного слоя. Шероховатость поверхности R_z соответствовала $1,4 \cdot 10^{-6}$ м, а средний масштаб шероховатости R_a характеризовался размерами $6,5 \cdot 10^{-7}$ м. При предположении, что изменение толщины мембраны в процессе набухания на $(30 \pm 5)\%$ [54] происходит за счёт увеличения размера ионообменного материала, для влажного образца мембраны МК-40 характерно соответствующее увеличение измеренных параметров шероховатости. По данным профилографирования образцов набухших мембран МК-40 их поверхность характеризовалась участками со слабовыраженной сферичностью общей протяжённостью по длине и высоте $(0,5-20) \cdot 10^{-6}$ м [55].

Шероховатость поверхности мембраны инициирует возникновение локальных вторичных течений, причиной возникновения которых является отрыв потока при обтекании препятствий раствором. Формирование перед макронеоднородностью и за ней областей с возвратным течением вызывает деформацию и уменьшение толщины диффузионного слоя. Уменьшение толщины диффузионного слоя, в свою очередь, усиливает роль электроконвекции, так как при

этом область пространственного заряда занимает большую часть диффузионного слоя. Синергетический эффект обоих видов вторичных конвективных течений приводит к усилению интенсивности и значительному увеличению размеров области конвективной неустойчивости на межфазной границе [39, с.90].

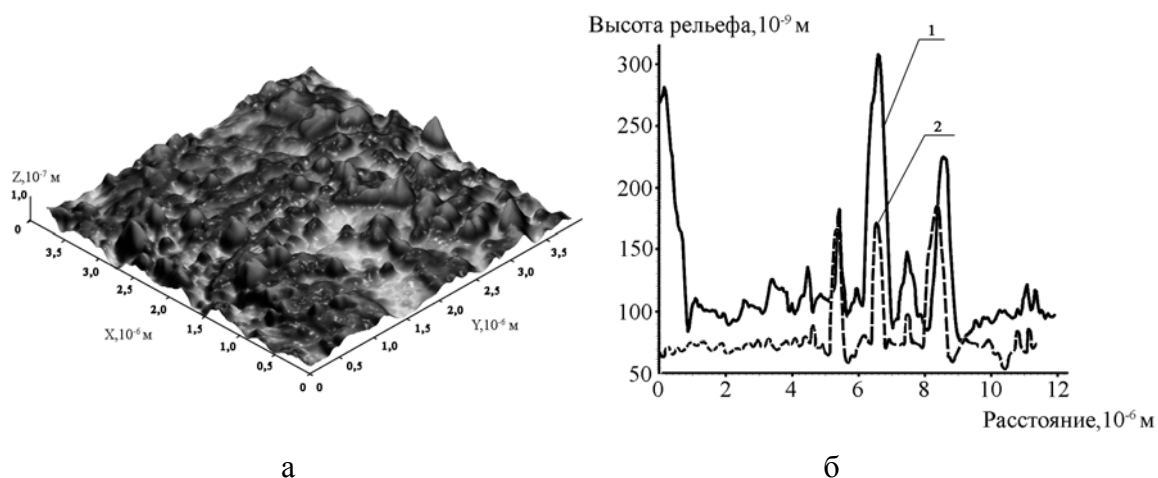


Рис.9. Трёхмерное изображение поверхности (а) и микропрофиль по линии сечения поверхности (б) катионообменной мембраны МК-40, полученные методом атомно-силовой микроскопии. Сканируемое поле $4 \times 4 \text{ мкм}^2$ (а), $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ (б). Прерывистая линия - образец после кондиционирования, сплошная линия - образец после эксплуатации при высокоинтенсивных токовых режимах

Выводы

Обобщены результаты исследования стратифицированных электромембранных систем при высокоинтенсивных токовых режимах методами лазерно-интерферометрического локального анализа, вольтамперометрии и измерения температуры. Экспериментально подтверждено влияние на структуру примембранных слоев электро- и термоконвективных потоков, появление которых вызывало нестационарный характер диффузионного слоя и приводило к его уменьшению и частичному разрушению.

Выявлены различия в характере флуктуаций интерференционных полос при устойчивой и неустойчивой концентрационно-температурной стратификации электромембранной системы, обусловленные вкладом гравитационной конвекции. Изучение гидродинамического состояния в растворе на межфазной границе с мембраной показало, что при высокоинтенсивных токовых режимах система переходила в область интенсивных конвективных течений со значительной долей турбулентности. Величины поперечной составляющей скорости гидродинамических пульсаций, доставляющих вещество из глубины раствора к поверхности мембраны и интенсифицирующих массоперенос, были сопоставлены со скоростью подачи раствора в мембранный канал. Величина эффективного коэффициента турбулентной диффузии, характеризующего интенсивность перемешивания раствора за счёт турбулентных пульсаций, превышала коэффициент молекулярной диффузии хлорида натрия на два порядка.

Микрофотографии и АСМ-изображения получены в ЦКПНО ВГУ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 06-03-96676.

Список литературы

1. Агеев Е.П. Автоколебательный массоперенос через полимерные мембраны / Е.П. Агеев // Рос. хим журн. – 1996. – Т.40, №2. – С.62-76.
2. Белоглазов В.А. Взаимодействие воды и растворов этанола с полиамидокислотной мембраной / В. А. Белоглазов, Г. А. Нетесова, В. В. Котов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Вып. 4, – С. 568-577.
3. Карпов С.И. Автоколебательная сорбция ароматических аминокислот на ионообменниках / С.И. Карпов, В.Ф. Селеменев, М.В. Матвеева // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2003. – Т. 5, № 5. – С. 198-203.
4. Тихонов Н.А. Колебания концентрации при диффузии ионов сквозь ионообменную мембрану / Н.А. Тихонов // Журн. физ химии. – 2004. – Т.78, №3. – С.525-531.
5. Васильева В.И. Лазерная интерферометрия в исследовании кинетики электродиализа / В.И. Васильева, В.А. Шапошник, О.В. Григорчук, М.Д. Малыхин // Электрохимия. – 2002. – Т.38, № 8. – С.949-955.
6. Джалурия Й. Естественная конвекция. Тепло- и массообмен / Й. Джалурия. – М.: Мир, 1983. – 397с.
7. Бобрешова О.В. Нестационарные явления при ионном переносе в электромембранных системах: дис. ... д-ра хим. наук : 02. 00. 05 : защищена 21.05.90 / О.В. Бобрешова. – Воронеж, 1989. – 300с.
8. Письменская Н.Д. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах / Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко, Е.И. Белова, Г.Ю. Лопаткова, Ф. Систа, Ж. Пурсели, К. Ларше // Электрохимия. – 2007. – Т.43, № 3. – С.325-345.
9. Письменская Н.Д. Сопряженные эффекты концентрационной поляризации в электродиализе разбавленных растворов: дис. ... д-ра хим. наук : 02. 00. 05 : защищена 26.10.04 / Н.Д. Письменская. – Краснодар, 2004. – 405с.
10. Belova E.I. Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer / E.I. Belova, G.Yu.Lopatkova, N.D.Pismenskaya, V.V. Nikonenko, Ch. Larchet, G. Pourcelly // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. – P. 13458-13469.
11. Krol J.J. Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes / J.J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann // J. Membr. Sci. – 1999. – Vol.162. – P.155-164.
12. Будников Е.Ю. Вейвлет-анализ в приложении к исследованию природы запредельного тока в электрохимической системе с катионообменной мембраной / Е.Ю. Будников, А.В. Максимычев, А.В. Колюбин, В.Г. Меркин, С.Ф. Тимашев // Журн. физ. химии. – 1999. – Т.73, №2. – С.198-213.
13. Будников Е.Ю. Пространственно-временные корреляции в диссипативной структуре, возникающей в электрохимической системе с катионообменной мембраной / Е.Ю. Будников, А.В. Максимычев, А.В. Колюбин, С.Ф. Тимашев // Электрохимия. – 2001. – Т.37, № 1. – С.95-103.
14. Весслер Г.Р. Оптическое и электрохимическое изучение диссипативных структур в растворах электролитов / Г.Р. Весслер, В.С. Крылов, П. Шварц, Х. Линде // Электрохимия. – 1986. – Т.22, № 5. – С.623-628.
15. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика / В.Г. Левич. – М. : Изд-во АН СССР, 1952. – 538 с.
16. Колюбин А.В. Использование фликкер-шумовой спектроскопии для изучения механизма запредельного тока в системе с катионообменной мембраной / А.В.

Колюбин, А.В. Максимычев, С.Ф. Тимашев // Электрохимия. – 1996. – Т.32, № 2. – С.227-234.

17. Максимычев А.В. Неравновесность и динамические явления в мембранных системах: дис. ... д-ра физ-мат. наук : 05. 17. 18 : защищена 09.06.2000 / А.В.Максимычев. – Москва, 2000. – 203с.

18. Максимычев А.В. Пространственно-временные корреляции в диссипативной структуре, возникающей в электрохимической системе с катионообменной мембраной / А.В. Максимычев, Е.Ю. Будников, А.В. Колюбин, С.Ф. Тимашев // Наука Кубани. – 2000. – Т. 5(1), №12. – С. 57-58.

19. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов / С.Ф. Тимашев. – М. : Химия, 1988. – 240 с.

20. Графов Б.М. Турбулентный диффузионный слой в электрохимических системах / Б.М. Графов, С.А. Мартемьянов, Л.Н. Некрасов, – М. : Наука, 1990, – 294 с.

21. Давыдов А.Д. Методы интенсификации некоторых электрохимических процессов / А.Д. Давыдов, Г.Р. Энгельгард // Электрохимия. – 1988. – Т.24, № 1. – С.3-17.

22. Заболоцкий В.И. Математическая модель сверхпредельного состояния ионообменной мембранной системы / В.И. Заболоцкий, К.А. Лебедев, Е.Г. Ловцов // Электрохимия. – 2006. – Т.42, №8. – С. 1-11.

23. Заболоцкий В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – М. : Наука, 1996. – 390 с.

24. Ландау Л.Д. Гидродинамика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1986. – 736 с.

25. Волгин В.М. Естественно-конвективная неустойчивость электрохимических систем / В.М. Волгин, А.Д. Давыдов // Электрохимия. – 2006. – Т.42, №6. – С. 635-678.

26. Бабюк Д. П. Численное исследование естественной конвекции в горизонтальном слое бинарного электролита при постоянном напряжении на ячейке / Д. П. Бабюк, В. В. Нечипорук, Б. В. Скип // Электрохимия. – 2001. – Т.37, № 11. – С.1306-1312.

27. Григин А.П. Влияние объемного заряда на предельный ток электроосаждения меди из раствора сульфата меди в условии естественной конвекции / А.П. Григин, Л.А. Резникова, Н.Н. Томашева А.Д. Давыдов // Электрохимия. – 2004. – Т.40, № 6. – С.723-729.

28. Бабюк Д.П. Гравитационная неустойчивость в электрохимических системах с концентрационной поляризацией / Д.П. Бабюк, В.Н. Капанов, В.В. Нечипорук // Электрохимия. – 1996. – Т.32, № 7. – С.818-822.

29. Буевич Ю.А. О совместной тепловой и концентрационной конвекции у вертикального электрода / Ю.А. Буевич, В.Н. Манкевич // Электрохимия. – 1989. – Т.25, № 5. – С.590-595.

30. Нечипорук В.В. Монотонная и колебательная неустойчивость в электрохимических системах твердые электроды – жидкий электролит с концентрационными и температурными градиентами / В.В. Нечипорук, Д.П. Бабюк, В.Н. Карпанов // Электрохимия. – 1996. – Т.32, № 7. – С.823-828.

31. Baranowski B. Experimental determination of the critical Rayleigh number in electrolyte solutions with concentration polarisation / B. Baranowski, A. Kawczynski // Electrochim. Acta. – 1972. – Vol.17. – P.695-699.

32. Александров Р.С. Численное исследование неустойчивости Рэлея-Бенара для раствора бинарного электролита в ячейке с плоскопараллельными электродами с

учетом объемного заряда / Р.С. Александров, А.П. Григин, А.Д. Давыдов // Электрохимия. – 2003. – Т.29, № 4. – С. 408-413.

33. Григин А.П. Кулоновская конвективная неустойчивость бинарного электролита в ячейке с плоскопараллельными электродами / А.П. Григин // Электрохимия. – 1985. – Т.21, № 1. – С.52-56.

34. Григин А.П. Кулоновская конвекция в электрохимических системах / А.П. Григин // Электрохимия. – 1992. – Т.28, № 3. – С.307-332.

35. Григин А.П. Распределение объемного заряда, индуцированного прохождением постоянного электрического тока в ячейке с плоскопараллельными электродами, и мелкоячеистые диссипативные структуры в бинарном электролите / А.П. Григин // Электрохимия. – 1986. – Т.22, № 11. – С.1458-1462.

36. Томашова Н.Н. Определение критического числа Рэлея для бинарного раствора методом нелинейной теории конвективной неустойчивости / Н.Н. Томашова, Г.Л. Теплицкая, А.П. Григин, А.Д. Давыдов // Электрохимия. – 2003. – Т.39, № 3. – С.252-257.

37. Рубинштейн И. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования “запредельного” тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной / И. Рубинштейн, Б. Зальцман, И. Прец, К. Линдер // Электрохимия. – 2002. – Т.38, № 8. – С.956-967.

38. Zabolotsky V.I. Coupled transport phenomena in overlimiting current electro dialysis / V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, M.Kh. Urtenov, E.V. Laktionov, H. Strathmann, M. Wessling, G.H. Koops // Sep. Pur. Tech. – 1998. – Vol.14. – P.255-267.

39. Уртенов М.Х. Математические модели электромембранных систем очистки воды / М.Х. Уртенов, Р.Р. Сеидов. – Краснодар : Изд-во Кубан. гос. ун-та, 2000. – 140 с.

40. Пархутик В.П. Информационная сущность шума : новые данные по электрохимии кремния / В.П. Пархутик, С.Ф. Тимашёв // Электрохимия. – 2000. – Т.36, №11 – С. 1378-1394.

41. Давыдов А.Д. Влияние естественной конвекции на анодное растворение горизонтально расположенного вольфрамового электрода / А.Д. Давыдов, В.С. Шалдаев, А.Н. Малофеева // Электрохимия. – 2000. – Т.36, № 12. – С.1500-1503.

42. Pismenskiy A.V. Mathematical modelling of gravitational convection in electro dialysis processes / A.V. Pismenskiy, V.V. Nikonenko, M. Kh. Urtenov, G. Pourcelly // Desalination. – 2006. – Vol.192. – P.374-379.

43. Варенцов В.К. Перенос ионов через ионообменные мембраны при электродиализе / В.К. Варенцов, М.В. Певницкая // Изв. Сиб. отд-ния АН СССР. Сер. хим. наук. – 1973. – Вып.4, № 9. – С.134-138.

44. Тимашёв С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе хаотических потоков в распределенных динамических диссипативных системах / С.Ф. Тимашёв // Журн. физ. химии. – 2000. – Т.75, №10. – С.1900-1908.

45. Тимашёв С.Ф. Информационная значимость хаотических сигналов: фликкер-шумовая спектроскопия и её приложения / С.Ф. Тимашёв // Электрохимия. – 2006. – Т.42, №5. – С.480-524.

46. Тимашёв С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе хаотических временных рядов динамических переменных и проблема отношения «сигнал – шум» / С.Ф. Тимашёв, Г.В. Встовский // Электрохимия. – 2003. – Т.39, № 2. – С.156-169.

47. Тимашёв С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе флуктуационной динамики электрического потенциала в электромембранной системе при «запредельной» плотности тока / С.Ф. Тимашёв, В.В. Григорьев, Е.Ю. Будников // Журн. физ. химии. – 2002. – Т.76, №3. – С.554-561.

48. Rubinstein I. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface / I. Rubinstein, F. Maletzki // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* – 1991. – Vol.87, № 13. – P.2079-2087.

49. Rubinstein I. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Phys. Rev. E.* – 2000. – Part A, Vol.62, №2. – P.2238-2251. Уртенев М.Х. Математические модели электромембранных систем очистки воды : автореф. дис. ... докт. физ-мат. наук : 03.00.16 / М.Х. Уртенев. – Краснодар, 2001. – 42 с.

50. Rubinstein I. Electroosmotic slip of the second kind and instability in concentration at electrodialysis membranes / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Math. Models and methods in Appl. Sci.* – 2001. – Vol.11. – P.263-300.

51. Лопаткова Г.Ю. Влияние свойств поверхности ионообменных мембран на их электрохимическое поведение в сверхпредельных токовых режимах : дис. ... канд. хим. наук : 02. 00. 05 : защищена 20.12.06 / Г.Ю. Лопаткова. – Краснодар, 2006. – 180с.

52. Балавадзе Э.М. Концентрационная поляризация в процессе электродиализа и поляризационные характеристики ионоселективных мембран / Э.М. Балавадзе, О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов // *Успехи химии.* – 1988. – Т.57, № 6. – С.103-114.

53. Уртенев М.Х. Математические модели электромембранных систем очистки воды : автореф. дис. ... докт. физ-мат. наук : 03.00.16 / М.Х. Уртенев. – Краснодар, 2001. – 42 с.

54. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки : каталог / Г.З. Нефедова, З.Г. Климова, Г.С. Сапожникова ; под ред. А.Б. Пашкова. – М. : НИИТЭХим, 1977. – 31 с.

55. Пивоваров Н.Я. Гетерогенные ионообменные мембраны в электродиализных процессах / Н.Я. Пивоваров. – Владивосток : Дальнаука, 2001. – 112 с.

Oscillatory instability of a concentration field in the stratified electromembrane systems at high-intensity current modes

Vasileva V.I.¹, Zabolotsky V.I.², Lebedev K.A.², Grigorchuk O.V.¹, Botova T.S.¹
¹*Voronezh State university, Voronezh, ²Kuban State University, Krasnodar*

The state of the interphase boundary between the membrane and the solution was investigated using laser interferometry and applying high-performance current regimes. Correlation of the current density with hydrodynamic mode in the near-membrane layers of ion-exchange membrane was found. Appearance of hydrodynamic instability in the solution was observed at the currents exceeding the limiting value. Vibration character of concentration field was visually observed and the size of instability area of this field were also determined.

Ключевые слова: электромембранные системы, конвективная неустойчивость, высокоинтенсивные токовые режимы.



УДК 541.183.2

Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор)

Печенюк С.И.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.И.В.Тананаева Кольского
научного центра РАН, г.Апатиты*

Аннотация

Рассмотрены и проанализированы закономерности сорбции различного рода анионов (простых и комплексных, неорганических и органических) на поверхности оксигидроксидов железа, титана, алюминия, хрома, циркония и марганца. Изложены основы современной теории сорбции ионов оксигидроксидами с образованием внутри- и внешнесферных поверхностных комплексов. Представлены данные изучения структуры поверхностных комплексов. Обзор охватывает период с 1986 по 2005 гг. Библиография -127 ссылок

Введение

Многие загрязнители окружающей среды (As, P, Cr, Se, Te, S, F) существуют в природе в виде анионов солей, растворенных в воде или сорбированных на компонентах почв. Их перераспределение (миграция) осуществляется путем сорбционно-десорбционных процессов. Во всех природных водах и почвах присутствуют карбонат-ионы (растворенный углекислый газ) и остатки органических кислот, которые оказывают постоянное влияние на все природные сорбционно-миграционные процессы. Щавелевая кислота содержится в большинстве растений и продуктов их разложения в природе. Фосфат-, галогенид-, сульфат-ионы также играют важную роль в биосферных процессах. Источниками поступления мышьяка, селена, хрома и других элементов в окружающую среду являются естественные (выветривание минералов и геотермальные процессы) и антропогенные факторы (рудничные воды, угольная зольная пыль, пестициды, металлургическое производство). Это важно для состояния окружающей среды, т.к. арсенит-, арсенат-, селенит- и селенат-ионы более токсичны, чем многие их органические и неорганические восстановленные формы. Сорбция и гетерогенные реакции между оксианионами и гидратированными оксидами железа, алюминия, кремния, марганца контролируют распределение оксианионов в почвенных, озерных и океанических системах. Оксиды и слабо упорядоченные гидроксиды (оксигидроксиды, ОГ) железа и алюминия являются составными частями почв, ответственными за удерживание ионов. Сорбция анионов ОГ металлов в почвах и

природных осадках (седиментах) водных систем определяет их биодоступность. Большинство рассмотренных ниже работ зарубежных авторов посвящены попыткам промоделировать поведение анионов в окружающей среде. Это объясняет, почему зарубежные авторы в качестве сорбентов избирают кристаллические ОГ.

С другой стороны, ОГ металлов являются одним из важнейших объектов химической технологии, как сырье для получения металлов, керамики и оптики общего и специального назначения, как катализаторы и носители катализаторов и наконец, как собственно сорбенты. Во всех этих случаях большое значение имеют дисперсность ОГ, конфигурация их частиц, электроповерхностные свойства. Они определяют каталитическую и сорбционную активность. Не менее важен вопрос о сорбционном загрязнении технологических продуктов оксигидроксидной природы сорбированными анионами, в связи с получением чистых оксидов.

Обзор по сорбции анионов был опубликован в 1981 г. [1]. За прошедшие годы появилось большое количество новых публикаций на эту тему, причем число публикаций о сорбции анионов, прежде относительно небольшое, увеличилось. Обзор литературы о сорбции неорганических веществ ОГ-сорбентами был опубликован также автором настоящей статьи в 1992 г. [2]. Сорбции анионов всегда уделялось гораздо меньше внимания, чем сорбции катионов. Обзор охватывает период приблизительно в 20 лет, с 1986 по 2005 гг.. Более ранние работы использованы только для сравнения или упоминания той или иной модели механизма, созданной ранее.

Недавно появился исчерпывающий обзор [3], посвященный сорбции катионов на ОГ металлов; в нем подробно описаны зависимости от реакции среды (рН) и природы фонового электролита, а также наиболее употребительные современные модели механизма сорбции: поверхностного комплексообразования (МПК) и модели MUSIC (многоцентрового комплексообразования, MUltiSite Complexation model). Применение этих моделей к сорбции анионов рассмотрено в разделе II предлагаемого обзора, который, в сочетании с обзором [3], позволит лучше понять общие закономерности и механизмы сорбции ионов. Важно подчеркнуть, что во всем мире уже достаточно давно отказались от представления о сорбции ионов оксигидроксидами как об ионном обмене, хотя некоторое внешнее сходство имеет место. Автор считал своей задачей осветить современные теоретические воззрения, поэтому в обзоре не рассматриваются такие вопросы, как синтез сорбентов и их технологические применения.

Содержание наиболее важных работ излагается в обзоре довольно подробно, чтобы дать читателю не только общие выводы, но и некоторые качественные и количественные данные для отдельных анионов и сорбентов. Обзор не претендует на исчерпывающую полноту, но работы, представленные в нем, являются типичными для настоящего времени и характеризуют уровень сорбционных исследований в различных странах и научных школах.

Методы экспериментального исследования и современные подходы к моделированию сорбционных процессов

Основными методами экспериментального исследования процесса сорбции являются: изучение зависимостей величины сорбции A (Под величиной сорбции A подразумевается количество сорбата, сорбированного единицей массы или поверхности сорбента, выражается в моль \cdot г $^{-1}$ или в моль \cdot м $^{-2}$) от рН равновесного раствора – дисперсионной среды в суспензии (рН_{суп}) и от равновесной

концентрации сорбата (сорбтива) C_p при постоянной температуре в статических условиях, что дает сорбционные фронты и изотермы сорбции, соответственно. Сорбтивом называется вещество, которое сорбируется, но еще не находится на поверхности сорбента, сорбатом - то, которое уже сорбировано, хотя это подразделение употребляется достаточно редко, чаще употребляется понятие «сорбат» для обеих форм, что и сделано в последующем тексте.

Модели механизма сорбции оценивают с точки зрения соответствия их этим данным. Авторы цикла работ [4-15], разработавшие модель CD-MUSIC (многоцентрового комплексообразования с распределением заряда, Charge Distribution MUltiSite Complexation model), называют это приближением (adjustment). Дополнительные данные, такие как зависимость A от природы и концентрации фонового электролита, измерение изменений $pH_{суп}$ за счет перераспределения протонов при сорбции между раствором и поверхностью твердой фазы, изучение конкурентной сорбции разных ионов, а также спектроскопические данные о состоянии сорбированных ионов используются, чтобы уточнить модель. Успех модели, особенно в многокомпонентных системах, зависит от корректного описания сорбционных реакций на молекулярном уровне. В настоящее время сорбцию принято рассматривать как образование комплексных соединений сорбата с поверхностными группами (сорбционными центрами, СЦ) сорбента (сорбционный или поверхностный комплекс, ПК). Как и в классической координационной химии, применяется понятие о внутри- и внешнесферных комплексах. При установлении механизма сорбции задача сводится к тому, чтобы определить, какой анион сорбируется внутри- или внешнесферным образом. По определению, внутрисферные (ВТ) комплексы образуются, если имеет место химическая связь между сорбированным анионом и поверхностным ионом металла, образующего ОГ. Во внешнесферных (ВШ) комплексах сохраняется гидратная оболочка сорбированного иона, и молекула воды отделяет его от иона металла на поверхности. Главной движущей силой ВШ-сорбции является притяжение противоположных зарядов, возможно, с участием поверхностной воды или гидроксидов как доноров протона для водородной связи.

Традиционно при моделировании механизмов сорбции западная школа исследователей уделяет большое внимание состоянию заряженной поверхности сорбента, что было отмечено еще в обзорах [2,3]. Почти во всех рассмотренных ниже работах пользуются понятием «точки нулевого заряда (ТНЗ)», которое было введено Парксом и де Бруином [16]. Иногда, хотя довольно редко, это состояние поверхности называют «точкой нулевого солевого эффекта» (ТНСЭ) [17]. Авторы [16] четко отделили это понятие от понятия «изоэлектрической точки» и определили как такое состояние поверхности, когда число поверхностных положительно и отрицательно заряженных центров одинаково (для ОГ эти центры образованы протонами и гидроксильными группами). Это представление было в дальнейшем развито различными авторами. В одной из последних работ на эту тему [18] подчеркивается, что положение ТНЗ ($pH_{ТНЗ}$) определяет сродство поверхности к ионным сорбатам.

Поскольку основные факторы, влияющие на сорбцию – это pH среды, концентрация сорбируемого иона, концентрация и природа электролита и природа сорбента, хорошая модель должна быть способна принять во внимание все эти факторы. Модели, описывающие сорбцию, различаются формой записи поверхностных реакций и описанием пограничного слоя, разделяющего сорбент и раствор сорбата. В работе [19] проведено сравнение трех наиболее широко применявшихся в 1980-х гг. моделей сорбции ионов на заряженных поверхностях

неорганических сорбентов, главным образом ОГ. Все эти модели описывали распределение ионов между поверхностью сорбента и раствором и различались числом плоскостей внутри двойного электрического слоя (ДЭС), на которых происходит сорбция, и записью поверхностных реакций. Во всех трех моделях отказались от представления о простой пропорциональности между потенциалом и зарядом поверхности и предусматривали наличие на поверхности нейтральных OH-групп. На рис.1 схематически представлены три модели ДЭС. Одноплоскостная модель (1-слойная) основана на трех основных положениях: 1) все специфически сорбируемые ионы расположены в одной плоскости и обладают одинаковым потенциалом; 2) природа фонового электролита не имеет значения; 3) продукты взаимодействия ионов с центрами поверхности ($-\text{SOH}$, $-\text{SO}^-$, $-\text{SOH}_2^+$) записываются, например, как: $-\text{SH}_2\text{PO}_4$ и $-\text{SHPO}_4^-$ и т.д. В уравнения констант равновесия всех поверхностных реакций включается множитель $\exp(-n\psi F/RT)$, где ψ – электрический потенциал в плоскости сорбции. Поскольку, согласно этой модели, ионы на поверхности замещают друг друга, в балансе зарядов используется сумма зарядов поверхностных (сорбционных) центров (СЦ). Эта модель не учитывает влияния ионной силы, нереалистична, поскольку ионы любого размера размещаются здесь в одной и той же плоскости, и не универсальна (так, она описывает сорбцию фосфат-ионов, но не описывает сорбцию фторида и т.д.)

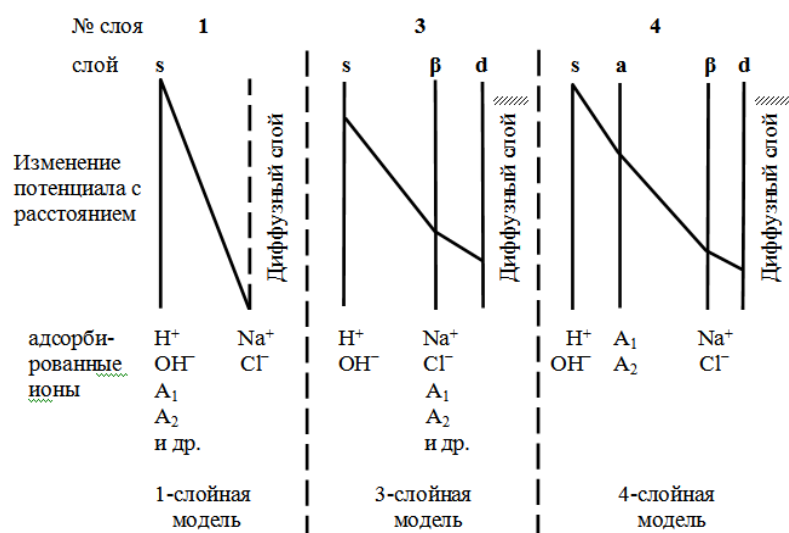


Рис.1. Диаграмма, представляющая три модели границы раздела между раствором и поверхностью, на которой адсорбируются ионы [19]. В каждом случае объем адсорбента находится слева, а раствора – справа. Диаграмма показывает главные плоскости, где расположены индивидуальные разновидности ионов, и изменение электрического потенциала с расстоянием

Трехплоскостная (3-слойная) модель предусматривает, что протоны и гидроксогруппы располагаются в отдельной, наиболее отдаленной от раствора внутренней плоскости s , в следующей плоскости β располагаются сорбированные ионы и ионы фонового электролита, и за плоскостью d (рис.1) начинается диффузный слой. Предполагается, что на поверхности возникают образования: $-\text{SOH}_2^+ - \text{A}^{2-}$, $-\text{SOH}_2^+ - \text{HA}^-$ и т.д. В уравнения констант сорбционного равновесия включается член $\exp((\psi_\beta - \psi_0)F/RT)$. Эта модель описывает влияние сорбции на электрофоретическую подвижность частиц в суспензии и влияние ионной силы на

сорбцию. Ее недостатки: во-первых, ионы с разными размерами, зарядами и разной степенью гидратации располагаются в одной и той же плоскости; во-вторых, она рассматривает поверхностные центры, как если бы они были свободными молекулами.

Значительное усложнение этой модели привело к созданию 4-слойной модели, которая основана на следующих основных положениях: 1) протоны и гидроксо-группы располагаются в отдельной, наиболее отдаленной от раствора внутренней плоскости s ; 2) в непосредственной близости к ней находится плоскость a , где расположены сорбированные ионы; 3) в плоскости β повышенная концентрация ионов фонового электролита; 4) за плоскостью d находится диффузный слой. Поверхностные центры в 4-слойной модели записываются как $S(OH_2)_2^+$, $S(OH)OH_2^0$, а сорбционные комплексы – как $S(OH)A^-$ или $S(OH_2)A^0$. Для многозарядного ионного сорбата модель допускает взаимодействие сорбента со всеми существующими в растворе его формами, но эксперимент показывает, что некоторые из них являются предпочтительными.

Авторы [19] проверили соответствие всех трех моделей экспериментальным данным для фосфат-, фторид-, сульфат- и силикат-анионов. Описан математический расчет изотерм сорбции. Показано, что изотермы сорбции фосфат-ионов на гетите, рассчитанные даже по 1-слойной модели, достаточно хорошо совпадают с экспериментальными, но рН-зависимость сорбции A удовлетворительно описывается только 4-слойной моделью. Изотермы сорбции фторид-иона на начальном участке хорошо описываются 4-слойной моделью, но в области $A > 6$ мкмоль·м⁻² экспериментальные значения при рН 4 и 5 значительно выше расчетных. Для силикат-иона рН-зависимость хорошо описывается только 4-слойной моделью, а для сульфат-иона во всех трех случаях описание рН-зависимости очень сходное и неудовлетворительное. Авторы [19] отметили, что для хорошего соответствия расчетных данных эксперименту требуется много разных и довольно произвольных допущений, и ни одна из рассмотренных моделей не достаточна сама по себе.

Пытаясь создать непротиворечивую модель, учитывающую все основные вышеперечисленные факторы, влияющие на сорбцию, 4-слойную модель ДЭС [19] дополнили обобщенным уравнением Ленгмюра [20]. Для этого суммировали уравнения для всех присутствующих в растворе разновидностей сорбата, например, для фосфат-ионов $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} . Максимальная сорбция $A_{\text{макс}}$ всех трех анионов наблюдалась при рН 3 и составляла 0.00243 ммоль·м⁻² для фосфата, 0.00174 для цитрата и 0.00271 для селенита, что соответствует 1.46, 1.05130 и 1.63 ионов·нм⁻², соответственно. Значение рН 3 часто встречается в работах как граничное, поскольку при более низких рН оксигидроксидные сорбенты теоретически могут начать растворяться. Формы изотерм сорбции весьма близки к Ленгмюровской. С увеличением рН среды A всех ионов падает в несколько раз, и для селенита почти до 0 при рН 12. ТНЗ в результате сорбции анионов смещается в кислую область: от 8.5 в 0.1 М NaCl для свободного гетита до 4.3 и 5.1 при $A_{\text{макс}}$ фосфата и цитрата, соответственно. Полученные результаты хорошо описываются принятой моделью, расчетные изотермы и рН-зависимости хорошо совпадают с экспериментальными, однако это совпадение имеет место, только если принять, что сорбируется форма HPO_4^{2-} и частично протонированный цитрат-анион.

Отвлекаясь от обсуждаемой модели, можно заметить следующее. Во-первых, и для фосфата и для цитрата $A_{\text{макс}}$ наблюдается в области рН 3, где в растворе доминирует $H_2PO_4^-$ и дважды протонированный цитрат-ион. Во-вторых, $A_{\text{макс}}$ во всех трех случаях значительно ниже, чем удельное содержание ОН-групп на гетите (см. [21]) и, наконец, A обратно пропорциональна размеру и заряду аниона. Не наводит

ли это на мысль, что многозарядные анионы занимают несколько СЦ, и что на единицу заряда расходуется 1 СЦ? Тогда в области рН 3 протонированным однозарядным анионом H_2PO_4^- требуется по одному СЦ из имеющихся реакционноспособных; в области рН 7-10 анионом HPO_4^{2-} – уже 2, при рН > 10 - 2 или 3, т.к. появляются ионы PO_4^{3-} , и если число занимаемых СЦ сорбента постоянно, сорбция уменьшается. Такое предположение хорошо согласуется с предложением [22] выражать сорбцию в моль-центрах г^{-1} . (Моль-центр - количество сорбционных центров, численно равное числу Авогадро).

Наиболее произвольными в рассмотренных моделях были допущения о природе СЦ [4]. Например, считалось, что реакционноспособным является только один центр, который и ответствен за адсорбцию протонов и перезарядку поверхности. Авторы цикла работ [4-15] и сорбционной модели CD-MUSIC, чтобы устранить этот недостаток, рассматривали гетерогенную поверхность и различные поверхностные группы для разных кристаллических граней ОГ-минералов (гиббсит, гетит, гематит и рутил), чтобы уточнить представление о природе СЦ. Показано, что константы сродства поверхностных групп к протону могут быть лучше оценены с использованием кристаллографических данных. На плоскостных гранях гиббсита присутствует только одна разновидность СЦ, реакционноспособных только при рН > 9, а на реберных – 2 разновидности, реакционноспособных во всем интервале рН. Игольчатые кристаллы гетита имеют 3 разновидности граней (рис.2): 100, 001 и 010, которые содержат, соответственно, 3.3, 8.6 и 7.1 центров нм^{-2} [5].

Авторы [4-15] отказываются от рассмотрения ионов как точечных зарядов и используют концепцию Полинга о распределении зарядов [6]. Заряд поверхности зависит от того, насколько заряд поверхностных атомов кислорода компенсирован зарядом центральных ионов. Формальная валентность связи (bond valence, Pauling bond valence concept) равна заряду катиона, деленному на его координационное число (КЧ): $v = z/\text{КЧ}$. Так, для железа в гетите при октаэдрической координации $v = +3/6 = +1/2$. Поверхностный кислород может быть координирован 1, 2 или 3 атомами железа (моно-, би- или трикоординированный кислород), в соответствии с чем при полном протонировании образуются группы $\text{MeOH}_2^{+1/2}$, $\text{Me}_2\text{OH}_2^{+1}$ и $\text{Me}_3\text{OH}^{+1/2}$, а при неполном – $\text{MeOH}^{-1/2}$, Me_2OH^0 и $\text{Me}_3\text{O}^{-1/2}$. В зависимости от рН_{суп} образуется положительно или отрицательно заряженная поверхность, заряд которой компенсируется противоионами из раствора.

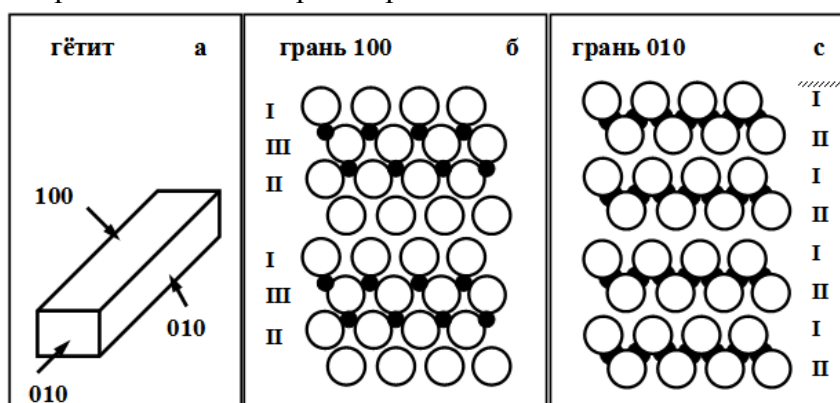


Рис.2. Схематическое представление морфологии игольчатых кристаллов гетита (а) и структуры поверхности граней 100 (б) и 010 (в) [5]. Малые кружки представляют ионы железа, расположенные ниже поверхностных групп О, ОН, ОН₂, которые показаны большими кружками. Ряды моно-, би- и трикоординированных поверхностных групп обозначены I, II и II, соответственно

В соответствии с гипотезой [6], гидратированные ионы не могут подходить вплотную к поверхности из-за гидратной оболочки, в результате чего образуется пустой слой Штерна. Протоны сорбируются в нулевой плоскости, а противоионы концентрируются в диффузном слое, и их концентрация с удалением от поверхности убывает по экспоненциальному закону (рис.3). Поверхностный заряд σ_0 нейтрализуется зарядом ДЭС σ_d . ДЭС включает в себя пустой слой Штерна, который можно рассматривать как плоский конденсатор, и диффузный слой, в котором локализованы противо- и ко-ионы. Слой Штерна ограничен двумя электростатическими плоскостями. Электростатическая плоскость в начале диффузного слоя обозначена как d-плоскость. Электростатический потенциал ψ и концентрации ионов электролита C_c и C_a являются функциями расстояния от поверхности. Хотя поверхностный заряд σ_0 представлен на рис.3 в виде прямоугольника с определенной площадью, теоретически он локализован в точечной позиции на оси абсцисс, т.е. в плоскости, а не в слое. Концентрация противоионов у границы пустого слоя может быть очень высока, что способствует образованию ионных пар с поверхностными группами. Если сорбированный ион отделен от поверхностных групп лигандами или молекулами воды, то образуется ВШ-комплекс (рис.4). На рис.4 ВШ-комплексы представлены в положении, определяемом минимальным расстоянием, на которое гидратированные ионы могут подойти к плотноупакованной металл-гидроксидной поверхности, и рассматриваются, подобно ионам в диффузном слое, как точечные заряды. ВТ-комплекс смыкается с поверхностью, проникая через слой Штерна и образуется путем лигандного обмена, имеет общие с поверхностью лиганды, присутствуя на тех же электростатических позициях, что и поверхностные ионы кислорода. Другие лиганды ВТ-комплекса представляются локализованными в плоскости внутри слоя Штерна, обозначенной как l-плоскость.

Образование внутрисферных комплексов соответствует специфической сорбции. Образование моодентатного поверхностного комплекса, например, для фосфат-иона, выражается уравнением:

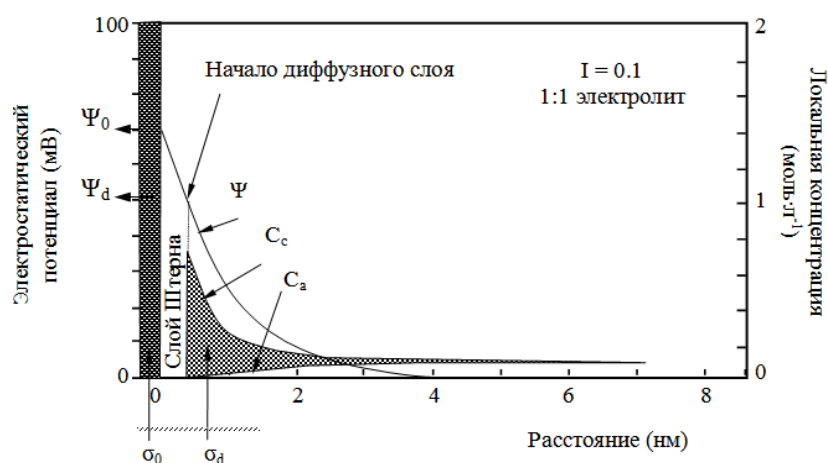


Рис.3. Пример расчетного распределения заряда на поверхности, сделанный на основе базовой модели Штерна[6]

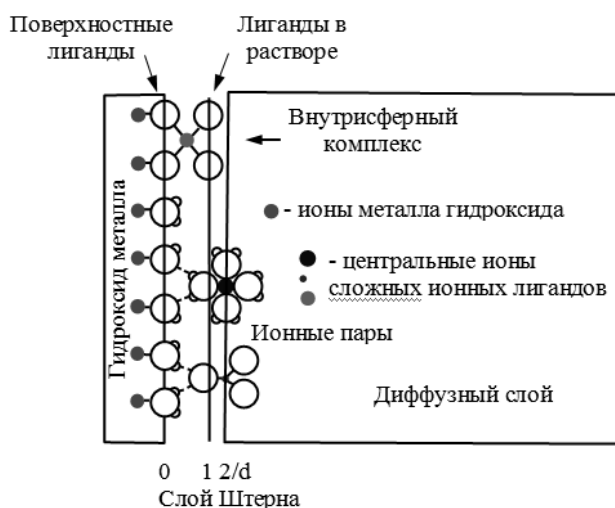
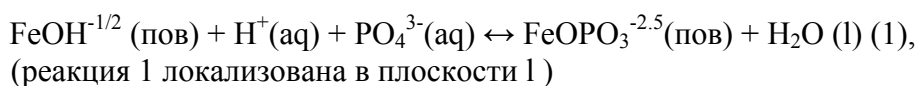
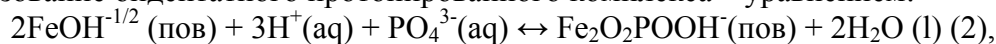


Рис.4. Схематическое представление внешне- и внутрисферных комплексов на поверхности [6]



а образование бидентатного протонированного комплекса – уравнением:



По этим уравнениям, вводя мольную долю поверхностных комплексов

$$\Theta_i = \frac{S_i}{N_{s,j}} \quad (3),$$

где S_i – поверхностная концентрация комплексов, а $N_{s,j}$ – количество центров вида j , вычисляют константы комплексообразования, например, для уравнения 1:

$$K_1 = \frac{\Theta_{\text{FeOPO}_3^{-2.5}}(\text{H}_2\text{O})}{\Theta_{\text{FeOH}}(\text{H}^+)(\text{PO}_4^{3-})} \quad (4) \text{ и т.д.}$$

Вопрос о природе СЦ связан с вопросом о ТНЗ поверхности. Значения $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ одних и тех же ОГ сильно различаются в зависимости от условий приготовления (и даже у разных авторов при одном и том же способе приготовления, табл.1). $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ характеризует поверхность, трактуя ее как однородную, вопреки действительности. Таким образом, ТНЗ не дает прямой информации о протонном средстве поверхностных групп. Наблюдаемое значение $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ определяется суммой вкладов от всех кристаллических плоскостей. Например, если расчетное значение $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ для плоскостей гетита 001 и 010 составляет 10.6, то для плоскости 100 – 7.5, а суммарное значение для кристаллов – 10. Это значение намного выше, чем обычно определяется для гетита; вероятно, имеет значение и соотношение удельных поверхностей ($S_{\text{уд}}$) граней, которое может изменяться при изменении размеров кристаллов (при измельчении). Для гематита заряд развивается в основном за счет монокоординированных ОН-групп [5,6]. На поверхности гетита доминируют группы $\text{Fe}_3\text{O}(\text{H})$, что выражается в высоких значениях $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ гетита, равных (9 ± 0.5) и соответствует высоким значениям констант протонирования этих групп. На одну кристаллическую ячейку гетита приходится 3 группы $\text{Fe}_3\text{O}(\text{H})$ и по одной группе $\text{FeOH}(\text{H})$ и $\text{Fe}_2\text{OH}(\text{H})$. Синтетический гетит с высокой воспроизводимостью получали медленным щелочным гидролизом раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с последующим старением при pH 12 и 60°C в течение 90-110 ч и очисткой диализом в течение 2

недель (табл.1). Экспериментальные и расчетные результаты хорошо совпадают. Модель позволяет одновременно описывать влияние на сорбцию и заряд поверхности концентрации, рН и ионной силы. Приведены данные ИК-спектроскопии о зависимости разновидностей сорбированных форм фосфата от рН и величины сорбции [6]. Вопрос о воспроизводимости свойств гелей ОГ является дискуссионным. Так, работы школы В.И.Сухарева, например, [23-25], базируются на предположении о принципиальной невоспроизводимости свойств оксигидроксидов, получаемых через стадию гелеобразования.

Модель CD-MUSIC детализировали и уточняли [7,8] с позиций представления о неравноценности связей Me-O в гетите, гематите, корунде, рутиле и анатазе [7] и на примере трех ОГ железа: гетита, лепидокрокита и гематита [8]. Согласно модели, протонное сродство поверхностной группы прямо связано с суммой полингových связевых валентностей координирующих их ионов металла: $\log K_H = f(ns)$, где n – число ионов металла, координированных с поверхностной OH-группой, что позволяет предсказывать значения констант сродства к протону K_H . Предсказанные значения использованы в модельных расчетах кривых заряжения поверхности ОГ $q = f(pH)$. Было показано, что только реакции протонирования 2-х групп, а именно $FeOH^{-1/2}$ и $Fe_3O^{-1/2}$, вносят существенный вклад в заряд поверхности. Выведена взаимосвязь [8] между долей одного из этих центров и ТНЗ. Для высокой доли $FeOH^{-1/2}$ предсказанная ТНЗ высока ($pH > 9.5$), и наоборот ($pH < 5$). Для равных долей этих групп ТНЗ находится между рН 5 и 9.5. Но кривые заряжения поверхности гетита не описываются данной моделью, что заставило уточнить ее с большим учетом деталей структуры сорбента. Согласно концепции Полинга, заряд равномерно распределяется при одинаковых расстояниях в координационном окружении. Соотношение между актуальной связевой валентностью s_{i-j} и длиной связи R_{i-j} , согласно Брауну [26]:

$$s_{i-j} = \frac{e \exp(R_{i-j} - R_{0,i-j})}{0.37} \quad (5)$$

где R_{i-j} – параметр, зависящий от иона, а 0.37 – найдено эмпирически как лучший параметр для всех видов связи. Значения $R_{0,Fe-O}$ рассчитаны для 3 индивидуальных кристаллических структур [8]: гетита, лепидокрокита и гематита. Исходя из полученных длин связей, были рассчитаны константы сродства к протону для различных поверхностных групп состава FeO , Fe_2O и Fe_3O . Для каждого типа групп в каждом минерале рассчитаны кривые заряжения, которые сопоставлены с экспериментальными кривыми. Наилучшее согласие в ходе кривых и значениях $pH_{ТНЗ}$ получено для гематита, а наибольшее расхождение – для гетита (~ 0.5 ед.рН). Таким образом, уточненная модель CD-MUSIC позволяет достаточно хорошо предсказывать ТНЗ. Химическая гетерогенность поверхности, по теории CD-MUSIC, создается разницей в насыщении поверхностного кислорода из-за различий в числе и длине связей металла и водородных связей.

Использование моделей связывания и макроскопических данных не обеспечивает полного понимания реально существующих механизмов. Термодинамически верные модели поверхностного комплексообразования могут иметь ограничения. Так, не очевидно, что модель, которая правильно описывает рН-зависимость сорбции какого-то компонента в простой системе, будет справедлива для многокомпонентной системы с его участием, т.к. при конкуренции очень важен тип, количество и электростатический вклад СЦ. Модель CD-MUSIC позволяет правильно рассмотреть, по крайней мере 3 вопроса: структуру поверхностных (сорбционных) комплексов (ПК), характер электростатического взаимодействия и

тип и поверхностную концентрацию СЦ, обращая особое внимание на их сродство к протонам [9]. Для обоснования модели рассмотрена конкурентная сорбция оксианионов (фосфат, арсенат и селенит), для которых имеются спектроскопические данные о природе ПК. Они указывают на образование трех ПК на гетите: монодентатного FeOPO_3 и двух бидентатных – $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{POOH}$. В первом случае доля заряда, относящаяся к поверхности, составляет 0.25, во втором – 0.5 и в третьем – 0.6. Показано, что главный фактор, контролирующий конкуренцию между разными формами связывания одного компонента - это рН среды. Найдено, что непротонированные бидентатные ПК доминируют в среднем диапазоне рН, при низких рН встречаются только протонированные бидентатные, а при высоких рН – доминируют монодентатные. На нейтральной поверхности, в ТНЗ относительное присутствие моно- и бидентатных форм фосфата м.б. оценено с использованием уравнений:



$$K = \frac{\{\text{FeOPO}_3\}\theta_{\text{H}}}{\{\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2\}(\text{H}_2\text{O})} \quad (7)$$

где θ_{H} – относительная поверхностная концентрация $\text{FeOH}_2^{+1/2}$. В ТНЗ при малых заполнениях поверхности $\theta_{\text{H}} = 0.5$, т.е. присутствуют равные концентрации $\text{FeOH}_2^{+1/2}$ и $\text{FeOH}^{-1/2}$. Константа сродства K была рассчитана из данных работы [4] и составила $10^{0.8}$. Отсюда соотношение моно- и бидентатных форм сорбата равно 12, т.е. образование монодентатных форм предпочтительно. Они же предпочтительны при высоких рН, а при низких, напротив, бидентатные. Это связано с деталями электростатического взаимодействия (в бидентатных ПК отрицательный заряд расположен ближе к поверхности, чем в монодентатных). При положительном заряде поверхности предпочтительны те формы, которые вносят на поверхность наибольший отрицательный заряд, т.к. это увеличивает энергию притяжения. При отрицательном заряде поверхности предпочтительны формы, которые обеспечивают максимальное расстояние между поверхностью и отрицательно заряженным лигандом, т.е. уменьшают энергию отталкивания, стало быть, монодентатные комплексы. (Однако все эти выводы как-будто не согласуются с обычным видом рН-зависимости величины A для большинства анионов). Относительное содержание монодентатных форм ПК уменьшается по мере насыщения поверхности анионами, что подтверждают спектроскопические данные для фосфат-, арсенат- и хромат-ионов [9]. По мере насыщения поверхности анионами на внешней плоскости слоя Штерна (рис.3) накапливается отрицательный заряд, и предпочтительно образование тех форм, которые вносят меньший отрицательный заряд на эту плоскость, т.е. бидентатных. Насыщение поверхности также способствует образованию протонированных форм ПК. При низких рН положительный заряд поверхности частиц уменьшается за счет сорбции отрицательно заряженных ионов. Для фосфата наблюдается увеличение сорбции при высоких рН с увеличением ионной силы, т.к. ионы электролита экранируют отталкивание между отрицательно заряженной поверхностью и фосфат-ионами. Поведение фосфата и арсената в растворах и при сорбции очень сходно, и аналогичны типы поверхностных комплексов. При рН 8 на поверхности гетита доминирует бидентатный ПК $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{AsO}_2$, и при низких заполнениях поверхности наблюдается также монодентатный ПК FeOAsO_3 . Вычисленные константы сродства для арсената чуть ниже, чем для фосфата, однако при совместном присутствии эти анионы способны снижать сорбцию друг друга, в зависимости от того, концентрация которого из них выше. При повышении концентрации фосфата снижается сорбция

арсената, и наоборот. Селенит-ион образует ПК $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{SeO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{SeOH}$. Величина ионной силы практически не влияет на сорбцию селенита. Наблюдается сильная зависимость сорбции селенита от pH среды: при исходной концентрации селенита $0.001 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ в интервале pH 6-9 $A=100\%$, при pH 9 A начинает уменьшаться, при pH 10 $A=95\%$, при pH 11 $A=40\%$, а при pH 12 $A \approx 0$. Использование констант сродства не приводит к хорошему описанию конкуренции фосфата и селенита. Фосфат также подавляет сорбцию селенита и наоборот, как и в случае арсената. В области низких pH сорбция HSeO_3^- незначительна [9].

Изучена [10] взаимосвязь между микрораспределением заряда в ПК и зависимостью сорбции от pH среды методом определения протон-ионной сорбционной стехиометрии. Отношение между количеством протонов, принимающих участие в процессе сорбции (десорбции), и количеством сорбированного иона, как правило, нестехиометрическое и изменяется с изменением pH, ионной силы и степени заполнения поверхности сорбента сорбатом. Экспериментальные и расчетные данные приведены на рис.5, схематические изображения ПК - на рис.4. Тот факт, что макроскопическое протон-ионное соотношение меньше стехиометрического, объясняют тем, что часть сорбированного заряда размещается на некотором расстоянии от поверхности, что приводит к ослаблению взаимодействия. Если анионы с разными зарядами образуют одностепенные ПК (что возможно для анионов, например, для PO_4^{3-} и CrO_4^{2-} , но не для PO_4^{3-} и SeO_3^{2-}), то стехиометрическое отношение для анионов с зарядом -2 и -3 будет близко к соответствующей величине для ионного обмена. Стехиометрия для анионов с одинаковым зарядом очень сходна для одностепенных анионов (фосфат, арсенат и ванадат, хромат, молибдат и вольфрамат, сульфат и селенат)[10]. Селенит, как анион с КЧ=3, отличается от анионов типа ЭO_4 . Макроскопическая протон-ионная сорбционная стехиометрия определяется в первую очередь электростатическим взаимодействием аниона с поверхностью и не зависит от внутренних констант образования ПК при условии, что присутствует только одна разновидность ПК.

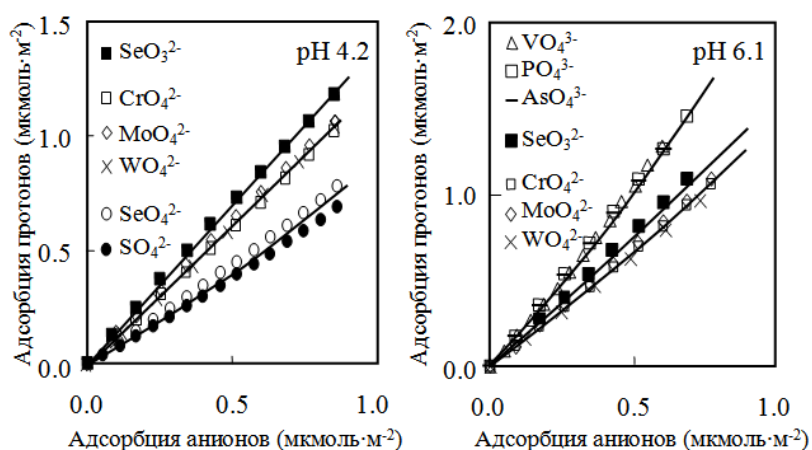


Рис.5. Потребление протонов как функция адсорбции анионов при pH 4.2 (а) и 6.1 (б) в 0.01 М растворе NaNO_3 [10]. Линии показывают результаты, предсказанные на основе РЗ по модели CD-MUSIC. Значками обозначены экспериментальные данные

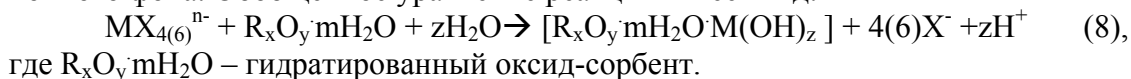
Интересно сопоставить приведенные в работах [4-10] результаты расчетов и экспериментов с результатами [22] определения удельного содержания ОН-групп на

поверхности ряда кристаллических оксидов (оксида алюминия, силикагеля, рутила, анатаза, полутораоксида хрома со структурой корунда, гематита, магнетита, диоксида марганца). Определение производили по количеству метана, выделившегося при взаимодействии реактива Гриньяра CH_3MgI с поверхностными ОН-группами оксидов в среде эфира. Оказалось, что, хотя $S_{\text{уд}}$ изучаемых оксидов различались более чем на 2 порядка (от 1 до $245 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$), удельное содержание ОН-групп составляло от 0.95 до $3.30 \text{ моль} \cdot 10^{-5} \cdot \text{м}^{-2}$, что соответствует 6-20 $\text{ОН}_{\text{нм}^2}$ (наименьшее у аморфного SiO_2 , наибольшее у магнетита). Авторы [22] придерживались модели ионного обмена на ОН-группах и представляли образование гидроксогрупп на поверхности оксидов как взаимодействие поверхностных ионов O^{2-} с молекулой воды, в результате чего образуется пара гидроксидов, один из которых основного, а другой кислотного характера (диссоциативная хемосорбция). Таким образом, половина всех поверхностных ОН-групп имеет кислотный характер, а вторая половина - основной. Если считать правильным [4-10], что не все поверхностные центры принимают участие в сорбции, то данные [4-10] и [22] не слишком противоречат друг другу. К сожалению, развиваемые в работе [22] взгляды не проиллюстрированы на примере какого-либо сорбционного процесса. Тем не менее, на них стоит обратить внимание, поскольку реакция Гриньяра позволяет определить содержание ОН-групп на поверхности, независимо от их природы и поведения.

Одна из немногих отечественных работ на рассматриваемую тему [26] посвящена анализу влияния рН среды на специфическую сорбцию анионов на оксигидроксидах. Сорбция рассматривалась как замещение ОН-групп сорбируемыми анионами с образованием на поверхности внутрисферных координационных соединений, что отвечает теории МПК.

Итак, можно констатировать, что систематические исследования механизма сорбции анионов оксигидроксидами ведет главным образом голландская школа с целью разработки исчерпывающей модели сорбции на кристаллических ОГ. Им почти удалось создать такую модель – это модель CD-MUSIC. Однако все экспериментальные данные, на которых основана модель CD-MUSIC, получены для очень низких концентраций сорбата. Используемая в работах [4-15] область – 10^{-8} до $10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Однако далеко не все исследователи пользуются этой моделью, вероятно, потому, что она требует большого числа дополнительных сведений о сорбенте. Кроме того, она не пригодна для описания целого ряда случаев.

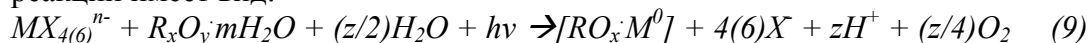
Примером такого случая является процесс гетерогенного гидролиза, изученный автором с сотр. В монографии [27] подробно описано систематическое исследование явления гетерогенного гидролиза комплексных анионов платиновых металлов (ПМ) $\text{MX}_{4(6)}^{n-}$, где М – Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Ru, а X – Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , CNS^- , SO_4^{2-} , NO_2^- . Явление заключается в том, что в процессе сорбции на ОГ (гидратированных оксидах) РЗЭ комплексные анионы во времени распадаются с полным отщеплением лигандов, которые остаются в растворе, тогда как центральные ионы комплекса-сорбата осаждаются на поверхности сорбента в виде гидроксидов. Процесс является хемосорбцией с энергией активации 60-120 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ комплекса-сорбата. Скорость процесса имеет первый порядок по концентрации сорбата и сложным образом зависит от природы и концентрации ионного фона. Обобщенное уравнение реакции имеет вид:



Было также установлено, что гетерогенному гидролизу подвергается и комплекс золота AuCl_4^- , но эти данные не были опубликованы.

Другой большой цикл исследований по сорбции тех же анионных комплексов на гранулированных ксерогелях и кристаллических образцах диоксидов титана и циркония, был выполнен Симановой с сотр. Эти работы были закончены в конце 1980-х гг. [28,29]. Было установлено, что комплексные анионы $MCl_{4(6)}^{n-}$ быстро сорбируются на диоксидах титана и циркония, а затем подвергаются медленному гидролизу в фазе сорбента. Тот факт, что хлорид- и сульфат-ионы сильно подавляют сорбцию комплексных анионов, свидетельствует о физической природе сорбции. Была установлена взаимосвязь наблюдаемых в обоих циклах работ явлений [2,27], и предложено было считать, что физическая сорбция является первой стадией трехступенчатого процесса ГГ [2].

К числу работ с кристаллическими сорбентами относится также цикл работ [30-33], в котором изучали кинетику реакций фотовосстановления комплексов $MX_{4(6)}^{n-}$, где M – Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Ru, Hg, а X – Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, CNS⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, в водных суспензиях полупроводниковых оксидов титана и железа (анатаз, гематит и смесь гетита и гематита с дырочной проводимостью и синтетический аморфный TiO₂ с электронной проводимостью) под действием непрерывного спектра лампы ДРШ-250 (гетерогенный фотолиз). Скорость процесса зависит от температуры, исходной концентрации комплекса, концентрации оксида и фонового электролита в суспензии и природы оксида. Продуктами процесса являлись металлические фазы, прочно связанные с поверхностью оксидов $R_xO_y \cdot mH_2O$. Обобщенное уравнение реакции имеет вид:



Энергии активации процесса очень низки (≤ 20 кДж/моль комплекса); из вышеуказанных комплексов восстановлению не подвергаются комплексы рутения, осмия и иридия, а также Pt(CN)₄²⁻ и HgI₄²⁻. Как видно из ур.9, в процессе принимают участие все компоненты системы. Избыток лиганда в растворе подавляет гетерогенный фотолиз. Гетерогенный фотолиз и гетерогенный гидролиз являются конкурирующими процессами. При отсутствии УФ-освещения на использованных оксидах, за исключением аморфного TiO₂, протекает гетерогенный гидролиз, В последнем случае даже при УФ-освещении протекает ГГ, чему, очевидно, способствует очень высокая $S_{уд}$ аморфного TiO₂ ($951 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), а также, возможно, электронная природа его проводимости. При отсутствии воды (в среде диметилформамида) этот процесс не идет. При увеличении исходной концентрации комплекса скорость гетерогенного фотолиза уменьшается, а при увеличении концентрации оксида в суспензии – возрастает; скорость зависит также от скорости перемешивания. Все это характерно для реакций, скоростьопределяющая стадия которых локализована на границе раздела фаз. Предложена модель механизма гетерогенного фотолиза, согласно которой нуклеофильные компоненты системы (вода, анионы электролита) сорбируются на электронных вакансиях освещенной поверхности оксидных частиц и стабилизируют их; за счет высвобожденных электронов протекает восстановление сорбированных комплексных анионов. В результате нарушения баланса электрических зарядов окисляются молекулы воды. Скорость процесса определяется скоростью образования и диффузии дырок, что объясняет низкие энергии активации процесса.

Работы [27-33] нетрадиционны как с точки зрения природы сорбата, так и в значительной степени - сорбента. Изученные в них процессы представляют особые разновидности сорбционных процессов и не могут быть описаны ни одной из вышеописанных моделей сорбции.

Экспериментальные исследования закономерностей сорбции анионов кристаллическими оксигидроксидами и природы сорбционных комплексов

Настоящий раздел состоит из двух частей: посвященной собственно сорбционным исследованиям, т.е. получению зависимостей величины сорбции от равновесной концентрации сорбата, от рН среды, природы и концентрации ионного фона, и части, посвященной изучению сорбционного комплекса инструментальными методами. Поскольку в ряде цитируемых работ содержится то и другое, в разделе III.2 приходится иногда возвращаться к работам, уже упомянутым в разделе III.1, и наоборот.

Сорбционные исследования

Подробно рассмотренная в разделе II модель CD-MUSIC основана на представлении о том, что сорбат образует с поверхностными гидроксилами внутри- или внешнесферные комплексы. Целесообразно вспомнить, как были заложены основы такого представления. Например, было установлено [34], что фосфат-, пирофосфат-, триполифосфат-, селенит-, силикат- и фторид-ионы сорбируются на ОГ специфически. Было высказано предположение, что сорбция должна происходить путем внедрения аниона в слой Гельмгольца, в первую координационную сферу иона металла на оксидной поверхности, путем замещения координированного гидроксила (механизм лигандного обмена). Эта концепция механизма сорбции анионов согласуется с тем фактом, что специфически сорбированные анионы не удаляются неспецифически сорбируемыми, тогда как обратное возможно.

При сравнительном исследовании [35] механизмов сорбции анионов на оксидах железа и хрома впервые было обращено внимание на различное поведение этих оксидов. Водная химия катионов Fe(III) и Cr(III) очень сходна, но скорости реакций замещения в комплексах Cr(III) много ниже, чем в комплексах Fe(III) [36]. Если сорбция идет по механизму лигандного обмена, то должно быть аналогичное различие в скоростях установления сорбционного равновесия. На примере сорбции фосфата нашли, что период установления сорбционного равновесия на Cr₂O₃ меньше 10 минут, тогда как на гетите - 5 часов. Авторы [35] сделали вывод, что на Cr₂O₃ наблюдается не лигандный обмен, а только первичная быстрая сорбция, очевидно, электростатическая, поскольку лигандный обмен на нем протекает крайне медленно.

Анионы традиционно подразделяются на сильно- и слабо сорбируемые на ОГ, причем это подразделение одинаково для всех наиболее изученных ОГ-сорбентов: ОГ железа, титана, циркония, хрома, алюминия и марганца. К сильно (специфически) сорбируемым относят фосфат и полифосфаты, арсенат, силикат, селенит, фторид, а к слабо (неспецифически) сорбируемым – галогениды (кроме фторида), сульфат, нитрат, селенат, и псевдогалогениды (CN⁻ и CNS⁻). Это подразделение не соответствует способности металлов ОГ к образованию классических комплексов с этими анионами. Так, для сильно сорбируемых арсената, силиката, селенита не характерны сколько-нибудь определенные комплексные соединения с железом, алюминием и хромом ни в растворе, ни в твердой фазе, тогда как, наоборот, псевдогалогениды образуют устойчивые комплексы с железом и хромом [36]. Так что переносить закономерности комплексообразования на сорбцию нужно с осторожностью.

Кроме рассмотренных выше работ, за рассматриваемый период относительно сорбции отдельных анионов появились следующие новые данные. Большое внимание и ранее, и в последние годы уделялось сорбции фосфат-иона, что столь

часто служит для создания теоретических моделей [9-13,20,34,35,37-39,78]. Наиболее интересной и окончательно установленной особенностью фосфата является то, что он (как и арсенат) сорбируется на ОГ во всей доступной области рН, т.е. и на положительно, и на отрицательно заряженной поверхности [6-13,20,37], что указывает на преобладание химических сил при сорбции над электростатическими. К тому, что уже изложено в разделе II относительно фосфат-ионов, можно добавить следующее. Величина сорбции A фосфата на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [37] при снижении рН уменьшается, зависимость A от рН представляет собой ломаную линию из 3-х участков: рН 2-4, 4-9 и 9-12. Максимальное значение A наблюдается при рН 4.5. Изотермы сорбции в интервале рН 2-9 описываются уравнением Ленгмюра, а при рН 10 и 10.5 имеют куполообразную форму. Фосфат-ион занимает на поверхности от ~ 0.4 при рН 2-6 до 1.4 центров nm^{-2} при рН 10-11. Влияние ионной силы на сорбцию фосфата практически отсутствует. Наибольшее взаимное влияние анионов наблюдается в области высоких рН среды [11]. При совместном присутствии фосфат сильно подавляет сорбцию сульфат- и цитрат-ионов, которые, напротив, мало влияют на сорбцию фосфата [11,12]. Сорбция кальция на гетите сильно возрастает в присутствии фосфата, и наоборот, но фосфат кальция на поверхности гетита не образуется [13]. С процессами, происходящими в окружающей среде с фосфат-ионом, связаны также работы [38,39]. Изучено влияние на сорбцию фосфат-ионов в засоленных почвах других анионов, содержащихся в этих почвах (сульфат, хлорид, карбонат, нитрат, бикарбонат) [38]. Было найдено, что в этих системах в наименьшей степени подавляют сорбцию фосфат-ионов карбонат- и нитрат-ионы, а в наибольшей – бикарбонат и сульфат. В природе образуются ОГ железа, видоизмененные под влиянием примесей. Изучена [39] кинетика сорбции фосфат-ионов на ОГ железа, образованных в присутствии цитрат-ионов из растворов перхлората железа в токе азота при рН 6 с последующим окислением кислородом воздуха. В этих условиях в отсутствие цитрата образуется смесь гетита с магнетитом, при концентрации цитрата $C_C = 0.001$ моль л^{-1} – лепидокрокит, при $C_C = 0.01$ моль л^{-1} – смесь лепидокрокита с аморфной фазой, при $C_C = 0.1$ моль л^{-1} – аморфная фаза. По мере увеличения примеси цитрата, (т.е. по мере увеличения доли аморфной фазы), скорость сорбции фосфат-ионов возрастает. При этом возрастает также $S_{\text{уд}}$ и $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ ОГ.

Анионы с высоким сродством к сорбенту уменьшают сорбцию тех анионов, которые имеют равное или меньшее сродство. Взаимное влияние может быть вызвано как непосредственной конкуренцией за СЦ, так и изменением заряда поверхности. Эти факторы учитываются моделью CD-MUSIC [11,12]. Изучена конкурентная сорбция фосфат- и цитрат-ионов на гетите [12]. Цитрат-ион выбран для изучения как один из анионов слабых органических кислот, которые встречаются в природных системах, и подобно фосфату соответствующий трехосновной кислоте. Казалось бы, цитрат должен вести себя аналогично фосфату. Однако сорбция цитрата, выраженная в моль г^{-1} , меньше, чем фосфата, что, возможно, объясняется тем, что цитрат в изучаемой области рН занимает большее количество СЦ, чем фосфат. Для лимонной кислоты величины констант диссоциации различаются лишь на порядок (K_1 , K_2 и K_3 равны, соответственно, $4.1 \cdot 10^{-4}$, $1.7 \cdot 10^{-5}$ и $4.0 \cdot 10^{-6}$ [40]), и расчет показывает, что при рН 4 лимонная кислота диссоциирована по первой ступени на $\sim 90\%$ и на $\sim 15\%$ по второй, и целиком в области рН 12. Однако сорбция цитрата уменьшается с увеличением рН среды и при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ не наблюдается. Цитрат в определенной мере влияет на сорбцию фосфата при их совместном присутствии в растворе: если его концентрация сильно превышает концентрацию фосфата, то сорбция фосфата уменьшается; фосфат,

напротив, сильно подавляет сорбцию цитрата во всем интервале концентраций. Эти данные говорят об образовании цитратом ВШ поверхностных комплексов, хотя конфигурация иона очень удобна для образования би- и тридентатного мостиковых комплексов. Остается полагать, что цитрат-ион слишком велик и гидратирован для образования ВТ-комплекса. Различия между поведением фосфата и цитрата не объясняются моделью CD-MUSIC.

Изучена [87] кинетика сорбции, изотермы и рН-зависимость сорбции фосфата на TiO_2 ; скорость описывается уравнением Еловича, а изотермы – уравнением Ленгмюра. При сорбции фосфат вытесняет с поверхности TiO_2 сорбированные карбонат-ионы. Это означает, что фосфат- и карбонат-ионы сорбируются на одних и тех же СЦ. Часть сорбированного фосфата может быть удалена с поверхности пленки TiO_2 посредством продолжительной промывки водой. Сорбция быстро возрастает почти до насыщения в течение ~ 15 мин, а затем медленно увеличивается в течение нескольких часов. Аналогично протекает десорбция. Изотермы сорбции имеют вид, характерный для сильно связываемого сорбата; константа уравнения Ленгмюра для изотермы, снятой при рН 2.3, равна $(3.9 \pm 0.8) \times 10^4$ лмоль⁻¹. Эта константа того же порядка величины, как вычислено для оксалата и пирокатехина на TiO_2 , которые дают значения K $10^4 - 10^5$ лмоль⁻¹ для пирокатехина и дикарбоновых кислот, сорбированных на оксидах металлов. При увеличении рН среды сорбция фосфата уменьшается до 0 при рН 11.

Вопрос о механизме сорбции сульфат-ионов до сих пор остается спорным. Большое влияние ионной силы говорит о ВШ-механизме сорбции сульфат-ионов [11]. Аналогичные данные для ближайшего аналога сульфата – селенат-иона - также говорят о ВШ-механизме образования его сорбционных комплексов. Для сульфат-ионов влияние ионной силы доходит до полного подавления сорбции. Сорбция сульфата падает до 0 при рН 8-9; форма сорбционного фронта для сульфата показывает, что при сорбции преобладают кулоновские силы, а химические довольно слабы. При совместном присутствии сульфат мало влияет на сорбцию фосфата, а фосфат подавляет сорбцию сульфата. Это подтверждает отнесение фосфат-ионов к сильно сорбируемым анионам, а сульфат-ионов – к слабо сорбируемым. При изучении конкурентной сорбции сульфат-ионов и анионов слабых органических кислот (фталевой и хелидамовой) [41] на гетите было найдено, что сорбционные характеристики сульфата и органических анионов очень схожи. Сорбция всех трех сорбатов хорошо описывается даже 2-слойной моделью [19]. Сорбируемости сульфата и органических анионов сравнимы, и сульфат активно конкурирует с последними за СЦ гетита, особенно при низких рН. Сорбция в бинарных системах хорошо может быть оценена на основе этих данных.

Авторы [42] отмечают, что среди исследователей возобладала точка зрения, что хотя сульфат- и фосфат-ионы конкурируют за одинаковые СЦ, но сульфат сорбируется за счет образования ВШ-комплексов на положительно заряженных СЦ в основном за счет электростатических сил. Одни авторы объясняют сорбционное поведение сульфата образованием ВШ-комплексов [34,41,45], другие – ВТ [44,47,48,50,51]; допускается также их сосуществование [46]. Однако сильная зависимость сорбции от ионной силы и поверхностного заряда [42] свидетельствуют в пользу ВШ-координации. Эти выводы находятся в противоречии с данными ИК-спектроскопии [47,48] об образовании мостиковых внутрисферных бидентатных ПК на поверхности гетита и $Fe(OH)_3$ (см. раздел III.2). ВТ-механизм подтверждается также работой [49], однако фосфат и даже оксалат при совместном присутствии сильно подавляют сорбцию сульфата, а фосфат даже его десорбирует [42].

Хромат в стоках переработки ядерных отходов встречается вместе с оксалат-ионами [52,53]. Поэтому вопросы о сорбции хромата и оксалата часто рассматриваются совместно. Изучены равновесия сорбции (изотермы) и pH-зависимости сорбции хромат- и оксалат-ионов на гетите при совместном присутствии и по отдельности [52,53], а также влияние ионной силы (КСИ) на величину сорбции. Найдено, что $A_{\text{макс}}$ оксалат-ионов составляет 2.2, а хромат-ионов – 2.4 мкмоль·м⁻². Изотермы сорбции хорошо описываются уравнением Ленгмюра. Зависимость A от pH имеет характерную S-образную форму (рис.6). Видно, что наклон сорбционного фронта для хромата круче, а максимум сорбции достигается при более высоких pH. Влияние ионной силы на сорбцию хромата и оксалата является промежуточным между сильным влиянием, которое она оказывает на сорбцию сульфата и селената, и слабым - для фосфата, арсената и селенита. Это свидетельствует о большом вкладе кулоновской энергии в общую энергию сорбции. Влияние ионной силы более заметно для оксалата. При совместном присутствии в области низких концентраций (0.01 и 0.05 ммоль·л⁻¹) эти анионы не влияют на сорбцию друг друга, вероятно, потому, что количество СЦ достаточно для них обоих, но в области концентраций > 1 ммоль·л⁻¹ сорбционные фронты, во-первых, сдвигаются в область низких значений pH, во-вторых, хромат в большей степени подавляет сорбцию оксалата, чем наоборот. Для существенного подавления сорбции хромата оксалатом необходимо, чтобы концентрация последнего превышала концентрацию хромата в 20 раз и более. Таким образом, хромат принадлежит к анионам, более сильно связываемым поверхностями оксигидроксидов, чем оксалат. Авторы [54,55] считают, что хромат и оксалат сорбируются на одинаковых СЦ, но не все центры пригодны для сорбции любых сорбатов. Экспериментальные данные обработаны с точки зрения МПК в сочетании с 3-слойной моделью ДЭС. Сделан вывод, что хромат и оксалат, подобно сульфату, образуют на поверхности ВШ-комплексы вида =SOH⁺-A²⁻ и =SOH⁺-HA⁻.

Сорбция хромат-ионов из разбавленных растворов соляной и азотной кислот [54] на силикагеле происходит быстро, равновесие устанавливается за ~10 мин. Величина сорбции возрастает с уменьшением pH_{суп}, и наоборот. Сродство хромат-ионов к поверхности TiO₂ сравнимо со сродством хлорид-ионов, которые составляют хромату заметную конкуренцию. Хромат-ионы сорбируются также на рутиле, несмотря на его малую S_{уд} [55]. В области pH_{суп} 2-10 найден максимум сорбции при pH 6, но при pH 10 A падает до 0. Сорбционное равновесие на рутиле устанавливается за 20-40 мин. Скорость сорбции практически не зависит от температуры, что свидетельствует о физической сорбции. Изотермы сорбции в этой системе описываются уравнением Фрейндлиха. Фосфат-, арсенат-, вольфрамат-, оксалат-, цитрат-, молибдат-, борат- и фторид-ионы подавляют сорбцию хромата в этой системе, хлорид, нитрат, ацетат, тиосульфат и роданид практически не влияют на сорбцию. При одинаковых значениях pH сорбция оксалата значительно выше, чем сульфата. Авторы [54] утверждают, что оксалат образует на поверхности гетита ВТ-комплексы.

Для молибдат-иона – аналога хромата и сульфата - известна работа [56], где изучено соосаждение катионов никеля и молибдат-анионов на поверхности γ -Al₂O₃ в зависимости от pH среды. Сорбируемость обоих ионов возрастает при совместном присутствии, но, как и в случае соосаждения ионов кальция с фосфатом [13], их соединение (молибдат никеля) на поверхности не образуется. Изотермы сорбции молибдата близки к ленгмюровским. Согласно предложенной модели сорбции, молибдат-ионы сорбируются на СЦ, образованных одной гидроксильной группой и расположенных на внутренней плоскости ДЭС (см.3-плоскостную модель [19]). Как

и для других анионов, сорбция молибдата возрастает при уменьшении pH, но при низких pH образуются и сорбируются анионы изополиоксиды $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Катионы никеля сорбируются на депротонированных гидроксильных центрах в той же части ДЭС, что и молибдат.

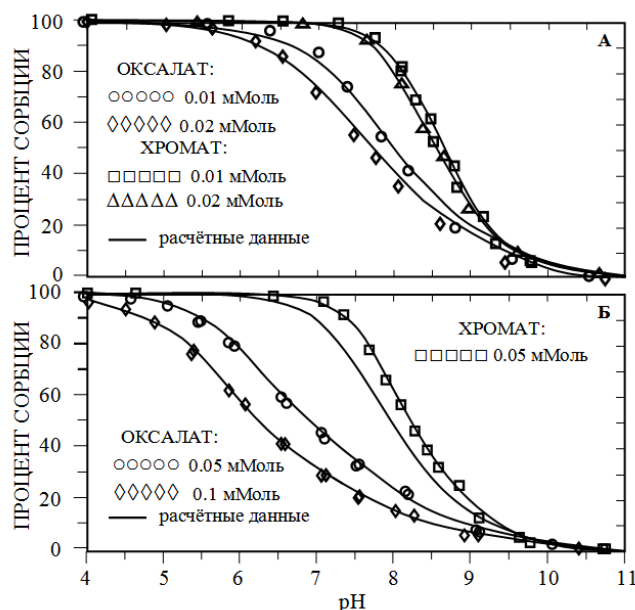


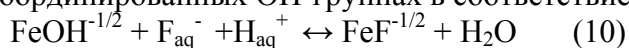
Рис.6. Зависимость сорбции хромат- и оксалат-ионов от pH среды [52]

При сорбции необходимо учитывать возможность сопряженных с нею окислительно-восстановительных реакций, на таких, например, сорбентах, как диоксид марганца [57] или манганит [58] в случае сорбции селенита и арсенита. Величины сорбции фосфат- и арсенат-ионов имеют близкие значения и уменьшаются с увеличением pH [59]. Хотя принято считать, что сродство фосфата к гетиту, гематиту и гиббситу выше, чем арсената, полученные в работе [59] данные как-будто свидетельствуют о обратном. Имеются работы о сорбции арсената на смешанных оксидах РЗЭ[60] и акаганеите[61] с высокой $S_{уд}$. Изотермы сорбции арсената на акаганеите описываются уравнением Фрейндлиха, и фосфат подавляет сорбцию арсената. Очевидно, что сродство арсената к акаганеиту ниже, чем к гетиту.

В качестве фоновых электролитов используются электролиты типа 1-1. Принято считать, что однозарядные ионы электролитов сорбируются, образуя ВШ-комплексы. Однако, влияние фонового электролита сильно зависит от природы его аниона при одном и том же катионе. Например, влияние хлорида на сорбцию сульфат-иона значительно выше, чем нитрата [14]. Сродство однозарядных анионов к поверхности сильно различается, особенно при положительно заряженной поверхности. Сродство анионов к поверхности гетита убывает в ряду: $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. В аналогичном исследовании с использованием оксида алюминия в качестве сорбента [62] и перхлоратного ионного фона сорбция галогенид- и оксигалогенид-ионов, кроме фторида и перйодата, сильно зависит от pH и уменьшается с уменьшением положительного заряда поверхности, и наоборот. В нейтральных и щелочных растворах сорбция этих анионов отсутствует. Фторид же и перйодат сорбируются не только в кислой, но и в нейтральной и щелочной среде, и сорбция ($\sim 0.2 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) почти не зависит от pH. Получен ряд сродства анионов к поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в кислой среде: $\text{ClO}_4^- < \text{I}^- < \text{ClO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{BrO}_3^- < \text{IO}_3^- < \text{IO}_4^- < \text{F}^-$. Сделан вывод, что все эти ионы, кроме IO_4^- и F^- , образуют с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ВШ-

комплексы. При изучении сорбции галогенид-анионов на природном каолините [63] установлено, что сродство хлорида к каолиниту крайне низкое, ленгмюровские изотермы сорбции фторида, бромид и йодида очень похожи друг на друга. Имеет место обычная для анионов рН-зависимость: сорбция уменьшается с ростом рН среды. Сорбция рассматривается как VIII-комплексобразование. Наиболее сильно сорбируется фторид, несколько подавляя сорбцию остальных галогенид-анионов. Зависимость сорбируемости от природы аниона: $F^- > I^- > Br^- \gg Cl^-$, что не вполне совпадает с рядом, полученным для $\gamma-Al_2O_3$ [62].

В связи с работами [14,62,63] интересно более подробно остановиться на сорбции фторид-иона на гетите [15]. С фторид-ионом со-сорбируются протоны, причем отношение сорбции ионов $H/F \approx 0.65$. Изотермы сорбции сходны с ленгмюровскими, но не вполне отвечают уравнению Ленгмюра. $A_{\text{макс}}$ фторида при постоянной $C_p=0.01$ моль \cdot л $^{-1}$ достигает 8 мкмоль \cdot м $^{-2}$. Такое высокое значение сорбции объясняют образованием соединения FeF_3 на поверхности. При $pH \geq 4$, когда это явление исключается, $A_{\text{макс}} = 4$ мкмоль \cdot м $^{-2}$, что соответствует содержанию СЦ 2.4 нм $^{-2}$. С увеличением ионной силы A фторида сильно возрастает, но скорость сорбции снижается. Сорбция фторида происходит главным образом на монокоординированных ОН-группах в соответствии с уравнением:



$A_{\text{макс}}$ на монокоординированных центрах гетита несколько ниже, чем должно соответствовать их усредненному для всех кристаллических граней значению 3.45 нм $^{-2}$, или 5.75 мкмоль \cdot м $^{-2}$, но при высоких концентрациях F^- в сорбции принимает участие некоторое количество бикоординированных групп. Хорошо выраженные максимумы на кривых рН-зависимости для сорбции F^- отсутствуют, и сорбция резко уменьшается с повышением рН, до 0 при рН 8.5 даже при максимальной концентрации фторида, что не согласуется с механизмом VT-сорбции, и что пока бессильно объяснить модель CD-MUSIC. Из числа однозарядных анионов F^- сорбируется наиболее сильно.

Поскольку в атмосфере постоянно присутствует углекислый газ, а в природных водах – карбонат- и бикарбонат-ионы, вопрос о сорбции карбонат-ионов, которые являются структурными аналогами селенит-ионов, имеет первостепенное значение. Работы, посвященные этому вопросу, встречаются редко; здесь будут рассмотрены 6 таких работ [64-67,93,118]

Присутствие карбонатов в природных водах контролирует уровень содержания в них катионов цветных металлов посредством своего влияния на сорбцию последних на оксидных минералах [64]. Изучена [64] сорбция CO_2 (карбонатов) на гетите в зависимости от $pH_{\text{суп}}$ в присутствии ионного фона 0.1 моль \cdot л $^{-1}$ $NaClO_4$, а также сорбция CO_2 в присутствии хромат-ионов. Сорбция карбонат-ионов на гетите показывает ярко выраженный максимум при рН 6 и моделируется как 2-слойной, так и 3-слойной моделями ДЭС, однако в обоих случаях расчетные кривые не слишком хорошо совпадают с экспериментальными. Слабое сродство карбоната к гетиту подтверждается, во-первых, тем, что даже концентрация перхлората влияет на величину сорбции, во-вторых, тем, что сорбция карбоната практически полностью подавляется в присутствии хромат-ионов. Однако влияние CO_2 на сорбцию катионов действительно возможно вследствие изменения заряда поверхности при сорбции CO_2 (карбонат-ионов).

Бикарбонат-ионы сорбируются на оксидах титана и алюминия [65,66] в области рН от 1,5 до 10 с широким максимумом при рН 4-6. На каждый ион HCO_3^- удалялось в среднем 2,3 H^+ из жидкой фазы (либо путем со-сорбции, либо нейтрализацией протона). $pH_{\text{ТНСЭ(ТНЗ)}}$ возрастал в результате сорбции от 5,7 до 6,2.

Эти исследования косвенно показали, что моделирование адсорбции протонов оксидами может быть осложнено присутствием небольших количеств неорганического углерода.

Кристаллические полиморфные образцы ZrO_2 (моноклинный, тетрагональный и смешанный из этих двух модификаций) хорошо сорбируют CO_2 из газовой фазы [67]. Различные кристаллические формы ZrO_2 показывают разные сорбционные свойства по отношению к CO_2 . На образцах с моноклиной структурой образуются гидрокарбонаты и моно- и бидентатные ПК: $=Zr-O-CO(OH)$, $=Zr=O_2CO$ или $=Zr-OSO_2$. Это является отражением факта, что поверхностная активность создается ОН-группами, координационно-ненасыщенными (кнс) O^{2-} -центрами и кнс-парами $O^{2-}-Zr^{4+}$. На образцах с тетрагональной структурой образуются би- и полидентатные ПК $=Zr=O_2CO$ или $(ZrO)_3C$, что отражает наличие пар $O^{2-}-Zr^{4+}$ и близко расположенных центров Zr^{4+} . Бидентатные карбонаты на моноклинных и тетрагональных образцах показывают разные частоты в ИК-спектрах и имеют разную термическую устойчивость, что указывает на разную основность кнс-центров $O^{2-}-Zr^{4+}$. Моноклинная структура дает СЦ с более высокой энергией, чем тетрагональная. Более основные СЦ ассоциируются с кнс-парами $O^{2-}-Zr^{4+}$. Однако $S_{уд}$ и текстура поверхности образца также влияет на энергию СЦ; чем больше $S_{уд}$, тем она выше. Таким образом, для некоторых ОГ следует считаться не только с сорбцией карбонат-ионов из раствора, но даже с сорбцией углекислого газа из воздуха, особенно, как будет показано ниже, для аморфных ОГ.

Представляют интерес немногочисленные работы, посвященные сорбции анионов, которые редко встречаются в литературе в качестве сорбатов, например, анионов гетерополикислот. Каталитические свойства гетерополисоединений в последнее время привлекают все большее внимание из-за их универсальности. Гетерополикислоты являются сильными кислотами по Бренстеду и способны катализировать обратимые окислительно-восстановительные реакции в мягких условиях. Гетерогенные катализаторы такого рода создаются на носителях. Изучена [68] сорбция ионов $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ на TiO_2 , SiO_2 и $\gamma-Al_2O_3$ при комнатной температуре. Анион осаждается на поверхности оксидов в неразложившемся виде и в рентгеноаморфной форме, что указывает на высокую дисперсность сорбированного вещества. Наблюдается частичная полимеризация исходного аниона до $[P_2W_{18}O_{62}]^{7-}$ и $[P_2W_{21}O_{71}]^{7-}$. Рассмотрена кинетика сорбции молибдат-ионов [69] и сорбция вольфрамат- и молибдат-ионов на поверхности $\gamma-Al_2O_3$, TiO_2 и их смеси, предварительно прокаленных при $400^\circ C$ [70]. Анионы WO_4^{2-} и $Mo_7O_{24}^{6-}$ ведут себя аналогично другим анионам при сорбции из водных растворов: их сорбция зависит от pH среды и возрастает с уменьшением pH и наоборот. Чтобы определить характер связи анионов с поверхностью, изучили обмен сорбированных ионов с сульфат-ионом. Оказалось, что часть ионов десорбируется, а часть связана необратимо. Авторы считают, что десорбируемые ионы связаны электростатически, и что необратимая сорбция происходит на основных ОН-центрах. Сорбция молибдата значительно выше, чем вольфрамата. При совместном присутствии суммарная сорбция обоих анионов выше, чем сорбция каждого из них по отдельности, но ниже их суммы. По-видимому, эти ионы отчасти сорбируются на одних и тех же центрах.

Моно- и полифосфонаты $R_3CPO(OH)_2$, где R – аминоэтил-, иминодиметилен-, нитрило(трис)метилен≡ и другие радикалы, в т.ч. производные этилендиамина, являются загрязнителями окружающей среды, в которую они поступают из производств детергентов, текстильной, нефтяной промышленности. Главный путь их удаления из окружающей среды – сорбция. Изучена сорбция $R_3CPO(OH)_2$ на гетите и влияние на нее катионов кальция, меди, цинка и железа [71]. Вид изотерм и pH-

зависимости сорбции для фосфонатов имеют вид, типичный для анионов, сорбируемых с образованием ВШ-комплексов: изотермы Ленгмюра и прекращение сорбции при $\text{pH} \geq 10-12$. В присутствии катионов металлов при сравнимых концентрациях фосфонатов и катионов заметного влияния катионов на сорбцию не наблюдается. При избыточных концентрациях катионов наблюдается значительный рост сорбции. Явление объясняют образованием тройных поверхностных комплексов и сорбцией на гидроксидах примесных катионов.

Удалось найти работы по сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [72] и цианидных комплексов меди на TiO_2 [73]. Механизм сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$ [72] оценивали по коагулирующей способности этих анионов в суспензии монодисперсного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером частиц около 1 мкм. Сделан вывод, что ферроцианидные анионы сорбируются неспецифически, образуя с поверхностью ВШ-комплексы. В работе [73] проведено сравнительное изучение сорбции на TiO_2 (смесь анатаза и рутила с $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} 5.5$) катионов Cu^{2+} , анионов CN^- и комплексных анионов $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{(x-1)-}$, где $x=2-4$, которые, по утверждению автора, образуются в растворе при окислении цианида $\text{Cu}(\text{II})$. Если сорбция Cu^{2+} достигает 100% при pH среды ≥ 7 в области концентраций $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-3}$ моль/л⁻¹, сорбция CN^- в той же области концентраций не превышает 45% в точке максимума при pH 7. Сорбция меди в присутствии цианида зависит от соотношения $\text{Cu}(\text{II}) : \text{CN}^-$. Чем выше избыток лиганда, тем больше подавляется сорбция меди, и при 10-кратном избытке сорбция меди равна 0 во всем интервале pH среды. Отсюда следует, что на слабокислотном сорбенте анионы $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{(x-1)-}$ не сорбируются в области положительного заряда поверхности, т.к. при $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} 5.5$ он мал даже при pH среды 3, и, разумеется, не сорбируются на отрицательно заряженной поверхности. Все это свидетельствует о чисто электростатическом взаимодействии комплексных анионов с поверхностью в отсутствие гетерогенного гидролиза. Гетерогенного гидролиза комплексных анионов в этом случае не происходит, т.к. $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ слишком низок, что подтверждает принципы, сформулированные в работе [27].

На основе рассмотренных выше литературных данных составлен следующий ряд сорбируемости анионов на ОГ-поверхностях: $(\text{H})\text{PO}_4^{(1-3)-}$, $(\text{H})\text{AsO}_4^{(1-3)-} \gg \text{SeO}_3^{2-}$, F^- , $\text{IO}_4^- > (\text{H})\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3^{(1-3)-} \geq \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{MoO}_4^{2-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$, SeO_4^{2-} , $\text{SO}_4^{2-} > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$, $\text{IO}_3^- > \text{BrO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{ClO}_3^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. Каждый предыдущий член этого ряда при сорбции может вытеснять все последующие или значительно конкурировать с ними.

Изучение структуры сорбционных комплексов

Работы, посвященные изучению ПК, образованных сорбированными анионами, выполняются инструментальными методами. Ниже употребляются следующие обозначения методов исследования: спектроскопия тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей – XAFS; она же расширенная – EXAFS; фотоэлектронная спектроскопия рентгеновских лучей – XPS; порошковая рентгеновская дифракция – XRD. Спектроскопия поглощения рентгеновских лучей ближнего края – XANES, инфракрасная спектроскопия внутреннего отражения с применением Фурье-преобразований, разновидности CIR-FTIR и ATR-FTIR. Они имеют целью получение детальной структурной информации о результатах взаимодействия ионов на границе раздела твердое тело/жидкость, которая необходима для количественного описания межфазных процессов. Вопрос о механизме сорбции оксианионов селена на гетите пытались разрешить методом EXAFS [74]. Селенит-ион принадлежит к числу анионов, имеющих высокое сродство к ОГ-поверхностям, а селенат – низкое сродство. Найдено, что в ПК селенит-иона на гетите расстояние Se-Fe составляет 3.38 Å, а угол Se-O-Fe – 134°. Сделан вывод, что

селенит образует ВТ-комплексы, а селенат – ВШ. Имеют место расхождения [79] между данными EXAFS в пользу образования селенатом ВШ-комплексов, и данными FTIR в пользу образования ВТ-комплексов. В работе [79] обращают внимание на разницу между высушенными (для FTIR) и влажными (для EXAFS) образцами с гетитом и свежесажженным ОГ железа(III) в качестве сорбентов, что учитывают далеко не все исследователи. Авторы [79] все-таки пришли к выводу, что в этих случаях селенат-ион образует ВТ-комплексы. Этот вывод ставит под вопрос применимость зависимости сорбционных изотерм от ионной силы как критерия образования ВТ- или ВШ-комплексов.

Наибольшее число структурных исследований посвящено ПК мышьяка [76,77,80,83,85,86,88-90]. В работах [76,77] в качестве сорбента использован ферригидрит $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$. Ферригидрит является продуктом низкотемпературных геохимических процессов в земной коре. Размеры первичных частиц ферригидрита составляют 15-40Å, но в условиях, благоприятствующих коагуляции, они могут образовывать большие флокулы или агрегаты. Механизм сорбции на таких пористых агрегатах мало известен. Реакционная способность твердых тел в контакте с водными растворами определяется, как известно, их поверхностной структурой.

Таблица 1. Характеристики кристаллических сорбентов

№ п/п	Наименование	Способ приготовления или марка	$S_{уд}, м^2/г$	$pH_{ТНЗ}$	ссылка
1	2	3	4	5	6
1	Гетит	0.5 М раствор $Fe(NO_3)_3$ + 2.5М NaOH и 90-110 ч при pH 12 и диализ 2 недели	105±5	9.5±0.1	5
2	Гетит	Как в [5]	95	9.3	7
3	Лепидокрокит	Согласно [91]	73	8	7
4	Гематит	Согласно [91]	36.5	9.4	7
5	Гетит	Как в [5]	96.4	9.3	9
6	Гетит	Как в [5]	96.4	9.2	11,12
7	гетит	Как в [5]	92.4	9.2	14
8	Гетит	Как в [5]	105	9.5	15
9	Гетит	Согласно[36]	81	8.5	20
10	Y_2O_3	Кубический, ИГО-03	15.9	7.60	27
11	Sm_2O_3	Моноклинный, СаО-03	3.6	7.45	27
12	Yb_2O_3	Кубический,	5.5	7.15	27
13	$\gamma-Al_2O_3$	Промышленный образец	117	-	37
14	гетит	Согласно [43]	79.4	8.0	41
15	Гетит	Согласно[43]	82	7.8	42,59
16	Гематит	Природный, Swiss Gotthard	240 ^a	-	46
17	Гетит	Согласно[36]	66	9.3	52,53
18	Гетит	Согласно [43]	39.1	-	51,81
18	TiO_2 /силика-Гель	Гидролиз $TiCl_4$ на поверхности силикагеля	308	-	54
19	Рутил	Реактивный образец	4.3	-	55
20	$\gamma-Al_2O_3$	Промышленный Houdry Но 415	123	-	56
21	Манганит Г-MnOOH	Окисление $MnSO_4 \cdot H_2O_2$ в аммиачной среде	30.5	1.5	58

Таблица 1. (продолжение)

22	акаганеит	Щелочной гидролиз FeCl ₃ с Отмывкой и гранулирование высоким давлением	250-300	-	61
23	Каолинит	Природный	12	8.8	63
24	Гетит	Как в [43]	45	8.9	64
25	TiO ₂	Degussa P25	50	-	68
26	γ-Al ₂ O ₃	Ketjen CK 300	260	-	68
27	γ-Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Совместное гелеобразование	360	-	68
28	TiO ₂	Промышленный Riedel-de Haen	9.8	-	70
29	SiO ₂	Промышленный Grace	311	-	70
30	γ-Al ₂ O ₃	Промышленный Akzo Chemie	280	-	70
31	TiO ₂	Degussa P25	50	5.5	73
32	Гетит	Согласно [43]	81	-	75
33	Анатаз	Реактивный Degussa P-25	50	-	77
34	Гетит	Согласно [43]	80	-	82
35	Гетит	0.2 М раствор Fe(NO ₃) ₃ + 0.2М NaOH и 48 ч при pH 11, отмывка и сушка 16ч при 70 ⁰ С	45	-	85
36	Гетит	Согласно [91]	34	-	89
37	Гематит	Согласно [91]	20	-	89
38	Лепидокрокит	Согласно [91]	88	-	89

Ферригидрит - наименее упорядоченная разновидность твердых ОГ железа. Для изучения локальных структур использован метод EXAFS. Сорбированный арсенат получали также на гетите, акаганеите и лепидокроките. Путем анализа спектров EXAFS определены межатомные расстояния в ферригидрите и кристаллических модификациях FeOОН и в свободном (в растворе) и сорбированном арсенате. Подробно описан анализ спектров и методика расчетов. Промоделированы структуры ферригидрита и расположение сорбированного арсената. Арсенат сорбируется на поверхности ферригидрита, образуя главным образом ВТ-бидентатный (мостиковый) ПК, используя апиальные кислороды гидроксидов двух соседних атомов железа в октаэдре Fe(O,ОН)₆[76]. Монодентатные ПК также наблюдаются и составляют ~30% всех поверхностных образований арсената. Сравнимые количества моно- и бидентатных ПК наблюдаются только при малых заполнениях поверхности, причем с увеличением заполнения доля монодентатных комплексов уменьшается. Аналогичным образом арсенат сорбируется на кристаллических модификациях FeOОН. Авторы полагают, что фосфат сорбируется на ОГ железа таким же образом. По сравнению с ПК арсената на кристаллических модификациях FeOОН арсенатные ПК на поверхности ферригидрита менее структурно упорядочены, вероятно, вследствие собственной разупорядоченности ферригидрита и разнообразия его полимерных структур. Старение образцов ферригидрита приводит к усилению его полимеризации. При старении образуются гетитоподобные структуры. Присутствие сорбированного арсената замедляет старение.

Поскольку в работе [77] было указано на существование двух разновидностей ПК сорбированного арсената, была предпринята попытка уточнить вид ПК арсената

на ОГ железа[80]. Ранее[79] был идентифицирован ПК для селената и показано, что в этом случае не наблюдается простая угловая связь между тетраэдром сорбата и октаэдром $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$, которая имеет место для арсената. Представление о сорбции арсената на свободных ребрах $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ [79] является очень важным для понимания структурных изменений в ферригидрите при увеличении сорбции арсената и времени старения. В частности, так объясняется на молекулярном уровне подавление роста частиц с образованием цепей из октаэдров и замедления превращения ферригидрита в гематит.

Для изучения [83] ПК арсената и арсенита на гетите при их содержании ~ 0.2 ммоль \cdot г $^{-1}$ были использованы методы T-FTIR (трансмиссионная) и ATR-FTIR. Образцы для спектроскопии высушивали при комнатной температуре. Найдено, что большая часть как арсенат-, так и арсенит-ионов замещают две монокоординированных OH-группы с образованием двухядерных мостиковых ПК $\text{Fe}-\text{O}-\text{AsO}(\text{OH})-\text{O}-\text{Fe}$ и $\text{Fe}-\text{O}-\text{As}(\text{OH})-\text{O}-\text{Fe}$. Однако их влияние на би- и трикоординированные поверхностные OH-группы различно. Методом EXAFS показано[85], что арсенат и хромат образуют на поверхности гетита три различных ПК (рис.7) Основанием для такого вывода послужили полученные величины расстояния анион-Fe. При низких степенях заполнения поверхности доминирует монодентатный комплекс ^1V , при средних сосуществуют ^1V и бидентатный ^2E , а при очень высоких – доминирует бидентатный двухядерный ПК ^2C (см.также рис.8). Установлено, что As(III), как и As(V), имеет высокое сродство к поверхности гетита и образует с ними ВТ-бидентатный мостиковый ПК[88]. Длина связи As(III)-Fe в этом ПК равна 3.38Å. Это близко к приведенным для других оксианионов, например, для селената и селенита. Интересно, что As(III) в таком ПК устойчив к окислению. Для EXAFS-измерений использовали влажную пасту, которую хранили 2-3 дня перед опытом.

В работах [88,89] с использованием метода EXAFS, сорбентами служили синтетические кристаллические диоксиды марганца [88] и ОГ железа(III) [89], а сорбатами – арсенат и селенит-ионы. Как было отмечено выше, диоксиды марганца отличаются от других ОГ-сорбентов тем, что на них возможны окислительно-восстановительные реакции с сорбатом; сорбатом-восстановителем здесь является селенит-ион. Сорбцию проводили в области pH 5-8, т.е. в области, где изучаемые анионы частично протонированы. Максимальной сорбции на диоксидах Mn соответствовало покрытие поверхности, равное 1-2 мкмоль \cdot м $^{-2}$. Найдено, что сорбционные образцы арсенат/ MnO_2 имеют среднее расстояние As-O 1.70Å, которое чуть длиннее расстояния в арсенате Mn(II). Это соответствует сорбированным формам AsO_3OH или $\text{AsO}_2(\text{OH})_2$, и близко к расстоянию, определенному для арсената, сорбированного на поверхности ОГ железа. Арсенат марганца на поверхности в результате сорбции не образуется. Модели сорбционной геометрии As(V), основанные на полученных из EXAFS межатомных расстояниях, созданы с использованием идеальных октаэдров MnO_6 с расстоянием Mn-O 1.90 Å (EXAFS). Расстояние As-Mn ~ 3.16 Å, полученное обработкой данных EXAFS, может быть отнесено к бидентатному мостиковому ПК, аналогичному найденному для сорбции As(V) на ОГ железа(III). Доминирующий ПК арсената на диоксидах марганца базируется на двух соседних атомах Mn на поверхности. Данные для сорбции селенита не дают окончательных доказательств образования аналогичных ПК, вероятно, отчасти из-за восстановления Mn(IV) до Mn(II) селенитом.

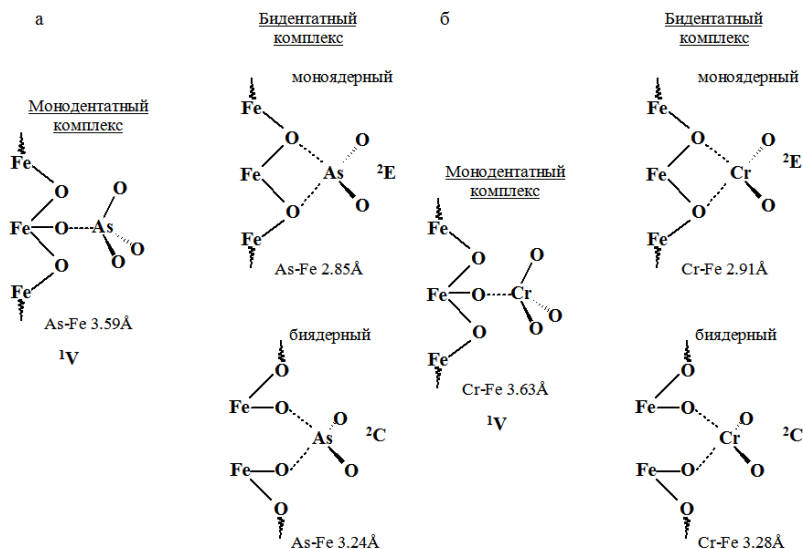


Рис.7. Схематическое изображение поверхностных структур As(V) и Cr(VI) на гетите, основанное на локальном координационном окружении, определенном методом EXAFS[85]

Поскольку сорбция As на оксидах регулирует и контролирует загрязнение им почвенных, морских и рудничных вод, необходимо знать наиболее устойчивую форму ПК арсената, чтобы иметь возможность предсказать долговременную судьбу сорбированного As [89]. Методом EXAFS изучены образцы гетита, лепидокрокита и гематита с сорбированным арсенат-ионом. Рис.8 иллюстрирует вышеописанные представления на примере кристаллической плоскости 001 гетита. Представлены различные виды ВТ-поверхностных комплексов, которые образует тетраэдрический анион сорбата (SeO_4^{2-} , AsO_4^{3-}). Анионы сорбируются вдоль двойных октаэдрических цепей гетита, связывая две монокоординированные ОН-группы соседних октаэдров FeO_6 с образованием комплекса ${}^2\text{C}$, соседние ОН-группы одного и того же октаэдра FeO_6 с образованием комплекса ${}^2\text{E}$ или связывая одну ОН-группу с образованием комплекса ${}^1\text{V}$. Для комплекса ${}^2\text{C}$, образуемого арсенатом, расстояние As-Fe 3.26Å, для ${}^2\text{E}$ - 2.8Å и для ${}^1\text{V}$ - 3.6Å. Произведен[89] квантовомеханический расчет геометрии и энергии поверхностных кластеров с использованием функциональной теории плотности и метода ЛКАО. Расчетные расстояния As-Fe в кластере $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n\text{AsO}_2(\text{OH})_2^{3+}$ (модель ${}^2\text{C}$) хорошо согласуются с экспериментальными данными. Следовательно, арсенат сорбируется при $\text{pH} < 7$ в форме H_2AsO_4^- , которая доминирует в этой области pH. Это подтверждает предположение[114], что сорбируются те протонированные формы высокозарядных анионов, например, фосфата, которые доминируют в данной области pH. Бидентатный кластер ${}^2\text{E}$ менее энергетически выгоден (на 55 кДж/моль), чем бидентатный ${}^2\text{C}$. Комплекс ${}^1\text{V}$ должен иметь слишком длинную связь As-O-Fe и энергетически невыгоден. Наиболее предпочтителен комплекс ${}^2\text{C}$, в т.ч. и с энтропийной точки зрения, т.к. он хелатный. Аналогичные выводы сделаны и для сорбции мышьяка на $\text{Al}(\text{OH})_3$ [90].

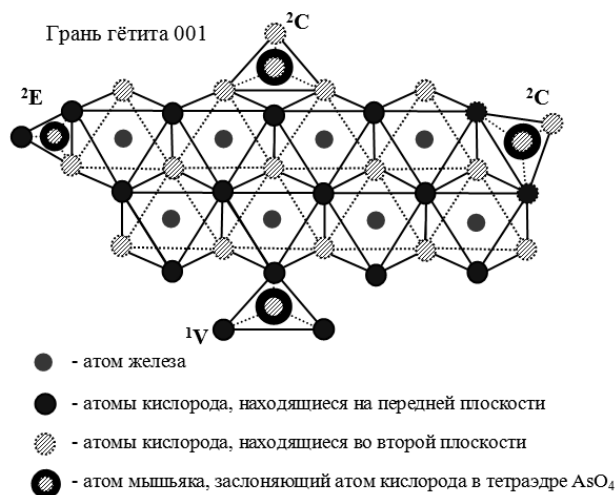


Рис.8. Схематическая модель для сорбционных комплексов арсената и селената на гетите и гидроксиде железа(III) [79,81,89].

Выше уже было отмечено, что вопрос о природе ПК, образуемых сульфат-ионом на поверхности ОГ, до сих пор является дискуссионным. ПК сульфат-ионов на поверхности гематита изучены методами FTIR и STM (сканирующая туннельная микроскопия) [46]. В сущности, проблема выбора между ВШ- и ВТ-комплексами сводится к вопросу: теряет сульфат-ион гидратную воду (хотя бы одну!) при сорбции (ВТ-связывание) или нет (ВШ). По данным ИКС сульфат образует на поверхности гетита бидентатные ВТ-комплексы [11]. Присутствие сульфата замедляет растворение оксидов железа, осаждение гетита и влияет на вид и величину частиц гетита. Все это указывает на ВТ-комплексобразование. С другой стороны, рН-зависимость сорбции сульфата указывает на электростатическую природу связи сульфата с оксидной поверхностью, т.е. на ВШ-взаимодействие. Обсуждается [46] вопрос о возможности разделения ПК на ВТ- и ВШ-комплексы на основе макроскопических данных о сорбционном поведении ионов. Выдвигается идея, что те и другие могут существовать одновременно, лишь в разных соотношениях (действительно, эта идея может все примирить).

STM визуализирует только те детали, которые могут участвовать в электронном переносе между образцом и STM-щупом (рабочим наконечником электрода, tip) и существуют достаточно долго относительно скорости сканирования ($>10^{-5}$ с). Сульфатный ПК может принимать электроны как от субстрата, так и от щупа. ВШ-комплексы находятся дальше от поверхности сорбента и не могут сильно влиять на локальные электронные структуры. Авторы [46] утверждают, что время жизни ВШ-комплексов в $10-10^9$ раз меньше, чем внутрисферных, и поэтому комплексы, которые можно наблюдать с помощью STM, являются внутрисферными. STM-щуп вносит существенные изменения в состояние поверхности, которые невозможно контролировать. STM-изображения показывают для чистого гематита регулярно расположенные частицы (bumps), которые соответствуют атомам O и Fe, расстояние между которыми 2.9Å . Изображения для гематита с сорбированным сульфатом нечетки, поэтому полученные этим методом результаты не кажутся очень убедительными. Здесь, как и в работе [79], обращают внимание на различие между данными, полученными для сухих и влажных образцов. Данные FTIR показали, что на влажных образцах образуются монодентатные комплексы сорбированного сульфата, которые при высушивании превращаются в бидентатные. Большое расхождение между спектрами акватированного сульфата в растворе и

сорбированного свидетельствует, по мнению авторов, об образовании ВТ-комплексов, т.к. при образовании ВШ-комплексов анион не должен подвергаться такому сильному искажению. Таким образом, по-видимому, вопрос о природе поверхностных сульфатных комплексов по-прежнему остается открытым.

Попытка разрешить эти противоречия была сделана также в работе [51]. Для ИКС-измерений образцы с сорбированным сульфатом не отмывали, а отжимали и сушили при комнатной температуре в токе аргона. Спектроскопические характеристики сорбированного сульфата не чувствительны к изменениям ионной среды, ионной силы и концентрации сульфата, но чувствительны к изменению рН среды при сорбции. На основании полученных данных сделан вывод, что сульфат-ионы образуют на поверхности гетита ВШ-комплексы состава $=\text{FeOH}_2^+\text{SO}_4^{2-}$ и $=\text{FeOH}_2^+\text{HSO}_4^-$, второй из которых более устойчив, чем первый, и образуется в области $\text{pH} < 5$. По-видимому, вопрос все-таки следует решить в пользу внешнесферного комплексообразования, тем более что результаты собственно сорбционных экспериментов решительно это подтверждают. Причиной того, что спектроскопические данные зачастую говорят об обратном, являются, вероятно, условия сушки: при полной потере воды ВШ-комплексы могут превращаться в ВТ.

Методом ATR-FTIR исследованы сорбционные комплексы и изотермы сорбции сульфат-, ацетат- и оксалат-ионов на поверхности TiO_2 (анатаз, емкость по способным к обмену протонам групп S-OH $0.46 \text{ ммоль г}^{-1}$) [78]. Авторы подчеркнули, что ВТ-комплексообразование при сорбции сильно влияет на химическую активность сорбата и делает возможным перенос заряда между поверхностью и сорбатом. Скорость и механизм реакции сильно зависят от молекулярной структуры и природы химической связи между сорбатом и поверхностью. Например, на полупроводнике TiO_2 комплексы могут являться донорами электронов для дырок фотохимического происхождения, которые окисляют физисорбированные частицы во вторичных реакциях с генерированными поверхностью гидроксильными радикалами. Сорбированный оксалат показывает значительное увеличение выхода фотохимического пероксида водорода на частицах оксида железа и выступает как фотовосстановитель при растворении гематита. Водные суспензии высокодисперсных минералов пригодны для FTIR, но высокая концентрация воды по сравнению с сорбатом и возможность изменения дисперсности при сорбции осложняют измерения. Чтобы этого избежать, используют тонкий слой высокодисперсного материала на подложке (в данном случае слой TiO_2 с размерами частиц 20-30 нм и толщиной 1-3 мкм на поверхности ZnSe). Поглощение при 1105 см^{-1} растет с увеличением сорбции. Изотермы сорбции получали, измеряя поглощение при этой длине волны. Было установлено, что оксалат на поверхности TiO_2 образует несколько разновидностей ВТ-комплексов из числа тех, которые представлены на рис.9.

В заключение раздела приведем нескольких работ по изучению способа поверхностной координации фосфат-ионов [75,82,87]. Методом CIR-FTIR было доказано, что фосфат-ионы образуют с атомами железа на поверхности гетита ПК трех различных типов: протонированные $(\text{FeO})_2(\text{OH})\text{PO}$ и непротонированные $(\text{FeO})_2\text{PO}_2$ мостиковые бидентатные и непротонированные монодентатные $(\text{FeO})(\text{OH})\text{PO}_2$ [77], в зависимости от рН среды и степени заполнения поверхности сорбента. Аналогичное исследование и выводы сделаны в работе [82]. Сорбция фосфат-ионов на диоксиде титана изучена методом ATR-FTIR [87]. Диоксид титана использовали в виде пленки на поверхности ZnSe, аналогично тому, как это сделано в работе [78]. В результате сорбции фосфата уменьшается содержание OH-групп на поверхности (снижается интенсивность полосы 3150 см^{-1}). Сорбционные данные

(см. выше) показывают, что связь фосфат-ионов с поверхностью имеет различную прочность и, следовательно, они способны сорбироваться на разных СЦ. Однако спектроскопические данные не отражают этого различия. Сорбированные формы не удалось точно идентифицировать, но сделан вывод, что они различаются степенью протонирования.

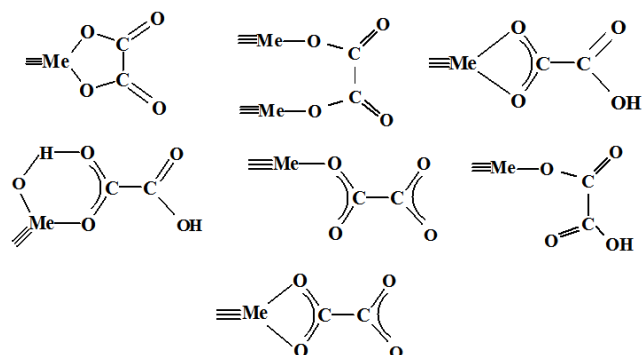


Рис.9. Возможные структуры внутрисферных оксалатных комплексов на поверхностных центрах TiO_2 [78].

Итак, можно констатировать, что инструментальные методы исследования позволяют определить формы ПК, но вопрос об использовании влажных и высушенных образцов вносит в эти результаты некоторую неопределенность.

В заключение этого раздела следует отметить, что круг рассматриваемых кристаллических сорбентов очень узок и ограничивается гетитом и кристаллическими модификациями FeOOH , гематитом, магнетитом, диоксидом титана и диоксидами марганца. Круг сорбатов включает фосфат, арсенат, арсенит, хромат, оксалат, сульфат и галогенид-анионы. Работы, где рассматривается сорбция других анионов, малочисленны.

Сорбция анионов гелеобразными оксигидроксидами

Работ по исследованию сорбции анионов гидрогелями ОГ в литературе довольно мало, хотя в последние годы работы по аморфным ОГ, в общем, стали появляться чаще. Почти во всех зарубежных работах по сорбции анионов на гидрогелях в качестве сорбента изучается гидрогель рентгеноаморфного ОГ железа(III), для краткости в дальнейшем именуемый феррогелем. Феррогель и ферригидрит являются неизменными составными частями глин, почв или седиментов в природе.

В работе [92] феррогель получали щелочным гидролизом сульфата Fe(III) . Кристаллические примеси в геле отсутствовали, $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ образцов равно 8. Изучена сорбция арсенат- и арсенит-ионов в присутствии воздуха, следовательно, CO_2 , в области исходных концентраций мышьяка 10^{-5} - 10^{-3} моль·л⁻¹ и pH среды 4-10. Сорбционное (псевдо)равновесие (псевдоравновесие, поскольку гель – неравновесная фаза) устанавливалось за 2-4 ч, поскольку суспензия была очень разбавленной (фазовое отношение Т:Ж=1 : $2.25 \cdot 10^5$). Зависимость А от pH для арсенита была куполообразной с максимумом в области pH 7, а изотермы сорбции в области низких концентраций сорбата описывались уравнением Ленгмюра. В области высоких (>33.4 мкмоль/л) исходных концентраций арсенита изотермы сорбции описывались уравнением Генри. Почти то же наблюдается и для арсената. Максимальная сорбция арсенита составляла ~0.5, а арсената ~1.5 ммоль·г⁻¹. Сорбируемая форма арсенита – H_2AsO_3^- , арсената – H_2AsO_4^- и HAsO_4^{2-} . Изменение формы изотерм при увеличении исходных концентраций мышьяка объясняли

микрогетерогенностью поверхности геля – наличием СЦ разного вида, что согласуется с современными воззрениями. За счет сорбции анионов $pH_{ТНЗ}$ сорбента сильно снижается: при максимальной сорбции для арсенита до 7.3, а для арсената – до 4.7. Фосфат- и сульфат-ионы не десорбируют сорбированный As. Присутствие CO_2 не могло сказаться на результатах [92], поскольку в работе [93] установлено, что карбонат-ионы не оказывают влияния на извлечение мышьяка в обеих формах. Изучено также влияние силикат- и сульфат-ионов на сорбцию/соосаждение арсенат- и арсенит-ионов на свежесоажденном феррогеле. При $pH > 5$ и концентрации $> 1 \text{ мг л}^{-1}$ силикат сильно подавляет сорбцию арсенита и арсената, а сульфат не влияет. Добавление катионов кальция и магния снижает влияние силиката.

Для изучения сорбции гидроарсената использовали также феррогель, полученный осаждением NaOH из нитрата железа при pH 8 с 2-часовой выдержкой в маточном растворе [94], т.е. аналогично способу, описанному нами [99]. Исследовали pH -зависимость сорбции на фоне $NaNO_3$ при времени установления равновесия 2ч. Ионную силу изменяли от 0.005 до 0.1. Определяли ζ -потенциал частиц сорбента до и после сорбции. Сорбция растет с увеличением положительного заряда поверхности, т.е. с уменьшением pH . Изотермы, снятые при разных pH , описываются уравнением Ленгмюра. Величина сорбции очень мало зависит от ионной силы в изученном интервале. Судя по изменениям ζ -потенциала, сорбция гидроарсенат-ионов повышает отрицательный заряд на плоскости скольжения, чего и следовало ожидать. $pH_{ИЭТ}$ уменьшается с увеличением степени заполнения поверхности сорбатом.

Феррогели и ферригидрит имеют высокую сорбционную емкость по хроматионам – до $0.1 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}$ сорбента [95]. Присутствие в растворе катионов калия, магния и кальция практически не влияет на сорбцию хромата, но карбонат- и силикат-ионы составляют хромату сильную конкуренцию. В присутствии CO_2 сорбционный фронт хромата сдвигается в область более низких pH среды, чем в атмосфере азота. Отмечено, что, несмотря на барботаж суспензии феррогеля азотом, в суспензии все же остается значительное количество карбоната, очевидно, за счет сорбции CO_2 . Так что, если феррогель осаждают из водного раствора соли железа, в нем всегда присутствует то или иное количество карбоната.

Изучена зависимость сорбции А оксалата на ОГ хрома(III) [96] от pH и от времени. Использовали метод ATR-IR аналогично описанному в работах [78]. Сферические частицы ОГ хрома(III) были сильно гидратированы, имели размеры $\sim 430 \text{ нм}$, аморфны и состояли из полимерных цепей с эмпирической формулой $Cr(OH)_3 \cdot xH_2O$. Спектры снимали в сухой воздушной атмосфере. Сорбционные эксперименты проводили в атмосфере аргона. Полоса поглощения при 1407 см^{-1} отнесена к ПК оксалата. Изотермы сорбции близки к изотермам Ленгмюра. Оксалат связан с ОГ довольно прочно (интервал констант уравнения Ленгмюра от 10^3 для слабого до 10^6 л/моль для сильного связывания). С увеличением pH сорбция оксалата довольно резко понижается. Со временем усиливаются пики поглощения связанного оксалата, что говорит о комплексообразовательном характере сорбции и превращениях ПК на поверхности во времени. Авторы считают, что есть 2 ПК оксалата. Расщепление антисимметричных колебаний $C=O$ на 2 полосы 1708 и 1680 см^{-1} характерно для мостикового или хелатного ПК. Другой механизм связывания оксалата – посредством водородной связи, при $pH < 5$. Аналогичные структуры приведены на рис.9. Вывод авторов: первоначально оксалат-ионы образуют поверхностные координационные связи (по-видимому, имеются в виду ВШ-комплексы), которые затем превращаются в химические, проходя через стадии водородной связи и ионного обмена.

В работе [97] dilatометрическим методом изучена сорбция сульфата, селената и дигидрофосфата на аморфном ОГ железа(III), который перед опытами был высушен. Если сорбируемые ионы образуют на поверхности ВТ-комплексы, они должны отщеплять свою гидратную воду (как было отмечено выше, хотя бы одну молекулу), что может существенно сказываться на общем объеме системы. В случае образования ВШ-комплексов сорбированные анионы должны сохранять гидратную оболочку по крайней мере из одного слоя молекул воды. Предполагается, что, измеряя изменения объема системы, можно сделать выводы о механизме сорбции. Было найдено, что в результате сорбции всех трех анионов объем системы возрастал. Изменения объема были одинаковы для сульфата и селената и больше, чем для дигидрофосфата. С повышением рН системы изменения объема уменьшались. Изменения объема должны происходить не только за счет сорбции анионов, но и протонов (ионов гидроксония). Это последнее изменение, согласно расчету, составляет $+6 \text{ мл}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ H}^+$. При нейтрализации изменение объема составляет $+21 \text{ мл}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ H}^+$ за счет распада H_3O^+ . Для сорбции селената и сульфата изменение объема составляло $+(18-20) \text{ мл}/\text{моль}$, а для дигидрофосфата - $+14 \text{ мл}/\text{моль}$. Эти результаты показывают, что при сорбции двухзарядные анионы теряют одну молекулу из гидратной оболочки, а дигидрофосфат – 0.85; по мере его превращения в гидрофосфат это число возрастает до 1.2. Поскольку гидратная вода при сорбции высвобождается, сорбция ионов выгодна с энтропийной точки зрения. Однако, на наш взгляд, потеря 1 молекулы воды является недостаточной, чтобы можно было говорить об образовании внутрисферных комплексов при сорбции сульфат-, селенат- и гидрофосфат-ионов на феррогеле. Фосфат относится к сильно сорбируемым, а селенат и сульфат – к слабо сорбируемым анионам. Тем не менее, эффект изменения состава гидратной оболочки у них всех одинаков. Этот результат трудно объяснить.

Была сделана попытка топографического отображения и исследования химических взаимодействий на поверхностях непроводящих субстратов (ОГ) с помощью комбинированной техники атомно-силовой микроскопии (AFM) и химико-силовой микроскопии (CFM). Эти методы в сочетании с ATR-FTIR были использованы в работе [98] для изучения образцов аморфного ОГ железа с сорбированными фосфат-ионами. Образцы получали нанесением коллоидного раствора ОГ на пластинки слюды с последующим высушиванием при комнатной температуре. ОГ был рентгеноаморфен. Для получения щупа для CFM бис(11-тиоундецил)фосфат, $(\text{HSC}_{11}\text{H}_{22}\text{O})_2\text{PO}_2\text{H}$, наносили на монослой алкилтиола на золотой пленке. Было найдено, что ИК-спектр сорбированного фосфата имеет 2 полосы при 1009 и 1086 см^{-1} , связанные с вибрационными колебаниями Р-О. ИК-пики отнесены к комбинации протонированных и депротонированных бидентатных ПК. При изучении зависимости от рН силы адгезии между образцом и щупом было найдено, что максимальная сила адгезии имеет место при рН 5. Этот максимум должен соответствовать pK_a фосфатной группы диалкилфосфатной поверхности (щупа). Ожидали, что при рН, соответствующих pK_a изучаемого диалкилфосфата, около половины всех центров наконечника и образца будут ионизированы. При этих условиях должна существовать максимальная возможность для образования водородной связи между нейтральной Р-ОН - группой на одной поверхности (образца) и ионизированной Р-О⁻ - группой – на другой (щупа). При увеличении $\text{pH} > \text{pK}_a$ большинство функциональных групп на обеих поверхностях становится депротонированным, и адгезионное взаимодействие уменьшается. При $\text{pH} > 8.5$ практически все Р-ОН-группы должны быть депротонированы, что вызывает их сильное взаимное отталкивание. Аналогичное титрование с коллоидом ОГ,

свободным от сорбата, показывает широкий пик с максимумом около рН 6, но со значительным и примерно постоянным адгезионным взаимодействием ниже рН 6. Широкий и относительно высокий максимум адгезионных взаимодействий согласуется с высоким специфическим сродством фосфата к этим ОГ железа. Измерения ζ -потенциала, проведенные для этих коллоидов, показали, что они имеют ИЭТ при рН 5.5, вблизи рН, при котором адгезия максимальна. Это соответствует началу интервала рН, в котором на поверхности должны доминировать нейтральные Fe-OH группы. При высоких рН адгезионное взаимодействие остается значительным до рН 12. При рН > 12 ионизация большинства поверхностных групп коллоида и фосфатного наконечника приводит к отталкиванию между ними. Покрытые фосфатом коллоидные частицы ОГ железа имеют более кислотные свойства, чем непокрытые, со сдвигом рН_{ИЭТ} от 5.5 до 4.3. Наличие притяжения между PO₂H и соосажденным с фосфатом коллоидом подтверждает, что при сорбции фосфата на этих минералах может образоваться полимолекулярный слой сорбата. Этот последний вывод является совершенно новым и очень важным для дальнейшего обсуждения, но все предыдущие выводы в этой работе лишь подтверждают уже известные факты.

В заключение обзора будет рассмотрен цикл систематических исследований сорбции простых и комплексных анионов на поверхности гидро- и ксерогелей аморфных ОГ некоторых переходных и р-металлов (Cr, Fe, Ti, Zr, Sm, In, Al)[99-121]. Выше (раздел II) было кратко описано явление гетерогенного гидролиза (ГГ) комплексных анионов платиновых металлов на оксигидроксидах РЗЭ [27]. Было установлено, что это явление имеет место и при сорбции на гидрогелях аморфных ОГ железа(III) и других металлов и протекает в соответствии с ур.8, но только в присутствии ионного фона с ионной силой не менее 0.1. В отсутствие ионного фона механизм процесса изменяется: происходит очень быстрая сорбция негидролизованых или частично гидролизованых комплексных анионов. Работы были выполнены для образцов гидрогелей, полученных быстрым щелочным гидролизом растворов солей металлов по методике [99], с последующей отмывкой геля от маточного раствора.

Перед рассмотрением работ цикла [100-121], необходимо сделать следующее замечание: рН_{суп} при изучении сорбции на кристаллических сорбентах обычно поддерживают постоянным и равным исходному; в случае гелей, с нашей точки зрения, так поступать нельзя. Высокая реакционная способность геля может привести к его частичному растворению, особенно при постоянном добавлении кислоты в области низких рН, или к другим поверхностным реакциям - неадсорбционным. При изучении гелей мы регулировали рН величиной рН осаждения геля (рН_{ос}), причем при получении изотерм сорбции устанавливался рН-статический режим при значениях рН, определяемых рН_{ос}, как при ГГ, так и при сорбции простых ионов. Величина рН_{суп} зависела также от исходной концентрации сорбата.

В работах [100-111] проведено исследование сорбционных свойств гидрогелей ОГ Fe, Ti, Zr, In, Sm и Al в реакциях гетерогенного гидролиза анионных комплексов ПМ. Эти реакции отличаются довольно низкой скоростью, а гидрогели имеют очень высокую емкость по ПМ. Поэтому изучали главным образом кинетику процесса, а не псевдоравновесие. Реакции ГГ комплексов PtCl₄²⁻, PtCl₆²⁻ и IrCl₆²⁻ использовали в качестве индикаторных; наиболее удобной является реакция комплекса IrCl₆²⁻, вследствие особенно высокой воспроизводимости кинетических данных. Во всех случаях изучено влияние рН_{ос} гидрогелей на их сорбционные свойства и состав. Кроме кинетического метода, использованы методы ТНЗ, капельного титрования,

химического, термического и рентгенодифракционного анализа. Целью работ[100-111] было создание теоретической модели, пригодной для прогнозирования сорбционных свойств ОГ применительно к сорбции металлов-комплексообразователей из комплексобразующих сред (водных растворов электролитов). Для этого необходимо было установить взаимосвязь между фундаментальными свойствами катиона металла, образующего ОГ, условиями синтеза и поверхностными свойствами (заряд и $pH_{ТНЗ}$) ОГ, и скоростью реакций гетерогенного гидролиза комплексов. Фундаментальные характеристики центральных ионов ОГ представлены в табл. 2, и характеристики изученных гидрогелей - в табл.3.

В работах[100-111] установлены два важных факта: 1) значения $pH_{ТНЗ}$, определяемые по методу Паркса[16], у всех изученных гидрогелей, кроме гидрогелей ОГ кобальта, зависят от концентрации фонового электролита (см., например, рис. 10), и 2) кривые, отражающие зависимость определенных таким образом величин $pH_{ТНЗ}$ от pH_{oc} при разных концентрациях электролита, пересекаются в точке, которая, по-видимому, соответствует истинному значению $pH_{ТНЗ}$ ОГ, полученного из определенной исходной соли, для данной ионной среды. Исключением является гидроксид цинка[107]. Можно видеть, что для ОГ одного и того же металла, полученных из разных солей, эти величины различаются (рис.10). Величины истинного значения $pH_{ТНЗ}$ характеризуют кислотно-основные свойства ОГ.

Определены истинные значения $pH_{ТНЗ}$ ряда гидрогелей ОГ в растворах NaCl и Na₂SO₄ (табл.4). Гидрогели исследуемых ОГ способны при $pH > pH_{ТНЗ}$ сорбировать значительные количества ОН-групп, которые используются в процессе гетерогенного гидролиза. Этим воспользовались для определения $S_{уд}$ свежеполученных гидрогелей ОГ в суспензиях[109]. Экспериментальные же величины $pH_{ТНЗ}$, определенные для гидрогелей с разными pH_{oc} методом Паркса, характеризуют основность гидрогеля с определенным pH_{oc} в контакте с данным электролитом определенной концентрации. Эти величины очень удобны для оценки изменений основности образца в результате действия на него различных факторов. Они позволяют также сравнивать ОГ разных металлов в аналогичных условиях. Зависимость $pH_{ТНЗ}$ от концентрации электролита никогда не наблюдается для кристаллических оксидов и гидроксидов. Вероятно, эта зависимость отражает влияние ионной силы дисперсионной среды на состояние меж- и внутримицеллярной воды гелевых частиц.

Таблица 2. Фундаментальные характеристики центральных ионов оксигидроксидов.

Металл	Ионный радиус по Гольдшмидту, Å	Ионный потенциал, $I=z/r$	Электронная структура Внешнего слоя
Al(III)	0.57	5.26	2s ² 2p ⁶
Ti(IV)	0.64	6.25	3s ² 3p ⁶
Cr(III)	0.65	4.61	3p ⁶ 3d ³
Fe(III)	0.67	4.48	3p ⁶ 3d ⁵
Co(II)	0.83	2.41	3p ⁶ 3d ⁷
Zn(II)	0.83	2.41	3p ⁶ 3d ¹⁰
Zr(IV)	0.87	4.60	2s ² 2p ⁶
In(III)	0.92	3.26	4p ⁶ 4d ¹⁰
Sm(III)	0.96	3.12	5s ² 5p ⁶
Sn(IV)	0.67	5.97	4p ⁶ 4d ¹⁰

Все изученные нами гидрогели ОГ в течение довольно длительного времени (до 1 года) при хранении в воде и при комнатной температуре представляли собой рентгеноаморфные образования. Такие гидрогели, после некоторого очень быстрого самопроизвольного уменьшения $pH_{\text{суп}}$ на 0.5-1.0, затем в течение нескольких десятков суток сохраняют постоянными свои кислотно-основные и сорбционные свойства, а также $S_{\text{уд}}$. Особенно устойчивы свойства хромогелей, которые сохраняют величину $S_{\text{уд}}$ после сушки на воздухе при комнатной температуре или в эксикаторе над щелочью, а также после старения при нагревании под растворами электролитов[109]. Поэтому мы утверждаем, что гидрогели рентгеноаморфных ОГ могут длительно находиться в метастабильном состоянии.

В реакциях гетерогенного гидролиза наибольшую активность, оцениваемую по величине константы скорости, проявляют цирконо-, ферро- и самариевые гели (см.табл.3). Истинные $pH_{\text{ТНЗ}}$ этих ОГ находятся в одной и той же области 8-10. Интересно, что, несмотря на высокую $S_{\text{уд}}$ хромогеля, его активность в реакциях ГГ довольно мала. Для ОГ, образованных катионами-электронными аналогами (s^2p^6 , p^6d^{10}), сорбционная активность коррелирует с основными свойствами поверхности ($pH_{\text{ТНЗ}}$) и ионным потенциалом I (см.табл.2,4), возрастая с увеличением $pH_{\text{ТНЗ}}$ и уменьшением I . Из числа катионов с частично заполненным d-подуровнем наиболее активен феррогель.

По величинам псевдоравновесной сорбции $RhCl_6^{3-}$ нашли удельное содержание ОН-групп, активных в ГГ, для гидрогелей ОГ Fe, Ti, Zr, Cr, In, которое составило, соответственно, 1.26, 1.08, 1.80, 1.62 и 1.26 ($\text{г-ион} \cdot 10^{-3}$) г^{-1} . С учетом найденных в работе[109] величин $S_{\text{уд}}$, для ферро-, цирконо-, хромо- и индиогелей получается 1.3, 2.6, 1.05 и 3.16 центров нм^2 , соответственно. Согласно модели механизма ГГ, предложенной в работе[27], активными в процессе ГГ должны быть труднорастворимые, аморфные, акватированные в процессе получения (первичная вода) ОГ катионов металлов с величинами ионных потенциалов в интервале значений 2.5-5.0. Такие сорбенты относительно устойчивы по отношению к кристаллизации и оксоляции и способны сорбировать и удерживать избыточные ОН-группы. Что касается сорбата, то гетерогенному гидролизу способны подвергаться ацидокомплексы с величинами констант устойчивости $K_{\text{уст}} < 10^{40}$. Если эти условия не соблюдаются, то сорбция протекает по другим механизмам. Интересно, что октаэдрические комплексы реагируют полнее, чем плоскоквадратные, и их скорость превращения меньше зависит от природы и концентрации фонового электролита.

Способ оценки $S_{\text{уд}}$ гидрогелей ОГ металлов (Fe(III), Zr(IV), Cr(III) и In(III) [109]) основан на величине сорбции гидроксильных групп $A_{\text{ОН}}$, определяемой рН-метрическим титрованием. Площадь, занимаемую одной ОН-группой (посадочную площадку), вычислили как среднюю из полученных для сухих оксидов тех же металлов с известными величинами $S_{\text{уд}}$ предельных величин сорбции ОН-групп. Эта величина составила 50\AA^2 . Изотермы адсорбции ОН-групп представляют собой типичные изотермы высокого сродства (рис.11). Величины $A_{\text{ОН}}$ зависят от $pH_{\text{ос}}$ и уменьшаются с его увеличением.

Зависимость $A_{\text{ОН}}$ от $pH_{\text{ос}}$ прямолинейна для всех изученных[109] гидрогелей. Гидрогель, осажденный при рН, соответствующем истинному $pH_{\text{ТНЗ}}$, имеет незаряженную поверхность, и величина $A_{\text{ОН}}$ для него соответствует количеству избыточных, т.е адсорбированных ОН-групп, что и позволяет вычислить $S_{\text{уд}}$. Графической экстраполяцией по графику зависимости $A_{\text{ОН}}$ от $pH_{\text{ос}}$ получены следующие величины $A_{\text{ОН}}$ и $S_{\text{уд}}$ при истинных $pH_{\text{ТНЗ}}$:

	Zr	Cr	Fe	In
Истинный $pH_{ТНЗ}$:	9.4	8.4	8.1	9.9
$A_{ОН} \times 10^{-4} \text{ г-ионг}^{-1}$:	14	31	19.5	9
$S_{уд}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1} \text{ Э(ОН)}_n$:	420	930	585	240

Таблица 3. Характеристики гидрогелей оксигидроксидов металлов

Me	pH_{oc}	Состав	$pH_{ТНЗ}$	$K_{набл} \text{ ГГ}$ $\text{IrCl}_6^{2-}, \text{C}^{-1} \times 10^4,$ $60^0\text{C},$ в 1 М растворе NaCl	Ссылка
Fe	7	$\text{Fe(OH)}_2\text{Cl}$	8.1	2.30	27, 122
	9	$\text{Fe(OH)}_{2.15}\text{Cl}_{0.85}$		8.90	
	11	$\text{Fe(OH)}_{2.92}\text{Cl}_{0.08}$		13.00	
Ti	5	$\text{Ti(OH)}_{3.8}\text{Cl}_{0.2}$	4.7	-	100, 122
	7	$\text{Ti(OH)}_{3.75}\text{Cl}_{0.25}$		0.77	
	9	$\text{Ti(OH)}_{3.7}(\text{NO}_3)_{0.3}$		4.80	
Zr	6	$\text{Zr(OH)}_{3.8}(\text{NO}_3)_{0.2}$	9.2	-	101, 122
	8	$\text{Zr(OH)}_{3.8}(\text{NO}_3)_{0.2}$		2.7	
	10	$\text{Zr(OH)}_{3.92}(\text{NO}_3)_{0.08}$		15.0	
In	7	$\text{In(OH)}_3 \times 0.21 \text{NaOH}$	9.9	-	103
	9			2.6	
	11			2.9	
Sm	7	$\text{Sm(OH)}_{2.4}(\text{NO}_3)_{0.6}$	7.6	5.8	104
	9	$\text{Sm(OH)}_{2.55}(\text{NO}_3)_{0.45}$		10.1	
	11	$\text{Sm(OH)}_{2.65}(\text{NO}_3)_{0.35}$		21.0	
Cr	7	$\text{Cr(OH)}_{2.53}\text{Cl}_{0.47}$	7.9	2.91 (для RhCl_6^{3-})	105, 120, 122
	9	$\text{Cr(OH)}_{2.74}\text{Cl}_{0.26}$		8.00	
	11	$\text{Cr(OH)}_{2.94}\text{Cl}_{0.06}$		-	
Al	7	$\text{Al(OH)}_{2.83}(\text{NO}_3)_{0.17}$	8.3	0.56	108
	8	$\text{Al(OH)}_{2.9}(\text{NO}_3)_{0.1}$		0.95	
	9.2	$\text{Al(OH)}_{2.83}(\text{NO}_3)_{0.17}$		1.86	

Эти величины очень хорошо согласуются с литературными данными по определению $S_{уд}$ гидрогелей. Так, в работе [22] феррогель, осажденный щелочью из раствора нитрата Fe(III) при pH 8, имел следующие величины $S_{уд}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$: после сушки, по БЭТ – 300; влажный, по отрицательной адсорбции Na^+ -350; влажный, по отрицательной адсорбции Mg^{2+} - 700. Для феррогелей приводятся также величины 300 (высушенный) и $600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (влажный)[112].

Сделан вывод [109], что величина $S_{уд}$ свежесаживаемых гидрогелей не зависит от pH_{oc} . Высокие значения $A_{ОН}$ при $pH_{oc} < \text{истинного } pH_{ТНЗ}$ объясняются тем, что при этом получается гель с положительно заряженной поверхностью, и часть ОН-групп при титровании расходуется на нейтрализацию положительного заряда. При $pH_{oc} > \text{истинного } pH_{ТНЗ}$ поверхность заряжена отрицательно и уже содержит часть адсорбированных ОН-групп, поэтому $A_{ОН}$ с повышением pH_{oc} уменьшается. Обращает на себя внимание очень высокая $S_{уд}$ хромогелей.

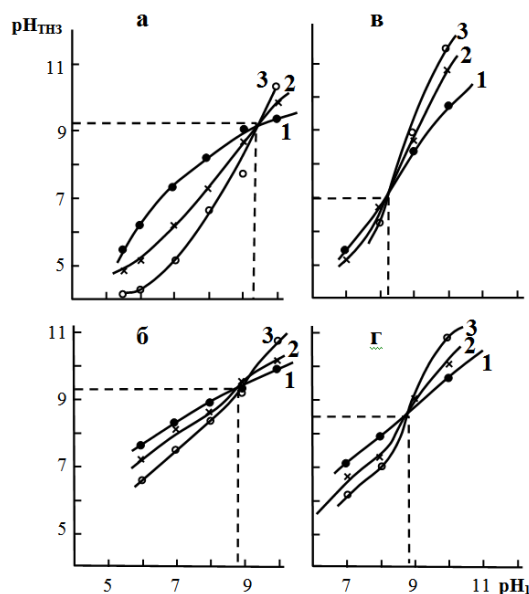


Рис.10. Зависимости $pH_{ТНЗ}$ от pH_{oc} . Цирконогели: полученные из $ZrO(NO_3)_2$ (a,b), из $Zr(SO_4)_2$ (c,d); фоновый электролит: NaCl (a,c), Na_2SO_4 (b,d);концентрации фонового электролита, моль·л⁻¹: 1.0 или 0.5(1), 0.1 или 0.05(2), 0.01 или 0.005 (3)[101]

Таблица 4. Величины истинных $pH_{ТНЗ}$ гидрогелей оксигидроксидов металлов [100-105, 108].

Катион металла	Фоновый электролит			
	NaCl		Na_2SO_4	
	pH_{oc}	$pH_{ТНЗ}$	pH_{oc}	$pH_{ТНЗ}$
Fe(III)	8.1	8.1	7.95	8.6
Cr(III)	8.4	7.9	9.1	9.1
Al(III)	9.4	8.3	9.1	9.4
In(III)	10.0	10.2	10.0	10.0
Sm(III)	7.0	7.6	-	-
Ti(IV)	4.5	4.7	-	-
Zr(IV)	9.4	9.2	8.8	9.3
Sn(IV)	4.0	4.1	4.0	4.1

Было изучено [110] влияние старения гидрогелей ОГ Ti(IV), Zr(IV), In(III), Fe(III), Cr(III) в растворах хлорида и сульфата натрия при 80⁰С в течение 2 и 18 ч на их активность в реакциях ГГ. Исследование позволило сравнить поведение при старении ОГ металлов с полностью аналогичными электронными структурами и зарядами центральных ионов (Ti и Zr); с одинаковыми ионными зарядами и радиусами, но разными электронными структурами (Fe и Cr), и, наконец, с одинаковыми зарядами, но разными радиусами и электронными структурами (Fe, Cr и In). Скорость ГГ, как и в других работах, являлась мерой сорбционных свойств гидрогелей. Имеют значение природа электролита, в котором производили старение, и продолжительность старения, а также pH_{oc} гелей. Для ферро-, цирконо- и индиогелей скорость реакции ГГ $IrCl_6^{2-}$ в результате их старения отчетливо, но не слишком значительно уменьшается. При этом ОГ остаются аморфными, лишь в случае феррогеля появляются следы гематита. Для этих ОГ влияние NaCl на снижение скорости реакции ГГ значительно меньше, чем сульфата натрия. Чем

выше pH_{oc} геля, тем больше снижение сорбционной активности за счет старения. Для индио- и титаногелей влияние старения на скорость реакции ГГ очень мало, а для хромогелей старение вызывает настолько значительную активацию, что константа скорости реакции возрастает на порядок величины. Образцы с pH_{oc} 7 во всех отношениях наиболее устойчивы к старению в растворах электролитов при нагревании. Сделан вывод, что ОГ при быстром щелочном осаждении образуют некие устойчивые некристаллические образования, которые при нагревании в растворах электролитов постепенно претерпевают процессы оксоляции. Известно, что при быстром подщелачивании растворов солей хрома(III) происходит образование продукта $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$, названный авторами [17] активным гидроксидом хрома. Полимеризация этого продукта происходит очень медленно.

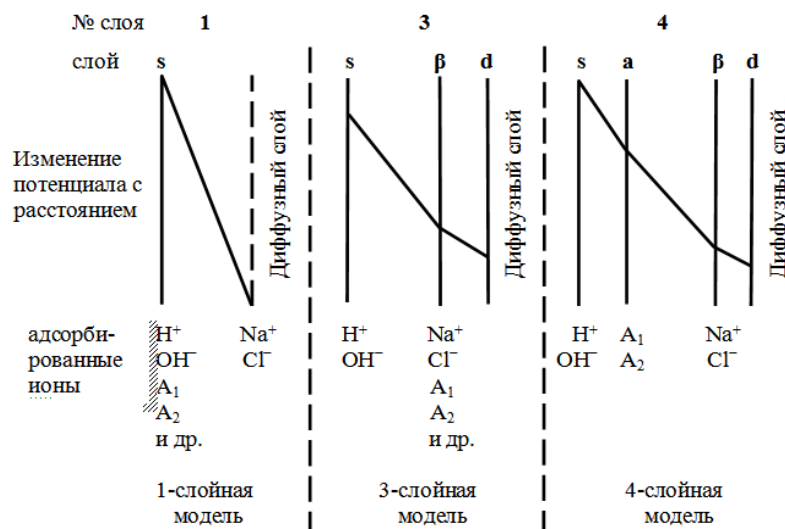


Рис.11. Изотермы адсорбции OH-групп (A_{OH}) на поверхности свежесозажденных оксигидроксидов Zr(IV) при pH осаждения 5.5(1), 7(2) и 10(3). $[OH]_{равн}$ – равновесная концентрация OH-групп в суспензии[109]

Изучив процессы ГГ на гелях ОГ железа, титана, циркония, хрома, индия и алюминия, мы сочли целесообразным вернуться к сорбции простых анионов и комплексных анионов, не подвергающихся ГГ, чтобы попытаться уяснить механизм их сорбции на гелях и природу влияния фонового электролита[113-120]. Использовали анионы, сорбция которых на разных сорбентах хорошо изучена: фосфат, арсенат, ферроцианиды, вследствие наличия обширного материала для сравнений, и в качестве фоновых электролитов - хлорид и сульфат натрия.

Общепринятое в настоящее время представление о строении гидрогелей ОГ сводится к следующему[121]. Гидрогель состоит из разветвленных кластеров, образованных полимерными металл-кислородными цепями, которые по мере роста соединяются во фрактальные более крупные образования. Эти последние проходят постепенное самопроизвольное реструктурирование и превращаются в плотные частицы. Пространство между полимерными цепями заполнено в гидрогелях молекулами воды. Эти количества воды для свежесозажденных и трижды отмытых водой гидрогелей ОГ Al, Fe, Cr, In, Ti и Zr, отжатых на центрифуге при 2000 мин^{-1} ; составили: от 80 для титаногелей и 100-130 для цирконогелей до 200-230 моль воды/моль оксида для ОГ Me(III) [106,108,122,123]. При этом сами кластеры занимают 1-2% всего объема гидрогеля. Правда, при увеличении центробежной силы в 4 раза содержание воды в гидрогелях можно уменьшить на 40-50% [123], но

дальнейшее увеличение центробежной силы значительного эффекта не дает. В используемых нами суспензиях гидрогели полидисперсны и находятся в виде частиц с размерами в пределах 20-100 мкм, кроме хромогелей, у которых размеры частиц существенно меньше (2-30 мкм)[124]. Моделирование структур гидрогелей ОГ с расчетом $S_{уд}$ для линейной и трехмерной структур говорит в пользу трехмерной сетчатой структуры ОГ [125]. Таким образом, гидрогель может быть уподоблен упругой губке с многочисленными полостями, заполненными водой. Можно считать, что в гидрогелях металл-кислородные цепи изолированы друг от друга молекулами воды; мало вероятно, что здесь имеются трикоординированные атомы кислорода или гидроксильные группы, как у кристаллических ОГ, за отсутствием кристаллических граней. Таким образом, сорбционными центрами здесь, скорее всего, могут быть лишь боковые гидроксильные группы полимерных цепей, а не мостиковые атомы кислорода с пониженной нуклеофильностью. Доступность этих групп для сорбата является проблематичной: можно предполагать, что доступны лишь группы на поверхности частиц геля, но вполне возможно проникновение сорбата в достаточно открытые полости частиц.

Располагая данными об $S_{уд}$ [109] и величинах $A_{макс}$ анионов, попробуем рассмотреть этот вопрос. Были определены [114,116] $A_{макс}$ по фосфат-ионам для гидрогелей ОГ Fe(III), Zr(IV) и Cr(III) при сорбции в отсутствие ионного фона и в присутствии хлорида и сульфата натрия при ионной силе 0.5. Получены изотермы сорбции для гидрогелей с $pH_{ос}$ 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12 и 13. Изотермы имеют вид, характерный для изотерм высокого сродства, для которых при $A \leq 0.5$ ммоль $г^{-1}$ оксида в геле происходит полное поглощение сорбата из раствора. Изотермы для $pH_{ос}$ 13 проявляют тенденцию к куполообразной форме. В координатах A vs C_p все эти изотермы не описываются ни одним из известных уравнений. Для математической обработки данных выразили сорбцию в моль-центрах $г^{-1}$, как было предложено в работе [22], и предположили, что ионный состав сорбата в фазе сорбента соответствует ионному составу сорбата в растворе. Если в качестве сорбата взят $H_2PO_4^-$, то при $pH_{ос}$ 4 $pH_{сусп}$ поддерживается на уровне между 4 и 3; при $pH_{ос}$ 9 и 13 $pH_{сусп}$ постепенно снижается при увеличении исходной концентрации сорбата. Если сорбатом является HPO_4^{2-} , то $pH_{сусп}$ определяется главным образом величиной $pH_{ос}$. Если же сорбатом является PO_4^{3-} , то при $pH_{ос}$ 4 и 9 $pH_{сусп}$ увеличивается с возрастанием исходной концентрации сорбата, а при $pH_{ос}$ 13 держится на уровне 12-13. Исходя из свойств фосфорной кислоты, можно сказать, что в большинстве случаев в растворе сорбата присутствуют как минимум две формы фосфат-ионов, одна из которых доминирует, и соотношение которых регулируется величиной $pH_{сусп}$. Рассчитав для каждой точки изотермы это соотношение, мы получили изотермы, которые описываются уравнением Ленгмюра. Пример такого расчета приведен в таблице 5.

Результаты обработки данных по уравнению Ленгмюра показали, что вне зависимости от того, какова была исходная форма фосфата и $pH_{ос}$ ферро- и цирконогелей, величины $A_{макс}$, выраженные в моль-центрах $г^{-1}$ и рассчитанные из всех определенных нами значений, составляют $(2.9 \pm 0.7) \times 10^{-3}$ для феррогелей и $(3.3 \pm 0.8) \times 10^{-3}$ для цирконогелей.

Правда, величины $A_{макс}$ в моль-центрах $г^{-1}$ несколько снижаются с увеличением $pH_{ос}$, но остаются в пределах указанного доверительного интервала. Возможно, это объясняется значительным электростатическим отталкиванием ионов PO_4^{3-} от поверхности геля с высоким отрицательным зарядом. При $pH_{ос}$ 4 A может достигать до $\sim 6 \times 10^{-3}$ моль-центров $г^{-1}$. Константы уравнения Ленгмюра, в общем, уменьшаются с увеличением $pH_{ос}$ обоих гелей. Для хромогеля с $pH_{ос}$ 12 $A_{макс}$ в

отсутствие ионного фона составляет 5.2 моль-центров \cdot г $^{-1}$ при $K=100$ л \cdot моль $^{-1}$ [116]. Отсюда, используя величины $S_{уд}$ гидрогелей[109], рассчитали удельное содержание СЦ, способных сорбировать фосфат, которое составляет, для феррогеля – 3, для цирконогеля – 4.7, для хромогеля – 3.37 нм $^{-2}$, что вполне сопоставимо с данными для кристаллических образцов, но значительно больше, чем число центров, используемых при гетерогенном гидролизе. По-видимому, для сорбции фосфат-ионов могут использоваться и эти последние центры, и какие-то другие, которые для ГГ непригодны. Эти данные позволяют думать, что используется вся поверхность геля.

Таблица 5. Сорбция анионов из раствора NaH_2PO_4 на поверхности свежесажженного цирконогеля с $\text{pH}_{\text{ос}}=13$ с концентрацией 0.032 моль/л в отсутствие ионного фона[114]

$C_{\text{исх}} \cdot 10^3$ Моль/л	$\text{pH}_{\text{сусп}}$	$C_p \cdot 10^3$ моль/л	$A \cdot 10^3$ моль/г	Заряд аниона	Содержание Доминирую- щей формы, %	$A_{\text{п}} \cdot 10^3$ моль- центров/г	$C_p/A_{\text{п}}$
0,94	11,60	0	0,18	-3	61	0,47	0
4,13	11,36	0,50	0,69	-3	51	1,73	0,32
6,00	10,92	1,30	0,90	-2	69	2,08	0,63
9,30	10,62	3,00	1,21	-2	80	2,68	1,13
15,10	8,46	6,30	1,70	-2	100	3,40	1,85
25,5	7,34	12,2	2,56	-2	65	4,26	2,86
28,0	7,16	14,9	2,52	-1	45	3,92	3,81
39,0	6,79	22,8	3,13	-1	55	4,54	5,03
44,0	6,64	27,5	3,19	-1	63	4,37	6,30
48,0	6,41	31,1	3,25	-1	71	4,26	7,40

Получены[113] сравнительные данные о сорбции гидрофосфат- и гидроарсенат-ионов на гидрогелях ОГ Fe(III) и Cr(III) с $\text{pH}_{\text{ос}}$ 6, 9 и 11 и соответствующих им ксерогелях. Основное внимание посвящено здесь различиям в поведении хромо- и феррогелей. Показано, что в области низких исходных концентраций (≤ 6 ммоль/л) процесс сорбции фосфат-ионов на свежесажженных хромогелях имеет характер реакции первого порядка по концентрации сорбата. Величины энергий активации (~ 70 - 80 кДж/моль) позволяют отнести процесс к химическим реакциям. С увеличением исходных концентраций фосфата и $\text{pH}_{\text{ос}}$ скорость сорбции и ее температурная зависимость уменьшаются. Напротив, сорбция фосфат-ионов на поверхности ксерохромогелей протекает почти так же быстро, как на феррогелях, и при $C_{\text{исх}} > 0.012$ моль \cdot л $^{-1}$ сорбционное псевдоравновесие устанавливается менее чем за 60 мин при комнатной температуре. При сушке состав хромогеля не претерпевает заметных изменений и $A_{\text{макс}}$ сорбции у гидро- и ксерогелей ОГ хрома(III) практически одинаковы как для фосфата, так и для арсената. Cr-ксерогель имеет состав $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что согласуется с данными[97]. В то же время ксерогели ОГ железа(III) имеют состав, соответствующий ферригидриту, их сорбционная емкость уменьшается по сравнению с гидрогелями на $1/3$, а скорость сорбции снижается. Сорбция арсената во всех случаях дает изотермы типа 3L или 4L[128], которые говорят об образовании второго сорбционного слоя. Если фосфат может образовывать второй слой сорбата[98], то, вероятно, это возможно и для арсената. Сорбция арсенат-ионов достигает $(9-10) \cdot 10^{-3}$ моль-центров \cdot г $^{-1}$, что в 3 раза превышает сорбцию фосфат-ионов. Сравнение изотерм сорбции арсенат- и фосфат-ионов феррогелями показывает, что арсенат имеет

большее сродство к феррогелю, чем фосфат. Следует также вспомнить данные работы [92], согласно которым изотермы сорбции арсената (арсенита) распадаются на 2 участка – Ленгмюровский и прямолинейный (Генри). Можно сказать, что мы наблюдаем это же явление. Поскольку заряд аниона и его склонность к протонированию в обоих случаях одинаковы, вероятно, причиной является значительно большая поляризуемость арсенат-ионов. Сравнение свойств ксерогелей [120] показывает, что у хромоксерогелей плотность ρ на 20-30% ниже, чем у ферроксерогелей, суммарный объем пор $V_{\Sigma} \sim$ в 3 раза, а объем микропор $V_m \sim$ в 2 раза превышают те же значения для ферро-ксерогелей. $V_{\Sigma} + V_m$ у хромоксерогелей достигает $1.9 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. При переходе к области микропор ($\leq 2 \text{ нм}$) у Cr-ксерогеля происходит резкий рост объема пор. По-видимому, при сушке хромогели испытывают значительно меньшее сжатие, чем феррогели, и ксерогели в большей степени наследуют структуру гидрогелей. Это подтверждается тем, что величина сорбции арсенат- и фосфат-ионов практически одинакова на гидро- и ксерогелях ОГ Cr(III). Разная скорость сорбции фосфат-ионов на гелях ОГ объясняется не столько разной величиной доступной для сорбции $S_{уд}$, сколько химическими свойствами этой поверхности. Очевидно, полимерная цепь из молекул $\text{Cr}(\text{OH})_3$, связанных оловыми мостиками, менее компактна, чем цепь, где велика доля ионов Fe(III), связанных оксо-мостиками. Возможно, несимметричная форма d-электронного облака Cr(III) приводит к созданию более рыхлых пространственных структур, чем симметричный подуровень d^5 у Fe(III), как в гидро-, так и в ксерогелях. Таким образом, мы приходим к выводу, что высокая $S_{уд}$ гидрогеля ОГ Cr(III) и аномально высокий объем пор ксерогеля ОГ Cr(III), полученного вышеописанным способом, обусловлены тем, что он сохраняет свой стехиометрический состав $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и не подвергается оксоляции ни в виде гидрогеля, ни при высушивании в указанных условиях. Кроме того, следует согласиться с авторами [35], что сорбция на ОГ Cr(III) происходит в 2 этапа: сначала быстрая электростатическая сорбция с образованием ВШ-комплексов, которые во времени превращаются в инертные ВТ-комплексы.

Изучение сорбции анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$ [115] на тех же ОГ, что в работе [115], показало, что, в отличие от фосфат- и арсенат-ионов, цианидные комплексы железа, которые не подвергаются гетерогенному гидролизу, сорбируются на гидрогелях ОГ только в области положительного заряда их поверхности. Время установления сорбционного псевдоравновесия для этих анионов значительно больше, чем для фосфат- и арсенат-ионов: на ферро- и цирконогелях от 5 мин увеличивается до 2 ч, а на хромогелях – до 4 суток. Было также замечено, что величины $A_{\text{макс}}$ и сорбционные константы уравнения Ленгмюра зависят от освещенности помещения, где проводится работа. Влияние освещенности на сорбционные свойства ОГ циркония отмечалось и раньше [127]. Здесь обсуждаются данные, полученные в помещении, освещенном рассеянным дневным светом при освещенности 400 Лк. Изотермы сорбции обоих комплексных анионов хорошо описывается уравнением Ленгмюра, как в отсутствие, так и в присутствии ионного фона. Установлено, что поведение ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ при сорбции сильно различается, особенно в отношении к ионному фону. Так, сульфат-ионы совершенно подавляют (снижают до 0) сорбцию $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на ферро- и цирконогелях, но не подавляют на хромогелях. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ сорбируется и в присутствии сульфат-ионов. Хлоридный фон при ионной силе 0.5 также приводит к снижению сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ более чем на 50% на ферро- и цирконогелях и к очень незначительному снижению – на хромогелях. При этом снижаются и константы уравнения Ленгмюра. Величины сорбции обоих анионов показывают совершенно

типичную для слабосорбируемых анионов зависимость от $pH_{\text{суп}}$ (и $pH_{\text{ос}}$), т.е. уменьшаются с увеличением pH и, следовательно, положительного заряда поверхности. В отсутствие ионного фона для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в интервале pH осаждения 4-8 и для хромогеля при pH осаждения 6, а также для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ без фона и в присутствии NaCl при pH осаждения 4 и 5 для феррогелей и 4-7 для цирконогелей величины K уравнения Ленгмюра превышают 10^4 . В остальных случаях для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на ферро- и цирконогелях они имеют величины около 1000, а для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - от 6000 до 10^4 без фона и в хлоридной среде, а в сульфатной от 500 до 1000. Таким образом, сорбционное взаимодействие достаточно сильное, но его все-таки следует признать по преимуществу электростатическим по следующим причинам. Во-первых, комплексный анион не может уже образовывать дополнительно ничего, кроме ВШ-комплекса. Во-вторых, такая сильная зависимость сорбционного поведения аниона от его заряда характерна именно для электростатического взаимодействия. В-третьих, стерические факторы не могут допустить непосредственного приближения таких больших гидратированных ионов к поверхности. Цианидные комплексы железа сорбируются только на положительно заряженной поверхности и, следовательно, неспособны использовать те СЦ, которые в области отрицательного заряда поверхности используют фосфат- или арсенат-ионы. Абсолютное число используемых комплексными анионами СЦ гидрогелей не превышает 1.5-2.3 для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и 2-2.9 моль-центров г^{-1} для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (последнее на цирконогелях в хлоридной среде). Мы полагаем, что сорбированные комплексные анионы находятся в ДЭС на границе раздела слоев Гельмгольца и Гуи или, если угодно, во втором или третьем слое ДЭС согласно 4-слойной модели [19,20]. Можно полагать, что высокие значения K уравнения Ленгмюра не обязательно говорят об образовании ВТ-поверхностных комплексов сорбата. Итак, можно констатировать, что гидрогели ОГ имеют по крайней мере 3 разновидности СЦ. Один вид (избыточные гидроксильные группы) используется для гетерогенного гидролиза, второй вид - для сорбции арсенат- и фосфат-ионов, связанной с протолитическими превращениями анионов, и третий - для электростатической сорбции, вероятно, типа сорбции ионов гидроксония. При этом фосфат и арсенат, по-видимому, могут использовать все 3 разновидности СЦ.

При изучении сорбции CO_2 из воздуха и карбонат-ионов из растворов свежесаждаемыми ОГ железа(III) и алюминия [118] найдено, что величины сорбции плавно возрастают с увеличением $pH_{\text{ос}}$ ($pH_{\text{суп}}$). Сорбция CO_2 из воздуха достигает 0.08 моль/моль ОГ для обоих ОГ, а карбонат-ионов - 0.3 моль/моль феррогеля и 0.76 моль/моль алюмогеля. Сорбция карбонат-ионов из раствора гелями, осажденными щелочью, отличается низкой избирательностью, изотермы сорбции описываются уравнениями Фрейндлиха и Генри. Карбонат-ионы занимают на поверхности гидрогелей 4-5 ммоль-центров г^{-1} $\text{Me}(\text{OH})_3$ и не могут конкурировать при сорбции с фосфат- или арсенат-ионами, но имеют сродство к ОГ, близкое к сродству хлорид- или сульфат-ионов. Следовательно, присутствие CO_2 не должно влиять на сорбцию сильно связываемых анионов. Это согласуется с данными работ [66-68,95].

Изучено также влияние старения алюмогелей в растворах хлорида и сульфата натрия на кислотно-основные свойства их поверхности [117] и сорбции фосфат- и арсенат-ионов на $pH_{\text{ТНЗ}}$ ферро-, цирконо- и хромогелей [119]. Даже при непродолжительном (2 ч) нагревании алюмогелей в растворах хлорида или сульфата натрия при 80°C в значительной степени происходит частичная кристаллизация алюмогелей с образованием главным образом бемита или модификаций $\text{Al}(\text{OH})_3$. Величины их $pH_{\text{ТНЗ}}$ сильно снижаются и одновременно уменьшается зависимость $pH_{\text{ТНЗ}}$ от концентрации ионного фона, что, очевидно, связано с уменьшением доли

аморфного ОГ. Влияние хлорид- и сульфат-ионов на старение алюмогелей практически одинаково, гораздо большее значение имеет продолжительность старения. Сорбция (при степени заполнения сорбционных центров ~60%) гидрофосфат-ионов приводит к повышению $pH_{ТНЗ}$ ферро-, цирконо- и хромогелей на 0.7-1.0 ед. pH, а сорбция дигидроарсенат-ионов, наоборот, к снижению на 2-4 ед. pH [119]. Причиной такого расхождения с вышеприведенными данными является, по-видимому, то, что гидрофосфат является льюисовским основанием, а дигидроарсенат – кислотой. Образцы с сорбированными анионами обладают значительно более устойчивыми к старению кислотно-основными свойствами, чем свежесаженные гели с незаполненными СЦ.

Итак, сорбционные свойства простых анионов по отношению к гидрогелям ОГ металлов соотносятся между собой так же, как и по отношению к соответствующим кристаллическим ОГ, т.е. арсенат и фосфат также являются сильно сорбируемыми, а сульфат, карбонат, сульфат и хлорид – слабо сорбируемыми. Комплексные анионы либо подвергаются разрушению (гетерогенному гидролизу), либо сорбируются во внешней части ДЭС за счет электростатических сил. Сорбционная емкость гидрогелей ОГ на порядок превышает емкость соответствующих кристаллических ОГ. Сорбционное равновесие для простых анионов устанавливается очень быстро, и это не согласуется с образованием ВТ-комплексов на гелях ОГ. То и другое не относится к хромогелям. Создается такое впечатление, что на гидрогелях арсенат и фосфат сорбируются, не образуя внутрисферных комплексов.

В подтверждение этого можно привести наши собственные наблюдения. Если сорбировать гидрофосфат-ион на свежесаженном феррогеле, очень быстро (в течение 1-2 минут) устанавливается определенное значение $pH_{суп}$ и (псевдо)равновесная C_p фосфата в растворе. Если затем прибавлять к такой системе кислоту или щелочь, так же быстро устанавливаются новые значения $pH_{суп}$ и C_p . При этом A в моль \cdot г $^{-1}$ несколько уменьшается при увеличении pH, и увеличивается весьма значительно при уменьшении pH, что согласуется с общей pH-зависимостью сорбции анионов. Однако пересчет сорбции в моль-центрыг $^{-1}$, как это сделано в работе [115], показывает, что число используемых СЦ все время остается практически постоянным. Это, во-первых, подтверждает правильность принятого нами допущения, что анион занимает число СЦ, равное его заряду. Во-вторых, такая высокая скорость перераспределения фосфат-иона между сорбентом и раствором как-то не вяжется с образованием ВТ-комплексов. Ведь сорбция многоцентровая, что аналогично образованию хелатных комплексов, а такая высокая скорость обмена лиганда для хелатов не характерна. Все это согласуется с данными работы [99]. На хромогелях же, когда сорбционное псевдоравновесие достигнуто, перераспределения сорбата при изменении pH не происходит. Это коррелирует с константами скорости обмена воды в гидратных оболочках катионов Fe^{3+} и Cr^{3+} , которые составляют 3×10^3 и $5 \times 10^{-7} c^{-1}$, соответственно [36]. Возникает мысль, что, например, фосфат-ионы образуют с хромогелем ВТ, а с феррогелем – ВШ-поверхностные комплексы.

Заключение

В обзоре систематизированы данные по сорбции, главным образом, простых анионов: фосфат, арсенат и арсенит, оксалат, сульфат, фторид, селенат и селенит, хромат и карбонат, а также некоторых комплексных анионов платиновых металлов и

железа на кристаллических модификациях и гидрогелях ОГ железа, титана, хрома, марганца, циркония. Подробно рассмотрена новая сорбционная модель - многоцентрового комплексообразования с распределением заряда CD-MUSIC, и ее применение.

Изотермы сорбции анионов на кристаллических ОГ чаще всего описываются уравнением Ленгмюра. Зависимость сорбции анионов от pH среды, как и для катионов[2], представляет собой наклонную растянутую букву S, но, в отличие от соответствующей зависимости для катионов, наклонную влево, т.е. ее зеркальное отражение. Таким образом, очевидно, что если катионы сорбируются преимущественно на отрицательно заряженной поверхности ОГ, то анионы, напротив, на положительно заряженной, и электростатический фактор играет большую роль при сорбции ионов на кристаллических ОГ. Аналогичные зависимости наблюдаются и для сорбции анионов на поверхности свежеполученных ОГ металлов (гидрогелей) и даже на поверхности ксерогелей, полученных мягким высушиванием гидрогелей. Однако величины псевдоравновесной сорбции на гидро- и ксерогелях более чем на порядок превосходят равновесную сорбцию на кристаллических ОГ тех же металлов. Механизм сорбции на гидрогелях ОГ зависит от природы анионов и наличия или отсутствия ионного фона. Установлено, что фоновые электролиты (хлорид и сульфат натрия) сильно влияют на сорбцию комплексных анионов, но практически не влияют на сорбцию сильно связываемых простых анионов (фосфат и арсенат). Обнаружены необычные сорбционные процессы – гетерогенный гидролиз и гетерогенный фотолиз. Эти процессы особенно интересны с точки зрения практики, например, для извлечения из растворов платиновых металлов и золота (гетерогенный гидролиз), а также создания металлических покрытий на оксидах (гетерогенный фотолиз). Видно, что поверхность гидрогелей ОГ является также микрогетерогенной, как и в случае кристаллических ОГ. Показано, что на поверхности частиц гидрогелей ОГ присутствует по крайней мере 3 разновидности сорбционных центров.

Результаты, полученные как для кристаллических, так и для гелеобразных ОГ, свидетельствуют, что анионы, образующие наиболее прочные сорбционные комплексы – фосфат и арсенат – не должны мигрировать в природе под действием электролитов, обычно присутствующих в природных водах (хлориды и сульфаты натрия и калия, оксалаты и другие органические соли и кислоты). Прочие анионы, сорбция которых изучена в цитированных работах, удерживаются ОГ менее прочно, и величина их сорбции и степень их удерживания зависит от природы и концентрации фонового электролита и особенно от pH среды. Соответственно ОГ, загрязненные фосфат и арсенат ионами, наиболее трудно очистить.

На наш взгляд, изучение сорбции простых ионов на кристаллических ОГ требует расширения набор изучаемых сорбентов и сорбатов. Область исследований зарубежных авторов совершенно не расширилась за последние 15 лет. Правда, с применением усовершенствованных физико-химических методов удалось достичь некоторого успеха в определении структуры поверхностных комплексов, а также создать модель сорбции CD-MUSIC, которая лучше, чем предыдущие модели, описывает сорбцию на кристаллических ОГ. При этом обращают на себя внимание не устраненные противоречия между спектроскопическими и сорбционными данными. В то же время изучение сорбции на гидро-и ксерогелях ОГ находится еще в самом начале и обещает много интересных наблюдений и выводов.

Список литературы

1. Hingston F.J.. In *Adsorption of Inorganics at Solid -Liquid Interfaces*. (Ed.M.A.Anderson and A.J.Rubin), p.51-90, Ann Arbor Science, 1981.
2. Печенюк С.И. / Современное состояние исследований сорбции неорганических соединений из водных растворов оксигидроксидами. //Успехи химии, 1992. Т.61. вып.4. С.711-733.
3. Criscenti L.J., Sverjensky D.A. The role of electrolyte anions (ClO_4^- , NO_3^- , Cl^-) in divalent metal (M^{2+}) adsorption on oxide and hydroxide surfaces in salt solution. // Amer. J. Sci. 1999. V. 299. P. 828-899.
4. Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H., Bolt G.H. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach. // J.Colloid Interface Sci. 1989. V.133, P.91-104.
5. Hiemstra T., de Wit J.C.M., van Rjemsdijk W.H. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: application to various important (hydr)oxides. // J.Colloid Interface Sci. 1989. V.133. P.105-117.
6. Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H. A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution (CD) model. // J.Colloid Interface Sci. 1996. V.179. P.488-508.
7. Hiemstra T., Venema P., van Rjemsdijk W.H.. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal(hydr)oxides: the bond valence principle.// J.Colloid Interface Sci. 1996. V.184. P.680-692.
8. Venema P., Hiemstra T., Weidler P.G., van Riemsdijk W.H. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: application to iron (hydr)oxides.// J.Colloid Interface Sci., 1998, v. 198, p.282-295.
9. Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H. Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides.// J.Colloid and Interface Sci. 1999, v.210, pp.182-193.
10. Rietra R.P.J.J., Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H. The relationship between molecular structure and ion adsorption on variable charge minerals. // Geochim.et Cosmochim.Acta. 1999. V.63, N.19/20, P.3009-3015.
11. Geelhoed J.S., Hiemstra T., van Riemsdijk W.H. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: single ion and competitive adsorption. // Geochim.et Cosmochim.Acta. 1997. V.61. N.12. P.2389-2396.
12. Geelhoed J.S., Hiemstra T., van Riemsdijk W.H. / Competitiv interaction between phosphate and citrate on goethite. // Environ. Sci. Technol. 1998. V.32. P.2119-2123.
13. Rietra R.P.J.J., Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H. Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite.// Environ. Sci. Technol. 2001. V.35. P.3369-3374.
14. Rietra R.P.J.J., Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H. Electrolyte anion affinity and its effect on oxyanion adsorption on goethite. // J.Colloid and Interface Sci. 2000. V.229. P.199-206.
15. Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H. Fluoride adsorption on goethite in relation to different types of surface sites.// J.Colloid and Interface Sci. 2000. V.225. P.94-104.
16. Parks G.A., de Bruyn P.L. The zero point of charge.// J.Phys.Chem. 1962. V.66. P. 967-972.
17. Giacomelli C.E., Avena M.J., Camara O.R., de Pauli C.P. Some physicochemical properties of the chromium(III) hydrous oxide-aqueous solution interface.// J. Colloid Interface Sci. 1995. V.169. N.1. P.149-160.
18. Kosmulski M. The pH-dependant surface charging and points of zero charge. // J.Colloid Interface Sci. 2002. V.253. P.77-87.

19. Barrow N.J., Bowden J.W. A comparison of models for describing the adsorption of anions on a variable charge mineral surfaces. // *J. Colloid Interface Sci.* 1987. V.119. P.236-250.
20. Bowden J.W., Nagarajah S., Barrow N.J., Posner A.M., Quirk J.P. Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable-charge mineral surface. // *Aust. J. Soil Res.* 1980. V.18. P.49-60.
21. Tamura H., Tanaka A., Ken-ya Mita, Furuichi R. Surface hydroxyl site densities on metal oxides as a measure for the ion-exchange capacity. // *J. Colloid and Interface Sci.* 1999. V.209. P.225-231.
22. Davis J.A., Leckie J.O. *J. Colloid and Interface Sci.* Surface ionisation and complexation the oxide/water interface. // II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. // 1978. V.67. N.1. P. 90-107.
23. Сухарев Ю.И., Антоненко И.В., Апаликова И.Ю. *Некоторые условия формирования мезофазоподобных состояний неорганических ионитов на основе оксигидратов и гидрофосфатов тяжелых металлов.* Челябинск, ЮУрГУ, 1998; деп. в ВИНТИ, №1149-В98(Москва, 1998).
24. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Синтез и периодичность свойств аморфного оксигидрата лантана. // *Журн. неорг. химии.* 1999. Т.44ю Вып.7. С.1071-1077.
25. Сухарев Ю.И., Марков Б.А. *Нелинейность гелевых оксигидратных систем.* Екатеринбург, 2005. (Институт химии твердого тела УрО РАН).
26. Головнев Н.Н. Влияние pH на специфическую адсорбцию анионов оксигидроксидами. // *Журн. общей химии.* 1996. Т.66. Вып.12. С.1967-1970.
27. Печенюк С.И. *Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на неорганических сорбентах.* Наука, Ленинград, 1991.
28. Симанова С.А., Бойчинова Е.С. Механизм сорбции и превращения комплексных соединений платиновых металлов в фазе гидратированных диоксидов циркония, титана и олова. В сб. *Ионный обмен и ионометрия.* Изд. ЛГУ. Ленинград. 1988. С.3.
29. Абовская Н.В., Симанова С.А., Бойчинова Е.С., Башмаков В.И. Особенности сорбционного извлечения родия (III) из сульфатных растворов на гидратированном диоксиде циркония. // *Журн. прикл. химии.* 1989. Т.62, Вып.2. С.298-302.
30. Печенюк С.И., Кашулина Т.Г., Попова Р.А., Голубцова О.А. Влияние свойств твердой фазы на процесс фотовосстановления платиновых металлов в суспензиях TiO_2 . // *Журн. физ. химии.* 1991. Т.65. Вып.11. С.3033-3038.
31. Печенюк С.И., Кашулина Т.Г. Влияние природы комплекса и температуры на скорость фотовосстановления коорд-ных соединений Pt(II), Pt(IV), Rh(III). // *Журн. неорг. химии.* 1991. Т. 36. Вып.10. С.2568-2570.
32. Печенюк С.И., Кашулина Т.Г. К вопросу о фотовосстановлении хлорокомплексов платиновых металлов на диоксиде Ti. // *Журн. аналит. химии.* 1992. Т.47. Вып.2. С.392-397.
33. Печенюк С.И., Кашулина Т.Г. Гетерогенные реакции комплексных ионов платиновых металлов, Cu(II) и Hg(II) с оксигидроксидами. // *Коорд. химия.* 1995. Т.21. Вып.1. С.3-11.
34. Hingston F.J., Atkinson R.J., Posner A.M., Quirk J.P. Specific adsorption of anions. // *Nature.* 1967. V.215. N.5109. P.1459-1461.
35. Yates D.E., Healy T.W. / Mechanism of anionic adsorption of the ferric and chromic oxide/water interfaces. // *J. Colloid Interface Sci.* 1975. V.62. N.2. P.222-228.
36. Басоло Ф., Пирсон Р. *Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе.* Мир, Москва, 1971. [F.Basolo, R.G.Pearson. *Mechanisms of*

Inorganic Reactions. A Study of Metal Complexes in Solution. D.J.Wiley and Sons Inc. N.-Y. – London- Sydney, 1967].

37. Huang C.P. Adsorption of phosphate at hydrous γ -Al₂O₃ – electrolyte interface. // *J. Colloid and Interface Sci.* 1975. V.53. P.178-186.

38. Bala P., Bhardwaj S.S., Sidhu P.S., Singh B. Effect of different anions on phosphate adsorption by soils. // *J.Indian Chem.Soc.* 1996. V.73. P.654-658.

39. Liu C., Huang P.M. Kinetics of phosphate adsorption on iron oxides formed under the influence of citrate. // *Can.J.Sci.* 2000. V.80. P.445-454.

40. Добош Д. Электрохимические константы. М.Мир. 1980. [D.Dobos. *Electrochemical data.* Akademiai Kiado. Budapest. 1978].

41. Ali M.A., Dzombak D.A.. *Competitive sorption of simple organic acids and sulfate on goethite.* // *Environ. Sci. Technol.* 1996. V.30. N.4. P.1061-1071.

42. Liu F., He J., Colombo C., Violante A. Competitive adsorption of sulfate and oxalate on goethite in the absence or presence of phosphate. // *Soil Sci.* 1999. V.164. N.3. P.180-189.

43. Atkinson R.J., Posner A.M., Quirk J.P. *Crystal nucleation in Fe(III) solutions and gels.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1968. V.30. P.2371-2381.

44. Zhang P.C., Sparks D.L.. *Kinetics and mechanism of sulfate adsorption /desorption on goethite using pressure-jump relaxation.* // *Soil Sci.Amer.J.* 1990. V.54. P.1266-1273.

45. Sigg L., Stumm W. *The interaction of anions and weak acids with hydrous goethite surface.* // *Colloids & Surfaces.* 1981. V.2. p.101-117.

46. Eggleston C.M., Hug S., Stumm W., Sulzberger B., Dos Santos Alonso M. Surface complexation of sulfate by hematite surfaces: FTIR and STM observations. // *Geochim.et Cosmochim.Acta.* 1998. V.62.N.4. P.585-593.

47. Parfitt R.L., Smart R.St.C. *The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides.* // *Soil Sci.Amer.J.* 1978. V.42. P.48-50.

48. Harrison J.B., Berkheiser V.E. *Anion interactions with freshly prepared hydrous iron oxides.* // *Clays Clay Mineral.* 1982. V.30. P.97-102.

49. Martin R.R., Smart R.St.C. / *X-ray photoelectron studies of anion adsorption on goethite.* // *Soil Sci.Soc.Amer.* 1987. V.51. P.54-56.

50. Watanabe H., Gutleben C.D., Seto J. Sulfate-ions on the surface of magnetite and hematite. // *Sol.St.Ion.* 1994. V.69. P.29-35.

51. Persson P., Lovgren L. Potentiometric and spectroscopic studies of sulfate complexation at the goethite-water interface. // *Geochim.et Cosmochim.Acta.* 1996. V.60. P.2789-2799.

52. Mesuere K., Fish W. Chromate and oxalate adsorption on goethite. 1. Calibration of surface complexation models. // *Environ. Sci. Technol.* 1992. V. 26. N.12. P.2357-2364.

53. Mesuere K., Fish W. Chromate and oxalate adsorption on goethite. 2. Surface complexation modeling of competitive adsorption. // *Environ. Sci. Technol.* 1992. V.26. N.12. P.2365-2370.

54. Kubota L.T., Gushikem Y., Moreira J.K. Adsorption of chromium (VI) by titanium (IV) oxide coated on a silica gel surface. // *Analyst.* 1991. V. 116. P.281-283.

55. Bhutani M.M., Kumari R., Mitra A.K. Feasibility study of aqueous adsorption of Cr(VI) on titanium dioxide. // *J.Radioanal.Nucl.Chem.* 1992. V.159. P.343-351.

56. Spanos N., Lycourghiotis A. Codeposition of Mo(IV) and Ni²⁺ on the γ -alumina surface:mechanistic model. // *J.Colloid Interface Sci.* 1995. V.171. P.306-318.

57. Hasany S.M., Najamuddin, Ikram M. Uptake of traces of selenite by manganese dioxide from aqueous solutions. // *Separation Sci. and Technol.* 1997. V.32. N.12. P.1945-1957.

58. Van Q.Chiu, Hering J.G. Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces.1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V.34. N.10. P.2029-2034.
59. Liu F., de Cristofaro A., Violante A. Effect of pH, phosphate and oxalate on the adsorption/desorption of arsenate on/from goethite. // *Soil Sci.* 2001. V.166. N.3. P.197-208.
60. Raichur A.M., Panvekar V. Removal of As(V) by adsorption onto mixed rare earth oxides. // *Separ. Sci. and Technol.* 2002. V.37. N.5. P.1095-1108.
61. Driehaus W., Jekel M., Hildebrandt U. Granular ferric hydroxide – a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water. // *J. Water SRT-Aqua.* 1998. V.47. N.1. P.30-35.
62. Szczepaniak W., Koscielna H. Specific adsorption of halogen anions on hydrous γ - Al_2O_3 . // *Anal.Chim.Acta.* 2002. V.470. P.263-267.
63. Weerasooriya R., Wickramarathna H.U.S. Modeling anion adsorption on kaolinite. // *J.Colloid and Interface Sci.* 1999. V.213. P.395-399.
64. Geen A. van, Robertson A.P., Leckie J. Complexation of carbonate species at the goethite surface: implications for adsorption of metal ions in natural waters. // *Geochim.et Cosmochim.Acta.*, 1994. V.58. N.9. P.2073-2086.
65. Schulthess C.P., Belek J.Z. Proton adsorption on a titanium oxide in the presence of bicarbonate. // *J.Amer.Soil Sci.Soc.* 1998. V.62. P.348-353.
66. Schulthess C.P., K.Swanson, Wijnja H. Proton adsorption on a aluminium oxide in the presence of bicarbonate. // *Soil Sci.Soc.Amer.J.* 1998. V.62. P.136-141.
67. Bachiller-Baeza B., Rodriguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. Interaction of carbon dioxide with surface of zirconia polymorphs. // *Langmuir.* 1998. V.14. N.13. P.3556-3564.
68. Pizzio L.R., Caseres C.V., Blanco M.N.. Equilibrium adsorption of 1,1-tungstophosphate anion on different supports. // *Applied Surface Science.* 1999. V.151. P.91-101.
69. Chung-Hsin Wu, Cheng-Fang Lin, Shang-Lien Lo, Tatsuya Yasunaga. Adsorption/desorption kinetics of MoO_4^{2-} onto γ - Al_2O_3 by the pressure-jump technique. // *J.Colloid and Interface Sci.* 1998, v.208, pp.430-438.
70. Vessenberg M.J., Joosten L.J.M., Heffels M.E.H., van Welsenens A.J., de Beer V.H.J., van Santen R.A., van Veen J.A.R. Tungstate versus molybdate adsorption on oxidic surfaces: a chemical approach. // *J.Phys. Chem.* 2000. V.104. P.8456-8461.
71. Nowack B., Stone A.T. The influence of metal ions on the adsorption of phosphonates onto goethite. // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. N.20. P.3627-3633.
72. Wen Po Cheng, Huang Ch., Pan J.R. Adsorption behaviour of iron–cyanide onto γ - Al_2O_3 interface: a coagulation approach. // *J.Colloid Interface Sci.* 1999. V.213. P.204-207.
73. Barakat M.A. Adsorption behaviour of copper and cyanide ions at TiO_2 -solution interface. // *J.Colloid Interface Sci.* 2005. V.291. P.345-352.
74. Hayes K.F., Roe A.L., Brown G.E., Hodgson J.K.O., Leckie J.O., Parks G.A. In situ X-ray absorption study of surface complexes: selenium oxyanions on α - FeOOH . // *Science*, 1987, v.238, p.783-785.
75. Tejedor-Tejedor M.I., Anderson M.A. Protonation of phosphate on the surface of goethite As studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility.// *Langmuir.* 1990. V.6. P.602-611.
76. Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C., Davis J.A.. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. // *Geochim.et Cosmochim.Acta.* 1993. V.57. P.2251-2269.

77. Fuller C.C., Davis J.A., Waychunas G.A. Surface chemistry of ferrihydrite. Part II. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1993. V.57. P.2271-2282.
78. Hug S.J., Sulzberger B.. In situ Fourier transform infrared spectroscopic evidence for the formation of several different surface complexes of oxalate on TiO₂ in the aqueous phase. // *Langmuir*. 1994. V.10. P. 3587-3597.
79. Manceau A., Charlet L. The mechanism of selenate adsorption on goethite and hydrous ferric oxide// *J. Colloid Interface Sci.* 1994. V.168. N.2. P. 87-93.
80. Manceau A. The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedral on free Fe(O,OH)₆ edges. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V.59. N.17. P.3647-3653.
81. Waychunas G.A., Rea B.A., Davis J.A., Fuller C.C. Geometry of sorbed arsenate on ferrihydrite crystalline FeOOH: Reevaluation of EXAFS results and topological factors in predicting geometry, and evidence for monodentate complexes. // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1995. V.59. P.3655-3661.
82. Persson P., Nilsson N., Sjöberg S. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide-aqueous interface. // *J. Colloid Interface Sci.* 1996. V.177. P.263-275.
83. Sun X., Doner H.E. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. // *Soil Sci.* 1997. V.61. N.12. P.865-872
84. Hug S.J.. In situ Fourier transform infrared measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions. // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V.188. P.415-422.
85. Fendorf S.F., Eick M.J., Grossl P., Sparks D.L.. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface Structure. // *Environ Sci. Technol.* 1997. V.31. P.315-320.
86. Manning B.A., Fendorf S.F., Goldberg S. Surface structure and stability of arsenic(III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes.// *Environ. Sci. Technol.* 1998. V.32. P.2383-2388.
87. Connor P.A., McQuillan A.J. Phosphate adsorption onto TiO₂ from aqueous solutions: an in situ internal reflection infrared spectroscopic study. // *Langmuir*. 1999. V.15. p.2916-2921.
88. Foster A.L., Brown G.E., Parks G.A. X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(IV) sorption complexes on hydrous Mn oxides.// *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2003. V.67, N.11. P.1937-1953.
89. Sherman D.M., Randall S.R.. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III)(hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2003. V.67. N.22. P.4223-4230.
90. Ladeira A.C.Q., Ciminelli V.S.T., Duarte H.A., Alves M.C.M., Ramos A.Y. Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: arsenic(V) adsorbed on gibbsite. // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2001. V.65. P.1211-1217.
91. Schwertmann U., Cornell R.M. *Iron oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. 1991. VCH Publishers, Weinheim.
92. Pierce M.L., Moore C.B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. // *Water Res.* 1982. V.16. P.1247-1253.
93. Meng X., Bang S., Korfiatis G.P. Effects of silicate, sulphate and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. // *Water Res.* 2000. V.34, N.4. P.1255-1261.
94. Tsung-Hui Hsia, Shang-Lien Lo, Cheng-Fang Lin, Dar-Yuan Lee. Characterisation of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physycal methods. // *Colloids and Surfaces A*. 1994. V.85. P.1-7.

95. Zachara J.M., Girvin D.C., Schmidt R.L., Resch C.T. Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions. // Environ.Sci.Technol. // 1987. V.21. P.589-594.
96. Degenhardt J., McQuillan J. Mechanism of oxalate ion adsorption on chromium oxide-hydroxide from pH dependence and time evolution of ATR-IR spectra. // Chem.Physics Letters. 1999. V.311. P.179-184.
97. Norico Yamaguchi, Masanori Okazaki, Takusei Hashitani. Volume changes due to SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} and H_2PO_4^- adsorption on amorphous iron(III) hydroxide in an aqueous suspension. // J.Colloid Interface Sci. 1999. V.209. P.386-391.
98. Kreller D.I., Gibson G., van Loon G.V., Horton J.H. Chemical force microscopy investigation of phosphate adsorption on the surfaces of iron(III) oxyhydroxide particles. // J.Colloid Interface Sci. 2002. V.254. P.205-213.
99. Печенюк С.И., Рогачев Д.Л., Касиков А.Г., Попова Р.А., Кузьмич Л.Ф., Залкинд О.А. Оксигидраты, полученные быстрым гидролизом концентрированных растворов солей Fe(III). // Журн. неорг. химии. 1985. Т.30. Вып.2, С.311-316.
100. Печенюк С.И., Калинкина Е.В. Сорбционные свойства титаногелей. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. Вып.6. С.1251-1254.
101. Печенюк С.И., Калинкина Е.В. Сорбционные свойства цирконогелей. // Изв.РАН. Серия хим. 1996, Вып. 11. С.2653-2657.
102. Печенюк С.И., Калинкина Е.В., Кузьмич Л.Ф., Матвеев С.И. Гетерогенный гидролиз хлорокомплексов Pt, Ir и Rh на поверхности оксигидроксидов Fe, Ti, Zr, Sr и In. // Коорд. химия. 1997. Т.23. Вып.10. С.768-772.
103. Печенюк С.И., Матвеев С.И., Кузьмич Л.Ф., Михайлова Н.Л. Сорбционные свойства оксигидроксидов индия. // Изв.РАН. Серия хим. 1998. Вып.2. С.242-247.
104. Печенюк С.И., Калинкина Е.В., Кузьмич Л.Ф., Матвеев С.И. Сравнительная характеристика сорбционных свойств кристаллического и аморфного оксигидроксидов самария. // Изв.РАН. Серия хим. 1998. Вып.4. С.583-587.
105. Pechenyuk S.I., Kalinkina E.V., Kuz'mich L.Ph., Matveenko A.I. Sorption properties of chromium(III) amorphous oxyhydroxides. // Colloids & Surfaces. 1998. V.A144. N 1-3. P.43-48.
106. Печенюк С.И. Сорбционные свойства гидрогелей оксигидроксидов переходных и р-металлов. // Изв.РАН. Серия хим. 1999. Вып.6. С.1029-1035.
107. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф., Матвеев С.И., Е.В.Калинкина. Сорбционные свойства оксигидроксидов, получаемых щелочным гидролизом растворов солей кобальта(II) и цинка(II). // Журн. прикл. химии. 2000. Т.73. Вып.3. С.397-402.
108. Печенюк С.И., Семушин В.В. Сорбционные свойства свежесажженных алюмогелей. Изв. АН. Серия хим. 2003. Вып.1. С.60-64
109. Печенюк С.И., Матвеев С.И., Семушин В.В. Оценка удельной поверхности оксигидроксидов по величинам адсорбции ОН-групп. // Изв. АН. Серия хим. 2001. Вып.9. С.1505-1511.
110. Pechenyuk S.I., Kuz'mich L.Ph. Changes in adsorption activity of metal oxyhydroxide hydrogels during their ageing in electrolyte solutions. // Colloids & Surfaces. 2001,180A, P. 259-266.
111. Печенюк С.И. Гетерогенные реакции твердых фаз с непостоянной величиной поверхности и компонентов раствора переменного состава. // Журн. физ. химии. 1989. Т.63. Вып.8. С.2155-2163
112. Giessen, A.A. van der. The structure of iron(III) oxide hydrate gels. // J.Inorg. Nucl.Chem. 1966. V.28, N.10. P.2125-2159.

113. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Иванов Ю.В. Сравнительные данные о свойствах гидро- и ксерогелей оксигидроксидов железа(III) и хрома(III). // Изв. Челяб. НЦ. Химия и биоэкология. 2004. Вып.3(24). С.62-66.
114. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кузьмич Л.Ф. Оценка удельного содержания сорбционных центров оксигидроксидов железа(III) и циркония (IV). // Изв.РАН. Сер. хим. 2005. № 8. С.1736-1741.
115. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кузьмич Л.Ф. Сорбция ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$ из водных растворов на поверхности гидрогелей оксигидроксидов Fe(III), Cr(III), Zr(IV) // Журн. физ. химии. 2006. Т.80. Вып.10. С.1902-1907.
116. Печенюк С.И., Семушина Ю.П. Сорбция фосфат-ионов на оксигидроксидах Fe(III), Zr(IV) и Cr(III) из водных растворов электролитов. // Журн. физ. химии. 2007. Т.81. Вып.8. С.1473-1476.119.
117. Печенюк С.И., Семушин В.В., Архипов И.В. Кислотно-основные свойства поверхности гидрогелей оксигидроксидов алюминия. // Изв. Челяб.НЦ, химия и биология. 2006, вып. 4(34), с.64-68.
118. Печенюк С.И., Будникова Н.А. Адсорбция карбонат-ионов оксигидроксидами железа(III) и алюминия. // Вестник ЮурГУ. Математика, физика, химия. 2006. Вып.7. С.233-238.
119. Семушина Ю.П., Печенюк С.И. Кислотно-основные свойства поверхности гидрогелей оксигидроксидов железа(III), циркония(IV) и хрома(III). // Вестник ЮурГУ. Математика, физика, химия. 2006. Вып.7. С.244-247.
120. Печенюк С.И., Иванов Ю.В., Семушина Ю.П. Пористость некоторых ксерогелей окси-гидроксидов железа(III), хрома(III) и циркония(IV). // Журн. неорг. химии. 2006. Т.51. Вып. 2. С. 233-236.
121. Scherer G.W. Structure and properties of gels. //Cement and Concrete Research. 1999. V.29. P.1149-1157.
122. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф. Изменение состава гидрогелей оксигидроксидов металлов в растворах электролитов. // Журн. неорганической химии. 2000. Т.45. Вып.9. С.1462-1467.
123. Наконечный В.Н., Печенюк С.И. К вопросу о составе цирконогелей // Изв. Челяб.НЦ, химия и биология. 2006. Вып. 4(34). С.69-73.
124. Печенюк С.И., Домонов Д.П., Наконечный В.Н. Определение размеров частиц в водных суспензиях гидрогелей оксигидроксидов железа(III), индия(III), алюминия, хрома(III), титана(IV) и циркония(IV). // Изв.РАН, Серия хим. 2005. Вып.5. С. 1083-1088.
125. Наконечный В.Н., Печенюк С.И. Пространственное моделирование микроструктуры гидро- и ксерогелей оксигидроксидов переходных металлов. //В кн. *Математические исследования в кристаллохимии, минералогии и петрографии. Труды II Всероссийской научной школы.* Апатиты, 2006. С.124-128.
126. Giles Ch.H., Smith D. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. // J.Colloid Interface Sci. 1974. V.47. N.3. P.755-765.
127. Авдин В.В., Батист А.В., Лымарь А.А. Влияние излучения видимого и ультрафиолетового диапазона на сорбционные и термолитические характеристики оксигидратов циркония, иттрия и лантана // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6. вып.3. С.1104-1109.

Anion sorption on metal oxyhydroxides

Pechenyuk S.I.

*Tananaev Institute of Chemistry and Technology Rare Elements and Mineral Raw
Materials of Kola Branch of RAS, Apatity*

The regularities and mechanisms of different (simple and complex, organic and inorganic) anion sorption on metal oxyhydroxide surface are considered and analyzed. Oxyhydroxide are mainly of iron, titanium, aluminium, chromium, zirconium and manganese. The modern theories fundamentals of ion sorption by oxyhydroxide with inner- and outersphere surface complexes formation are given in account. The data of surface complexes structure investigation are presented. The review envelops the period from 1987 to 2005 years. Bibliography - 127 references

Ключевые слова: сорбция, сорбент, сорбат, анион, оксигидроксид, поверхность, модель многоцентрового комплексообразования с распределением заряда, поверхностный комплекс, гелеобразные оксигидроксиды, равновесие, кинетика, изотерма, фосфат, арсенат, хромат, сульфат, фоновый электролит.



УДК 541.138.2:546.59

Квантово-химическое моделирование адсорбции аниона хлора и молекулы воды на металлах IV группы

Нечаев И.В., Введенский А.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

Осуществлено квантово-химическое (DFT+B3LYP) изучение процесса адсорбции Cl^- и H_2O в вершинную (on top) и луночную (hollow) позиции на бездефектных низкоиндексных гранях Cu, Ag и Au, моделируемых n-атомными кластерами (n=9-17). Тестирование процедуры и подтверждение корректности вычислений, выполненных с привлечением пакета программ Gaussian-03, подтверждено сопоставлением с имеющимися данными по работе выхода электрона в вакуум и представленными в литературе расчетами газофазной адсорбции Cl^- .

Выявлен относительный вклад химического (природа металла), макроструктурного (ориентация грани) и координационного (адсорбционное положение) факторов в формировании параметров собственно хемосорбционной связи – энергии адсорбции E_{ads} при $T = 0$, длины адсорбционной связи $R(\text{Me}-\text{Cl}^-)$ и $R(\text{Me}-\text{O})$, а также молекулярных характеристик сорбата и сорбента – заряда Q атома хлора и молекулы воды, расстояние O-H и угла $\angle\text{HOH}$ в молекуле H_2O , отклонение вектора её магнитного момента θ от нормали, энергии $E_{\text{НОМО}}$ верхней заполненной молекулярной орбитали кластеров Me_n , $[\text{Me}_n\text{Cl}]^-$, $\text{Me}_n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Me}_n\text{ClH}_2\text{O}]^-$. Подтверждено, что во внутреннюю гидратную оболочку Cl^- входят шесть молекул воды, а самой устойчивой конфигурацией ассоциата $(\text{H}_2\text{O})_6$ является "prism".

Установлен перенос электронной плотности хлора и молекулы воды на металл в ходе адсорбции, более заметной в случае аниона. Детально обсуждается характер различий в гидрофильности металлов IV группы и их отдельных кристаллических граней. В рамках континуальной, молекулярной и молекулярно-континуальных моделей анализируется роль гидратационных эффектов в хемосорбции Cl^- на меди, серебре и золоте.

Введение

Закономерности газофазной диссоциативной адсорбции Cl_2 на металлах IV группы привлекают внимание в связи с развитием гетерогенного катализа на хлор-модифицированных поверхностях. В значительной мере это связано с тем, что ряд адсорбционных характеристик, прежде всего структура адсорбционного слоя, энергия и длина связи сорбат-сорбент и сорбат-сорбат стали объектом прямого экспериментального изучения прецизионными методами дифракции медленных электронов [1-3], оже-электронной спектроскопии [2, 3], сканирующей туннельной микроскопии [2, 4], термодесорбции [1, 5] и расширенной тонкой структуры рентгеновского поглощения [3, 6]. В то же время, не менее важная информация о

преимущественной адсорбционной позиции частицы на кристаллической грани того или иного строения, а также зарядовом состоянии адсорбата пока может быть получена лишь при помощи квантово-химических расчетов достаточно высокого уровня [7-11].

Ситуация существенно усложняется, если адсорбция хлора происходит из водного раствора, в котором он присутствует в форме аниона. Поскольку адсорбционное место теперь занято молекулой воды, адсорбция Cl^- приобретает обменный характер [12]. Следовательно, необходимо дополнительно учитывать процесс десорбции молекулы воды, строение гидратированного аниона $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, его структурную перестройку при вхождении в двойной электрический слой с образованием хемосорбционной связи, состояние молекулы воды на поверхности металла и эффекты водородной связи. Сведения об основных параметрах обменной адсорбции могут быть найдены лишь расчетным путем, ибо методы *in situ* измерения локальных характеристик адсорбционных слоев пока не развиты. В то же время эти данные крайне важны не только для развития общей теории ионной хемосорбции на металлах из водных растворов, но и в практическом плане. Так, стадия адсорбционного накопления Cl^- на поверхности IV-металлов является начальным этапом их растворения в активном состоянии с образованием хлор-комплексов, а также предшествует появлению вначале 2D-, а затем и 3D-солевой пленки [13], определяющей «солевую» пассивацию металла при его коррозии или анодном окислении.

Задачи работы: сравнительное квантово-химическое исследование процесса адсорбции Cl^- из газовой фазы и бесконечно разбавленного водного раствора в вершинную (on top) и луночную (hollow) позиции на бездефектных монокристаллических (001), (011) и (111) гранях г.ц.к. решетки Cu, Ag и Au.

Такой подход позволяет, на наш взгляд, в какой-то мере выявить относительный вклад химического (природа металла), структурного (ориентация грани) и координационного (адсорбционная позиция) факторов в формировании хемосорбционной связи, сопровождаемой частичным переносом заряда, а также установить характер различий в гидрофильности поверхности металлов IV группы. Последняя проблема относится к одной из наиболее сложных в физико-химии систем металл/вода [14, 15].

МОДЕЛЬ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Металлическая подложка моделировалась в виде двухслойного кластера, характеризуемого симметричным относительно аксиальной оси C_2 -, C_3 - или C_4 -порядка распределением атомов (рис. 1). Минимальные межатомные расстояния в кластерах взяты из экспериментальных данных по параметрах г.ц.к. решеток металлов [16] и составляли: $R(\text{Cu-Cu}) = 255.6$ пм, $R(\text{Ag-Ag}) = 288.9$ пм, $r(\text{Au-Au}) = 288.4$ пм.

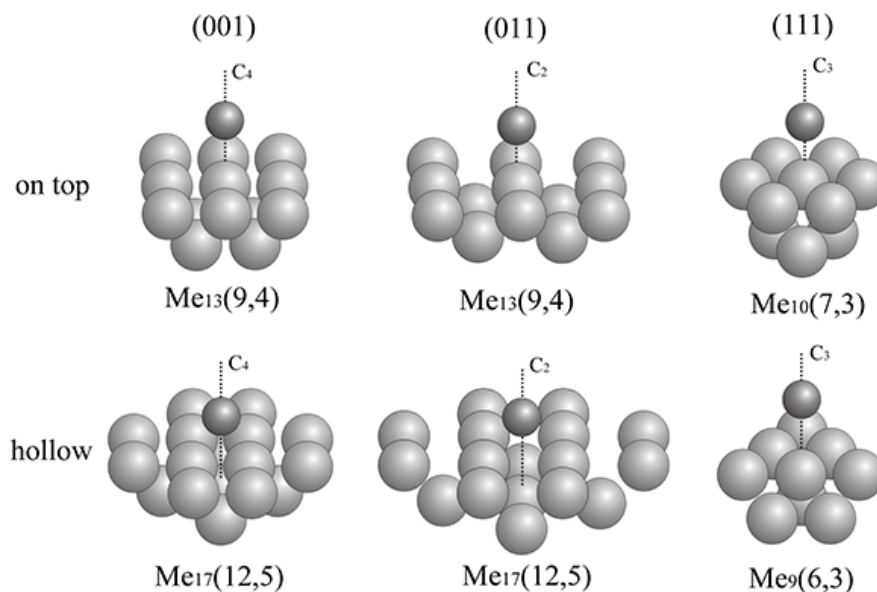


Рис. 1. Кластеры, использовавшиеся в расчетах

Расчеты выполнялись в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP [17, 18] (обменный функционал Беке-3 в комбинации с нелокальным корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра) с помощью программного пакета Gaussian-03 [19]. Для кислорода и хлора применяли стандартный валентно-расщепленный базисный набор 6-31G(d) с поляризационными 3d-орбиталями, для водорода – базис 6-311G(d,p), дополнительно содержащий 2p-орбитали [20]. Атомы металлов описывались с помощью псевдопотенциала Хэя и Вадта – LanL2MB [21, 22]. Учет полярного диэлектрического окружения проводили в рамках теории самосогласованного реактивного поля растворителя – COSMO [23].

Поверхность кластера, как в вакууме, так и в растворе полагалась незаряженной; в последнем случае это формально отвечает потенциалу нулевого свободного заряда. Эффективный заряд на адсорбате рассчитывали, исходя из малликовенского анализа заселенностей молекулярных орбиталей [24].

Характеристические частоты атомных колебаний не вычислялись, что исключало возможность оценки энтропийной составляющей энергии адсорбции E_{ads} . Поэтому найденные изменения полной энергии системы в ходе адсорбции фактически отвечает изменению энтальпии процесса при $T = 0$.

Результаты и их обсуждение

Тестирование расчетной процедуры

С целью тестирования расчетной процедуры и проверки корректности выбранного расчетного метода и базисного набора проведена оценка энергии верхней заполненной молекулярной орбитали металла ($E_{НОМО}$), значения которой сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными по работе выхода электрона из металла в вакуум, а также результатами некоторых DFT расчетов (табл. 1). Значения $E_{НОМО}$ для систем $Me_n/vacuum$ вполне адекватно отражает изменения этого параметра не только при переходе от одного металла к другому, но и смене

грани, причем наблюдается вполне удовлетворительное соответствие большинству опытных данных.

Таблица 1. Работа выхода электрона в вакуум A_e (эксп.) и энергия верхней заполненной молекулярной орбитали $E_{НОМО}$ в системах $Me_n/vacuum$ и Me_n/Cl .

Me (hkl)	A_e , эВ	$-E_{НОМО}$, эВ		
		$Me_n/vacuum$	Me_n/Cl	
Ag	(001)	4.64 [25, 26], 4.62 [27], 4.22 [28-30], 4.25 [31]	4.32, 4.21 4.22 [7], 4.26 [10], 4.58 [9]	4.49*, 4.25** 6.14 [10]
	(011)	4.14 [28]	4.15, 3.92 4.20 [7]	4.58*, 3.98** 5.33 [10]
	(111)	4.48 [28]	4.00, 3.64 4.54 ÷ 4.69 [7]	4.43*, 4.84** 6.23 [10]
Cu	(001)	4.59 [26, 27, 32-34], 4.70 [31], 5.10 [35], 4.65 [36], 4.77 [37], 4.83 [38]	4.49, 4.31 4.87 [9], 4.49 [10]	4.66*, 4.37**
		Au	(001)	5.47 [29], 5.00 [31]

* – on top, ** – hollow

Весьма показательны данные о параметрах газофазной адсорбции атома хлора, также используемые нами в качестве тестовых на предварительном этапе работы. В соответствии с формальной схемой протекания этого процесса на n -атомном кластере:



энергию адсорбции E_{ads} и длину хемосорбционной связи $Me-Cl$ определяли путем минимизации изменения энергии процесса (1) в функции $R(Me-Cl)$. Пример такой оптимизации отражен на рис. 2. При этом $R(Me-Cl)$ определяли как расстояние между центром атома Cl и плоскостью, проходящей через центры атомов металла в верхнем слое кластера.

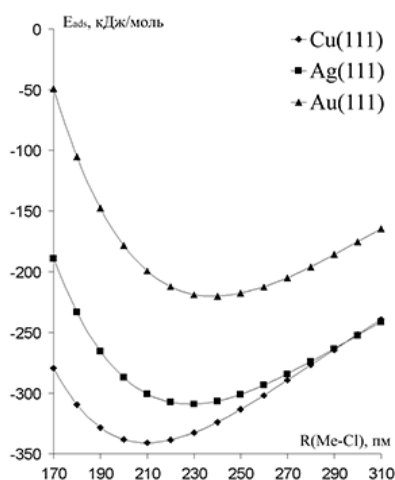


Рис. 2. Изменение энергии взаимодействия в системе Me_n/Cl в функции расстояния сорбат-сорбент (положение hollow)

Координаты атомов металла, входящих в кластер, фиксировали, т.к. полная оптимизация его структуры в процессе адсорбции Cl^- приводит к сильному искажению решетки и утере симметрии. В то же время релаксация межатомного расстояния между первым и вторым слоем в кластере меди, имитирующем грань (111), согласно [39], не превышает 1.7% при адсорбции Cl^- . Для поверхности $\text{Ag}(111)$ наблюдается эффект того же порядка, хотя на грани (011) искажение межатомного расстояния достигает уже $\sim 7.5\%$ [7]. Индуцируемые адсорбцией изменения в расстоянии между вторым и третьим атомными слоями кластера заметно слабее [7, 39].

Найденные значения E_{ads} (табл. 2) в ряде случаев хорошо согласуются с данными других работ, например [8, 10-12, 39, 40], несмотря на использование разных по размерам кластеров, а также различие в системах базисных функций, а зачастую и в расчетном методе. Соответствие по значениям равновесного расстояния $R(\text{Me}-\text{Cl})$ и заряда атома хлора $Q(\text{Cl})$ носит больше качественный характер.

Таблица 2. Некоторые характеристики газофазной адсорбции в системе Me/Cl

Me (hkl)		$-E_{\text{ads}}$, кДж/моль		$R(\text{Me}-\text{Cl})$, пм		$-Q(\text{Cl})$, ат. ед.		
		on top	hollow	on top	hollow	on top	hollow	
Ag	(001)	284.8	270.3	245.2	197.1	0.426	0.351	
		123.9 [7]	170.1 [7]		238 [7]		180 [7]	0.252 [8]
	(011)	259.5	277.0	250.0	171.5	0.516	0.426	
		139.5 [7]	159.5 [7]	241 [7]	156 [7]			
	(111)	242.6	309.1	255.3	228.4	0.466	0.417	
		104.5 [7]	148.0 [7]		236 [7]			183.5
		114.9	158.1		238 [8]			[40]
		[42]	[41]		240 [41]			203 [1]
		247.4 [8]	257 [45]		240 [41]			202 [8]
		249.0	283 [41]	274 [46]	284 [45]			
		[40]	295 [8]					
Cu	(001)	325.2	309.3	220.0	180.8	0.326	0.223	
			332 [12]		250 [10]	0.72 [11]	0.207 [8]	
	(111)	271.2		234.0	210.2	0.369	0.329	
		310.9		217.0	189.0			
		[39]		[39]	[39]			
		330 [11]		233.5	254.5			
				[11]	[11]		0.60 [11]	
Au	(001)	226.2	198.8	243.0	210.0	0.288	0.245	
			299.4		286.0			
			[10]		[10]			

Судя по значениям E_{ads} для меди и серебра, на всех кристаллических гранях энергетически более выгодной для Cl^- является hollow-позиция, что соответствует имеющимся для систем Cu/Cl и Ag/Cl опытными данным [3, 6, 41-44]. Результаты расчетов для золота не столь определенные. При этом прочность связи сорбент-сорбент в системе Me_n/Cl снижается в ряду $\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Au}$, в целом коррелируя с

изменением $R(\text{Me-Cl})$. Во всех случаях имеет место частичный перенос электронной плотности с металла на атом хлора.

Опытные данные о работе выхода электрона в системе Me_n/Cl ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) отсутствуют. Тем не менее расчет (табл. 1) верно отражает тенденцию роста $E_{\text{НОМО}}$ при адсорбции атома хлора на поверхности исследуемых металлов, ранее теоретически выявленную лишь для серебра [7, 10]. Следует отметить, что эта тенденция более выражена при адсорбции Cl в on top позицию; в луночном положении атома хлора влияние адсорбции на $E_{\text{НОМО}}$ почти не ощущается.

Газофазная адсорбция аниона хлора

Форма записи процесса адсорбции:



учитывает, что эффективный суммарный заряд кластера в целом равен -1 , при этом заряд на атоме хлора может быть иным. Структуру кластера $[\text{Me}_n\text{Cl}]^-$ не оптимизировали, как и при адсорбции Cl, полагая, что индуцированные анионом эффекты релаксации решетки невелики и ими можно пренебречь.

Из приведенных в табл. 3 данных следует, что анион хлора при переходе из вакуума на поверхность IV металла образует с его атомами достаточно сильную хемосорбционную связь. Однако ее энергия весьма сложным образом зависит не только от природы металла, но и ориентации кристаллической грани, а также адсорбционной позиции, занимаемой анионом.

Таблица 3. Характеристики газофазной адсорбции аниона хлора

Параметр		Cu			Ag			Au		
		(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)
$-E_{\text{ads}}$, кДж/моль	on top	193.6	218.8	177.9	195.9	206.1	153.9	243.5	232.1	171.5
	hol low	240.0	248.9	183.7	193.8	214.3	164.2	223.7	213.2	166.7
$R(\text{Me-Cl}^-)$, пм	on top	233.5	228.9	238.1	247.3	253.5	260.1	245.1	250.0	259.6
	hol low	181.0	169.5	214.2	210.1	175.4	233.0	211.8	189.3	245.0
$Q(\text{Cl})$, ат. ед.	on top	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	hol low	0.408	0.484	0.421	0.461	0.553	0.513	0.334	0.426	0.423
$-E_{\text{НОМО}}$, эВ	on top	0.68	1.31	0.85	1.12	1.55	0.98	2.16	2.57	2.01
	hol low	1.33	1.32	0.24	1.40	1.53	0.45	2.54	2.63	1.32

Так, для обоих изученных адсорбционных положений энергия адсорбции Cl^- на Cu и Ag снижается в ряду $(011) > (001) > (111)$, а при адсорбции на Au – $(001) > (011) > (111)$.

Самую большую склонность к адсорбции Cl^- из газовой фазы в позицию hollow (вне зависимости от кристаллической грани) проявляет медь. Значения E_{ads} для серебра и золота в целом сопоставимы. Более эффективна медь и при адсорбции Cl^- в on top позицию, но лишь для грани (111); для граней (001) и (011) наиболее сильная хемосорбционная связь уже у золота.

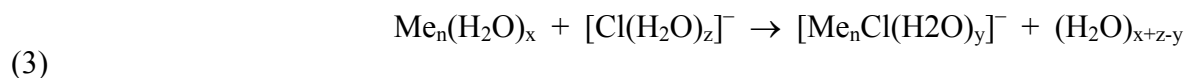
Влияние координации Cl^- с атомами металла, определяемой адсорбционным положением аниона таково: для Cu адсорбция в трех-, либо четырехкоординированную луночную позицию наиболее выгодна, тогда как для всех изученных граней Au предпочтительным уже является монокоординированное вершинное положение. В случае Ag разница в адсорбционном положении Cl^- практически не ощутима. Равновесные расстояния $R(\text{Ag-Cl})$ и $R(\text{Au-Cl})$ близки, что согласуется с почти полным совпадением атомных радиусов этих металлов. При этом максимальная длина адсорбционной связи характерна для адсорбции Cl^- на грани (111), что согласуется с наименьшими значениями E_{ads} на этой грани.

В отличие от атома хлора, адсорбция аниона происходит со значительным переносом заряда на металл. Доля перенесенного заряда на Ag меньше, чем на Cu или Au. Следует отметить, что значение $Q(\text{Cl})$ далеко не всегда коррелирует с энергией адсорбции и длиной связи (табл. 3). Однако во всех случаях величина $Q(\text{Cl})$ заметно выше в случае адсорбции в положение on top по сравнению с hollow. Отсюда следует, что рост степени координации аниона способствует переносу электронной плотности на металл; последние, впрочем, характерно и для атомной формы адсорбата (табл. 2).

В отличие от системы Me_n/Cl , значения $E_{\text{НОМО}}$ в системе Me_n/Cl^- заметно снижены по сравнению с расчетной характеристикой для металла без адсорбата.

Адсорбция аниона хлора из водного раствора

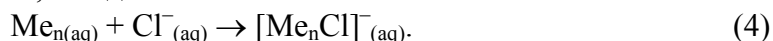
Особенности модельного подхода. В отличие от газофазной адсорбции, отраженной схемой (2), при адсорбции из водного раствора следует учитывать наличие молекул воды на поверхности металла, их десорбцию и образование адсорбционного комплекса достаточно сложного строения. С этих позиций адсорбцию гидратированного аниона Cl^- целесообразно представить следующим образом:



Здесь x , y и z – число молекул воды, связанных соответственно с одним адсорбционным центром на поверхности металла, анионом хлора, находящемся на таком центре, а также входящих в первую гидратную сферу аниона в объеме раствора. Ясно, что в рамках любого подхода к расчету характеристик заместительной адсорбции Cl^- по схеме (3), в том числе и кластерного, предварительно следует найти характеристики взаимодействия металла (как свободного от адсорбата, так и содержащего на поверхности анион хлора) с водой, а также найти состав и структуру гидратированного аниона хлора и водного ассоциата, вытесняемого с поверхности металла. Полностью самосогласованное совместное решение всех четырех задач оптимизации с одновременным определением x , y и z в настоящее время не осуществимо. Поэтому в работе использовались три уровня приближения к поиску изменения энергии процесса (3), принимаемого за теплоту жидкофазной адсорбции, базирующиеся на континуальной

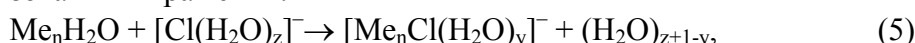
(КМ), молекулярной (ММ) и молекулярно-континуальной (МКМ) моделях. Подобные модели заместительной адсорбции в водных растворах успешно применялись ранее при моделировании адсорбции цианид-иона на металлах подгруппы меди [48].

В рамках подхода, опирающегося на КМ, каждая из рассматриваемых структур погружается в растворитель с объемной диэлектрической проницаемостью ϵ , что позволяет представить (3), с учетом принятого кластерного приближения к описанию свойств металла, в виде:



При этом формально $x, y, z \rightarrow \infty$. Расстояние $\text{Me}-\text{Cl}^-$ не оптимизируется, а берется из данных газофазной адсорбции (табл. 3).

Расчет E_{ads} и других параметров адсорбции по ММ базируется на использовании выражения:



т.е. принимается, что $x = 1$.

Наконец, использование МКМ обеспечивает одновременный учет как молекулярных параметров, так и роли диэлектрического окружения:



Из (5) и (6) следует, что предпосылкой для проведения расчетов по ММ и МКМ является установление характеристик газофазной адсорбции воды, а также определение состава и структуры не только гидратированного аниона хлора, но и ассоциата из $(z + 1 - y)$ молекул воды.

Газофазная адсорбция воды. Представленные в литературе данные кластерных квантовомеханических расчетов адсорбции H_2O на металлах IV группы в соответствии со схемой:



выполнены, в основном, в рамках молекулярной модели. Их результаты показывают, что адсорбция воды идет через атом кислорода, причем преимущественно в on top-позицию, а молекулярная плоскость отклонена от нормали к поверхности металла на $50-65^\circ$ [14, 15, 49].

В данной работе расчеты проводились для адсорбционных положений on top и hollow с одновременной оптимизацией длин связей $R(\text{Me}-\text{O})$ и $R(\text{O}-\text{H})$, внутримолекулярного угла $\angle\text{НОН}$ и угла θ наклона вектора дипольного момента молекулы воды \vec{D} к нормали к поверхности металла (рис. 3).

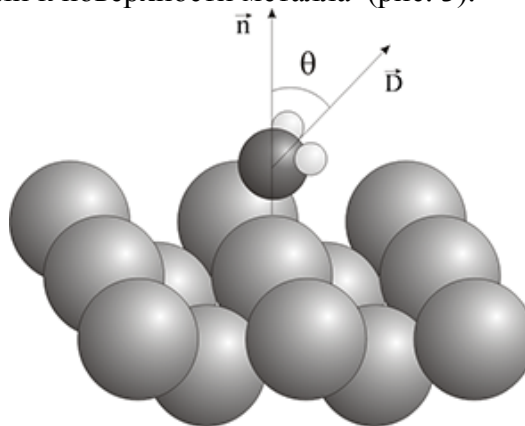


Рис. 3. Адсорбция молекулы воды на поверхности металлов IV группы

Результаты вычислений (табл. 4) показывают, что энергия газофазной адсорбции H_2O как в вершинном, так и в луночном положении сильно зависит от ориентации кристаллической грани: в обоих случаях значения E_{ads} для грани (011) у всех металлов значительно выше. По крайней мере, для серебра этот вывод подтверждается результатами электрохимических исследований [50, 51]; соответствующие сведения для меди и золота отсутствуют.

Представленные в табл. 4 данные вполне согласуются с заключением ряда авторов, что адсорбция H_2O из газовой фазы осуществляется через атом кислорода в позицию on top, а молекулярная плоскость заметно, на 45-85°, отклонена от нормали. Для менее энергетически выгодной позиции hollow расчет предсказывает вертикальную ориентацию вектора дипольного момента воды, причем вне связи с природой металла и типом кристаллической грани.

Таблица 4. Характеристики газофазной адсорбции воды. Данные в скобках получены с учетом полярного окружения в рамках КМ.

Параметр		Cu			Ag			Au		
		(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)
$-E_{ads}$, кДж/моль	on top	39.2 30.8* (29.2)	68.4 (67.9)	42.3 35.0** (27.8)	27.0 26.6* (17.2)	47.0 (39.7)	33.4 25.0** (20.5)	35.4 28.7* (50.5)	46.0 (47.2)	31.6 19.6** (21.1)
	hollow	14.4	44.8	10.8	6.7	30.1	7.1	11.8	30.0	11.3
$R(Me-O)$, пм	on top	232.5 233.0*	219.9	238.8 237.9**	271.3 250.0*	251.9	269.5 268.1**	249.5 260.0*	257.4	279.5 278.1**
	hollow	269.5	203.7	287.7	282.4	216.5	299.7	278.8	220.3	294.8
$R(O-H)$, пм	on top	96.9	96.6	96.8	96.7	96.5	96.7	96.7	96.5	96.6
	hollow	96.7	96.6	96.5 96.9**	96.6	96.5	96.5 96.8**	96.6	96.5	96.5 96.7**
$\angle HOH$, град.	on top	105.46	105.96	105.93 105.02**	104.63	105.84	104.47 104.66**	105.70	105.61	104.42 105.65**
	hollow	105.14	105.28	104.86	104.85	104.98	104.79	104.86	105.09	104.58
θ , град.	on top	66.13 55.0*	53.69	73.69 66.7**	78.05 50.0*	47.85	78.98 69.4**	61.24 65.0*	58.64	82.79 74.9**
	hollow	0.19	1.53	5.37	0.00	0.05	15.14	0.00	0.13	0.00
$Q(H_2O)$, ат. ед.	on top	0.193 (0.220)	0.179 (0.205)	0.197 0.15** (0.216)	0.134 (0.147)	0.129 (0.147)	0.142 0.11** (0.155)	0.196 (0.228)	0.155 (0.170)	0.156 0.13** (0.165)
	hollow	0.115	0.151	0.092	0.089	0.112	0.078	0.100	0.119	0.086
$-E_{НОМО}$, эВ	on top	4.06 (4.18)	4.27 (4.19)	4.10 (4.24)	4.03 (4.13)	4.05 (4.20)	3.98 (4.53)	4.97 (5.06)	5.24 (5.35)	5.16 (5.26)
	hollow	4.16	3.89	3.46	4.07	3.85	3.39	5.14	5.09	4.43

* – [14], ** – [48]

Основываясь на детальном анализе опытных данных о потенциалах нулевого заряда, ёмкости плотной части двойного электрического слоя, значениях потенциала десорбции органических молекул и работах выхода электрона, в [31] предложен ряд гидрофильности IV-металлов в виде $Cu > Ag > Au$. Проведенные нами вычисления подтверждают: наиболее гидрофильным из IV металлов является медь, причем независимо от ориентации кристаллической грани и степени координации атома кислорода с подложкой. Гораздо сложнее вынести суждение о соотношении гидрофильностей серебра и золота, которое сильно зависит от типа кристаллической грани. В частности, при адсорбции молекул H_2O в доминирующую on top позицию на самую гидрофильную грань (011) значения $E_{ads}(Ag) \sim E_{ads}(Au)$, однако на гранях (001) и (111) уже $E_{ads}(Ag) > E_{ads}(Au)$, хотя разница в энергиях адсорбции и невелика.

В отличие от Cl^- , адсорбция H_2O сопровождается гораздо менее заметным переносом электронной плотности с молекулы воды на металл. При этом доля перенесенного заряда, как и для газофазной адсорбции Cl^- не коррелирует ни с энергией адсорбции, ни с длиной адсорбционной связи.

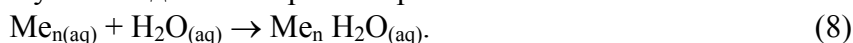
Внутримолекулярный угол $\angle\text{HOH}$, как и длина связи $\text{O}-\text{H}$ в адсорбированной молекуле воды, практически не зависят от природы металла и типа грани (табл. 4). Тем не менее, наблюдается очень слабое снижение $\angle\text{HOH}$ при переходе H_2O из вершинного в луночное положение. Расчетная величина этого угла в ряде случаев слегка больше, чем у изолированной молекулы воды (104.52°), а длина связи $\text{O}-\text{H}$ на $0.8-1.0$ пм выше (95.72 пм).

Энергия верхней заполненной МО в кластерах $\text{Me}_n(\text{H}_2\text{O})$ несколько снижена (по абсолютному значению) по сравнению с $E_{\text{НОМО}}$ для чистых металлов в вакууме (табл. 1, 4); для *on top*-позиции H_2O этот эффект выражен ярче. Интересно, что адсорбция атома Cl , как отмечалась выше, влияет на $E_{\text{НОМО}}$ противоположным образом, приводя к слабому росту этого параметра.

Следует отметить хорошее, в целом, соответствие величины E_{ads} , $Q(\text{H}_2\text{O})$, θ , $\angle\text{HOH}$, а также $R(\text{O}-\text{H})$ с расчетными данными [14, 48], полученными на кластерах схожего размера. Близко к экспериментально наблюдаемой величине энергии вакуумной термодесорбции H_2O с поверхности поликристаллической меди (34 кДж/моль [52]) и значение E_{ads} , найденное нами при расчете адсорбции воды в позиции *on top* на грани (111), максимально представленной на поликристаллической поверхности.

Данные о длине адсорбционной связи $R(\text{Me}-\text{O})$ не вполне согласуются с представленными в [14], совпадение с результатами работы [48] практически полное.

Наличие диэлектрического окружения адсорбированной молекулы воды учтено путем введения поправки в рамках КМ:



Наблюдается незначительное, в целом, снижение энергии связи $\text{Me}-\text{H}_2\text{O}$ при адсорбции воды в более выгодном вершинном положении (табл. 4), которое полностью коррелирует с ростом электрического заряда на молекуле воды и слабым увеличением $E_{\text{НОМО}}$. Роль природы металла и ориентации грани при адсорбции H_2O с учетом диэлектрического окружения сохраняются теми же, что и при газофазной адсорбции.

Структура гидратированного аниона хлора. Для определения числа молекул воды, входящих в первую координатную сферу Cl^- , а также установления пространственного строения гидратной оболочки осуществлена оптимизация геометрии комплекса $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_z]^-$. Оказалось, что при $z = 7$ одна из молекул H_2O переходит во вторую координатную сферу, а значит, значение $z = 6$ отвечает достижению устойчивой пространственной структуры гидратированного аниона хлора (рис. 4). Координационное число гидратации для Cl^- , равное шести, было также установлено ранее [53-55]. Следует отметить, что нам не удалось получить изомеров комплекса $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ в рамках использованной расчетной схемы.

Полученную структуру следует рассматривать лишь как простейшую, позволяющую далее оценить энергию взаимодействия Cl^- с ближайшими молекулами воды. Действительно, расчет энергии E_f образования аквакомплекса по реакции



показывает, что зависимость E_f от z практически линейная. Такой результат свидетельствует о значительном вкладе водородных связей, возникающих как между молекулами гидратной оболочки, так и между водой и анионом; последнее подтверждается монотонным снижением заряда на атоме хлора (с -0.896 до -0.754) по мере увеличения z с 1 до 6. Наличие водородных связей между молекулами H_2O , входящими в первую и вторую координатную сферу аниона, способно привести к определенной коррекции установленной структуры аквакомплекса. Тем не менее, найденное значение координационного числа едва ли изменится, что следует из рассмотрения величины энергии гидратации аниона $E_h(Cl^-)$, полученной в рамках трех модельных подходов:



составляющей -331.8 , -154.7 и -308.3 кДж/моль. Видно, что учет наличия диэлектрического окружения (континуальная и молекулярно-континуальная модели) приводит к существенной коррекции этой величины, обеспечивая вполне приемлемое соответствие с экспериментальным значением энтальпии гидратации аниона хлора (-352.0 кДж/моль [56], -347.5 кДж/моль [57]).

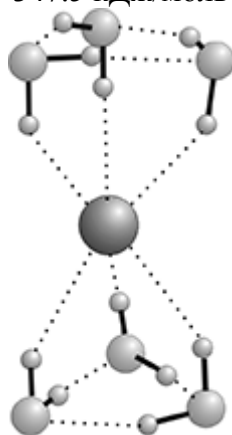


Рис. 4. Рассчитанная равновесная геометрия комплекса $[Cl(H_2O)_6]^-$.

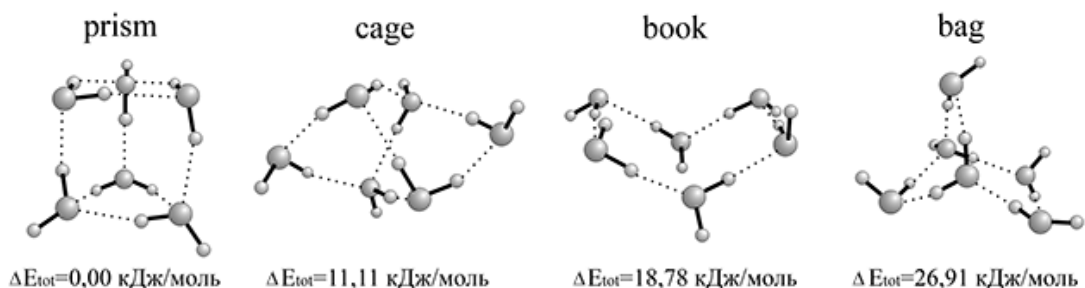


Рис. 5. Структура и изменение полной энергии (относительно "prism") ассоциатов $(H_2O)_6$.

Структура молекулярного водного ассоциата. Используемые модели учета гидратации (КМ и МКМ) предполагают, в соответствии с (5) и (6), расчет структуры ассоциата $(H_2O)_{z+1-y}$. Известно, что в жидкой воде возможно присутствие ассоциатов, содержащих различное число молекул H_2O , причем в разной пространственной конфигурации [57-59]. Исходя из наличия тетраэдрической координации,

приводящей к появлению областей ближнего упорядочивания, в первом приближении предполагали, что $z + 1 - y = 6^1$.

Для ассоциата $(\text{H}_2\text{O})_6$ было найдено четыре изомера (рис. 5), которые хорошо известны из литературных данных [61] и отличаются по степени устойчивости.

Наиболее энергетически выгодной конфигурацией является *prism*, характеристики которой и использовались в дальнейших расчетах.

Жидкофазная адсорбция Cl^- . Поскольку $z = 6$, а $z + 1 - y$ также принято равным шести, то в выражениях (5) и (6) было использовано значение $y = 1$. Тем самым полагается, что адсорбция аниона хлора из водного раствора на поверхности исследуемых металлов сопровождается потерей пяти молекул воды гидратной оболочки и вытеснением одной молекулы воды с поверхности металла, либо его полной дегидратацией.

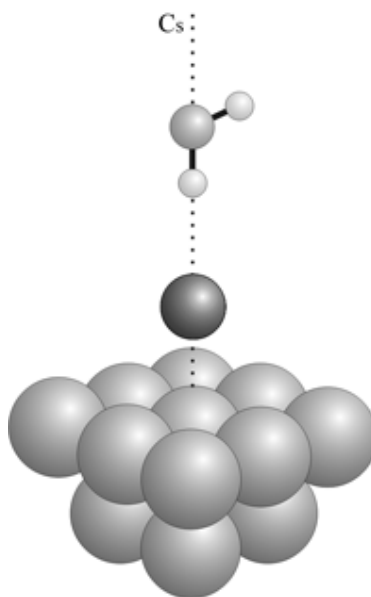


Рис. 6. Структура адсорбционного комплекса $[\text{Me}_{13}\text{ClH}_2\text{O}]^-$ (грань (001), положение on top)

Структура адсорбционного комплекса приведена на рис. 6. При расчете атомы Cl, O и один из атомов H были ориентированы вдоль нормали к поверхности металла. В рамках ММ оптимизировались координаты атомов хлора, кислорода и водорода с сохранением C_s симметрии адсорбционного комплекса. Молекулярно-континуальная модель добавляет учет диэлектрической среды и использует полученную в ММ геометрию без дальнейшей оптимизации.

Следуя [48], принимал $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) = 78.4$, не учитывая, как и при рассмотрении характеристик гидрофильности, эффекта снижения диэлектрической проницаемости воды, находящейся на поверхности металла и в приповерхностном слое.

Анализ полученных результатов (табл. 5 и 6) показывает, что основные параметры процесса адсорбции Cl^- из водных растворов, как и из газовой фазы, достаточно чувствительны не только к химической природе металла и ориентации его кристаллической грани, но и к расположению аниона на поверхности, а также выбору модели учета растворителя. Тем не менее, вполне отчетливо проявляется общая закономерность: вне зависимости от металла подложки, ориентации грани, метода учета гидратации энергия адсорбции Cl^- из водного раствора в несколько раз

¹ Согласно расчетам [60], выполненным в базисе STO-3G, более устойчивым является ассоциат $(\text{H}_2\text{O})_5$, однако энергии образования пента- и гексамеров воды были очень близки.

меньше, чем из газовой фазы, тогда как заряд на атоме хлора, напротив, заметно повышен, что и следовало ожидать из общих соображений.

Таблица 5. Энергия адсорбции ($-E_{ads}$, кДж/моль) Cl^- из водных растворов.

ME (HKL)		Модель					
		KM		MM		MKM	
		on top	hollow	on top	hollow	on top	hollow
Cu	(001)	35.9	34.1	32.5	90.5	43.1	42.5
	(011)	82.8	67.1	27.7	46.8	51.6	71.2
	(111)	26.3	22.8	15.9	59.1	36.6	17.9
Ag	(001)	29.2	3.1	40.9	59.1	48.8	37.4
	(011)	48.8	32.9	38.2	60.0	46.9	52.8
	(111)	11.6	5.3	2.5	33.5	30.8	41.9
Au	(001)	87.8	24.8	75.2	74.7	69.7	43.6
	(011)	54.6	2.8	59.0	58.1	52.7	54.4
	(111)	20.3	7.6	17.5	30.8	37.2	47.3

Таблица 6. Эффективный заряд атома хлора ($Q(Cl)$, ат. ед.) при адсорбции Cl^- из водного раствора.

ME (HKL)		Модель					
		KM		MM		MKM	
		on top	hollow	on top	hollow	on top	hollow
Cu	(001)	-0.525	-0.296	-0.412	-0.290	-0.497	-0.304
	(011)	-0.595	-0.434	-0.494	-0.380	-0.573	-0.434
	(111)	-0.539	-0.453	-0.420	-0.399	-0.508	-0.457
Ag	(001)	-0.586	-0.474	-0.473	-0.407	-0.567	-0.472
	(011)	-0.680	-0.543	-0.558	-0.463	-0.652	-0.529
	(111)	-0.653	-0.564	-0.513	-0.473	-0.618	-0.554
Au	(001)	-0.448	-0.344	-0.359	-0.312	-0.448	-0.382
	(011)	-0.551	-0.490	-0.450	-0.399	-0.561	-0.501
	(111)	-0.561	-0.515	-0.438	-0.417	-0.546	-0.512

Дальнейшее сопоставление параметров газофазной и жидкофазной адсорбции проводилось с использованием данных, полученных в рамках молекулярно-континуальной модели, как наиболее общей.

Найдено, что ориентация кристаллической грани одинаковым образом проявляется в величине E_{ads} при переходе Cl^- на поверхность металла как из вакуума, так и водного раствора: наиболее активной для Cu и Ag является грань (011), тогда как для Au – грань (001), причем этот результат не зависит от адсорбционной позиции. У всех изученных металлов минимальной адсорбционной активностью к Cl^- (как в вершинном, так и в луночном положении) характеризуется плоскость (111).

Заряд, перенесенный с аниона хлора на металл, как и при газофазной адсорбции, наименьший в случае серебра; данное заключение не зависит от выбора грани и адсорбционной позиции. В то же время, природа металла влияет на энергию адсорбции Cl^- из водного раствора несколько иным, по сравнению с адсорбцией из газа, образом. Так, если Cl^- располагается в вершинной позиции, то самую высокую адсорбционную активность проявляют все грани золота; при газофазной адсорбции это было характерно только для Au(001) и Au(011). Когда же Cl^- адсорбируется в

луночной позиции, то лишь две грани золота – (001) и (111) остаются самыми эффективными сорбентами. Среди граней (011) металлов повышенную склонность к образованию хемосорбционной связи проявляет уже медь, что было отмечено и при изучении системы Me_n/Cl^- .

Достаточно неоднозначно, в плане влияния на энергию адсорбции Cl^- из водной среды, проявляется различие в адсорбционной позиции аниона. Доминирующей на грани (001) всех изученных металлов является вершинное положение аниона, а на грани (011) – луночное, тогда как при адсорбции на грань (111) меди более выгодна адсорбционная позиция *on top*, а ту же грань серебра и золота – *hollow* позиция Cl^- .

Таким образом, использование квантово-химического моделирования процессов адсорбции Cl^- и H_2O на металлах IV группы позволяет выявить не только некоторые общие закономерности, но и специфические особенности образования хемосорбционной связи $\text{Me}-\text{Cl}^-$ и $\text{Me}-\text{H}_2\text{O}$, обусловленные различием в химической природе металлов, ориентации их кристаллических граней, адсорбционной позиции аниона и молекулы воды. Кроме того, удастся установить роль гидратационных эффектов в характеристиках адсорбции Cl^- на меди, серебре и золоте, а также проанализировать различия в гидрофильности этих металлов и отдельных монокристаллических граней.

Список литературы

1. Bowker M., Waugh K.C. The adsorption of chlorine and chlorination of Ag(111)// Surf. Sci. 1983. V. 134. P. 639-664.
2. Andryushechkin B.V., Eltsov K.N., Shevlyuga V.M. and Yurov V. Yu. Atomic structure of saturated chlorine monolayer on Ag(111) surface// Surf. Sci. 1998. V. 407. P. L633-L639.
3. Shard A.G., Dhanak V.R. Chlorine adsorption on silver (111) at low temperatures// J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 2743-2748.
4. Schott J.H., White H.S. Halogen adlayers on silver (111)// J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 291-296.
5. Rovida G., Pratesi F. Chlorine monolayers on the low-index faces of silver// Surf. Sci. 1975. V. 51. P. 270-282.
6. Lamble G.M., Brooks R.S., Ferrer S., King D.A. and Norman D. Surface structural determination for a weakly ordered and a disordered phase of Cl on Ag(111)// Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 2975-2978.
7. Fu H., Jia L. The first-principle study on chlorine-modified silver surfaces// Surf. Sci. 2005. V. 584. P. 187-198.
8. Doll K., Harrison N.M. Theoretical study of chlorine adsorption on the Ag(111) surface// Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 165410- 165415.
9. Ignaczak A., Gomes J.A.N.F. Quantum calculations on the adsorption of halide ions on the noble metals// J. Electroanal. Chem. 1997. V. 420. P. 71-78.
10. Migani A., Sousa C., Illas F. Chemisorption of atomic chlorine on metal surfaces and the interpretation of the induced work function changes// Surf. Sci. 2005. V. 574. P. 297-305.
11. Kuznetsov An.M. Ab initio quantum chemical studies of halogen atoms and halogenide ions chemisorbed on a Cu(111) surface// Electrochim. Acta. 1995. V. 40. P. 2483-2485.

12. Bockris J.O'M., Khan S.U.M. Surface electrochemistry: a molecular level approach.: N.-Y. London, Plenum Press. 1993.
13. Vvedenskii A.V., Grushevskaya S.N. Kinetic peculiarities of anodic dissolution of copper and its gold alloys accompanied by the formation of insoluble Cu(I) products// Corros. Sci. 2003. V. 45. P. 2391-2413.
14. Ignaczak A., Gomes J.A.N.F. A theoretical study of the interaction of water molecules with the Cu(100), Ag(100) and Au(100) surfaces// J. Electroanal. Chem. 1997. V. 420. P. 209-218.
15. Ribarsky M.W., Luedtke W.D., Landman Uzi Molecular-orbital self-consistent-field cluster model of H₂O adsorption on copper// Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 1430-1433.
16. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир. 1993. 256 с.
17. Becke A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories// J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1372-1377.
18. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange// J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648-5652.
19. Frisch M.J., et. al. Gaussian 03 (Rev. C.02). Pittsburgh: Gaussian, Inc., 2003.
20. Rassolov V.A., Pople J.A., Ratner M.A. and Windus T.L. 6-31G* basis set for atoms K through Zn// J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 1223-1229.
21. Wadt W.R., Hay P.J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi// J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 284-298.
22. Hay P.J., Wadt W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals// J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 299-310.
23. Barone V., Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model// J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 1995-2001.
24. Mulliken R.S. Criteria for the construction of good self-consistent field molecular orbital wave functions, and the significance of LCAO-MO population analysis// J. Chem. Phys. 1961. V. 36. P. 3428-3439.
25. Li H., Quinn J., Li Y.S., Tian D., Jona F. and Marcus P.M. Multilayer relaxation of clean Ag{001}// Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 7305-7307.
26. Tyson W.R., Miller W.A. Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements// Surf. Sci. 1977. V. 62. P. 267-276.
27. Michaelson H.B. The work function of the elements and its periodicity// J. Appl. Phys. 1977. V. 48. P. 4729-4733.
28. Chelvayohan M., Mee C.H.B. Work function measurements on (110), (100) and (111) surfaces of silver// J. Phys. C 1982. V. 15. P. 2305-2312.
29. Trasatti S. Prediction of double layer parameters: The case of silver// J. Electroanal. Chem. 1984. V. 172. P. 27-48.
30. Valette G. Silver-water interactions part I. Model of the inner layer at the metal/water interface// J. Electroanal. Chem. 1987. V. 230. P. 189-204.
31. Valette G. Hydrophilicity of metal surfaces. Silver, gold and copper electrodes// J. Electroanal. Chem. 1982. V. 139. P. 285-301.
32. Gartland P.O., Berge S., Slagsvold B.J. Photoelectronic work function of a copper single crystal for the (100), (110), (111) and (112) faces// Phys. Rev. Lett. 1972. V. 28. P. 738-739.
33. Rowe J.E., Smith N.V. Photoemission spectra and band structures of d-band metals. V. The (100) and (111) faces of single-crystal copper// Phys. Rev. B. 1974. V. 10. P. 3207-3212.
34. Fowler D.E., Barth J.V. Structure and dynamics of the Cu(001) surface investigated by medium-energy ion scattering// Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 2117-2124.

35. Strayer R.W., Mackie W., Swanson L.W. Work function measurements by the field emission retarding potential method// *Surf. Sci.* 1973. V. 34. P. 225-248.
36. Самсонов Г.В. Свойства элементов: справочник. Т. 1 М.: Металлургия. 1976.
37. Tibbetts G.G., Burkstrand J.M., Tracy J.C. Electronic properties of adsorbed layers of nitrogen, oxygen, and sulfur on copper (100)// *Phys. Rev. B.* 1977. V. 15. P. 3652-3660.
38. Haas G.A., Thomas R.E. Work function and secondary emission studies of various Cu crystal faces// *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. P. 86-93.
39. Doll K., Harrison N.M. Chlorine adsorption on the Cu(111) surface// *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 317. P. 282-289.
40. Kokh D.B., Buenker R.J, Whitten J.L. Trends in adsorption of open-shell atoms and small molecular fragments on the Ag(111) surface// *Surf. Sci.* 2006. V. 600. P. 5104-5113.
41. de Leeuw N.H., Nelson C.J, Catlow C.R.A., Sautet P. and Dong W. Density-functional theory calculations of the adsorption of Cl at perfect and defective Ag(111) surfaces// *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. P. 045419(1)-045419(12).
42. Lambie G.M., Brooks R.S, Campuzano J.C. and King D.A. Structure of the c(2x2) coverage of Cl on Ag(100): A controversy resolved by surface extended x-ray-absorption fine-structure spectroscopy// *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. P. 1796-1798.
43. Goddard P.J., Lambert R.M. Adsorption-desorption properties and surface structural chemistry of chlorine on Cu(111) and Ag(111)// *Surf. Sci.* 1977. V. 67. P. 180-194.
44. Motai K., Hashizume T., Lu H., Jeon D., Sakurai T. and Pickering H.W. STM of the Cu(111)1x1 surface and its exposure to chlorine and sulfur// *Appl. Surf. Sci.* 1993. V. 67. P. 246-251.
45. Bagus P.S., Paccioni G., Philpott M.R. Bond ionicity of the halogen-silver interaction// *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 4287-4295.
46. Кузнецов А.М., Назмутдинов Р.Р., Шапник М.С. Структура гидратированных галогенид-ионов, адсорбированных на медном и серебряном электродах// *Электрохимия* 1986. Т. 22. С. 776-781.
47. Dominguez-Ariza D., Sousa C., Illas F. A quantum chemical model for electric field induced electron transfer at metal electrodes. application to halide oxidation on Cu(100)// *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. P. 12483-12490.
48. Кузнецов А.М., Маслий А.Н., Шапник М.С. Молекулярно-континуальная модель адсорбции цианид-иона на металлах подгруппы меди из водных растворов// *Электрохимия* 2000. Т. 36. С. 1477-1482.
49. Meng S., Wang E.G., Gao S. Water adsorption on metal surfaces: A general picture from density functional theory studies// *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. P. 195404(1)-195404(13).
50. Trasatti S. Systematic trends in the crystal face specificity of interfacial parameters: The cases of Ag and Au// *J. Electroanal. Chem.* 1992. V. 329. P. 237-246.
51. Doubola L.M., Daobio S., Pagura C., De Battisti A. and Trasatti S. Crystal face specificity of incipient oxidation of Ag angle crystal electrodes in acidic aqueous solutions// *Russ. J. Electrochem.* 2002. V. 38. P. 20-26.
52. Andersson S., Nyberg C., Tengstal C.G. Adsorption of water monomers on Cu(100) and Pd (100) at low temperatures// *Chem. Phys. Lett.* 1984. V. 104. P. 305-310.
53. Резников А.А. Структура и гидратация ионообменных мембран. Дис. к-та хим. наук. Воронеж, 2006.
54. Grossfield A. Dependence of ion hydration on the sign of the ion's charge// *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. P. 024506.
55. Химия и периодическая таблица /Под ред. Сайто К. М.: Мир, 1982. 320 с.
56. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 595 с.

57. Bockris J.O'M., Reddy A.K.N. Modern electrochemistry (vol. 1). Ionics: N.-Y. London, Plenum Press. 1993.
58. Дамаскин Д.Д., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, Колос. 2006.
59. Эйзенберг Д. Структура и свойства воды. Л.: Химия. 1975.
60. Шапошник В.А. Неэмпирический расчет структуры и свойств ассоциатов воды // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т. 5. С. 599-604.
61. Su J.T., Xu X., Goddard III W.A. Accurate energies and structures for large water clusters using the X3LYP hybrid density functional// J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 10518-10526.

Quantum -chemical modelling of chloride - ion and water molecule adsorption on metals IB group

I.V.Nechaev, A.V.Vvedensky
Voronezh State University, Voronezh

It is lead quantum-chemical (DFT B3LYP) studying of adsorption Cl^- and H_2O processes in on-top and hollow positions on nondefectness low indexes planes of Cu, Ag and Au, modeled by n-atom clusters ($n=9-17$). Testing of procedure and acknowledging of reasonableness of the scaling executed with engaging of software package Gaussian-03. Results are confirmed with comparison to the available data on a work electron function an in vacuum and the calculations presented in the literature about adsorptions Cl-atom.

The relative contribution chemical (the nature of metal), macrostructural (orientation of a plane) and coordination factors (adsorptive position) in formation of parameters actually chemisorptions bands is revealed - adsorption energy E_{ads} at $T = 0 \text{ K}$, lengths of the adsorptive band R ($\text{Me}-\text{Cl}^-$) and R ($\text{Me}-\text{O}$), and also molecular characteristics of adsorbate and adsorbent - charge Q of atom of chlorine and a molecule of water, distance O-H and angle $\angle\text{HOH}$ in molecule H_2O , deflections Θ of a vector of its electrical dipole moment from a normal, energies E_{HOMO} of the overhead filled molecular orbital of clusters Me_n , $[\text{Me}_n\text{Cl}^-]$, $\text{Me}_n\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Me}_n\text{ClH}_2\text{O}]^-$. It is shown, that six molecules of water enter into inner hydrated shell of Cl^- , and the most stable to configuration of associate $(\text{H}_2\text{O})_6$ is "prism".

Transmission of electron density of chlorine and molecule of water on metal during adsorption it is found, more apparent in case of anion. Character of differences in hydrophilily of metals IB group and their separate crystalline planes is in details discussed. In frames continual, molecular and continual- molecular models the role of hydration effects in chemisorptions Cl^- on copper, silver and gold is analyzed.

Ключевые слова: адсорбция, анион Cl^- , серебро, золото, медь, гидрофильность, кристаллическая грань



УДК 678.4

Особенности механизма адсорбции олигомеров при модификации древесины методом пропитки

Глазков С.С.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Аннотация

Приведены результаты исследований сорбционных процессов, протекающих при модификации древесины различных пород методом пропитки в условиях изотермической диффузии в растворах олигомеров. Показана корреляция между удельной величиной адсорбции, породой древесины и молекулярной массой олигомерных модификаторов

Введение

Модификация древесины позволяет решать многочисленные задачи, связанные с целенаправленным изменением свойств композиционных материалов и приобретает повышенную актуальность для лиственных пород, которые характеризуются низкими эксплуатационными показателями. Эффективность модификации во многом определяется характером совмещения модификатора с капиллярно-пористой матрицей древесины, что существенно зависит от метода обработки. Кинетические закономерности процесса массопереноса во многом зависят от технологического режима и применяемого оборудования. Благодаря простоте и доступности наибольшее распространение в технологиях пропитки получили методы пропиточных ванн [1], в основе которых лежит комплекс сложных массообменных процессов, сопровождающихся явлениями сорбции, диффузии и др. Поэтому, для организации эффективного процесса пропитки необходимо знание основных закономерностей сорбции и диффузии макромолекул олигомерных материалов, в том числе и на основе отходов нефтехимии [2, 3].

Эксперимент

В качестве модификаторов использованы олигомерные материалы, свойства которых приведены в табл. 1.

В исследованиях были использованы образцы березы, сосны и дуба, вырезанные из данных пород древесины по следующим размерам: $a \times b \times h = 20 \times 10 \times 1,5$ (мм), где a и b - соответственно длина и ширина поперек волокон, h - толщина вдоль волокон.

Таблица 1. Свойства и структура олигомерных модификаторов[4]

Показатели	Тип олигомера-модификатора			
	СКТ-70	ОБММА-15	ОБМА-6	ОБС-50
Содержание сомономера, % мас.	70	15	6	50
Бромное число, г Br/100 г	70,6	139,0	160,2	213,0
Кислотное число, мг КОН/г	0,0062	0,0088	0,09	0,0053
Эфирное число, мг КОН/г	-	312,5	-	-
Температура каплепадения, °С	65	45	-	-
Плотность, кг/м ³	1064	1070	990	920
Молекулярная масса (\bar{M}_n)	3050...5650	5714...9164	800...1600	900...1200

Данные размеры обусловлены сорбционным методом исследования диффузии, в основе которого лежит метод измерения массы образца с характеристиками “бесконечной пластины”, т.е. толщиной, пренебрежительно малой в сравнении с другими размерами. В данном случае величина $1/(0,5 a)^2$ или $1/(0,5 b)^2$ составляет несколько процентов от $1/(0,5 h)^2$, что соответствует проценту точности метода при одномерном процессе диффузии [5].

Установление равновесного состояния в процессе пропитки определялось по изменению прироста массы древесного образца и по изменению концентрации полимерного вещества в растворе. Данный контроль осуществлялся гравиметрическим методом.

Использованы растворы опытных олигомеров в ксилоле с содержанием 27...32 % по сухому остатку.

Выявление равновесной адсорбции контролировалось по изменению содержания олигомерного вещества в древесном образце, а также по изменению сухого остатка пропитывающего раствора [6]. Скорость адсорбции измерялась по увеличению концентрации полимерного вещества в составе древесного образца. Значение адсорбции рассчитывалось для каждого момента времени t по соотношению:

$$A(t) = \frac{m_0(t) - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где m_0 – масса исходного абсолютно сухого древесного образца, г ; $m(t)$ – текущая масса древесного образца, содержащего полимерное вещество и высушенное до постоянной массы, г.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведена зависимость $A = A(t)$ для процесса адсорбции макромолекул олигомерных модификаторов на образцах березы, сосны и дуба с вышеприведенными размерами. Анализ кинетических исследований

свидетельствует об общей тенденции к снижению поглощения модификаторов в ряду береза, сосна, дуб, что согласуется с особенностями капиллярно-пористых систем данных пород древесины.

Процесс адсорбции на данных породах древесины в условиях эксперимента достигает равновесия практически для каждого изучаемого олигомера через 40...60 минут. При этом удельная адсорбция для СКОП принимает следующие равновесные значения: для березы – 114,6; сосны – 86,6; дуба – 61,7 мг/г. Полученные значения являются минимальными в ряду изученных олигомерных материалов, что вероятно связано с наиболее высокой молекулярной массой макромолекулы СКОП, а также её жесткостью, определяемой присутствием двойных связей в основной цепи.

С уменьшением молекулярной массы макромолекулы стабилизатора и повышением её сегментальной подвижности наблюдается рост сорбционной активности. Процесс адсорбции, для трех исследуемых пород, в случае СКТ-70 достигает равновесия через 60 минут (рис. 1). При этом, удельная адсорбция принимает следующие равновесные значения: для березы – 218,0, сосны – 180,9; для дуба – 129,4 мг/г. Как видно (табл.1), среднечисленная молекулярная масса макромолекулы СКТ-70 в 4...6 раз меньше, чем в случае со СКОП. Отсутствие двойных связей в основной цепи снижает жесткость макромолекулы СКТ-70 и увеличивает её сегментную подвижность. Способность к различным конформациям за счет цилиндрической σ -связи основной цепи и возможность к круговому вращению вокруг оси обеспечивает гибкость макромолекул СКТ-70. Последняя особенность макромолекул СКТ-70 является существенной при пропитке сложнопористой, капиллярно неоднородной древесины.

Для сравнения была исследована натуральная олифа, приготовленная на основе льняного и подсолнечного масел и содержащая аналогичное количество и тип растворителя. Содержание пленкообразующего вещества составляло 30 % масс.

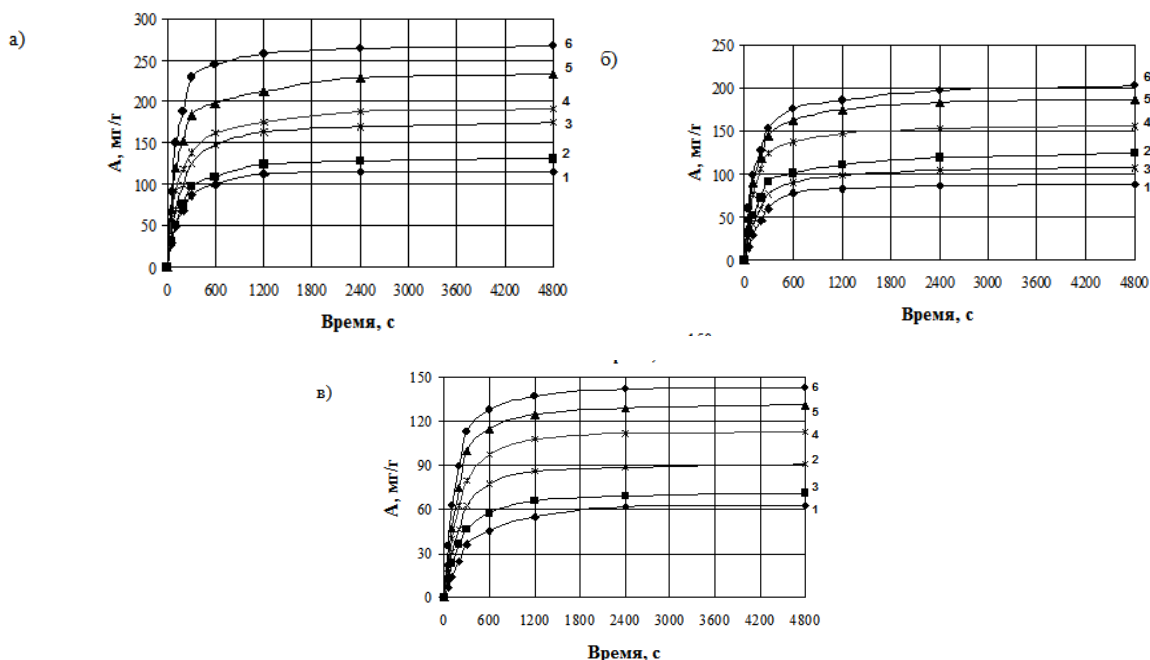


Рис.1. Кинетика поглощения олигомеров образцами
а) березы; б) сосны; в) дуба:
1 – СКОП; 2 – ОЛИФА; 3 – ОБММА-15; 4 – СКТ-70;
5 – ОБМА-6; 6 – ОБС-50

Таблица 1. Характеристики сорбции при пропитке

Вид модификатора	M_n	Порода древесины								
		Береза			Сосна			Дуб		
		$A_{уд},$ мг/г	$F = \frac{A}{A_{max}}$	K_p	$A_{уд},$ мг/г	$F = \frac{A}{A_{max}}$	K_p	$A_{уд},$ мг/г	$F = \frac{A}{A_{max}}$	K_p
СКОП	21000	115	0,99	0,4	87	0,99	0,3	62	0,99	0,21
СКТ-70	3000	233	0,98	0,85	187	0,97	0,68	138	0,94	0,48
ОБММА-15	6000	131	0,98	0,43	123	0,96	0,40	71	0,93	0,28
ОБМА-6	1500	195	0,88	0,69	156	0,79	0,53	116	0,91	0,40
ОБС-50	900	268	0,96	0,88	204	0,97	0,74	144	0,97	0,53
Олифа	2300	190	0,91	0,44	117	0,86	0,27	92	0,83	0,23

Примечание – величину F рассчитывали для времени t , при котором наступало равновесие в системе (прирост массы образца в пределах ошибки измерения)

Исследования показали (рис. 2), что характер кинетических кривых для олифы близок к процессу адсорбции полимерного вещества во времени, наблюдаемому как для СКОП, так и СКТ-70. Процесс приходит к равновесному состоянию через 20...40 мин с величинами удельной адсорбции для березы – 153 мг/г, сосны – 95 мг/г, дуба – 68 мг/г. Нетрудно заметить, что показатели сорбции для олифы находятся между показателями для СКОП и СКТ-70. Отмеченное наблюдение не укладывается в общую картину увеличения сорбции с уменьшением молекулярной массы макромолекулы адсорбата. Это, вероятно, объясняется разветвленным характером макромолекулы, структура которой обсуждалась при рассмотрении модели полимерного стабилизатора.

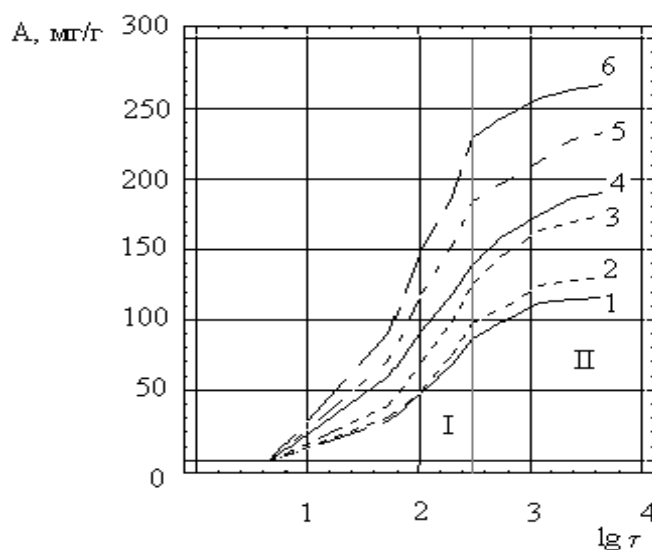


Рис. 2. Сорбция полимерных стабилизаторов образцами березы во времени: 1 – СКОП; 2 – Олифа; 3 – ОБММА; 4 – СКТ-70; 5 – ОБМА-6; 6 – ОБС-50; I – зона насыщения капилляров первого рода; II – зона насыщения капилляров второго рода

Представим кинетику сорбции полимерных стабилизаторов в случае березы в полулогарифмических координатах и проанализируем характер заполнения капиллярно-пористой структуры образца древесины.

Анализ кривых поглощения олигомеров во времени (рис. 2) свидетельствует об общей тенденции к снижению величины удельной сорбции (A) стабилизаторов в ряду береза, сосна, дуб, что согласуется с особенностями капиллярно-пористых систем данных пород древесины. Характерный излом кривой в полулогарифмических координатах позволяет оценить процесс заполнения соответствующих капилляров во времени. Наиболее отчетливый перегиб кривой наблюдается для самых низкомолекулярных стабилизаторов (ОБМА-6 и ОБС-50). При этом заполнение капилляров второго рода для данных стабилизаторов наступает значительно быстрее.

Воспользуемся формулами для расчета коэффициента распределения полимерного вещества между раствором и древесиной [7]

$$K_p = A / C_s, \quad (2)$$

где A – величина адсорбции макромолекул полимерного стабилизатора на древесном образце мг/г; C_s – остаточная концентрация полимерного вещества в растворе в пересчете на 1 г древесного образца, мг/г, а также величины

$$F = A/A_{max}, \quad (3)$$

(где A_{max} – величина максимальной адсорбции макромолекул полимерного стабилизатора на древесном образце мг/г), характеризующей степень достижения равновесия в момент времени t , или степень завершенности процесса (табл. 1).

Результаты эксперимента, представленные в таблице 1, свидетельствуют об определенной закономерности между структурой макромолекулы полимерного стабилизатора и её сорбционной активностью. Так, для синтезированных сополимеров с линейной структурой основной цепи наблюдается заметное снижение величины удельной адсорбции с ростом молекулярной массы макромолекулы для всех рассмотренных пород древесины. В ряду береза, сосна, дуб пропитка раствором каждого олигомера сопровождается последовательным снижением величины коэффициента распределения в соответствии с ранее рассмотренными характеристиками их капиллярно-пористой системы. При $M_n > 1000$ наблюдается снижение A_{y0} с M_n , которое согласуется с уравнением (4.3), так как естественно предположить, что эффективный удельный объем $V_x(1 + \lambda)$ [8] должен расти с M_n . Как видно из рис. 3 а,б, зависимость A_{y0} от M_n (растворитель ксилол), несмотря на разброс точек, удовлетворительно спрямляется в билигарифмических координатах. Уравнения, рассчитанные для исследуемых пород древесины можно представить в следующем общем виде:

$$Lg A_{y0} = C_1 - C_2 Lg M_n \quad (4)$$

при $C_1 = 2,48; 2,39; 2,21$ для березы, сосны и дуба соответственно, а $C_2 = 0,07; 0,06; 0,06$ при незначительной погрешности можно принять $C_2 = 0,063$.

Основная погрешность, получаемая при использовании предложенного уравнения, вытекает из существенного различия в структуре синтезированных низкомолекулярных полимеров и главным образом макромолекулы олифы, которая отличается принципиально по своему строению (рис. 3, а). Вносит определенный вклад в разброс точек и олигомер ОБММА-15, для которого характерна повышенная жесткость метилиметакрилатных звеньев, и, соответственно влияние этих групп на поперечные размеры макромолекулы, которые в случае олигомеров играют существенную роль при движении в стесненном поровом пространстве древесины. Для более однотипных макромолекул (рис. 3, б), с невысокой функциональностью наблюдается достаточно высокая корреляция ($R = 0,91 \dots 0,99$) для уравнения (4).

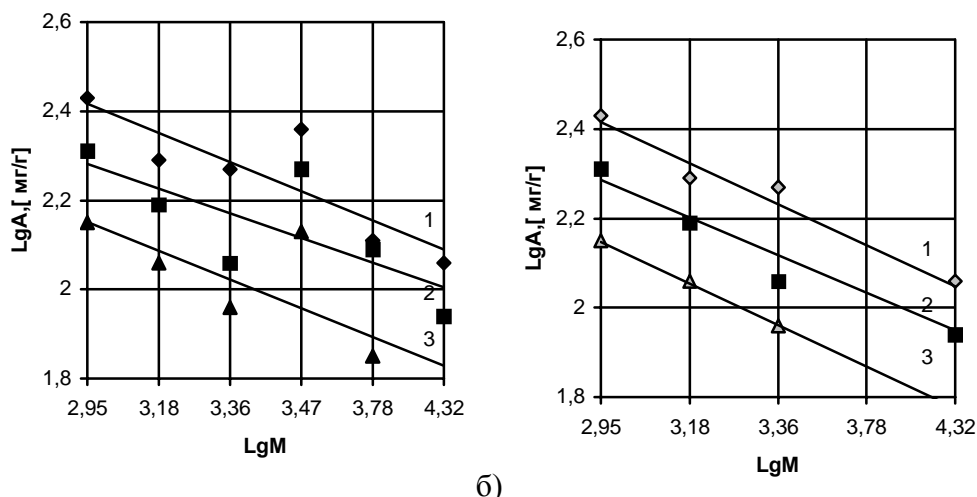


Рис.3. Зависимость удельной адсорбции от молекулярной массы олигомерных стабилизаторов в билогарифмических координатах (а) для всех типов олигомеров; в отсутствие олифы (б): 1 – береза, 2 – сосна, 3 – дуб

Заключение

Установлены закономерности в кинетике сорбции олигомеров древесиной различных пород. Показано, что существует корреляция между удельным поглощением олигомера, породой древесины, структурой и молекулярной массой олигомера. Получена аналитическая зависимость между удельным поглощением и молекулярной массой олигомера с коэффициентами, учитывающими породу древесины. Коэффициент распределения и степень завершенности процесса имеют тенденцию к взаимно обратному изменению с увеличением молекулярной массы и разветвленности макромолекулы олигомера. Отмечена общая закономерность к снижению удельной адсорбции в ряду пород древесины: береза > сосна > дуб. Характерный перелом в кинетических кривых, полученных в полулогарифмических координатах, свидетельствует об определенном порядке в заполнении капилляров первого и второго рода. Более раннее заполнение микрокапилляров показано для олигомеров с линейной структурой и минимальной молекулярной массой.

Список литературы

1. Процессы и аппараты производства древесных плит и пластиков: учеб. пособие для вузов / А.Н. Обливин, Н.С. Прокофьев, А.К. Воскресенский и др. – М.: Экология, 1991. – 448 с.

2. Глазков, С.С. Применение олигомерных композиций для стабилизации формоустойчивости древесины низкосортных пород / С.С.Глазков // Интеграция фундаментальной науки и высшего лесотехнического образования по проблемам ускоренного воспроизводства, использования и модификации древесины: Материалы Междунар. научн.-практ. конф., 13-16 июня 2000 г.: В 2-х т.–Воронеж: ВГЛТА, 2000.–Т.2.–С.124–127.

3. Повышение формоустойчивости древесины хвойных пород / С.С. Глазков, А.А. Филонов, А.И. Тарасова, В.А. Седых // Лесн. журн. – 1994.– № 4.– С.62.

4. Моделирование синтеза полимерных модификаторов с заданным составом на основе кубовых остатков производства синтетического каучука / С.С. Глазков [и др.] // Производство и использование эластомеров. – 2002. – № 6. – С.11-13.

5. Вигдорович, А.И. Древесные композиционные материалы в машиностроении: справочник / А.И. Вигдорович, Г.В. Сагалаев, А.А. Поздняков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1991. – 240 с.

6. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 318 с.

7. Дубинин, М.М. Адсорбция и пористость / М.М. Дубинин // Труды IV Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. – Ленинград, 29 янв.-2 февр. 1974. – М.: Наука, 1976. – 357 с.

8. Энтелис, С.Г. Реакционноспособные олигомеры / С.Г. Энтелис, В.В. Евреинов, А.И. Кузаев. – М.: Химия, 1985. – 304 с.

Features of the mechanism of adsorption low-molecular polymers at updating wood by a method of impregnation

Glazkov S.S.

The Voronezh state architecturally-building university

Results of researches sorption the processes proceeding at updating of wood of various breeds by a method of impregnation in conditions of isothermal diffusion in solutions low-molecular polymers are resulted. Correlation between specific size of adsorption, breed of wood and molecular weight of modifiers is shown.

Ключевые слова: модификация древесины, композиционные материалы, капиллярно-пористая матрица древесины, массообменные процессы, явления сорбции и диффузии, равновесная адсорбция, коэффициент распределения полимерного вещества, капилляры первого и второго рода, удельная и максимальная адсорбция.



УДК 678.4

Адсорбционные процессы в условиях изотермической пропитки древесины растворами олигомеров

Глазков С.С.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Аннотация

Установлены особенности сорбционных процессов, протекающих в условиях изотермической пропитки древесины различных пород растворами олигомеров. Предложено выражение для определения эффективных коэффициентов массопроводности, которое адекватно для твердых тел ограничено набухающих в пропитывающих растворах. Установлена лимитирующая стадия массопереноса, зависящая от типа капиллярно-пористой системы древесины и молекулярной массы олигомера. Для рассмотренных систем показано преобладание стадии внутридиффузионного массопереноса в общей скорости процесса пропитки

Введение

Процесс массообмена при пропитке капиллярно-пористого тела осуществляется путем диффузии переносимого вещества из объема жидкой фазы к поверхности древесного образца [1, 2], что характеризует стадию массоотдачи и диффузии макромолекул стабилизатора от внешней поверхности внутрь древесного образца по макро- и микропорам, что в свою очередь определяется массопроводностью древесного образца. Если учесть, что равновесие между адсорбированными макромолекулами и макромолекулами вещества в растворе внутрипорового пространства устанавливается практически мгновенно, то общая скорость процесса определяется либо скоростью массоотдачи, либо скоростью массопроводности.

Выяснение механизма диффузионных процессов начинается с определения лимитирующей стадии массопереноса. Сложность решения этой задачи связана со сложностью строения древесины, в отдельных элементах которой не выполняется условие о неподвижности жидкой фазы, среды. Перенос макромолекул может осуществляться за счет молекулярного и конвективного переноса. Поэтому в каждом конкретном случае можно определить эффективный коэффициент диффузии, который характеризует скорость массопереноса в условиях стесненного для молекул пространства макро- и микропор различного диаметра. То есть массоперенос, осуществляемый на макро- и микроуровнях [3].

Эксперимент

Толщина древесного образца выбрана из принципа бесконечной пластины и составляла $h = 0,0015; 0,0016; 0,0011$ м соответственно для образцов березы, сосны и дуба.

Данные размеры обусловлены сорбционным методом исследования диффузии, в основе которого лежит метод измерения массы образца с характеристиками “бесконечной пластины”, т.е. толщиной, пренебрежительно малой в сравнении с другими размерами. В данном случае величина $1/(0,5 a)^2$ или $1/(0,5 b)^2$ составляет несколько процентов от $1/(0,5 h)^2$, что соответствует проценту точности метода при одномерном процессе диффузии [4].

Установление равновесного состояния в процессе пропитки определялось по изменению прироста массы древесного образца и по изменению концентрации полимерного вещества в растворе. Данный контроль осуществлялся гравиметрическим методом.

В эксперименте использованы синтезированные сополимеры 4 винилциклогексена-1 (ВЦГ) со стиролом СКТ-70 (цифра обозначает содержание связанного сомономера), с метилметакрилатом ОБММА-15, малеиновым ангидридом ОБМА-6 и серой ОБС-50. Свойства сополимеров и их растворов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства сополимеров и их растворов

Вид полимера	\overline{M}_n , а.е.м.	Концентрация раствора*, % мас.	Поверхностное натяжение σ , мН/м	Краевой угол смачивания, θ°	Динамическая вязкость, Па·с
СКТ-70	4000	32	30,4±7,0	17	16
ОБММА-15	4750	27	27,1±0,1	9	19
ОБМА-6	1200	28	27,9±0,8	13	12
ОБС-50	1050	30	36,8±0,8	5	10
СКОП	11000	31	25,6±1,7	27	23
Олифа	2300	30	26,3±1,3	7	14

Примечание – * В качестве растворителя служил ксилол

Выявление равновесной адсорбции контролировалось по изменению содержания олигомерного вещества в древесном образце, а также по изменению сухого остатка пропитывающего раствора [5]. Скорость адсорбции измерялась по увеличению концентрации полимерного вещества в составе древесного образца. Значение адсорбции рассчитывалось для каждого момента времени t по соотношению:

$$A(t) = \frac{m_0(t) - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где m_0 – масса исходного абсолютно сухого древесного образца, г; $m(t)$ – текущая масса древесного образца, содержащего полимерное вещество и высушенное до постоянной массы, г.

Обсуждение результатов

Лимитирующая стадия массопереноса, при диффузионной пропитке, определяет общую скорость процесса и играет важную роль при выборе и расчете технологических параметров модификации древесины методом пропитки.

При изучении диффузионных процессов, протекающих в условиях изотермической пропитки, образцов древесины растворами олигомерных материалов использованы законы Фика, которые хорошо описывают одномерную диффузию в изотропной среде [6]:

При расчете эффективных коэффициентов массопроводности и определения лимитирующей стадии процесса пропитки использованы критерии Фурье для случая бесконечной пластины [4] диффузию в изотропной среде [6]:

$$I = -D_M \frac{dC}{dx}; \quad \frac{dC}{dx} = D_M \frac{d^2C}{dx^2}, \quad (2)$$

где I – поток вещества (в данном случае пропитывающего раствора), диффундирующего в направлении X продольного расположения волокон через торцевую поверхность образца толщиной h ; D_M – эффективный коэффициент массопереноса, включающий в себя конвективную и молекулярную составляющую массопереноса; t – длительность контакта образца с диффундирующим веществом; C – концентрация диффундирующего вещества в единице объема или массы образца.

Примем, что в начальный момент времени в материале нет распределяемого вещества, т.е. его концентрация равна нулю. Будем считать также, что концентрация вещества в растворе – величина постоянная.

При расчете эффективных коэффициентов массопроводности и определения лимитирующей стадии процесса пропитки использованы критерии Фурье для случая бесконечной пластины [4] и решение уравнения (2) при следующих начальных и граничных условиях

при $t = 0$ $C(x,0) = 0$

$$C(\pm h/2, t) = C^*$$

в виде:

$$C(t,x) = C^* \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n} (-1)^{n+1} \cos \mu_n \frac{X}{R_2} \exp(-\mu_n^2 F_0) \right], \quad (3)$$

где $\mu_n = (2n-1)\frac{\pi}{2}$ – корни характеристического ряда; n – число натурального ряда; R_2 – половина толщины пластины; $F_0 = D_M t / R_2^2$ – критерий Фурье (безразмерное время); $C(t, x)$ – текущая концентрация стабилизатора в древесине, %; C^* – равновесная концентрация стабилизатора в древесине, %

Используем формулу (3) для расчета эффективного коэффициента массопереноса. Для этого ограничимся первым членом ряда и обозначим:

$C(t,h) = A_m$ – текущая адсорбция (мг/г); $C^* = A_{max}$ – максимальная адсорбция, (мг/г);

$$\frac{A_m}{A_{max}} = F, \text{ где } F \text{ - степень завершенности процесса.}$$

Тогда для D_M получим следующее выражение:

$$D_M = - \frac{[0,24 + \ln(1-F)] \cdot h^2}{\pi^2 \cdot t}. \quad (4)$$

Уравнение (4) хорошо соблюдается для ограниченно набухающих образцов при линейной зависимости $\frac{A}{A_{\max}}$ от t/h^2 до полупериода сорбции, т.е. до $\frac{A}{A_{\max}} = 0,5$.

По зависимостям $F = f(\sqrt{t})$ и $F = f(t/h^2)$ для исследуемых растворов олигомеров и пород древесины сделано предположение о лимитирующей стадии процесса адсорбции. Так как отмеченные зависимости являются прямолинейными, общая скорость определяется, по-видимому, внутридиффузионным или смешанно-диффузионным массопереносом [7].

Для уточнения лимитирующей стадии использованы зависимости между $-\ln(1-F)$ и t [3]:

$$\ln(1-F) = -\beta t, \quad (5)$$

где β – кинетический коэффициент (константа скорости), с^{-1}

$$\beta = 3 D_n / r_0 \delta K_p. \quad (6)$$

По графику (рис. 1) найдена величина β как тангенс угла наклона прямой $-\ln(1-F) = f(t)$: для березы $1,47 \cdot 10^{-3}$; для сосны $1,50 \cdot 10^{-3}$; для дуба $1,78 \cdot 10^{-3}$.

Зная величину β , можно определить коэффициент диффузии через пленку D_n по формуле [8]

$$D_n = 0,333 \cdot \beta \cdot h \cdot \delta \cdot K_p,$$

где h_0 – толщина пластины, м; δ – толщина пленки, покрывающей торцевую часть древесного образца.

Толщина пленки жидкости зависит от режима течения раствора и изменяется от 100 до 10 мкм, при турбулентном потоке достигает 1 мкм [9]. Так как процесс пропитки протекает в стационарных условиях, примем для расчетов $\delta = 100$ мкм.

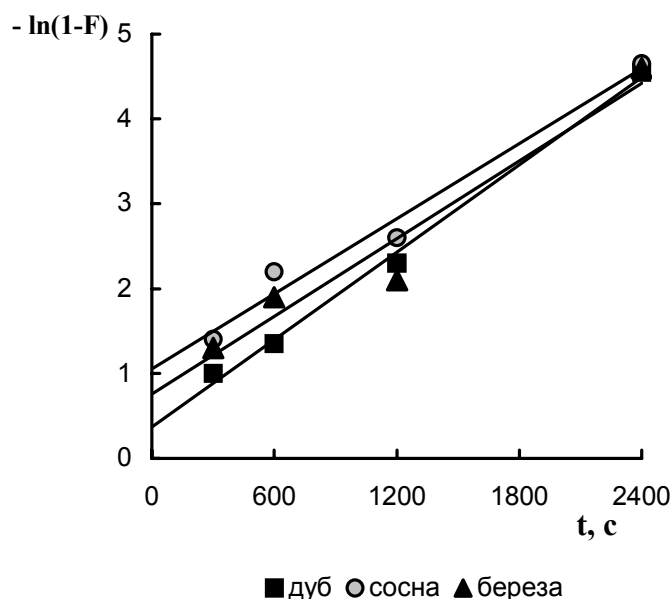


Рис.1. Зависимость $-\ln(1-F)$ от t для СКОП

Результаты расчетов показали, что коэффициент внешней диффузии в момент времени установления равновесия имеет значения: для березы $1,78 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, сосны $1,21 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, дуба $0,76 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

Известно, что по внешнедиффузионному механизму осуществляются процессы в очень разбавленных растворах (концентрации с 0,003 М). В растворах с концентрацией сорбируемого вещества выше 0,003 М диффузионный поток в пленке

начинает увеличиваться, возрастает роль диффузии в древесном образце. Существует мнение [9], что в области концентраций 0,003...0,1 М наблюдается смешанная кинетика. Учитывая специфику полимерных материалов можно провести приближенный расчет концентрации 30 % раствора СКОП в единицах М/л будет составлять $\nu = m/M_n = 300/10000 = 0,003 \text{ М/л} - 0,02 \text{ М/л}$ (при $M_n = 15000 \text{ а.е.м.}$). Однако применение данных концентраций для растворов полимеров весьма условно и с точки зрения их специфического поведения в растворе; так условна и величина молярной концентрации, которая принимает низкие значения лишь в силу большой среднечисленной молекулярной массы. Поскольку исследуемые нами растворы имеют концентрацию полимерного вещества 0,02...0,03 моль/л, можно предположить, что адсорбция, которая сопровождает процесс пропитки древесных образцов, имеет смешанный характер.

Приближенное разграничение областей внешней и внутренней диффузии рекомендуется производить по величине критерия Био (Bi) [10], который представляет собой отношение внутреннего сопротивления массопереносу (в структуре древесного образца) к внешнему (из потока к поверхности образца):

$$Bi = \beta h^2 / D_M, \quad (7)$$

где h – толщина пластины, м; D_M – коэффициент внутренней массопроводности, $\text{м}^2/\text{с}$.

Известно [10], что процесс чисто внутридиффузионный при $Bi \geq 30$ и общая скорость массопереноса определяется внутренней диффузией. При $Bi \leq 0,1$ общая скорость массопереноса определяется внешней диффузией.

Анализ рассчитанных величин Bi позволяет сделать следующие выводы. Процесс адсорбции макромолекул СКОП на трех исследованных породах древесины лимитируется внутренним массопереносом. Причем в ряду береза, сосна и дуб наблюдается существенный рост величины Bi . Так, для сосны данная величина в 2 раза, а для дуба более чем в 5,5 раза больше, чем для березы. Последнее обстоятельство достаточно хорошо согласуется с анатомическим строением исследованных пород и литературными данными об их проницаемости различными пропитывающими жидкостями [11, 12].

Величины стандартного дифференциального уменьшения мольной, свободной энергии при адсорбции $-\Delta F$, кДж/моль, рассчитывали по уравнению [13]

$$-\Delta F = R \cdot T \cdot \ln K_{\text{равн}},$$

где R – универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/моль·К; T – температура, К; $K_{\text{равн}}$ – константа равновесия, рассчитанная по уравнению Ленгмюра :

$$A = A_{\text{max}} \frac{K_{\text{равн}} \cdot C_S}{1 + K_{\text{равн}} \cdot C_S}; \quad K_{\text{равн}} = \frac{A}{C_S(A_{\text{max}} - A)},$$

где A_{max} , A – максимальная и текущая величина адсорбции, мг/г; C_S – равновесная остаточная концентрация олигомера в растворе, мг/г.

По зависимости $F = f(\sqrt{t})$ (рис. 2) сделано предположение о лимитирующей стадии процесса адсорбции для олигомера СКТ-70. Так как указанная зависимость для всех трех пород является прямолинейной, то общая скорость процесса, в сравнении с раствором СКОП, более однозначно определяется внутридиффузионным массопереносом. Сделанное предположение подтверждается зависимостью $-\ln(1-F)$ от t , которая для всех исследуемых пород носит прямолинейный характер с пересечением с осью ординат в точке 0,5. По графику (рис. 3) определена величина β как тангенс угла наклона прямой $-\ln(1-F) = f(t)$: для березы $\beta = 1,17 \cdot 10^{-3}$; для сосны $\beta = 1,45 \cdot 10^{-3}$; для дуба $\beta = 1,0 \cdot 10^{-3}$.

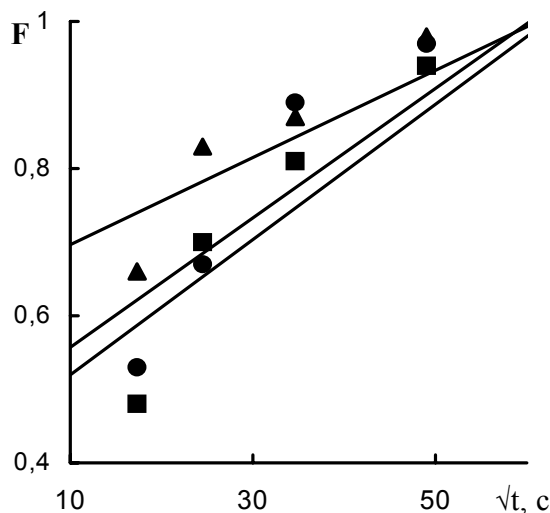


Рис. 2. Зависимость величины $F = A/A_{max}$ от \sqrt{t} для SKT-70

С учетом полученных величин коэффициентов внутренней диффузии и кинетического коэффициента β были рассчитаны величины критерия Био (Bi) в соответствии с уравнением (7).

Величину адсорбции A (мг/г) рассчитывали по уравнению (1). По полученным данным построены изотермы адсорбции $A = f(C)$ для различных пород древесины. Протекание явления адсорбции опытных олигомеров из органических растворов на торцевой поверхности шашек из различных пород древесины находит подтверждение в изотермах адсорбции.

Плавная скругленная форма изотерм с перегибами при определенных концентрациях олигомера указывает на возможность образования полимолекулярных адсорбционных слоев.

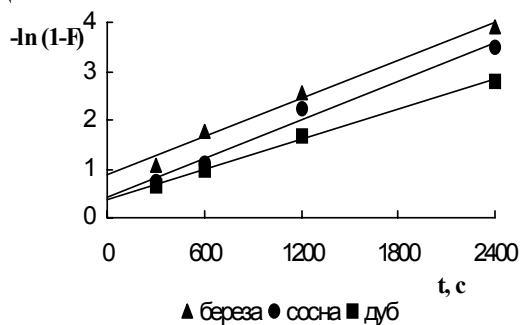


Рис. 3. Зависимость величины $-\ln(1-F)$ от t для SKT-70

Изотермы адсорбции для растворов со SKOP, приведенные на рисунке 4, напоминают изотермы ленгмюровского типа [7]. На начальном участке изотермы кривые вогнуты относительно оси концентраций, но дальнейшее поведение характерно для ленгмюровского типа только для дубовых образцов, где процесс достигает насыщения, что отражено на рисунке в виде плато. В случае дуба вид изотермы позволяет предположить преимущественно монослойный характер адсорбции. Для березы и сосны наблюдается более сложный, ступенчатый характер изотермы адсорбции, что свидетельствует о многослойном характере процесса адсорбции. Процесс адсорбции достигает равновесия для березы и дуба при концентрации исходного пропитывающего раствора 30 % мас., а для дуба 40 % мас. соответственно. Причем кривые изотерм для березы и сосны имеют некоторый

подъем в области высоких концентраций, что предполагает начало образования нового слоя адсорбированных макромолекул СКОП. При этом удельная адсорбция на березе 140 мг/г; на сосне – 90 мг/г; на дубе – 45 мг/г.

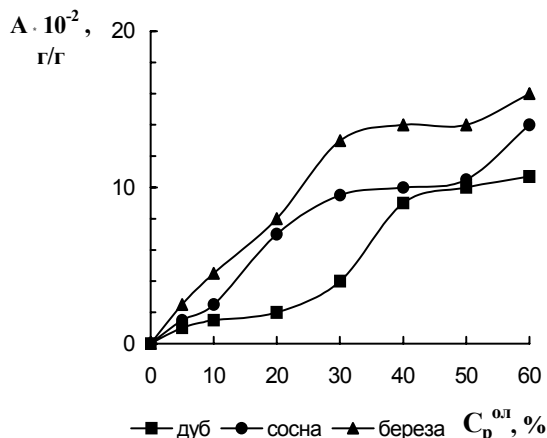


Рис. 4. Изотерма адсорбции для СКОП

Форма изотерм дает качественную информацию о природе взаимодействия макромолекул СКТ-70 с поверхностью адсорбента – торцевой частью древесной пластины (рис. 5). Изотерма, имеющая вид выпуклой кривой, круто поднимающейся вверх, позволяет предположить [7] наличие химического взаимодействия (наряду с физическим) между адсорбатом и адсорбентом.

Так как физический процесс адсорбции легко обратим, т.е. адсорбционное равновесие смещено в сторону десорбции, а при хемосорбции процесс десорбции сильно тормозится, то по доле необратимой сорбции можно сделать предположение о характере взаимодействия между полимерным веществом и древесиной [7]. Для растворов олигомера СКТ-70 получены изотермы сорбции, удельные величины которой имеют последовательное увеличение в ряду: береза, сосна, дуб.

Анализ изотерм адсорбции растворов олифы (рис. 6) для исследованных пород указывает на наличие существенной разницы в механизме адсорбции. Для березы характерен наиболее общий класс ленгмюровской изотермы [7], где начальный участок вогнут относительно оси концентраций, и может свидетельствовать о незначительном взаимодействии между адсорбированными макромолекулами олифы в сравнении с силой взаимодействия между макромолекулой и древесиной.

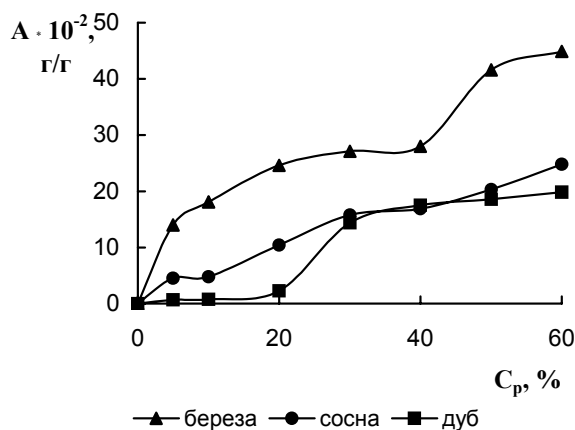


Рис. 5. Изотермы адсорбции для СКТ

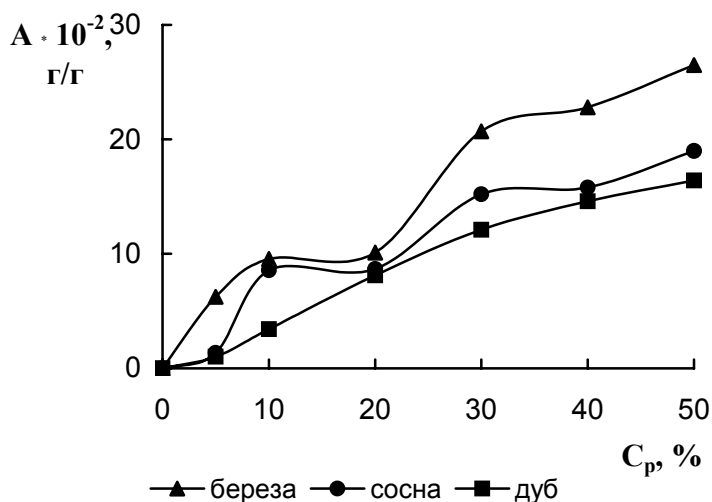


Рис. 6. Изотермы адсорбции для олифы

При этом энергия активации не зависит от степени заполнения поверхности порового пространства. Наличие двух плато с ростом концентрации может быть связано с многослойным типом адсорбции. Для сосны форма изотермы ближе к S-типу, который характерен для случая, когда сила взаимодействия между адсорбированными макромолекулами олифы больше силы взаимодействия между полимерным веществом и древесным адсорбентом [13]. Последнее обстоятельство сопровождается ростом энергии активации. В этом случае молекулы полимерного вещества стремятся расположиться в виде цепей или кластеров, такому их положению способствует сильная адсорбция растворителя и монофункциональный характер макромолекул натуральной олифы, что в свою очередь согласуется со структурой и функциональностью последних.

Для дубовых образцов начальный участок изотермы (до 25...35 % концентрации раствора) носит характер, близкий к линейному виду (изотерма типа С [7]), что свидетельствует о случае адсорбции на микропористых адсорбентах. В ряду исследованных пород дуб обладает наименьшей пористостью и самой высокой плотностью, что объясняет отчасти те формы изотерм, которые были получены для всех видов растворов полимерных веществ. Во всех случаях наблюдается линейная зависимость начального участка с выходом на плато насыщения в области высоких концентраций и наименьшими величинами удельной адсорбции.

Установлено влияние торцевой площади древесного образца на удельную адсорбцию олигомерных материалов (рис. 7). При фиксированной массе образца и изменении только торцевой поверхности наблюдается монотонный подъем величины адсорбции с увеличением площади контакта (кривая 2). Поэтому изменение размеров торцевой шашки, когда одновременно происходит увеличение массы и площади контакта не существенно отражается на содержании олигомера в древесине (кривая 1).

На основе полученных результатов были рассчитаны по вышеприведенным формулам основные термодинамические, кинетические и диффузионные параметры изотермической сорбции растворов полимерных модификаторов образцами древесины различных пород (табл.а 2).

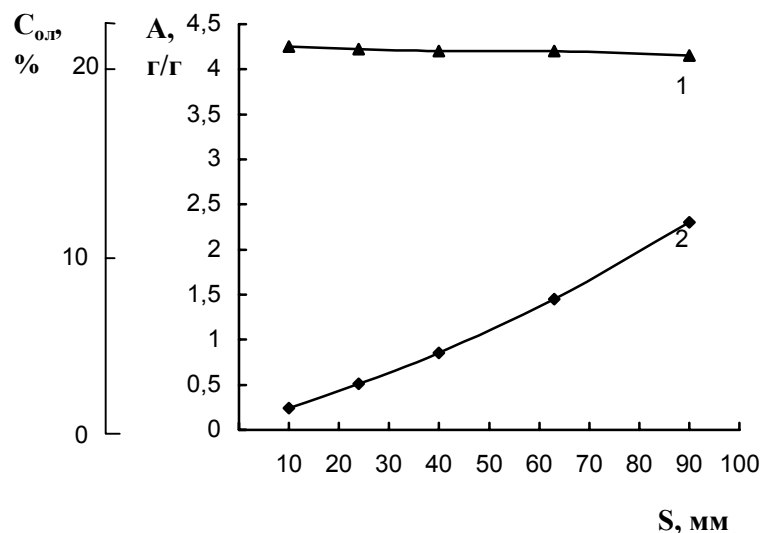


Рис. 7. Влияние площади торца березы на адсорбционные характеристики 40 %-го раствора олифы при времени пропитки один час: 1 – концентрация олигомера в древесине; 2 – величина удельной адсорбции

Таблица 2. Термодинамические, кинетические и диффузионные характеристики процесса пропитки древесины растворами олигомеров

Вид олигомера	$\beta \cdot 10^{-3}, c^{-1}$			$K_{равн}$			$D_M \cdot 10^9, m^2/c$			Bi			$-\Delta F, кДж/м$		
	б*	с	д	б	с	д	б	с	д	б	с	д	б	с	д
СКОП	1,47	1,50	1,78	64	83	44	1,78	1,21	0,76	57	118	234	7,6	8,9	8,0
СКТ-70	1,17	1,45	1,0	124	79	38	3,3	2,64	1,9	37	75	87	11,7	10,6	6,7
ОБММА-15	1,50	1,10	0,9	98	61	43	2,7	2,2	1,4	56	92	96	7,9	6,3	8,7
ОБМА-6	1,80	1,62	0,96	156	73	75	3,9	3,1	2,2	32	57	73	12,3	10,5	12,6
ОБС-50	1,97	1,75	1,15	184	140	252	4,6	3,8	2,7	97	103	74	12,7	10,6	13,5
Олифа	0,9	0,7	0,6	53	44	36	2,3	2,0	1,24	87	79	92	7,7	6,49	5,87

*Примечание: б, с, д – соответственно береза, сосна и дуб

Анализируя приведенные в таблице 2 данные, необходимо отметить, что для древесины как объекта природного происхождения характерна существенная неоднородность свойств, как по торцевым, так и продольным сечениям. В пределах одной породы могут наблюдаться заметные отличия физико-технических показателей в зависимости от климатической зоны произрастания, возраста, времени хранения и др. Поэтому данные величины, полученные для исследуемых пород средней полосы России, носят относительный характер, и могут быть использованы для приближенной оценки вклада явлений сорбции и диффузии, которые играют заметную роль в процессе пропитки древесины растворами низкомолекулярных полимеров.

Опираясь на анатомическое строение исследуемых пород, и принимая во внимание существующие закономерности адсорбции, представляется оправданным использование в качестве предельной сорбционной ёмкости древесины, как сорбента, её удельный объём пустот, который определяется из известной пористости данной породы древесины.

Изменения кинетических характеристик, представленных в таблице 4.2 величинами β и D_M , согласуются с физико-технической моделью пропитки, которая

предполагает зависимость проницаемости древесины от её породы и молекулярно-структурных показателей полимерного стабилизатора. Среднестатистические наблюдения показывают преимущественное снижение скорости пропитки в ряду береза, сосна, дуб при некоторых отклонениях для отдельных видов олигомеров, в частности для стиролсодержащего олигомера СКТ-70 и СКОП.

Для растворов олигомеров с молекулярной массой, лежащей в пределах от 1500 до 15000 а.е.м., характерно лимитирование процесса внутренним массопереносом, о чем свидетельствуют величины критерия Bi .

Величины констант равновесия $K_{равн}$, рассчитанные на основе уравнения Ленгмюра, носят условный характер, поскольку для полимерных веществ с молекулярно-массовым распределением (ММР) законы адсорбции, выведенные для индивидуальных веществ с постоянной молекулярной массой, строго не выполняются. Однако, полученные величины $K_{равн}$ и ΔF коррелируют с сорбционной активностью исследованных олигомеров, которая в свою очередь определяется молекулярной массой, структурой и функциональностью олигомера.

Заключение

Результаты исследований сорбционных явлений показали, что лимитирующей стадией процесса изотермической пропитки является внутренняя диффузия, на что указывает рассчитанная величина критерия Био (Bi) и линейная зависимость степени превращения процесса ($F = A_m/A_{max}$) от \sqrt{t} для всех изученных сорбционных систем. Определены кинетические коэффициенты, величины которых имеют тенденцию к снижению симбатно молекулярным массам опытных олигомеров, а также в ряду пород древесины: береза, сосна, дуб. Форма полученных изотерм адсорбции свидетельствует о возможном многослойном характере сорбционного слоя, что наиболее заметно для березы с развитой системой крупных проводящих сосудов.

Получено выражение для расчета эффективного коэффициента массопереноса на основе решения дифференциального уравнения для одномерного случая.

Список литературы

1. Лыков, А.В. Теплообмен: справочник. - М.: Энергия, 1978.- 487 с.
2. Романков, П.Г. Массообменные процессы химической технологии / П.Г. Романков, Н.Б. Рашковская, В.Ф. Фролов. - Л.: Химия, 1975.- 333 с.
3. Тимофеев, Д.П. Кинетика адсорбции / Д.П. Тимофеев.-М.: Изд-во АН СССР, 1962.- 250 с.
4. Вигдорович, А.И. Древесные композиционные материалы в машиностроении: справочник / А.И. Вигдорович, Г.В. Сагалаев, А.А. Поздняков.- 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Машиностроение, 1991. - 240 с.
5. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой.- М.: Изд-во МГУ, 1990.- 318 с.
6. Беррер, Р. Диффузия в твердых телах / Р. Беррер; Пер. с англ./ Под ред. Б.Д. Тазулахова.- М.: Иностран. Лит-ра, 1948. - 504 с.
7. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. - М.: Мир, 1986. - 488 с.

8. Самсонов, Г.В. Ионный обмен. Сорбция органических веществ [Текст] / Г.В. Самсонов, Е.Б. Тростянская, Г.Э. Ельнин. – Л.: Наука, 1969. – 335 с.

9. Иониты в химической технологии / Под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1982. – 416 с.

10. Процессы и аппараты производства древесных плит и пластиков: учеб. пособие для вузов / А.Н. Обливин, Н.С. Прокофьев, А.К. Воскресенский и др. – М.: Экология, 1991. – 448 с.

11. Фенгель, Д. Древесина: Химия. Ультраструктура. Реакции / Д. Фенгель, Г. Вегенер: Пер. с англ. А.В. Оболенской, З.Н. Ельницкой / Под ред. А.А. Леоновича. – М.: Лесн. пром-ть, 1988. – 511 с.

12. Харук, Е.В. Проницаемость древесины газами и жидкостями / Е.В. Харук. – Новосибирск: Наука, 1976. – 190 с.

13. Дубинин, М.М. Адсорбция и пористость / М.М. Дубинин // Труды IV Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. – Ленинград, 29 янв.-2 февр. 1974. – М.: Наука, 1976. – 357 с.

Adsorption processes in conditions of isothermal impregnation of wood solutions of low-molecular polymers

Glazkov S.S.

The Voronezh state architecturally-building university

Features adsorption the processes proceeding in conditions of isothermal impregnation of wood of various breeds by solutions of low-molecular polymers are established. Expression for definition of effective factors mass conductivity which is adequate for firm bodies restrictedly swelling in impregnating solutions is offered. The limiting stage mass conductivity, depending from type of capillary-porous system of wood and molecular weight low-molecular polymers is established. For the considered systems prevalence of a stage pore-diffusion mass conductivity in the general speed of process of impregnation is shown.

Ключевые слова: массообмен, капиллярно-пористое тело, массоотдача, диффузия макромолекул, макро- и микропоры, массопроводность древесного образца, адсорбированные макромолекулы, внутривещное пространство, скоростью массоотдачи, скоростью массопроводности, механизм диффузионных процессов, молекулярный и конвективный перенос, эффективный коэффициент диффузии.



УДК 543.544:544.77

Метод относительного анализа удерживания: обращено-фазовая ВЭЖХ триглицеридов

Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Туртыгин А.В.

Белгородский государственный университет, Белгород

Аннотация

В работе показаны возможности и преимущества метода относительного анализа удерживания на примере обращено-фазовой ВЭЖХ триглицеридов (ТГ) растительных масел. Экспериментально показано, что карта разделения ТГ, как мало полярных веществ, практически не зависит от типа использованной стационарной фазы, что свидетельствует о незначительном вкладе в суммарное удерживание взаимодействия ТГ с остаточными силанольными группами сорбента и открывает возможность использования данных, полученных с использованием труднодоступного оборудования. Показана возможность обобщенной оценки специфики взаимодействий сорбата с компонентами подвижной фазы при сопоставлении относительного удерживания сорбатов в различных элюентных системах. Показано, что неравенство инкрементов для гомологов различных рядов связано с неравенством энтропийных составляющих процесса переноса сорбата из подвижной фазы в стационарную и приведено возможное объяснение этого явления. Наконец, предложен метод анализа, позволяющий оценивать число двойных связей в жирнокислотных радикалах триглицеридов по координатам точки конвергенции

Введение

Триглицериды составляют основную часть большинства растительных масел и кроме пищевой ценности представляют собой (благодаря разнообразному жирнокислотному составу) прекрасные объекты для исследования взаимосвязи между удерживанием и строением веществ. К настоящему времени для анализа хроматографического поведения неомыленных растительных масел известно использование аддитивных схем, основанных на введении различных вариантов эквивалентных углеродных чисел (ECN), или в ряде отношений более удобной инкрементной модели [1-6].

Цель настоящей работы обобщение результатов 5-ти летнего исследования зависимости удерживания триглицеридов от их строения. Показаны возможности метода относительного анализа удерживания, МОАУ, [7-9] для решения поставленных задач.

Материалы и методы исследования

Для обращено-фазовой ВЭЖХ использовали хроматографическую систему, составленную из насоса Beckman 110В, крана дозатора Rheodyne 7100 с петлей объемом 20 мкл, детектора RI 401 Waters. Для регистрации и обработки хроматограмм использовали ПП Мультихром 1.5 (Ampersand Ltd. 2005). В работе использованы хроматографические колонки размером 250×4 мм, заполненные стационарными фазами: Диасфер-110-С18, 5 мкм (ЗАО "БиоХимМак СТ", Москва) и Separon SGX C18, 5 мкм, («Элсико Лабс» ООО, Москва)

В работе использовали масла различных производителей, а также экстрагированные из соответствующих измельченных семян ацетоном.

Разделение триглицеридов масел исследовали в изократических условиях в нескольких составах подвижных фаз систем «ацетон – ацетонитрил» и «ацетон – метанол» при расходе 1 мл/мин. Для приготовления элюентов использовали ацетонитрил и метанол (ч.) и ацетон (х.ч.). Мертвое время хроматографической системы рассчитывали по способу [10], аналогичному методу с использованием гомологической разности [11], сопоставляя удерживания последовательных триглицеридов в ряду $X_3 - X_2L - XL_2$.

В работе использовано символическое обозначение состава триглицеридов, по которому, например, формула L_2O обозначает наличие в молекуле двух радикалов линолевой (L) и одного радикала олеиновой (O) кислот; П и С – символические обозначения радикалов пальмитиновой и стеариновой кислот, соответственно.

Результаты и их обсуждение

При знакомстве с любой публикацией, посвященной хроматографическим методам анализа некоторых объектов, возникает вопрос – насколько общими являются получаемые закономерности. Это важно по крайней мере для работ, при выполнении которых были использованы сложные технологии с большими временными затратами и с использованием труднодоступного оборудования. До разработки метода относительного анализа удерживания, по сути дела, не существовало обоснованного способа сопоставления параметров удерживания веществ, полученных в различных хроматографических системах. А главная причина этих различий – неэквивалентность свойств стационарных фаз не только различных производителей, но и фаз одной торговой марки различных партий.

Применение технологии МОАУ позволяет в ряде случаев проводить прямое сопоставление экспериментальных данных. Так, на рис.1 сопоставлено удерживание некоторых триглицеридов относительно трилинолеата, L_3 . Кроме стандартной для МОАУ линейности подтверждается еще одна закономерность: для относительно малополярных веществ функциональная зависимость относительного удерживания мало изменяется при смене стационарных фаз.

Поэтому точки, полученные для одинаковых сорбатов, укладываются на общую прямую линию для двух стационарных фаз различных производителей: Диасфер-110-С18 (БиоХимМак, Москва) и Сепарон-130-С18 SGX. При этом различия в свойствах двух использованных стационарных фаз весьма велики, если в качестве критерия такого различия использовать разность логарифмов факторов удерживания одинаковых сорбатов на сопоставляемых фазах (порядка 0.25) для одного и того же элюента. Удерживание триглицеридов на стационарной фазе

Сепарон-130-C18 SGX существенно меньше, чем на стационарной фазе Диасфер-110-C18, рис.2.

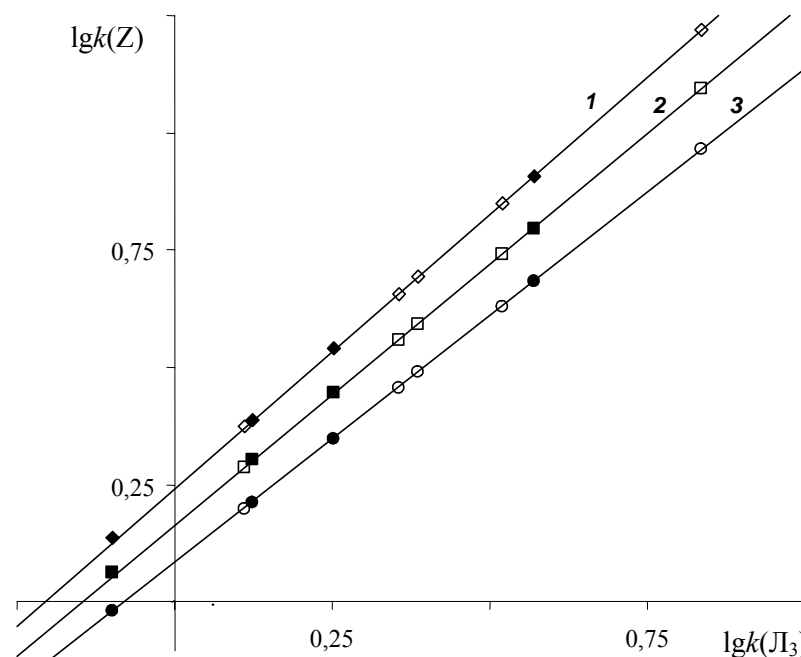


Рис.1. Удерживание триглицеридов относительно удерживания триолеата $Z =$ триолеат (1), линолеат-диолеат (2); дилинолеат-олеат (3)

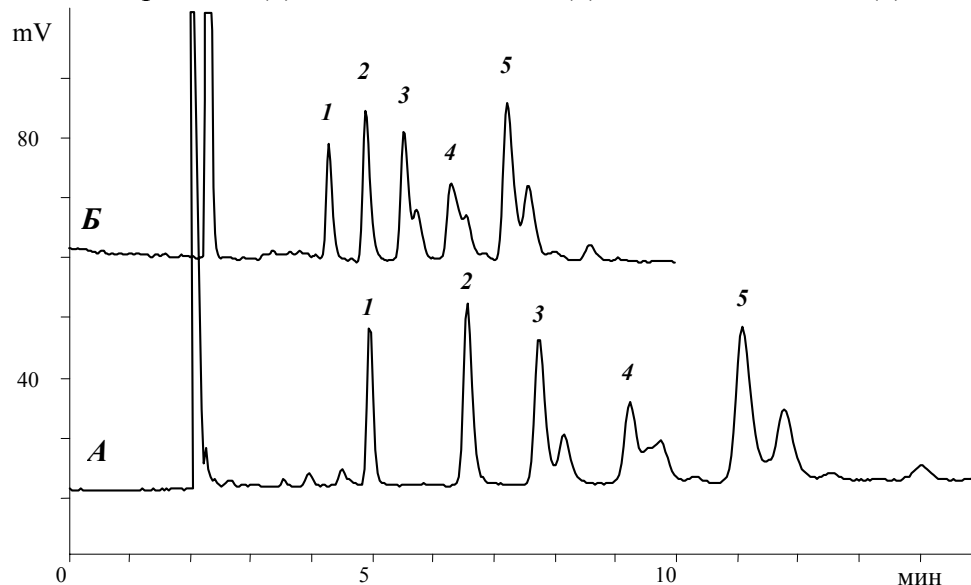


Рис.2. Разделение смеси липофильных веществ на двух стационарных фазах различных производителей

Элюент: 10 об.% ацетонитрила в ацетоне, 1 мл/мин. 1 – сквален, 2 – L_3 ; 3 – L_2O ; 4 – LO_2 ; 5 – O_3 . Стационарные фазы: А – Диасфер-110-C18, 5 мкм; Б – Сепарон-130-C18 SGX, 5 мкм

Поскольку для стационарных фаз различных партий одного и того же производителя различие в абсолютных величинах удерживания сорбатов не больше найденного для двух сопоставляемых в данной работе стационарных фаз, то найденная функциональная зависимость сохранится для используемой колонки в течение длительного времени (до потери эффективности) колонки.

По физическому смыслу метод анализа относительного удерживания веществ соответствует отказу от исследования закономерностей изменения удерживания в нелинейных координатах «удерживание – состав подвижной фазы». В предлагаемом пространстве графика $\lg k(B)$ как функции $\lg k(A)$ каждая точка соответствует конкретной сумме энергий всех видов взаимодействий, характеризующих всю хроматографическую систему. При изменении состава подвижной фазы точка для выбранной пары веществ перемещается в данном пространстве. Причем положение точки и характер ее перемещения должны зависеть от типа модификатора подвижной фазы, если изменение типа модификатора приводит к изменению вклада различных видов взаимодействий (дисперсионных, ориентационных, индукционных, образования водородных связей и т.д.) в суммарный энергетический эффект. Следовательно, сопоставление удерживания веществ на различных фазах имеет смысл только при использовании элюентов одной и той же системы, например «метанол-вода». Результаты, полученные для системы «ацетонитрил-вода», должны рассматриваться отдельно вследствие неэквивалентности вкладов различных видов взаимодействий в подвижной фазе.

Наконец, существенный вклад в суммарное удерживание может вносить способность сорбатов образовывать водородные связи с остаточными силанольными группами, но если в качестве вещества сравнения используется тот же тип соединения, что и в исследуемой группе сорбатов, то такое влияние может быть скомпенсировано [12].

Для относительного удерживания триглицеридов, образованных радикалами α -линоленовой (Лн), линолевой (Л) и олеиновой кислот (О), различия поведения в системе «ацетон – ацетонитрил» и «ацетон – метанол» очевидны, рис.3. Причем эти различия увеличиваются пропорционально изменению числа двойных связей в молекулах, что, вероятно, соответствует изменению вкладов π -взаимодействий, отсутствующих при введении метанола, но имеющих место при введении ацетонитрила в подвижную фазу.

Удерживание триглицеридов в элюентах на основе ацетона с добавками ацетонитрила или метанола при увеличении их концентрации (Φ) возрастает, а параметр q соответствует тангенсу угла наклона этой зависимости:

$$\lg k(A) = p + q \cdot \Phi.$$

Пусть в сорбате A_n содержится n С=C- связей, а увеличение концентрации метанола приводит к увеличению удерживания, причем это увеличение зависит от числа двойных связей (т.е. замена групп: $-\text{CH}=\text{CH}-$ на $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$):

$$\frac{d \lg k(A_n)}{d\varphi} = q_n. \quad (1)$$

Если при этом в сорбате A_{n-1} содержится $n-1$ С=C-связей, то, аналогично:

$$\frac{d \ln k(A_{n-1})}{d\varphi} = q_{n-1}. \quad (2)$$

Отсюда с учетом увеличения q при уменьшении n :

$$\left(\frac{d \ln k(A_{n-1})}{d \ln k(A_n)} \right)_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{q_{n-1}}{q_n} > 1.$$

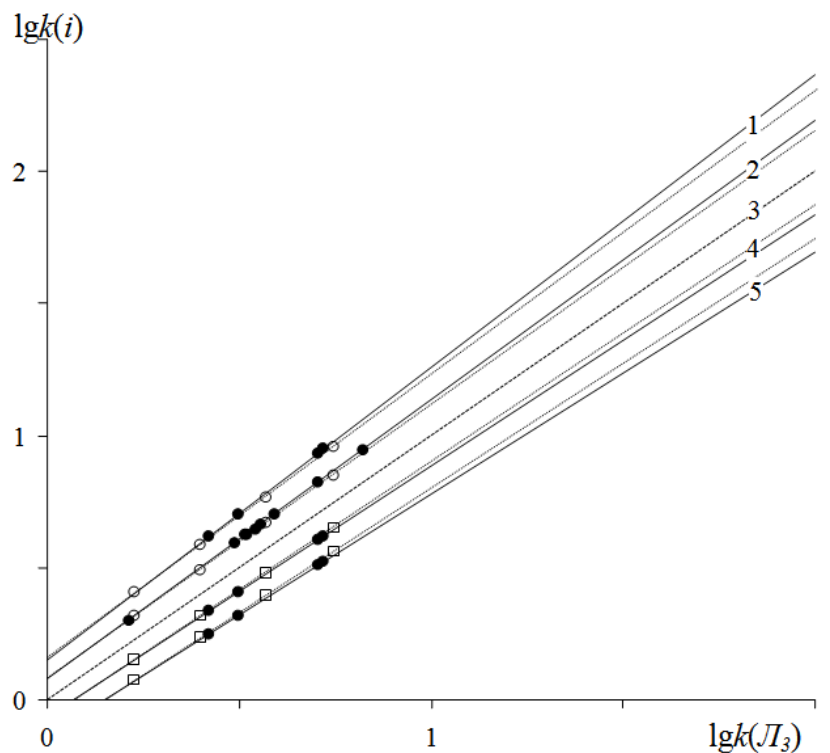


Рис.3. Зависимость удерживания триглицеридов от $\lg k(J_3)$

Колонка: 250×4 мм, Кромасил С18. 1 – $\lg k(J_{O_2})$; 2 – $\lg k(J_2O)$; 3 – $\lg k(J_3)$; 4 – $\lg k(J_{nL_2})$; 5 – $\lg k(J_{n_2L})$. (—) – элюенты системы ацетон – ацетонитрил; (---) – элюенты системы ацетон – метанол

Ацетонитрил в отличие от метанола способен к π -взаимодействиям с сорбатами, поэтому производные (1) и (2) должны уменьшаться пропорционально числу двойных связей. Отметим, что уменьшение в данном случае связано с тем, что и ацетонитрил и метанол используются как добавки к лучшему растворителю – ацетону, а не к худшему – в случае обычных вводно-органических подвижных фаз. Пусть такое уменьшение равно r на каждую двойную связь, тогда:

$$\left(\frac{d \ln k(A_{n-1})}{d \ln k(A_n)} \right)_{CH_3CN} = \frac{q_{n-1} - r(n-1)}{q_n - r \cdot n}$$

Нетрудно убедиться в том, что при любых (положительных) значениях n и r выполняется соотношение:

$$\left(\frac{d \ln k(A_{n-1})}{d \ln k(A_n)} \right)_{CH_3CN} > \left(\frac{d \ln k(A_{n-1})}{d \ln k(A_n)} \right)_{CH_3OH}$$

Тогда, во-первых, становится понятным ход прямых на рис.2, а, во-вторых, появляется новая возможность для количественного сопоставления свойств растворителей. Отметим, что производные логарифмов факторов удерживания триглицеридов относительно триолеата равны тангенсам углов наклона прямых относительного удерживания.

Используя экспериментальные значения тангенсов углов наклонов прямых на рис.3. для метанола в качестве модификатора ацетонового элюента методом наименьших квадратов было найдено значение $r^* = 0.013$, которое достаточно

хорошо согласует экспериментальные и расчетные параметры значения для четырех триглицеридов, табл.1.

Таблица 1. Параметры зависимости удерживания некоторых триглицеридов относительно триинолеата (L_3)

Триглицерид		$\left(\frac{d \ln k(A_{n-1})}{d \ln k(A_n)}\right)_{CH_3OH}$	$\left(\frac{d \ln k(A_{n-1})}{d \ln k(A_n)}\right)_{CH_3CN}$	
Состав	n		экспер.	расч.*
O ₂ L	4	1.072	1.108	1.106
OL ₂	5	1.036	1.056	1.053
LnL ₂	7	0.971	0.951	0.954
Ln ₂ L	8	0.944	0.916	0.911

n – число двойных связей в триглицериде; * - расчетное значение при оптимальном значении r (0.013)

Параметр r^* указывает количественное соотношение между суммарной гидрофобностью и парциальным вкладом π -взаимодействий между ацетонитрилом и двойными связями триглицеридов.

Наконец, еще одно важное свойство линий трендов в координатах относительного анализа – схождение всех гомологических рядов в одной точке может в данной работе использовано для разработки уникального чисто хроматографического неразрушающего метода определения числа двойных связей в радикале триглицерида.

В многочисленных исследованиях было установлено, что удерживание гомологов некоторого ряда (i) линейно (см. [13]) зависит от числа метиленовых групп в молекуле:

$$\lg k(i) = a + b \cdot n(CH_2).$$

Но наибольший интерес представляет тот факт, что такие прямые линии для различных соотношений органического модификатора и воды выбранной элюентной системы пересекаются в одной точке, названной точкой конвергенции [14]. С другой стороны, точки конвергенции для различных рядов гомологов не совпадают [9]. Физический смысл точки конвергенции – удерживание сорбатов в элюенте, при котором отсутствует различие между свойствами стационарной и подвижной фаз. Такой состав подвижной фазы является условным или формальным, т.е. определяется благодаря экстраполяции на несуществующие составы подвижных фаз. Однако такая экстраполяция соответствует увеличению не только липофильности подвижной фазы, но и усилению специфических дисперсионных взаимодействий, обусловленных наличием непередельных связей в молекуле ацетонитрила. Соответственно, не все основы различных гомологических рядов будут при этом одинаково изменять свое состояние в подвижной фазе.

Вообще кажущаяся очевидной необходимость равенства метиленовых инкрементов для различных гомологических рядов на самом деле не очевидна. Лишь одинаковое изменение энтальпии сольватации при добавлении химически эквивалентных метиленовых групп, впрочем, имеет очевидное основание. В любом случае, эта гипотеза может быть проверена при анализе термодинамических параметров распределения сорбатов (алкилбензолов, n -алкилфенолов и n -алкилацетофенонов) между стационарной и подвижной фазами, приведенных в работе [15].

При сопоставлении энтальпий переноса алкилацетофенонов относительно алкилбензолов (учтены только точки для четырех гомологов – этил-, пропил-, бутил- и пентил-производных, на рис.4) отклонения угла наклона прямолинейной зависимости от единицы не превышает 5%:

$$\Delta H^0(\text{алкилацетофеноны}) = 3.560 + 1.045 \cdot \Delta H^0(\text{алкилбензолы})$$

Лишь немногим большее отличие от единицы получено при сопоставлении энтальпий переноса алкиланилинов относительно алкилбензолов (использованы три точки: для бутил-, гексил- и октил-производных, заполненные значки на рис.4):

$$\Delta H^0(\text{алкиланилины}) = 3.093 + 0.910 \cdot \Delta H^0(\text{алкилбензолы})$$

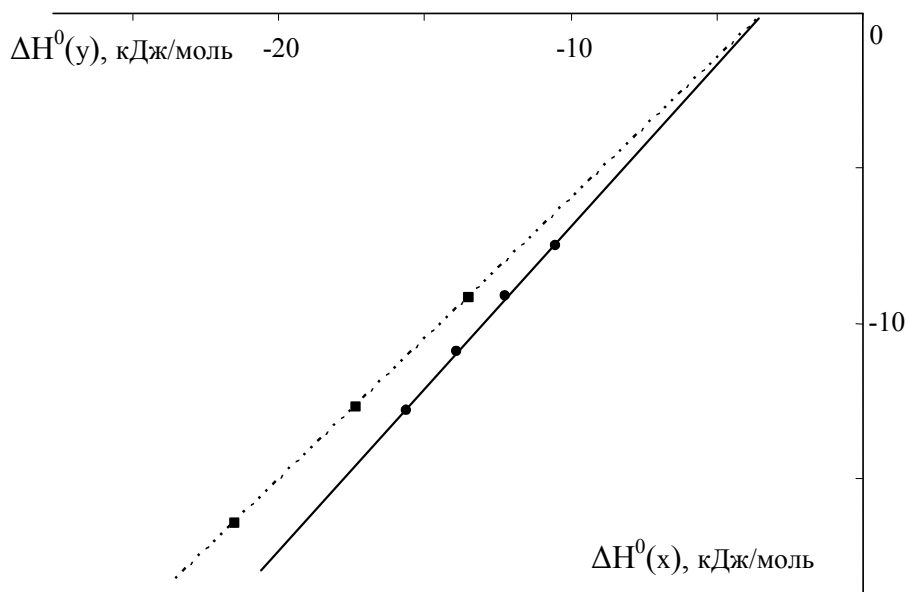


Рис.4. Сопоставление энтальпий переноса гомологов различных рядов
● - алкилацетофеноны относительно алкилфенолов; ■ - алкиланилины
относительно алкилбензолов

Аналогичные представленным выше, но уже энтропийные диаграммы (для тех же веществ при таком же сопоставлении) приведены на рис.5. Для этих прямых углы наклона уже существенно больше отличаются от единицы:

$$(\Delta S^0 / R + \ln \varphi)(\text{алкилацетофеноны}) = 1.842 + 1.135 \cdot (\Delta S^0 / R + \ln \varphi)(\text{алкилфенолы}),$$

$$(\Delta S^0 / R + \ln \varphi)(\text{алкиланилины}) = -1.393 + 0.649 \cdot (\Delta S^0 / R + \ln \varphi)(\text{алкилбензолы}).$$

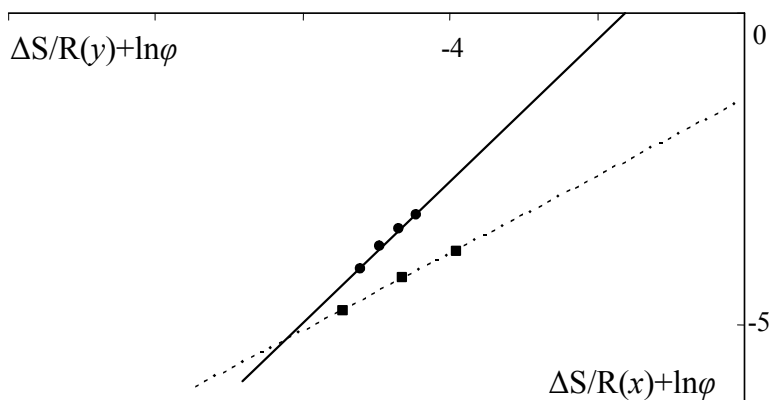


Рис.5. Сопоставление энтропий переноса гомологов различных рядов
(подписи см. рис.4)

Таким образом, основной причиной различия координат точек конвергенции могут быть энтропийные составляющие, связанные с различиями в типе функциональных групп основы рядов. Возможное объяснение этого явления может быть получено по следующей схеме. К различиям свойств рядов гомологов различных базовых структур можно отнести и сольватацию молекул сорбатов компонентами подвижной фазы. Очевидно, что сольватация алкильных групп будет осуществляться только молекулами органического растворителя, S_I , в то время как молекулы воды будут концентрироваться в лучшем случае только у функциональных групп основы ряда, причем с большей вероятностью при повышении их полярности. Но тогда сольватная оболочка становится не гомогенной: это эквивалентно уменьшению энтропии сольватированных молекул сорбата A в подвижной фазе на энтропию смешения компонентов сольватной оболочки. Пусть в простейшем случае алкильный радикал молекулы A сольватирован n молекулами S_I и это число увеличивается на Δn молекул при добавлении метиленовой группы, а основа молекулы сольватирована m молекулами воды. Энтропия (на 1 моль сорбата A) смешения для последовательных гомологов составит (в приближении идеальных и регулярных растворов [16]):

$$\Delta \bar{S}_{см.}(i) = -R \left((n + \Delta n \cdot i) \cdot \ln \frac{n}{n + \Delta n \cdot i + m} + m \cdot \ln \frac{m}{n + \Delta n \cdot i + m} \right),$$

На рис.6 представлены расчетные данные с использованием параметров, представленных в табл.2.

Таблица 2. Параметры для расчета энтропийных поправок для переноса членов различных рядов гомологов между подвижной и стационарной фазами

№ на рис.3.6	Число молекул S_I , сольватирующих алкильный радикал гомолога, n	Число молекул S_I , сольватирующих метиленовую группу, Δn	Число молекул воды, сольватирующих основу гомологического ряда, m
1	4	3	6
2	4	3	3
3	7	3	3

По предложенной модели энтропия сорбатов в подвижной фазе уменьшается, следовательно, численное значение энтропии их переноса в стационарную фазу будет увеличено на энтропию смешения. В целом, по предложенной модели изменение условной энтропии смешения в сольватной оболочке нелинейно зависит от числа метиленовых групп (еще одна причина неэквивалентности последовательных инкрементов, приходящихся на метиленовую группу в гомологических рядах), рис.6.

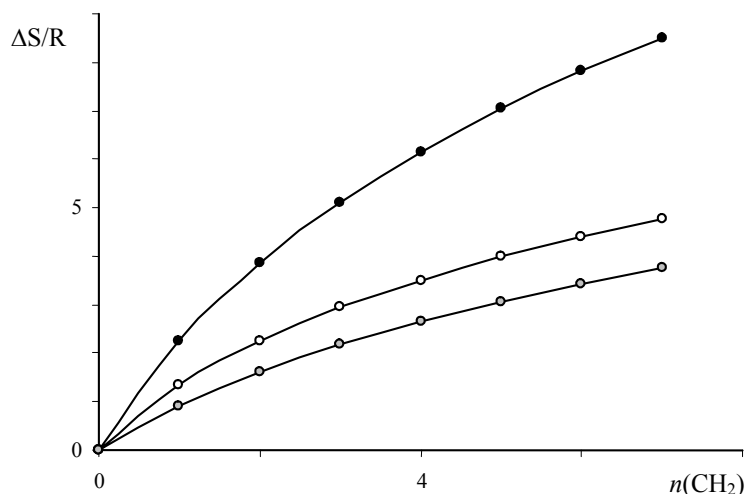


Рис.6. Расчетные значения энтропии смешения для трех рядов гомологов. (параметры, использованные для расчета приведены в табл.2.)

Энтропия смешения существенно меньше зависит от чисел сольватации сорбатов органическим модификатором, но чувствительна к изменению чисел сольватации сорбата молекулами воды. Следовательно, можно предполагать примерно одинаковое изменение энтропии переноса в рядах гомологов – алкилфенолов и алкиланилинов, содержащих по одной сильно полярной функциональной группе, и существенное различие для, например, пары алкиланилины и алкилбензолы (отсутствие гидрофильных групп во втором соединении), что полностью соответствует данным работы [15].

В молекулах триглицеридов, жирнокислотные радикалы которых не содержат полярных функциональных групп, осложнения, вызванные различием энтропий смешения, будут отсутствовать. Однако к гомологам (особенно для ацетонитрил – ацетоновых подвижных фаз) можно отнести только те триглицериды, в которых имеется одинаковое число двойных связей, причем в одинаковой - *цис*-конфигурации (для исключения возможного влияния особенностей пространственного строения).

Рассмотрим, например, триглицериды состава L_2X , в которых имеется два постоянных радикала (линолевой кислоты, L) и только один радикал (X) изменяется. Поиск таких образцов в сумме триглицеридов масел обычно не вызывает затруднений. В данной работе исследовано удерживание триглицеридов, содержащих радикалы:

- моноеновых кислот ($C18:1^{9c}$ и $C20:1^{11c}$ - в масле семян дельфиниума [17], рис.7а, $C22:1^{13c}$ – в масле семян настурции [18]),
- диеновых ($C18:2^{9c12c}$ и $C20:2^{11c14c}$ – в масле семян нигеллы, [17], рис.7б) и
- триеновых ($C18:3^{9c12c15c}$ - в льняном масле [19], и $C18:3^{6c9c12c}$ – в масле семян энотеры двухлетней [20], рис.7).

В качестве реперного соединения был использован трилинолеат, L_3 , рис.8. Для сравнения исследовали также удерживание триглицерида, содержащего циклопропеную (мальвовую) кислоту (из масла семян лаватеры, рис.7г), и эпокси-кислоту масла семян осота огородного [21].

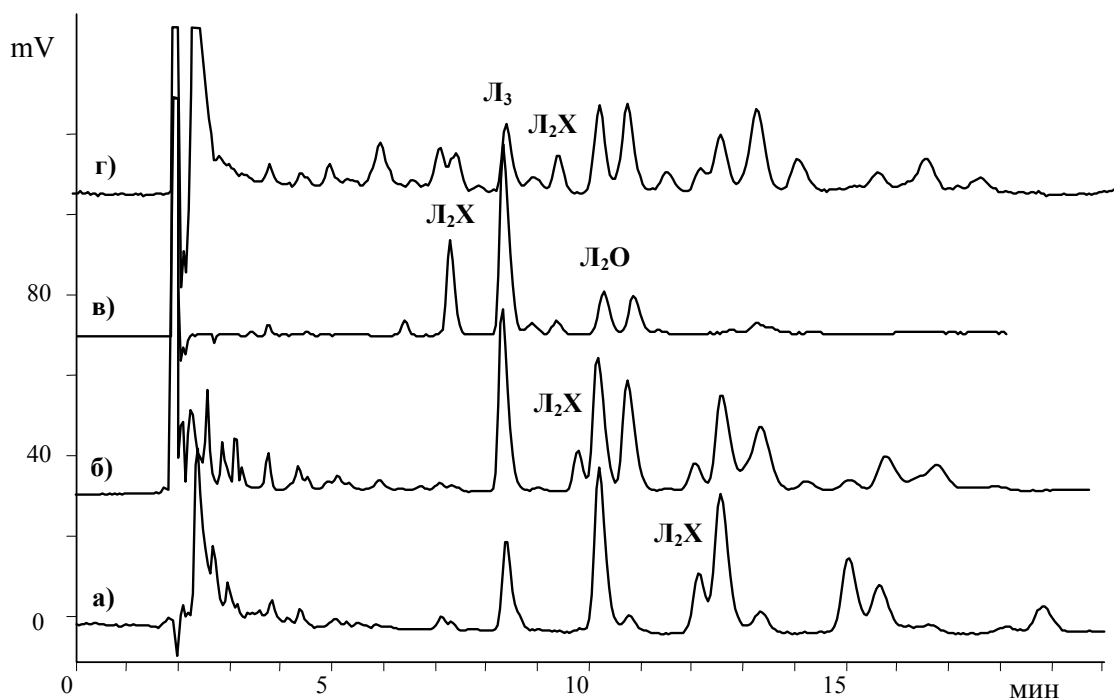


Рис.7. Разделение триглицеридов масел семян дельфиниума (а), нигеллы (б) и энотеры двухлетней (в), лаватеры (г).

Колонка: 250×4 мм, Диасфер-110-С18, 5 мкм; подвижная фаза 20 об % ацетонитрила в ацетоне, 1 мл/мин. Детектор – рефрактометрический

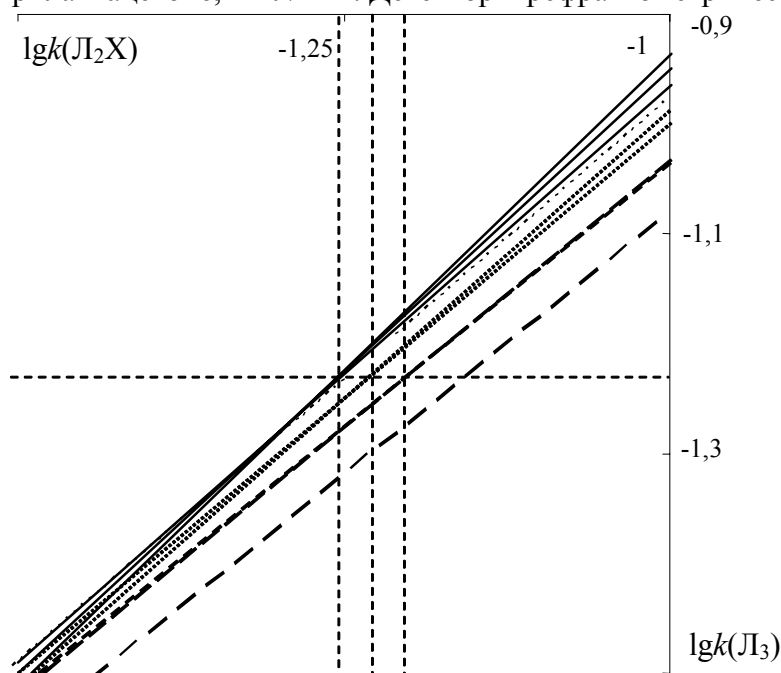


Рис.8. Удерживание триглицеридов L_2X относительно L_3 (часть 2)

Радикалы X = — - моноеновых, - мальвовой, - - - - эпокси-, - · - · - диеновых, - - - - триеновых кислот

Удерживание исследованных триглицеридов состава L_2X линейно зависели относительно L_3 в диапазоне подвижных фаз, содержащих от 5 до 20 об. % ацетонитрила в ацетоне в единицах логарифмов факторов удерживания. Но более

интересна в данном случае та часть карты разделения, в которой происходит пересечение полученных прямых линий, рис.8.

В этой части все триглицериды разделились на группы по числу двойных связей в радикале X: моноеновые, диеновые и триеновые. Тенденция изменения абсциссы точки конвергенции пропорционально числу двойных связей в радикале позволяет предложить очевидный хроматографический метод определения строения (т.е. установления числа двойных связей) радикалов жирных кислот – по принадлежности к группе гомологов. Отметим, что для циклопропеновой кислоты (*мальвовой* - октадека-8,9-метилен-8-еновой) линия тренда соответствующего триглицерида также проходит через точку конвергенции для моноеновых радикалов X. Но если X – радикал *эпокси*-кислоты, то поведение соответствующей линии не похоже на поведение полиеновых радикалов (интенсивная пунктирная линия на рис.8).

Выводы

В работе показаны преимущества использования метода относительного анализа удерживания на примере триглицеридов растительных масел. Во-первых, экспериментально показано, что карта разделения триглицеридов, как мало полярных веществ, практически не зависит от типа использованной стационарной фазы, что открывает возможность использования данных, полученных с использованием труднодоступного оборудования. Во-вторых, показана возможность оценки взаимодействий сорбата с компонентами подвижной фазы при сопоставлении относительного удерживания сорбатов в различных элюентных системах. Приведен вариант объяснения энтропийных различий в удерживании членов различных гомологических рядов. Наконец, предложен метод анализа, позволяющий оценивать число двойных связей в жирнокислотных радикалах триглицеридов.

Список литературы

1. Stolychwo A., Collin H., Guiochon G. Analysis of triglycerides in oils and fats by liquid chromatography with the laser light scattering detector // *Anal. Chem.* 1985. V.57. P. 1342-1354.
2. Podlaha O., Töregård B. Some new observations on the equivalent carbon numbers of triglycerides and relationship between changes in equivalent carbon numbers and molecular structure // *J. Chromatogr.* 1989. V.482. P. 215-226.
3. Lin J.-T., Snyder L.R., McKeon T.A. Prediction of relative retention times of triacylglycerols in nonaqueous reversed-phase high-performance liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* 1998. V.808. P. 43-49.
4. Christie W.W. Some recent advances in the chromatographic analysis of lipids // *Analisis magazine.* 1998. V.26. N3. P. M34-M40.
5. Дейнека В.И., Староверов В.М., Фофанов Г.М., Балятинская Л.Н. Инкрементный подход при определении состава триглицеридов. // *Хим.-фарм. ж.* 2002, Т.36. №7. С. 44-47.
6. Дейнека В.И., Фофанов Г.М., Хлебников В.А., Балятинская Л.Н. Инкрементный подход в расчете жирнокислотного состава триглицеридов. // *Хранение и переработка сельхозсырья.* 2002. №11. С.20-23.

7. Дейнека В.И. Экспериментальное обоснование метода относительного анализа удерживания в ВЭЖХ // Ж. физ. химии. 2006. Т.80. №3. С. 507-510.
8. Дейнека В.И. Карта хроматографического разделения и инкрементные зависимости в методе относительного анализа удерживания в ВЭЖХ // Ж. физ. химии. 2006. Т.80. №3. С. 511-516.
9. Дейнека В.И. Метод относительного анализа удерживания в ВЭЖХ. Сопоставление инкрементных зависимостей // Ж. физ. химии. 2006. Т.80. №4. С. 704-708.
10. Дейнека В.И., Староверов В.М., Фофанов Г.М., Балятинская Л.Н. Инкрементный подход при определении состава триглицеридов // Хим.-фарм. ж. 2002, Т.36. №7. С. 44-47.
11. Rimmer C.A., Simmon C.R., Dorsey. The measurement and meaning of void volumes in reversed-phase liquid chromatography // J. Chromatogr. A. 2002. V.965. P. 219-232.
12. Дейнека В.И. Метод анализа относительного удерживания в ВЭЖХ. Определение, применения и роль параметра IgP системы n -октанол – вода. // Ж. физ. химии. 2006. Т.80. №6. С. 1083-1088.
13. Дейнека В.И. Метиленовая селективность в условиях обращенно-фазовой хроматографии одного ряда гомологов // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2007. Т.7. Вып.2. С. 236-243.
14. Colin H., Krstulović A.M., Gonnord M.-F., Guiochon G. Investigation of selectivity in reversed-phase liquid chromatography – effects of stationary and mobile phases on retention of homologous series. // Chromatographia. 1983. V.17(1). P. 9-15.
15. Chen Z., Nakayama T., Nakagama T., Uchiyama K., Hobo T. Thermodynamic approaches to intermolecular interaction and retention behaviour in liquid chromatography. // J. Liq. Chromatogr. RT. 2003. V.26(1). P. 2809-2839.
16. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов. М.: Едиториал УРСС. 2003. 248 с.
17. Deineka V.I., Sirotin A.A., Ospishcheva N.V. Type Composition of Triglyceride Seed Oils. III. Triglycerides from Certain Plants of the Ranunculaceae Family // Chem. Nat. Comp. 2004. V.40(3). P. 295-296.
18. Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Фофанов Г.М., Балятинская Л.Н. Идентификация жирных кислот в составе триглицеридов масел семян растений с использованием обращенно-фазовой ВЭЖХ. // Растит. ресурсы. 2004. Т.40. №1. С. 104-112.
19. Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Габрук Н.Г., Фофанов Г.М., Манохина Л.А., Сидельникова Н.А. Анализ растительных масел с использованием ВЭЖХ. // Ж. аналит. химии. 2003. Т.58. №12. С. 1294-1299.
20. Дейнека В.И., Шапошников А.А., Дейнека Л.А., Сорокопудова О.А., Федлюк П.П., Сорокопудов В.Н. Эссенциальные жирные кислоты в растениях Белгородской флоры // Научные ведомости БелГУ. Серия: Медицина и фармация. 2006. №3(23). Вып.4. С. 30-39.
21. Дейнека В.И., Дейнека Л.А. Инкрементный подход в анализе каротиноидов методом ОФ ВЭЖХ. Разделение дизэфиров ксантофиллов. // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2006. Т.6. №3. С. 366-375

Method of the relative retention analysis: reversed-phase HPLC of triglycerides

V.I. Deineka, L.A. Deineka, A.V. Turtygin

The Belgorod State University, 308015 Belgorod, Pobeda str. 85 Russia

In the paper, opportunities and advantages of a method of relative retention analysis are shown by the example of reversed-phase HPLC of vegetable oils triglycerides (TG). It is experimentally shown, that the triglycerides resolution map as less polar substances, practically do not depend on the type stationary phase under investigation that indicates the insignificant contribution of solute - residual silanol-group interaction into a total TG retention as well as opens an opportunity of use of the data received with use of the remote equipment. The opportunity of the generalized estimation of specificity of solute interactions with components of a mobile phase has been shown by comparison of relative retention analysis in various mobile phase systems. It is shown, that the increment inequality for homologues of various series correlates with an inequality of entropy members of a solute distribution process between a mobile phase and stationary phases; a possible explanation of the phenomenon been proposed. At last, the method of the analysis is offered, allowing the estimation of a number of double bonds in fatty acid radicals of TG on coordinates of a convergence point.

Ключевые слова: обращено-фазовая ВЭЖХ, триглицериды



УДК 541.13

Моделирование облегченного транспорта нейтральных аминокислот в системе раствор - ионообменная мембрана в условиях вынужденной конвекции

Григорчук О.В., Васильева В.И., Шапошник В.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Аннотация

Используя уравнения гидродинамики, конвективной диффузии и граничные условия, связывающие перенос аминокислоты в фазах мембраны, отдающего и принимающего растворов, исследуется влияние гидродинамических, геометрических и концентрационных параметров на «облегченный» транспорт в мембранной системе. В качестве иллюстрации рассматривается облегченный транспорт аланина в форме биполярного иона через трубчатую мембрану Нафион-811.

Введение

Наблюдая перенос многочисленных молекул через биологические мембраны было обнаружено, что проницаемость таких веществ, как сахара и аминокислоты, значительно увеличивается благодаря специфическому транспорту, в котором белки, находящиеся внутри мембраны, выполняют роль переносчиков. При этом процесс осуществляется под действием градиента активности, но не может рассматриваться как обычная диффузия из-за появления дополнительного механизма, повышающего интенсивность переноса [1-3]. Открытие этого явления стимулировало создание искусственных мембран, обладающих способностью избирательно увеличивать потоки необходимых веществ, и исследование их возможных приложений в химии и биологии.

Теория облегченного транспорта первоначально интенсивно разрабатывалась в направлении детального исследования различных механизмов переноса внутри мембраны, что позволило не только расширить представления о механизмах ионного транспорта, но и частично моделировать эти процессы в мембранах при контролируемых условиях [4-15].

Однако главной проблемой при использовании подобных процессов в лабораторных или промышленных установках является уменьшение потока вещества через мембрану, за счет резкого сокращения количества переносимой

компоненты у мембранной поверхности со стороны отдающего раствора и увеличения со стороны принимающего [11-16].

В данной работе, используя уравнения гидродинамики, конвективной диффузии и граничные условия, связывающие перенос аминокислоты в фазе мембраны и фазе отдающего и принимающего растворов, исследуется влияние гидродинамических, геометрических и концентрационных факторов на «облегченный» транспорт в мембранной системе. В качестве иллюстрации рассматривается облегченный транспорт аланина в форме биполярного иона через трубчатую мембрану Нафион-811.

Теоретическая модель

Мембранная система (рис.1) включает трубчатую мембрану с внутренним радиусом r_i , внешним радиусом r_e и рабочей высотой h , а также коаксиальный цилиндр радиуса r_p с непроницаемыми стенками. Рассмотрим случай, когда во внутреннее отделение со средней скоростью \bar{v}_i поступает чистая вода, а во внешнее – раствор, содержащий аминокислоту в форме биполярных ионов S , с концентрацией c_e^0 и средней скоростью \bar{v}_e .

Стационарный массоперенос во внутренней и внешней секциях мембранной ячейки цилиндрической формы описывается уравнением конвективной диффузии в цилиндрической системе координат (r - радиус ячейки, z - высота мембраны)

$$u(r,z) \frac{\partial c(r,z)}{\partial z} + v(r,z) \frac{\partial c(r,z)}{\partial z} = D_s \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial c(r,z)}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial c(r,z)}{\partial z} \right] \right] \quad (1)$$

где $c(x,y)$ - концентрация раствора в секциях, $u(r,z)$, $v(r,z)$ – радиальная и аксиальная компонента скорости течения жидкости и D_s коэффициент диффузии биполярных ионов аминокислоты S в растворе.



Рис. 1. Схема цилиндрической мембранной ячейки.

Ламинарный режим течения в подобных системах характеризуется распределением Пуазейля [17]:

$$\text{во внутренней секции} \\ v_i = 2 \bar{v}_i [1 - (r/r_i)^2], \quad (2)$$

$$\text{во внешней секции } v_e = 2 \bar{v}_e \frac{r_p^2 - r^2 - A \ln(r/r_p)}{r_p^2 + r_e^2 + A},$$

$$\text{где } A = (r_p^2 - r_e^2) / \ln(r_e/r_p).$$

В мембране рассматривается только радиальная составляющая диффузионного потока

$$\nabla \vec{J} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rJ(r, z)) = 0. \quad (3)$$

При цилиндрической симметрии поток $J(r, z)$ меняется с радиальной координатой r , произведение $r J(r, z)$ при стационарном режиме переноса не зависит от r . Поэтому удобно ввести функцию $J_r(z)$

$$J_r(z) = 2 \pi r J(r, z), \quad r_i \leq r \leq r_e, \quad (4)$$

как величину, которая зависит только от аксиальной координаты z и представляет поток диффузии компоненты S через мембрану на единицу длины цилиндра. Интегрируя выражение (4) по толщине мембраны, $J_r(z)$ можно представить в виде

$$J_r(z) = -\frac{2\pi}{\ln(r_e/r_i)} \{ F(c(r_e, z)) - F(c(r_i, z)) \}, \quad (5)$$

где функция потока аминокислоты через мембрану $F(c(r, z))$ определяется уравнением

$$F(c(r, z)) = P_S c(r, z) + \frac{\alpha D_{ST}^* c_x^*}{(\alpha - 1)} \ln \frac{\alpha (c(r, z) + c_{1/2})}{c(r, z) + \alpha c_{1/2}}, \quad (6)$$

в котором P_S - коэффициент проницаемости биполярных ионов аминокислоты, $\alpha = D_T^*/D_{ST}^*$, D_T^* , D_{ST}^* - коэффициенты диффузии компонент T^+ и ST^+ в мембране (D_{ST}^* и D_T^* предполагаются постоянными), $c_{1/2} = 1/(c_e^0 K^*)$, K^* - константа устойчивости комплекса ST^+ в мембране, соответственно.

Для сравнения потока частиц S при облегченном переносе (мембрана в Н-форме) и потока при пассивной диффузии (мембрана в Na-форме) используется величина - фактор ускорения, которая определяется как отношение суммарных потоков при переносе аминокислоты в форме биполярного иона и катиона к диффузии аминокислоты только в форме биполярного иона J_p .

Граничные условия:

на входе во внутреннюю и внешнюю секции концентрации раствора известны

$$0 \leq r \leq r_i, \quad z = 0: \quad c(r, 0) = c_i^0, \quad (7) \\ r_e \leq r \leq r_p, \quad z = 0: \quad c(r, 0) = c_e^0,$$

на оси симметрии внутренней ячейки и на непроницаемых границах внешнего цилиндра

$$r = 0, \quad r_p: \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0. \quad (8)$$

Принцип непрерывности потоков на границах раствор / мембрана записывается в виде $2\pi r_i J_r(r_i, z) = 2\pi r_e J_r(r_e, z) = J_r(z)$ или с учетом уравнения (5)

$$r = r_i, r_e: -2\pi D_S \frac{r_{i,e} \partial c(r_{i,e}, z)}{\partial r} = J_r(z) = -\frac{2\pi}{\ln(r_e/r_i)} \{ F(c(r_e, z)) - F(c(r_i, z)) \}. \quad (9)$$

Результаты и их обсуждение

Полученная система уравнений приводилась к безразмерному виду и решалась численно, методом контрольного объема [18]. Результаты вычислений сравнивались с экспериментальными данными, полученными в системах с катионообменными мембранами марки CRP / раствор аланина, Нафион / раствор фенилаланина (Phe) для разных объемных скоростей подачи растворов в секции (рис.2). Рабочая длина мембраны составляла $h_t = 0.22$ м.

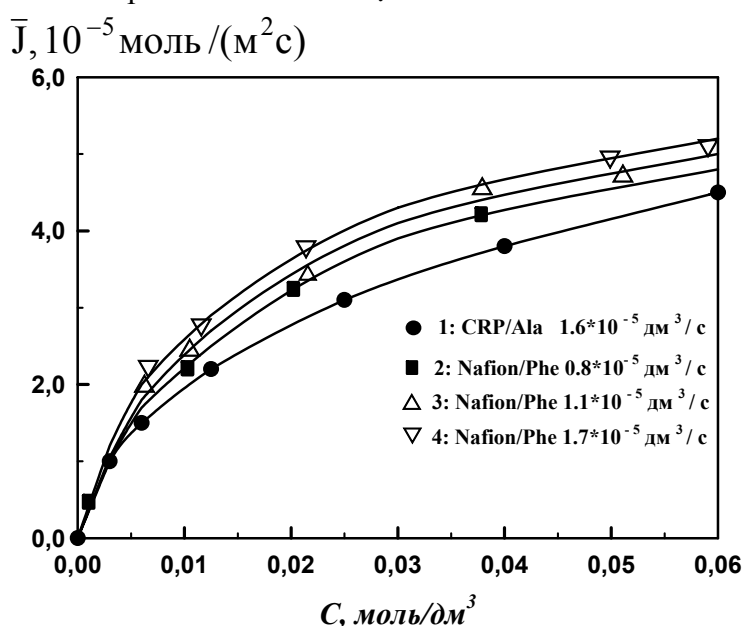


Рис. 2. Средний поток аминокислоты через катионообменную мембрану в Н-форме как функция концентрации исходного раствора: линии – теория, точки – эксперимент. 1: $K^*=260$, $D_S=9.1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_T^*=9.0 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, $P_S=3.5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. 2 – 4:

$$K^*=1960, D_S=7.7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}, D_T^*=9.0 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}, P_S=3.0 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$$

Отметим, что результаты согласования расчетных и экспериментальных значений близки к 1, что дает возможность реально моделировать представленную систему для других входных данных.

Результаты численных расчетов концентрационных профилей в растворе α – аланина во внутренней и внешней секциях для различных значений концентрации исходного раствора во внешней секции представлены на рис.3.

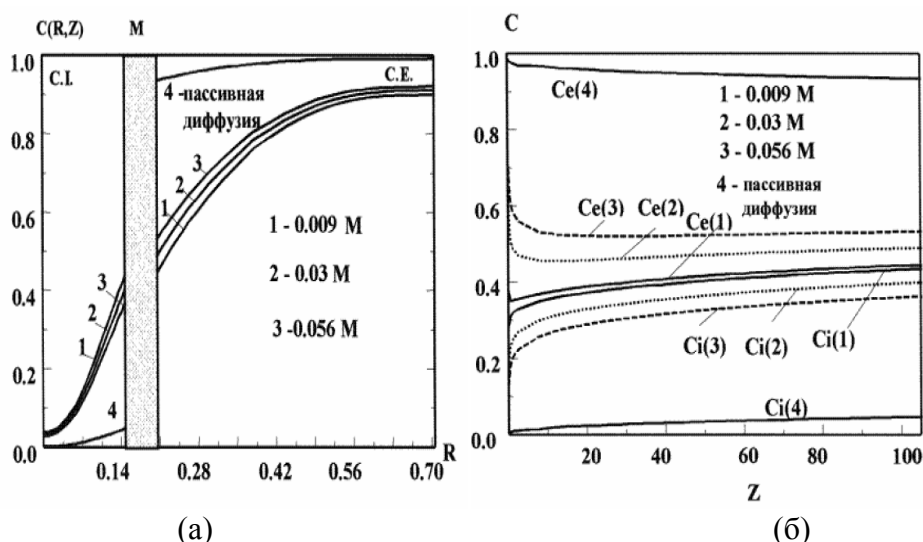


Рис. 3. Профили концентрации (а) и межфазная концентрация (б) во внешнем (питающем) и внутреннем (принимающем) растворе при различных концентрациях аланина в исходном растворе, моль/дм³: 1 - 0.009, 2 - 0.030, 3 - 0.056, 1 – 3 мембрана в Н - форме, кривая 4 - мембрана в Na - форме; для равных объемных расходов растворов $w_e = w_i = 200$ мл/ч ($5.6 \cdot 10^{-5}$ дм³/с)

При диффузии аминокислоты (мембрана в Н-форме, кривые 1–3) диффузионная проницаемость мембраны увеличивается за счет молекулярной сорбции биполярного иона аминокислоты, сопряженной с реакцией протонирования. Особенно это проявляется при низких концентрациях раствора c_e^0 . В этом случае поток аминокислоты в форме катиона (мембрана в Н-форме) намного превышает поток аминокислоты в форме биполярных ионов (мембрана в Na-форме), контролируется диффузией вещества в растворе и существенно зависит от скорости подачи растворов в секции (рис.4-6). На рис.4,6 представлены функциональные

зависимости суммарного потока $\Phi = \int_0^{h_1} \mathbf{J}(z) dz$.

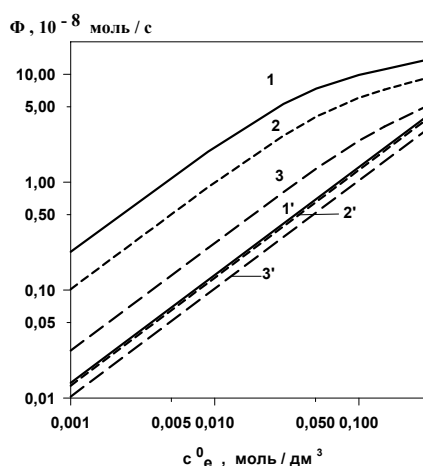


Рис.4. Поток как функция исходной концентрации c_e^0 питающего раствора аминокислоты для различных входных объемных скоростей: 1 - 3 – мембрана в Н - форме; 1' - 3' - мембрана в Na-форме, (табл.1.); 1, 1' - $w_e = w_i = 5.6 \cdot 10^{-5}$ дм³/с; 2, 2' - $w_e = w_i = 5.6 \cdot 10^{-6}$ дм³/с; 3, 3' - $w_e = w_i = 5.6 \cdot 10^{-7}$ дм³/с

Таблица 1. Характеристики исследуемой мембранной системы

<u>мембрана</u> Nafion 811X	
внутренний радиус: $r_i = 3.13 \cdot 10^{-4}$ м, внешний радиус: $r_e = 4.38 \cdot 10^{-4}$ м	
высота мембраны: $h_t = 0.22$ м, обменная емкость мембраны: $c_x^* = 1.4$ моль/дм ³	
<u>раствор</u> $S = \alpha$ -аланина (биполярный ион)	
коэффициент диффузии в растворе: $D_S = 9.1 \cdot 10^{-10}$ м ² /с	
коэффициент проницаемости в мембране (диффузия пассивная): $P_S = 3.5 \cdot 10^{-11}$ м ² /с	
комплекс: ST (катион) $D_{ST}^* = 1.9 \cdot 10^{-11}$ м ² /с	
константа устойчивости комплекса: $K^* = 1250$	
<u>противоион</u> $T: H^+$	$D_T^* = 7.9 \cdot 10^{-10}$ м ² /с
радиус внешней границы: $r_p = 1.5 \cdot 10^{-3}$ м	

С ростом концентрации питающего раствора контроль над скоростью переноса все больше смещается к процессу диффузии в мембране; когда c_e^0 соответствует приблизительно 1 моль/дм³, аминокислота переносится через мембрану только в форме биполярного иона и коэффициент ускорения диффузии стремится к 1. В случае пассивной диффузии даже при небольших значениях расхода раствора скорость переноса биполярного иона аминокислоты контролируется мембраной, а фактор ускорения остается практически постоянным (рис.6б).

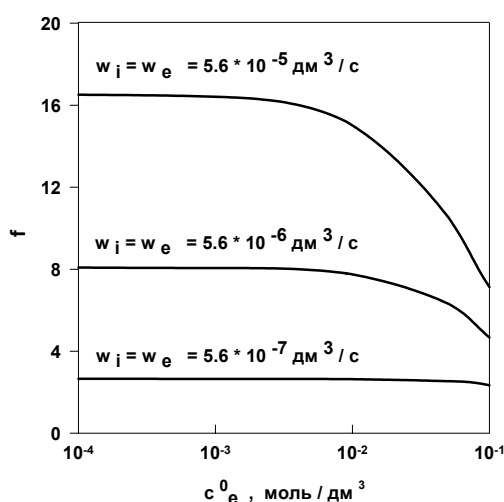


Рис.5. Фактор ускорения как функция от концентрации исходного c_e^0 питающего раствора аминокислоты для различных входных объемных скоростей

Увеличение скорости подачи раствора в каждой из секций приводит к уменьшению толщины диффузионного слоя (δ_i и δ_e) и увеличению потока вещества и фактора ускорения диффузии. Однако повышение скорости протока питающего и принимающего растворов по-разному влияет на интенсивность процесса. На практике увеличение расхода раствора (w_i или w_e) приводит к уменьшению δ_i или δ_e , вследствие чего, межфазная концентрация в принимающем отделении уменьшается, а концентрация питающего раствора повышается. Если δ_i и δ_e достаточно близки

друг к другу, то уменьшение межфазной концентрации питающего раствора приблизительно равно увеличению концентрации в принимающем растворе.

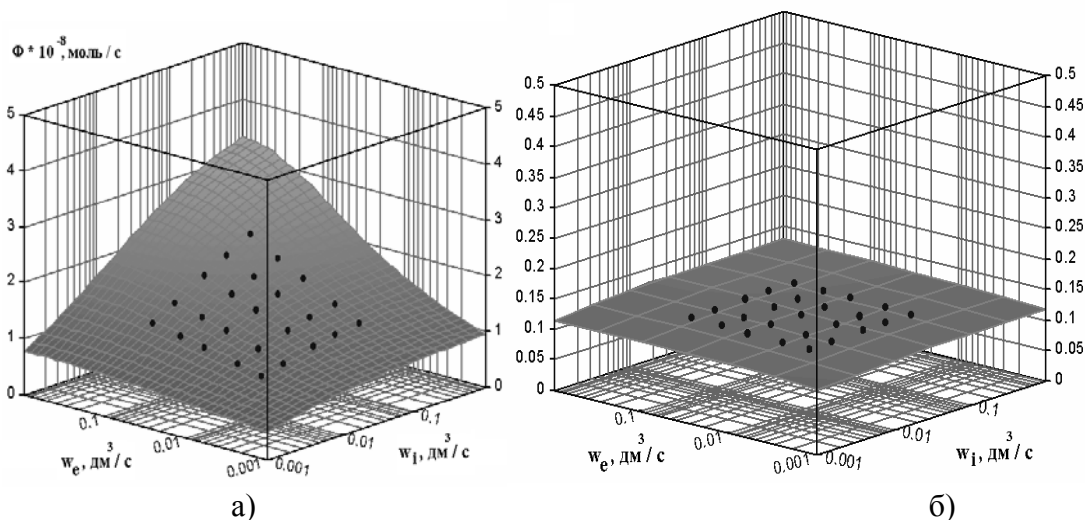


Рис.6. Поток аланина $c_0=0.009$ моль/дм³ как функция объемных скоростей подачи растворов в отдающей и принимающей секциях: а) мембрана в Н-форме, б) мембрана в Na-форме

Однако, соответствующее уменьшение функции потока на принимающей стороне $F(c)$, в силу специфического вида этой функции (уравн.6), больше, чем увеличение функции потока на "питающей" стороне. Вследствие этого можно утверждать, что в случае частичного контроля скорости переноса мембраной, выгоднее увеличивать расход принимающего раствора, чем питающего. Если целью является выделение и концентрирование вещества S , то ситуация усложняется. Выигрыш в потоке вещества оказывается больше, если гидравлический диаметр принимающего отделения минимален, т.е. если оно расположено во внутреннем пространстве трубчатой мембраны.

Рассмотрим случай, когда значения радиусов r_i и r_e цилиндрической мембраны фиксированы, скорости подачи растворов $w_i = w_e$ в секции равны. Радиус r_p внешнего непроницаемого цилиндра можно изменять, тогда относительный размер ширины питающей секции определится соотношением $(r_p - r_e)/r_i$. Изменяя радиус r_p внешнего непроницаемого цилиндра, по которому течет раствор аминокислоты S , можем рассмотреть влияние ширины отдающей секции на величину потока компоненты S через мембрану и фактор ускорения процесса диффузии. Поскольку увеличение гидравлического радиуса $(r_p - r_e)$ внешней секции сопровождается замедлением скорости течения раствора, это приводит к росту концентрационной поляризации и диффузионного сопротивления раствора. В результате, значение потока диффузии аминокислоты уменьшается.

При увеличении длины мембраны растет толщина диффузионного слоя, что приводит к уменьшению локальной и полной скоростей диффузии, а также фактора ускорения. На рис.7 представлены функциональные зависимости суммарного потока

$$\Phi = \int_0^{h_t} \mathbf{J}(z) dz \text{ и среднего потока } \Phi_m = \frac{1}{h_t} \int_0^{h_t} \mathbf{J}(z) dz \text{ от длины мембраны } h_t. \text{ С ростом}$$

длины мембраны суммарный поток аминокислоты увеличивается, диффузионные слои расширяются, значения локального $\mathbf{J}(z)$ и среднего Φ_m потоков уменьшаются. В случае, когда величины δ^I и δ^{II} значительны, все изменения концентрации вещества

С осуществляются в диффузионных слоях. Концентрация аминокислоты в растворе уменьшается очень быстро на коротком входном участке, а затем изменения становятся менее значительными из-за концентрационной поляризации у поверхности мембраны.

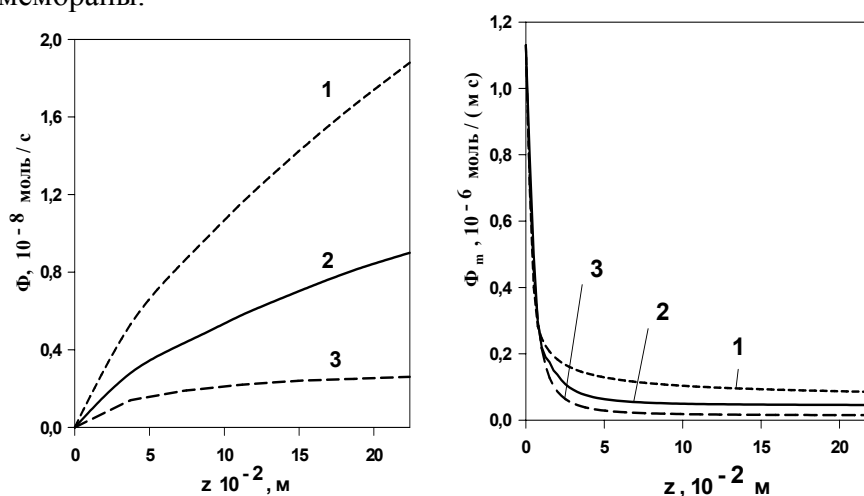


Рис.7. Поток и средний поток аминокислоты через мембрану Нафион-811 как функция рабочей длины мембраны, табл.1: $c_0=0.009$ моль/дм³. 1 – $w_e = w_i = 5.6 \cdot 10^{-5}$ дм³/с; 2 – $w_e = w_i = 5.6 \cdot 10^{-6}$ дм³/с; 3 – $w_e = w_i = 5.6 \cdot 10^{-7}$ дм³/с

Выводы

Разработана математическая модель для изучения явления облегченного транспорта аминокислоты в системах мембрана/раствор. Показано, что концентрационная поляризация мембраны остается главной проблемой при использовании подобных процессов в промышленных условиях, поскольку вызывает уменьшение потока вещества через мембрану, за счет резкого сокращения количества переносимой компоненты у мембранной поверхности со стороны отдающего раствора. Полученные результаты могут являться основой при создании новых технологических решений для разделения аминокислот из ферментационных сред и поиска путей целенаправленного влияния извне на различные стадии диффузионного процесса.

Список литературы

1. Геннис Р. Биомембраны. М.: Мир, 1997. 622 с.
2. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
3. Бергельсон Л.Д. Мембраны, молекулы, клетки. М.: Наука, 1982. 190 с.
4. Denisov G.A., Kaluta V.K., Nikolaev E.N., Tishenko G.A. and Shataeva L.K. // J. Membr. Sci., 1993. N79. P.211.
5. Way J.D., Noble R.D. // AIChE J., 1970. N16. P.405.
6. Smith D.R., Quinn J.A. // AIChE J., 1979. N21. P.197.
7. Cusler E.L., Aris R., Brown A. // J. Membr. Sci., 1989. N43. P.149.
8. Dindi A., Noble R.D. and Koval C.A. // J. Membr. Sci., 1992. N.65. P.39.
9. Noble R.D. // J. Membr. Sci., 1992. N75. P.121.

10. Selegny E., Ghogomu J.N., Langevin D., Roux R. and Ripoll C. // *J. Membr. Sci.*, 1997. N123. P.47.
11. Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В., Аристов И.В., Котова Д.Л. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. Изд.: Воронеж. 2001. 300 с.
12. Langevin D., Metayer M., Labbe M., Pollet B., Hankaoui M., Selegny E. and Roudesli S. // *Desalination*, 1988. N68. P.131.
13. Lair N. Transport facilité à travers une membrane ionique tubulaire. Contrôle des conditions hydrodynamiques et application à un acide amine. Thèse. 1993.
14. Metayer M., Legras M., Grigorochuk O., Nikonenko V., Langevin D., Labbe M., Lebrun L., Shaposhnik V. // *Desalination*. 2002. V. 147. P. 375.
15. Метайе М., Григорчук О.В., Никоненко В.В., Ланжевен Д., Легра М., Лебран Л., Шапошник В.А. // *Электрохимия*. 2002. N8. С.979.
16. Metayer M., Langevin D., Mahi B.E. and Pinoche M. // *J. Membr. Sci.*, 1991. N61. P.191.
17. Кутепов А.М., Полянин А.Д., Запрянов З.Д., Вязьмин А.В., Казенин Д.А. Химическая гидродинамика. Справочное пособие. М.: Бюро Квантум. 1996. 336 с.
18. Patankar S.V. Numerical heat transfer and fluid flow. N.Y.: Mc. Graw Hill, 1980. 195 p.

Modelling of the amino acids facilitated transport in a system solution – ion-exchange membrane under the forced convection

Grigorochuk O.V., Vasileva V.I., Shaposhnik V.A.
Voronezh state university, Voronezh

The influence of hydrodynamic, geometrical and concentration parameters on the "facilitated" transport of amino acids in the ion-exchange membrane system is studied using a convective diffusion equations and the boundary conditions, conjugating a transport of amino acid in a membrane phase, feeding and stripping solutions. The facilitated transport of alanine through a tubular membrane (Nafion-811) is considered as an example.



УДК 541.183

ИК спектральное исследование природы сорбции ионов переходных металлов волокнистым хемосорбентом ВИОН АН-1

Бычковская Г.И.

Российский университет кооперации, Москва

Роева Н.Н.

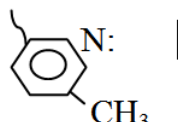
Московская государственная академия технологий и управления, Москва

Аннотация

Методом ИК-спектроскопии исследована природа сорбции ионов переходных металлов Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} монофункциональным пиридинсодержащим волокнистым хемосорбентом ВИОН АН-1

Введение

Волокнистый хемосорбент ВИОН АН-1 получен формованием сополимера акрилонитрила с 2-метил-5-винилпиридином [1]. Его зернистыми аналогами являются гелевый анионит АН-25 и макропористый – АН-251 [2]. Природа функциональных групп хемосорбента – (2 – метилпиридиновые группы) предопределяет возможность реализации с его участием различных типов химического и межмолекулярного взаимодействий, из которых особый интерес представляют электровалентное и координационное взаимодействие.



Кислотно-основное взаимодействие достаточно подробно было рассмотрено в работе [3]. Наличие у атома азота пиридинового ядра неподеленной sp^2 -гибридизованной электронной пары определяет возможность реализации координационной связи с ионами металлов, имеющими вакантные орбитали, с образованием координационных центров, включающих одну или несколько пиридиновых групп и сорбировать их из раствора. Для подтверждения сказанного достаточно информированным является ИК-спектральные исследования, что было ранее показано при изучении сорбционных свойств винилпиридиновых ионитов [4].

Эксперимент

ИК-спектры исходного хемосорбента ВИОН АН-1 в гидратной форме (ОН – форма) и содержащего ионы металлов, полученные при контакте ОН – формы волокна с растворами солей соответствующих металлов, регистрировали на автоматических спектрометрах системы «Nilger H-800» (область $650-4000\text{ см}^{-1}$) и «Hitachi-225» (область $200-700\text{ см}^{-1}$). С этой целью хемосорбент в ОН-форме и с сорбированными ионами металлов в предельно набухом состоянии в воде тщательно растирали в агатовой ступке. Образцы для снятия ИК-спектров готовили как в виде суспензии во фторированном масле для областей пропускания призм LiF и CsF и в вазелиновом масле для областей пропускания KBr, так и в виде таблеток, запрессовывая навеску хемосорбента в KBr. Соотношение компонентов в таблетке соответствовало 1:100. Интерпретацию спектров проводили на основе расчета колебательного спектра винилпиридинов [5].

Анализ спектров металлсодержащего хемосорбента показывает, что как и в случае пиридиновых комплексов металлов аналитическими областями являются $1590-1630\text{ см}^{-1}$ (рис. 1) и $450-400\text{ см}^{-1}$ (валентные и скелетные колебания пиридинового ядра), а так же $400-200$ (валентные и деформационные колебания связи) $\geq \overline{\text{N}}: \rightarrow \text{M}$ (рис. 2)

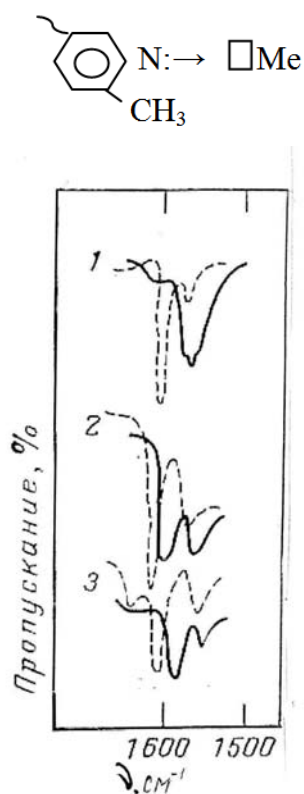


Рис. 1. ИК-спектры пиридина (1), 2-метил-5-этилпиридина (2) и волокнистого хемосорбента ВИОН АН-1 (3) (сплошные линии) и их медных комплексов (пунктирные линии)

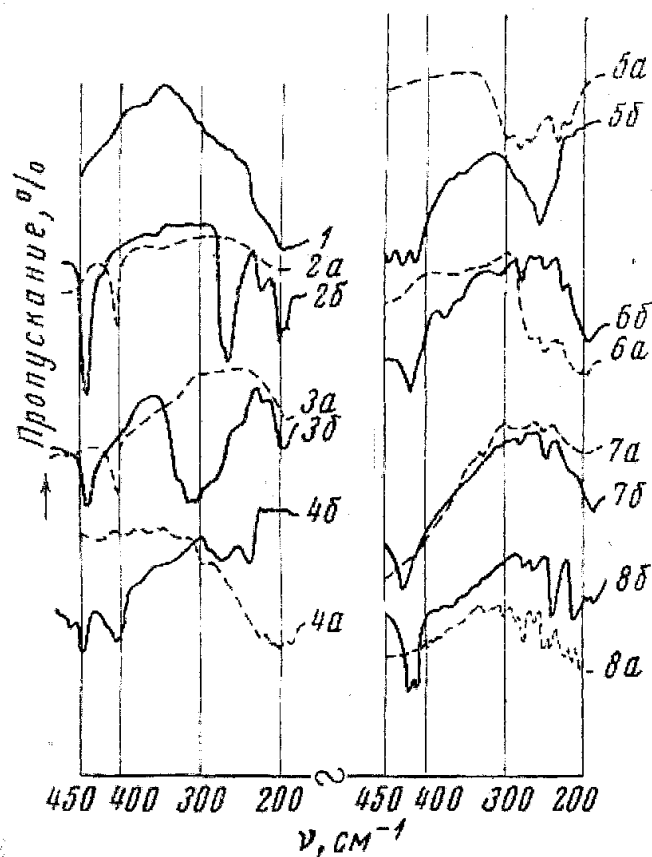


Рис. 2. ИК-спектры $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, пиридина (2а), комплекса меди (2) с пиридином (2б), волокнистого хемосорбента ВИОН АН-1 (3а) и его комплекса с ионами Cu^{2+} (3б), Co^{2+} (4б), Zn^{2+} (5б), Ni^{2+} (6б), Ag^+ (7б), Cd^{2+} (8б) сплошными линиями; пунктиром показаны ИК спектры солей соответствующих металлов

На рис. 1,2 приведены ИК-спектры пиридина, 2 - метилпиридина (низкомолекулярных аналогов ВИОН АН-1), их комплексов с ионами меди (II), (рис. 1) (область $1530 - 1650 \text{ cm}^{-1}$), а так же комплексов хемосорбента ВИОН АН-1 с ионами Co^{2+} (4б), Zr^{2+} (5б), Ni^{2+} (6б), Ag^+ (7б), Cd^{2+} (8б).

Обсуждение результатов

ИК-спектры металлсодержащего волокнистого хемосорбента ВИОН АН-1 однозначно указывают на образование координационной связи $\geq \bar{\text{N}} \rightarrow \text{M}$.

Полоса поглощения, ответственная за валентные и скелетные колебания непротонированной формы пиридинового ядра (1598 cm^{-1}) смещается в коротковолновую область на $10-20 \text{ cm}^{-1}$ в зависимости от энергии координационной связи $\geq \bar{\text{N}} \rightarrow \text{M}$ (рис. 1). Чем больше энергия, тем больше смещение этой полосы; максимальное смещение характерно для протонированной формы хемосорбента ВИОН АН-1.

Уменьшается интенсивность полосы поглощения, ответственной за водородные связи в хемосорбенте $\geq \bar{\text{N}} \dots \text{HON}$ ($3200-3500 \text{ cm}^{-1}$), поскольку определенная часть пиридиновых колец занята ионами металла [5].

Для определения относительной энергии связи $>N: \rightarrow M$ более информативна является область $450-200 \text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения, ответственная за скелетные колебания пиридинового ядра (405 см^{-1}) также смещается в коротковолновую область на $20-30 \text{ см}^{-1}$. Величина смещения так же зависит от энергии координационной связи $\geq \bar{N}: \rightarrow M$: чем она больше, тем больше величина смещения.

В спектрах пиридина, солей металлов в области $450-200 \text{ см}^{-1}$ отсутствуют полосы поглощения. В азотнокислом пиридинате меди (II) на ИК-спектре появляются новые полосы в области $260-270 \text{ см}^{-1}$ и 320 см^{-1} , которые по литературным данным обусловлены колебаниями связи $\geq \bar{N}: \rightarrow M$ [6]. При этом смещается полоса, соответствующая скелетным колебаниям пиридинового кольца (от 405 до 450 см^{-1}). При переходе к волокнистому хемосорбенту ВИОН АН-1 контур полосы в области $260-320 \text{ см}^{-1}$ усложняется, что вообще характерно для полимерных систем. Полоса поглощения в области $250-350 \text{ см}^{-1}$ из-за сложности оказалась непригодной для определения относительной энергии связи $\geq \bar{N}: \rightarrow Me$.

Значительно информативнее является полоса $400-450 \text{ см}^{-1}$. По величине смещения полосы 405 см^{-1} (скелетные колебания пиридинового кольца) в коротковолновую область можно определить относительную энергию координационной связи $\geq \bar{N} \rightarrow M$ и соответственно, ряд селективности сорбции исследуемых ионов металлов хемосорбентом ВИОН АН-1. Величина смещения максимальна для ионов меди (II), а затем понижается в ряду $Ag^+ > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$.

Максимум полосы свободного пиридинового кольца – 405 см^{-1} , при координации с ионами меди (II) смещается до 444 см^{-1} .

При насыщении хемосорбента ионами кобальта (II) происходит смещение полосы $320-340 \text{ см}^{-1}$ в более высокочастотную область, и полоса $420-430 \text{ см}^{-1}$ имеет плечо, что соответствует частичному использованию пиридиновых групп хемосорбента при координации с ионами Co^{2+} . Подобная картина наблюдается и при комплексообразовании с ионами Zn^{2+} , причем поглощение в области $420-450 \text{ см}^{-1}$ проявляется рядом полос, указывающих на неполную реализацию пиридиновых групп хемосорбента. В ИК-спектре Ni^{2+} - содержащего хемосорбента отсутствует полоса в области $200-400 \text{ см}^{-1}$, которая характерна для связи $N \rightarrow Me$. Однако, смещение полосы поглощения 405 см^{-1} до 425 см^{-1} свидетельствует о наличии координационного взаимодействия ионов никеля (II) с азотом пиридинового ядра хемосорбента.

Интересно отметить, что по сорбции хемосорбентом ВИОН АН-1 ионы Ag^+ уступают только ионам Cu^{2+} . Однако в спектре в области $400-200 \text{ см}^{-1}$ практически отсутствует полоса поглощения $N \rightarrow Ag^+$, в то время как по смещению полосы 405 см^{-1} Ag^+ -содержащий ВИОН АН-1 уступает только ионам Cu^{2+} . Вероятно, это несоответствие объясняется различиями в стереохимии образующихся координационных центров. Электронная структура ионов серебра (I) предопределяет формирование комплексов линейной стереохимии. В других же исследованных системах электронная структура ионов металлов приводит к формированию октаэдрических структур, что сопряжено с большими энергетическими затратами, чем при образовании комплексов линейной структуры.

В заключении следует подчеркнуть высокую информативность ИК-спектральных исследований для определения природы сорбции ионов металлов и определения их относительного сродства к волокнистому хемосорбенту ВИОН

АН-1. Для подтверждения сказанного авторы планируют в ближайшее время провести потенциометрическое исследование рассматриваемых систем.

Список литературы

1. Бараш А.Н., Зверев М.П., Калянова Н.Ф. и др. Особенности получения волокна из сополимера акрилонитрила с 5-винил-2-метилпиридином. – М.: Хим.волокна, 1986. - №3. С. 17-19.
2. Салдадзе К.М., Копылова (Валова) В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). – М.: Химия, 1980. – 336с.
3. Копылова В.Д., Зверев О.М., Бычковская Г.И. Статика и кинетика взаимодействия кислот и щелочей с волокнистым пиридинсодержащим хемосорбентом ВИОН АН-1. – М.: Ж.физ.химии, 2008. – Т. 82, №3, С. 492
4. Копылова В.Д., Каргман В.Б., Суворова Л.П. и др. Спектральное исследование сорбции некоторых переходных металлов монофункциональными анионитами винилпиридинового ряда. – М.: Ж.физ.химии, 1975. – т.49. № 11. С 2900.
5. Котов Н.В., Копылова В.Д., Каргман В.Б. и др. Интерпретация ИК-спектров монофункциональных анионитов винилпиридинового ряда. – М.: Ж.физ.химия. 1975. – т. 49. № 2. С. 944.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. 411 с.

IR-spectroscopy study of transition metal ions sorption by fibrous chemosorbent VION AN-1

Bichkovskaya G.I., Roeva N.N.

Russian university of cooperation, Moscow

Moscow State Academy of technologies and management, Moscow

Sorption of Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ions by monofunctional fibrous chemosorbent VION AN-1 is studied by the method of IR-spectroscopy.



УДК 543.544

Сорбционные и хроматографические свойства открытой капиллярной колонки с аэросилом, модифицированным смектико-нематическим 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенилом

Жосан А.И., Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И.

ГОУ ВПО "Самарский государственный университет", Самара

Аннотация

В работе описан новый способ получения открытой капиллярной колонки типа SCOT, основанный на динамическом "аэрозоль-гель" переходе, представлены хроматографические свойства колонки этого типа, изготовленной на основе наночастиц диоксида кремния (аэросила) и смектико-нематического жидкого кристалла 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенила. Показано, что с использованием короткой колонки SCOT/(SiO₂+ 8 ОЦБ) (12 м × 0,25 мм) можно разделять смеси малополярных и полярных соединений, включающие изомеры.

Введение

Исследование жидкокристаллических (ЖК) сорбентов в газовой хроматографии (ГХ) ограничивается применением наполненных (насадочных) колонок [1] и открытых капиллярных колонок типа WCOT [2, 3]. Широкому практическому использованию ЖК сорбентов мешает их повышенная летучесть в условиях эксплуатации колонок. Открытые капиллярные колонки типа SCOT ("support coated open tubular columns") получают, модифицируя слой адсорбента-носителя, прикрепленного к стенкам капилляра, тонкими пленками неподвижной жидкой фазы [4, 5]. Наличие твердого слоя адсорбента-носителя увеличивает термостабильность колонки к действию повышенных температур, что особенно важно при использовании в качестве модификаторов ЖК неподвижных фаз.

Цель настоящей работы — изучение сорбционных и хроматографических свойств открытой капиллярной колонки с адсорбционным слоем высокодисперсного аморфного диоксида кремния (аэросила), модифицированного нематическим ЖК 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенилом, а также возможности ее использования для экспрессного разделения смесей малополярных и полярных соединений.

Эксперимент

Колонку SCOT/(SiO₂+8 ОЦБ) изготавливали в два этапа. Вначале получали колонку PLOT/SiO₂, используя высокодисперсный аморфный диоксид кремния (аэросил А-175, $S_{y0}=175$ м²/г, диаметр частиц $d_p=10$ нм) и капилляр из плавленного кварца (12 м×0,25 мм) фирмы Phenomenex®. Формирование адсорбционного слоя из агрегированных частиц аэросила, прикрепленного к внутренней поверхности капилляра, осуществляли методом динамического "аэрозоль-гель – перехода" путем периодического дозирования в колонку аэрозоля, получаемого барботированием инертного газа через золь аэросила в ацетоне. Модифицирование адсорбционного слоя жидким кристаллом также проводили динамическим методом, пропуская через колонку многократно малые порции (10 мкл) раствора 8 ОЦБ в ацетоне (1,64%) и вытесняя затем растворитель газообразным азотом при температуре 60⁰С. Расчетным методом установлено, что толщина слоя сорбента $d_f=2.6$ мкм.

Газохроматографический эксперимент проводили с использованием хроматографа "КРИСТАЛЛ 5000.2М" (ЗАО СКБ "Хроматэк", г. Йошкар-Ола) с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель азот. Среднюю линейную скорость в колонке оценивали из соотношения $\bar{u} = L/t_M$ (где L – длина колонки, t_M – мертвое время). Мертвое время t_M определяли расчетным методом, используя экспериментально найденные времена удерживания пяти *n*-алканов [6].

В качестве сорбатов использовали *n*-алканы, *n*-алканола, изоспирты, арены, эфиры, кетоны, а также ацетальдегид, нитрометан, пиридин, циклогексан. Все использованные стандартные сорбаты имели квалификацию х.ч.

Для исследованных сорбатов в изотермических условиях рассчитывали фактор удерживания (емкость) $k = t'_R/t_M$ (t'_R – приведенное время удерживания), логарифмический индекс удерживания (Ковача) I , фактор разделения изомеров $\alpha_{1/2} = \frac{t'_{R,1}}{t'_{R,2}}$.

Число разделений TZ рассчитывали по уравнению:

$$TZ = \frac{t_{R,Z+1} - t_{R,Z}}{\tau_{h,Z+1} + \tau_{h,Z}} - 1, \quad (1)$$

где $t_{R,Z}, t_{R,Z+1}, \tau_{h,Z}, \tau_{h,Z+1}$ – времена удерживания *n*-спиртов с числом атомов Z и $(Z + 1)$ и ширины их пиков на полувысоте, выраженные в единицах измерения (с).

Разрешение пиков рассчитывали по уравнению:

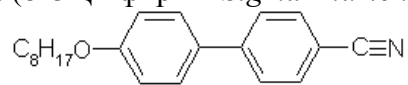
$$R_s = \frac{\Delta t}{w_{h,2} + w_{h,1}}, \quad (2)$$

где $w_{h,2}, w_{h,1}$ – ширины на полувысоте соседних пиков, выраженные в единицах времени (с).

Константы Роршайдера x, y, z, u, s определяли известным методом, сопоставляя индексы удерживания стандартных сорбатов (бензол, этанол, метилэтилкетон, нитрометан, пиридин) на изготовленной колонке с литературными данными для колонки со скваланом при температуре $T_c = 100$ °С.

Обсуждение результатов

Хроматографические свойства смектико-нематического жидкого кристалла 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенила (8 ОЦБ фирмы *Sigma-Aldrich*)



$$(t_{CS_A} = 54^0, t_{S_A N} = 67^0, t_{NI} = 80^0 C)$$

хорошо изучены с применением наполненных колонок [7, 8]. В отличие от большинства ранее использованных ЖК в газовой хроматографии 8 ОЦБ хорошо разделяет смеси не только аренов, но и полярных соединений. Микрогетерогенный сорбент в колонке SCOT/(SiO₂ + 8 ОЦБ) содержит агрегированные наночастицы диоксида кремния (аэросила), модифицированные тонкими фазовыми пленками 8 ОЦБ. Об этом свидетельствует типичное для большинства ЖК повышенное удерживание *para*-ксилола по сравнению с *meta*-ксилолом в температурных областях мезофаз использованного модификатора, таблица 1.

Таблица 1. *Para*-, *meta*-селективность (α_{n-m}) капиллярной и наполненной колонок с 8 ОЦБ при различных фазовых состояниях мезогена

Колонка	α_{n-m}		
	64 °C (S_A)	75 °C (N)	85 °C (I)
Колонка SCOT/(SiO ₂ + 8 ОЦБ)	1,043	1,023	1,000
Наполненная колонка с 8 ОЦБ [8]	1,058	1,038	1,000

Факторы разделения изомеров ксилола α_{n-m} на исследованной колонке типа SCOT оказались сопоставимыми с аналогичной величиной для наполненной колонки с 8 ОЦБ [8], что свидетельствует о достаточно гидрофобном характере поверхности частиц аэросила. Высокотемпературный синтез аэросила приводит к образованию на поверхности частиц преимущественно силоксановых групп, а не силанольных. Если бы на поверхности аэросила преобладали силанольные группы, то повышенный вклад адсорбции *meta*-ксилола по сравнению *para*-ксилолом в удерживание явился бы причиной резкого уменьшения α_{n-m} для колонки SCOT/(SiO₂+ 8 ОЦБ).

В таблице 2 представлены константы Роршнайдера x, y, z, u, s , определенные при температуре 100 °C (изотропная фаза 8 ОЦБ) для колонки SCOT/(SiO₂+ 8 ОЦБ) и для наполненной колонки с 8 ОЦБ на хроматоне N-AW зернением 0,125-0,160. Анализ таблицы 2 показывает, что "полярность" микрогетерогенного сорбента в колонке SCOT/(SiO₂+ 8 ОЦБ) мало отличается от полярности наполненной колонки с 8 ОЦБ. Для обеих колонок величины констант x, y, z, u, s близки к соответствующим величинам для среднеполярных неподвижных фаз, например фенилметилсилоксанов с содержанием фенильных групп в полимерной цепи свыше 50% [9]. Не слишком высокая "полярность" колонок с 8 ОЦБ, молекулы которого имеют большой дипольный момент ($\mu = 4,6 D$), обусловлена димеризацией его молекул как в мезофазах, так и в изотропной фазе [10].

Так как фазовое состояние ЖК сорбента влияет на интенсивность межмолекулярного притяжения сорбат-ЖК, то индексы удерживания I для 28 соединений разных классов определялись при температурах колонки, соответствующих смектическому (S_A), нематическому (N) и изотропному (I) состоянию ЖК модификатора. Эти данные представлены в таблице 3. Из представленных в таблице 3 данных видно, что величины I для ароматических углеводородов практически сохраняются постоянными при изменении фазового

состояния ЖК модификатора. Напротив, для полярных кислородсодержащих соединений величины I , как правило, возрастают при изменении типа мезофазы от смектической к нематической и при переходе в изотропное состояние. Это обусловлено тем, что в мезофазах вследствие наличия ЖК структуры осуществление диполь-дипольных и специфических взаимодействий сорбат-ЖК затруднено, тогда как в изотропной фазе такие взаимодействия усиливаются.

Таблица 2. Константы Роршнайдера для колонок с сорбентами на основе 8 ОЦБ (100°C)

сорбаты	Константы Роршнайдера	
	SCOT/(SiO ₂ + 8 ОЦБ)	8 ОЦБ (наполненная [8])
Бензол (x)	1.27	1.37
Этанол (y)	2.28	2.21
Метилэтилкетон (z)	2.05	2.16
Нитрометан (u)	3.16	3.30
Пиридин (s)	3.61	2.35

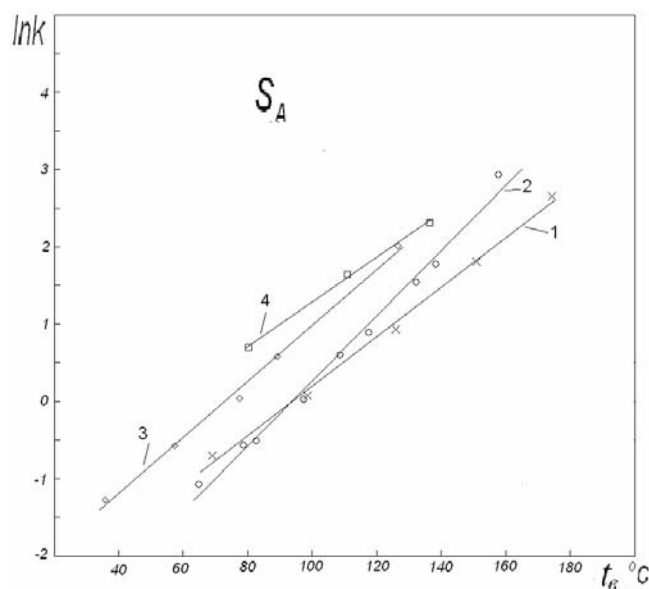


Рис.1. Зависимости логарифма фактора удерживания $\ln k$ от температуры кипения t_g ; колонка SCOT/(SiO₂ + 8 ОЦБ), 64 °C, \bar{u} =39 см/с: 1 – *n*-алканы; 2 – алканолаы; 3 – эфиры; 4 – арены.

Сорбционную емкость колонки SCOT/(SiO₂ + 8 ОЦБ) оценивали с помощью фактора удерживания k . Эти данные представлены в таблице 3. На основании этих данных были построены зависимости $\ln k$ от температуры кипения t_g сорбатов. На рис.1 представлены зависимости $\ln k - t_g$ для сорбатов разных классов, полученные при температуре 64°C (S_A фаза 8 ОЦБ). Из анализа линий 1 и 2 (*n*-алканы и алканолаы) видно, что взаимодействие короткоцепочечных спиртов с молекулами 8 ОЦБ затруднено, очевидно, вследствие того, что структура слоистой смектической фазы, образованной димеризованными молекулами ЖК, препятствует осуществлению направленной водородной связи. Поэтому удерживание короткоцепочечных спиртов меньше, чем *n*-алканов с близкими значениями температуры кипения. В изотропной фазе (85°C) этот эффект отсутствует, вследствие чего зависимость $\ln k - t_g$ для алканолаов располагается выше аналогичной

зависимости для *n*-алканов, рис.2. В целом удерживание на колонке SCOT/(SiO₂+8 ОЦБ) возрастает в ряду: алканы→алканолы→эфир→арены. Повышенное удерживание аренов типично для большинства ЖК и оно обусловлено тем, что ЖК сорбент проявляет сильное сродство к π-электронам аренов вследствие образования молекулярного π-комплекса.

Таблица 3. Физико-химические свойства сорбатов и их характеристики удерживания на колонке SCOT/(SiO₂+8ОЦБ)

Сорбат	<i>M_r</i> , г/моль	<i>t_g</i> , °C	<i>μ, D</i> [11]	<i>S_A</i>		<i>N</i>		<i>I</i>	
				<i>T_c</i> = 64 °C		<i>T_c</i> = 75 °C		<i>T_c</i> = 85 °C	
				<i>k</i>	<i>I</i>	<i>k</i>	<i>I</i>	<i>k</i>	<i>I</i>
<i>n</i> -Гексан	86.10	68.7	0	0.49	600	0.41	600	0.30	600
<i>n</i> -Гептан	100.10	98.4	0	1.05	700	0.88	700	0.68	700
<i>n</i> -Октан	114.00	125.7	0	2.55	800	1.91	800	1.50	800
<i>n</i> -Нонан	128.00	150.8	0	6.06	900	4.47	900	3.21	900
<i>n</i> -Декал	142.10	174.1	0	14.24	1000	10.01	1000	7.05	1000
Бензол	78.12	80.1	0	2.01	773	1.56	774	1.20	772
Толуол	92.14	110.6	0.36	5.17	882	3.79	881	2.86	885
Этилбензол	106.17	136.2	0.35	10.12	960	7.49	964	5.54	970
<i>m</i> -Ксилол	106.17	139.1	0.36	12.36	983	9.02	987	6.43	988
<i>n</i> -Ксилол	106.17	138.4	0.06	12.88	988	9.23	990	6.44	988
<i>o</i> -Ксилол	106.17	144.4	0.52	15.64	1011	11.55	1018	8.03	1016
Метанол	32.04	64.5	1.70	0.34	559	0.27	547	0.31	604
Этанол	46.07	78.4	1.69	0.57	619	0.48	621	0.47	654
Пропанол-1	60.09	97.2	1.68	1.03	698	0.92	706	0.91	737
Бутанол-1	74.12	117.3	1.66	2.44	795	2.26	820	2.09	844
Пентанол-1	88.15	138.0	1.72	5.94	898	5.56	927	4.54	944
Гексанол-1	102.18	157.5	1.72	18.89	1034	12.91	1032	9.75	1041
Пропанол-2	60.09	82.4	1.66	0.60	627	0.57	643	0.51	664
2-Метил-пропанол-1	74.12	108.4	1.60	1.82	762	1.67	783	1.38	789
3-Метил-бутанол-1	88.15	132.0	1.74	4.66	870	4.35	897	3.56	906
Метилацетат	74.08	57.1	1.72	0.56	619	0.54	636	0.51	665
Этилацетат	88.10	77.2	1.78	1.04	698	0.91	705	0.81	722
Изо-Пропилацетат	102.14	89.0	–	1.79	741	1.11	731	1.08	736
Бутилацетат	116.16	126.5	1.70	7.44	905	4.47	894	4.07	907
Диэтиловый эфир	74.12	35.6	1.15	0.28	535	0.26	546	0.30	599
Пропанон-2 (ацетон)	58.08	56.2	2.84	0.53	634	0.54	636	0.51	666
Бутанон-2	72.10	79.6	2.79	1.32	726	1.15	735	0.92	740
Ацетальдегид	44.05	20.8	2.69	1.33	727	1.09	727	1.02	751

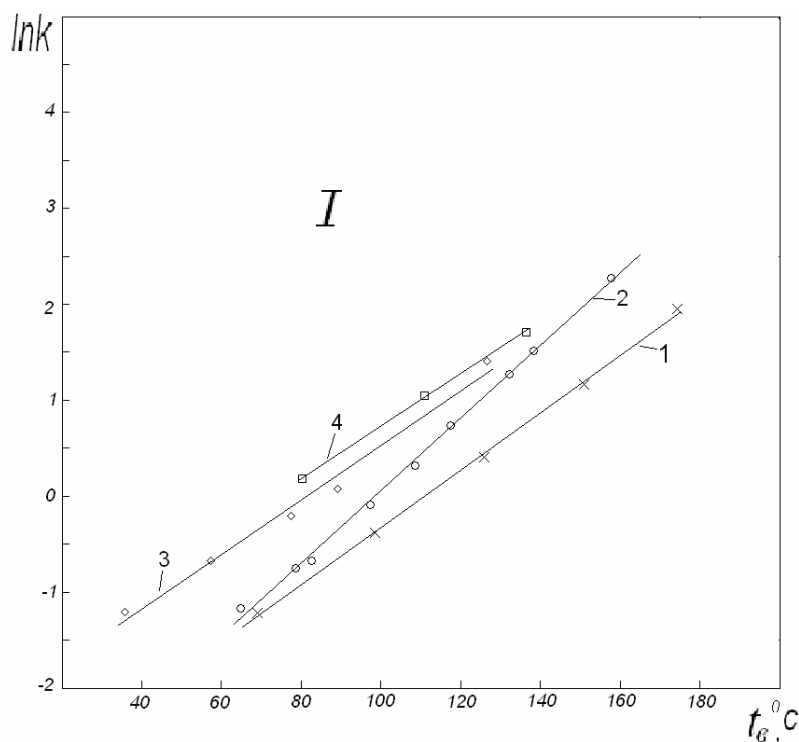


Рис.2. Зависимости логарифма фактора удерживания $\ln k$ от температуры кипения t_b ; колонка SCOT/($\text{SiO}_2 + 8$ ОЦБ), 85°C , $\bar{u} = 30$ см/с: 1 – *n*-алканы; 2 – алканола; 3 – эфиры; 4 – арены

Обращает на себя внимание повышенное удерживание эфиров по сравнению со спиртами. Поэтому на колонке SCOT/($\text{SiO}_2 + 8$ ОЦБ) удерживание метанола меньше, чем этилацетата, тогда как на коммерческой колонке с неподвижной фазой FFAP (полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталатом [12]) наблюдается обратная закономерность.

Таким образом, изготовленная нами колонка по своей селективности отличается от коммерческих капиллярных колонок со среднеполярными фенилметилсилоксановыми неподвижными фазами и фазами на основе полиэтиленгликоля. В отличие от указанных коммерческих колонок она обладает умеренной *para*-, *meta*-селективностью в мезофазах S_A и N и переменной селективностью к разделению сорбатов, принадлежащих к разным гомологическим рядам. В зависимости от аналитической задачи, варьируя в небольших интервалах температуру колонки, можно изменять фазовое состояние в пленке ЖК модификатора и, тем самым, добиваться улучшения величины R_S для критической пары веществ в анализируемой смеси. Известно, что величина R_S зависит также от эффективности колонки. Рассчитанные величины H – высоты, эквивалентной теоретической тарелке, при использованных в экспериментах значениях линейной скорости газового элюента в колонке ($\bar{u} = 3,5 \div 40$ см/с) составили от 2 до 20 мм в зависимости от природы сорбата. Достаточно большие значения H , по-видимому, обусловлены как неравномерной толщиной пленки сорбента на внутренней поверхности капилляра, так и затруднением массообмена с микрогетерогенным сорбентом. Однако, разделительные свойства колонки SCOT/($\text{SiO}_2 + 8$ ОЦБ) оказались достаточно высокими ввиду ее высокой емкости и большей длины по сравнению с наполненными колонками. В таблице 4 представлены значения числа разделений TZ , показывающего максимальное число пиков, которые могут

регистрироваться на хроматограмме между пиками последовательных гомологов (*n*-алканов или *n*-алканолов). Для изготовленной колонки длиной 12 м параметр *TZ* имел значения от 3 до 5.

Таблица 4. Число разделений *TZ* для колонки SCOT/(SiO₂ + 8 ОЦБ) (12 м×0,25 мм)

Т, °С	\bar{u} , см/с	<i>TZ</i>			
		<i>n</i> -октан <i>n</i> -нонан	<i>n</i> -нонан <i>n</i> -декан	<i>n</i> -бутанол <i>n</i> -пентанол	<i>n</i> -пентанол <i>n</i> -гексанол
64	5,25	3,05	4,15	5,11	5,75
75	5,68	3,13	4,16	4,68	3,99
85	5,46	2,91	4,39	4,69	4,79

Хорошие разделительные свойства колонки демонстрируют хроматограммы, представленные на рис.3-5.

На рис.3 представлена хроматограмма коньяка, полученная в изотермических условиях (64°С, *S_A*). Пик примеси метанола выходит из колонки до основного компонента, что важно при проведении количественного анализа этого компонента в спиртосодержащих жидкостях. Время выхода последнего примесного пика (*n*-бутанола) составило 7 мин.

Другой пример представлен на рис. 4. Модельная семикомпонентная смесь спиртов разделена примерно за 20 мин в условиях линейного программирования температуры (10°С/мин) в течение первых 5 мин и последующего изотермического (100°С) режима хроматографирования. Наблюдается удовлетворительное разделение пары "метанол-этанол".

Наряду с разделением смеси полярных соединений изготовленная колонка хорошо разделяет смеси неполярных и малополярных соединений. Хроматограмма модельной семикомпонентной смеси углеводородов разных классов представлена на рис. 5. Она получена в изотермических условиях при температуре 85°С (изотропная фаза). Наблюдается хорошее разделение пары циклогексан-бензол с разрешением *R_S* = 1,7.

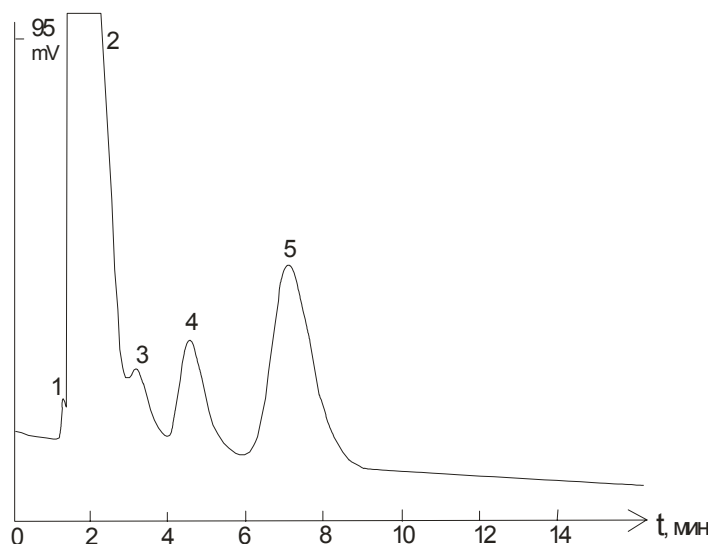


Рис. 3. Хроматограмма образца коньяка "Три звездочки" (производства "Дербенский коньячный комбинат") на капиллярной колонке SCOT/(SiO₂+8 ОЦБ) 12 м×0.25 мм; 64 °С; делитель потока 1÷20; \bar{u} =17 см/с: (1– метанол, 2 – этанол, 3 – пропанол-1, 4 – 2-метил-пропанол-1, 5 – бутанол-1)

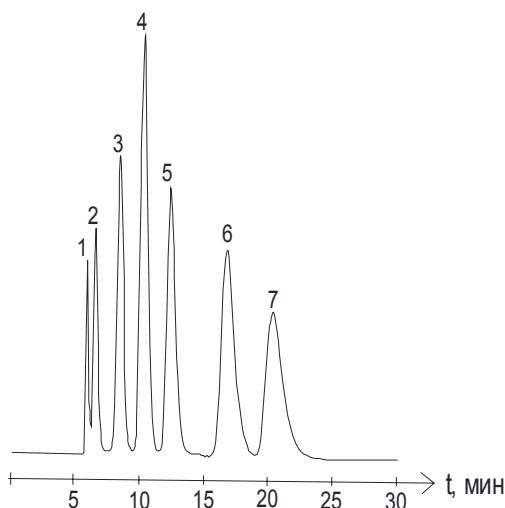


Рис. 4. Хроматограмма модельной смеси на капиллярной колонке SCOT/(SiO₂+8 ОЦБ) 12 м×0.25 мм; линейное программирование температуры 54÷100 °С (10 °С/мин) в течение 5 мин, далее изотермический (100 °С) режим; делитель потока 1÷20; \bar{u} =3.5 см/с (1 – метанол, 2 – этанол, 3 – пропанол-1, 4 – 2-метил-пропанол-1, 5 – бутанол-1, 6 – 3-метил-бутанол-1, 7 – пентанол-1)

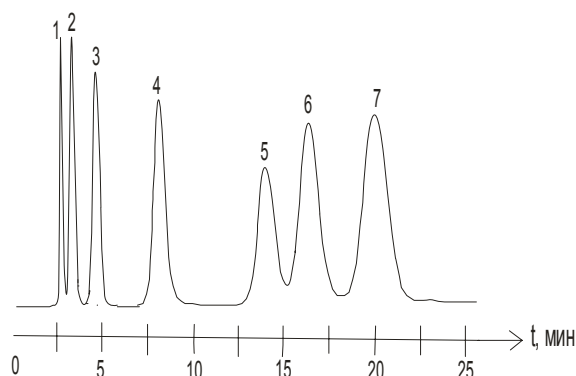


Рис. 5. Хроматограмма смеси углеводородов на капиллярной колонке SCOT/(SiO₂+8 ОЦБ) 12 м×0.25 мм; 85 °С; деление потока 1:30; \bar{u} =20 см/с: 1 – гексан, 2 – циклогексан, 3 – бензол, 4 – толуол, 5 – этилбензол, 6 – *m*-, *n*-ксилолы, 7 – *o*-ксилол

Таким образом, в работе описан новый способ получения открытой капиллярной колонки типа SCOT, основанный на динамическом "аэрозоль-гель" переходе, и представлены хроматографические свойства колонки данного типа, полученной на основе наночастиц диоксида кремния (аэросила) и смектико-нематического жидкого кристалла 8 ОЦБ. Показано, что короткая колонка SCOT/(SiO₂+8 ОЦБ) (12 м × 0,25 мм) обладает хорошими разделительными свойствами по отношению к смесям малополярных и полярных соединений, включающих изомеры. Варьируя режимы хроматографирования (изотермический, программирование температуры) и, соответственно, фазовое состояние ЖК модификатора, можно существенно улучшать разрешение пиков двух компонентов, образующих критическую для разделения пару. Преимуществами колонки типа SCOT с ЖК модификатором являются также высокая термостабильность, большой срок эксплуатации (изготовленная нами колонка не меняет своих разделительных свойств в течение двух лет).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (р-офи) №07-03-97618.

Список литературы

1. Witkiewitch Z., Oszczudlawski J., Repelewicz M. // J. Chromatogr. A. 2005. V.1062. P.155-174.
2. Guo-Ping Chang-Chien, Wei-Shan Lee, Jin-Lian Tsai, Shwu-Huney Jeng // J. Chromatogr. A. 2001. V.932. Issues 1-2, P.97-105.
3. D. Belaidi, S. Sebih, S. Boudah, M. H. Guermouche, J. P. Bayle // J. Chromatogr. A. 2005. V.1087. P.52-56.
4. Тесаржик К., Комарек К. Капиллярные колонки в газовой хроматографии / Под ред. Березкина В. Г. М.: Мир, 1987. 342 с.
5. Руденко Б.А., Руденко Г. И. Высокоэффективные хроматографические процессы / Под ред. Зуева Б. К. М.: Наука. 2003. 425 с.
6. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 352 с.
7. Gareth J. Price, Simon J. Hickling, Ian M. Shillcock // J. Chromatogr. A. 2002. V.969. P.193-205.
8. Степанова Р.Ф., Онучак Л.А. Газохроматографический анализ полярных соединений с использованием жидкокристаллической неподвижной фазы 4-н-октилокси-4'-цианобифенил // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т.3. №5. С. 529-534.
9. Bruno Kolb. Gaschromatographie in Bildern. WILEY-VCH. Колб Б. Газовая хроматография с примерами и иллюстрациями / Пер. с нем. к.х.н. Кудряшова С.Ю. под ред. Онучак Л.А. Самара: Самарский университет, 2007. 248 с.
10. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
11. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
12. ГОСТ Р 51698-2000. "Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей".

Sorbition and chromatographic properties of an open capillary column with aerosil, modified by smectic-nematic 4-n-octyloxy-4'-biphenylcarbonitrile.

Zhosan A.I., Onuchak L.A., Arutyunov Yu.I.

Samara State University, Samara

In work the new reception method of an open capillary column of type SCOT, based on dynamic "aerosol-gel" transition is described, are presented chromatographic properties of a column of this type made on a basis nanoparticles of silica (aerosil) and smectic-nematic liquid crystal 4-n-octyloxy-4'-biphenylcarbonitrile. It is shown, that with use of short column SCOT / (SiO₂ + 8 OCB) (12 m x 0,25 mm) it is possible to divide mixes of a few polar and the polar compounds, including isomeres.

Ключевые слова: композиционные сорбенты, наночастицы диоксида кремния, жидкие кристаллы, газовая хроматография, технология получения капиллярных колонок, изомерселективность



УДК 541.183

Определение оптимальных температурных режимов работы полупроводниковых сенсоров

Шапошник А.В., Звягин А.А.

Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Васильев А.А.

РНИЦ Курчатовский институт, Москва

Рябцев С.В., Шапошник Д.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Назаренко И.Н.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Буслов В.А.

ФГУП "НИИЭТ", Воронеж

Аннотация

Использование нестационарных температурных режимов позволило снизить пределы обнаружения примерно на порядок, повысить чувствительность, селективность и стабильность полупроводниковых сенсоров

Введение

Химические сенсоры позволяют определять содержащиеся в воздухе газы и пары, что нашло применение в создании анализаторов, сигнализаторов и «электронных носов». Например, полупроводниковые сенсоры успешно используют для детектирования водорода, угарного газа, метана, оксидов азота, сероводорода, паров этанола и ацетона. Однако существуют практические задачи, которые пока не могут быть решены ввиду недостаточной чувствительности имеющихся химических сенсоров, предел обнаружения которых составляет примерно $1 \div 10$ ppm (то есть $10^{-6} \div 10^{-5}$ объемных долей). Некоторые актуальные задачи медицинской диагностики, криминалистики, экологии требуют создания безреагентных экспрессных методов мониторинга, имеющих пределы обнаружения менее 1 ppm.

Несмотря на непрерывный поиск новых материалов, которые могли бы использоваться в химических сенсорах, существенного увеличения чувствительности в последние годы достигнуть не удается. Нельзя исключить предположение о том, что ресурсы материаловедения в значительной степени исчерпались, и дальнейшее снижение предела обнаружения может быть достигнуто за счет усовершенствования методик анализа. Например, хорошие результаты продемонстрировало применение преконцентраторов – специальных устройств, сорбирующих аналиты, и позволяющих в некоторые моменты времени создавать их концентрацию, превышающую предел обнаружения.

У полупроводниковых газовых сенсоров предел обнаружения может быть снижен за счет подбора оптимальных температурных режимов. Как правило, рабочая температура полупроводниковых сенсоров стационарна и составляет примерно 300 °С. Увеличение рабочей температуры позволило бы повысить каталитическую активность газочувствительного слоя, снижение рабочей температуры может увеличить адсорбцию аналита. Чередование высокой и низкой температур способно в некоторые моменты времени совместить высокую каталитическую активность полупроводникового сенсора с большой величиной адсорбционного слоя аналита на газочувствительном слое, и, тем самым, увеличить отклик.

Нестационарный температурный режим позволяет выявить индивидуальные особенности детектируемого газа. Эти особенности могут определяться кинетикой его адсорбции, кинетикой химического взаимодействия газа с находящимся на поверхности сенсора кислородом, а также кинетикой десорбции газа или продуктов взаимодействия его с кислородом. Таким образом, предоставляется возможность не только количественного, но и качественного определения аналита.

Важным достоинством нестационарного температурного режима является возможность увеличения стабильности, связанная с предотвращением «засыпания» сенсора. Эффект «засыпания», то есть уменьшения чувствительности, наблюдается при длительном нахождении сенсора в стационарных условиях. Термомодуляция способна «разбудить» датчик, поддерживая его чувствительность на достаточно высоком уровне.

Эксперимент

Получение газочувствительных слоев

Для получения газочувствительных слоев исходный раствор сульфата олова (II) подвергался окислению и гидролизу в контролируемых условиях. Эти условия (концентрация, рН и температура раствора) позволяют получать образующуюся оловянную кислоту непосредственно в виде мелкодисперсного порошка. Полученный порошок осаждался в центрифуге, тщательно промывался дистиллированной водой, высушивался и прокаливался. Анализ размера частиц диоксида олова (20 нм) был проведен адсорбционным методом (ВЕТ), а также с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Для нанесения катализатора (палладия) полученный порошок диоксида олова вновь смешивался с водой. К полученной суспензии добавлялось необходимое количество раствора хлорида палладия, который затем восстанавливался формиатом натрия при температуре 60 °С. При этом частицы порошка диоксида олова служили центрами зародышеобразования кластеров палладия. Анализ электронных

микрофотографий показал, что кластеры палладия равномерно покрывают частицы диоксида олова, их размер равен приблизительно 2 - 5 нм.

Порошок диоксида олова, покрытый палладиевым катализатором, промывался несколько раз дистиллированной водой до исчезновения следов хлорид-анионов, фильтровался и сушился. Из порошка приготавливалась толсто пленочная паста (для этого порошок перетирался в агатовой ступке с раствором этилцеллюлозы в терпинеоле). Паста наносилась на диэлектрическую подложку с платиновыми электродами, сушилась при 150⁰С и отжигалась при температуре около 720⁰С [1].

Методика измерений

Эксперименты проводились в проточном режиме с помощью специально разработанной установки, соединенной с компьютером. Установка включала выполненную из политетрафторэтилена газовую камеру с сенсором, систему забора воздуха, а также электронные блоки, управляющие температурой сенсора и регистрирующие его электрическое сопротивление. Программное обеспечение позволяло выводить на монитор в режиме *on line* значения электрического сопротивления сенсора, записывать эти значения в виде файлов и обрабатывать.

Для выбора оптимального температурного режима использовались:

- 1) стационарные условия (300 °С),
- 2) «ступенька» - резкое увеличение температуры с резким спадом,
- 3) «пила» - плавное увеличение температуры с плавным спадом (рис. 1).

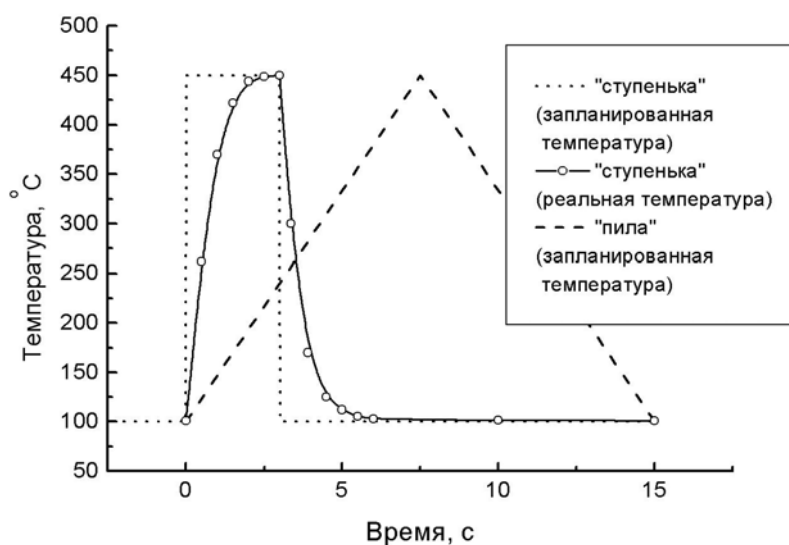


Рис. 1. Типы нестационарных температурных режимов

Для задания температурного режима и регистрации полученных данных использовалась специальная компьютерная программа [2,3]. Некоторое время (2-4 минуты) требовалось для установления стабильных результатов.

Реальное изменение температуры заметно отличалось от планируемого. Это связано в первую очередь с тем, что нагревательный элемент (который также выполняет функции термометра) и газочувствительный слой сенсора находятся по разные стороны диэлектрической подложки. Для измерения температуры газочувствительного слоя (рис. 1) использовался программно-аппаратный комплекс, состоящий из инфракрасной камеры ThermaCAM SC3000 (фирма FLIR systems, США) и программного обеспечения ThermaCAM Researcher (фирма FLIR systems, США).

Был определен характер изменения электропроводности сенсора SnO₂-Pd в парах ацетона различных концентраций в режиме «ступенька» (рис. 2) и в режиме «пила» (рис. 3). Отклик определялся как относительная разность электропроводности в заданном моменте времени (при минимальной температуре сенсора).

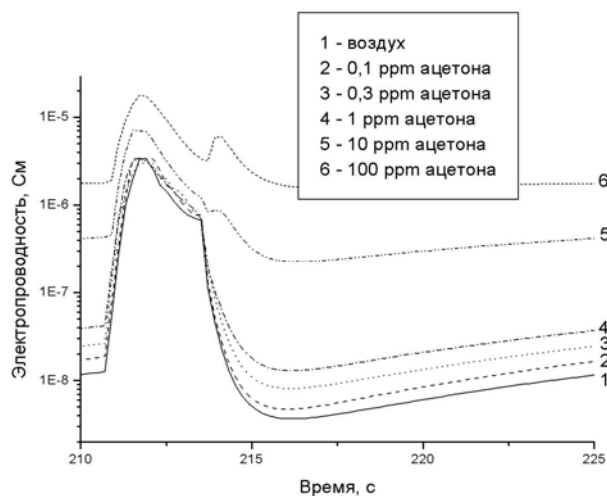


Рис. 2. Зависимость электропроводности от времени в температурном режиме «ступенька» (450 °C – 100 °C)

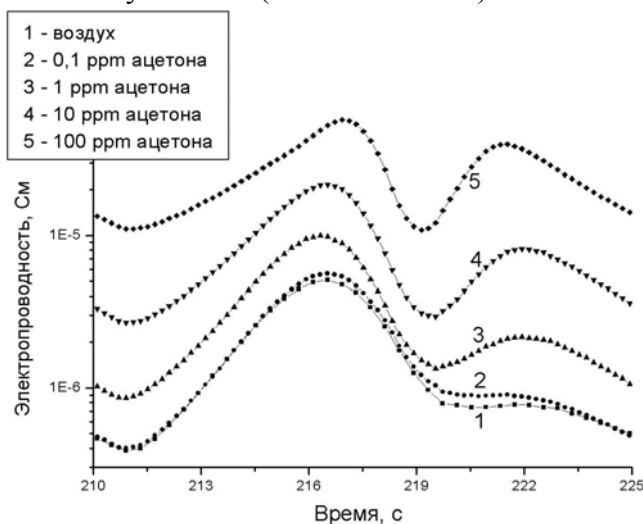


Рис. 3. Зависимость электропроводности от времени в температурном режиме «пила» (100 °C - 450 °C - 100 °C)

Как показано на рисунке 4, при определении паров ацетона наибольшие величины откликов получались при ступенчатом изменении температуры. Аналогичные результаты были получены при определении водорода, этанола и озона. Однако «ступеньки» могут отличаться по своей максимальной и минимальной температуре. В связи с этим было рассмотрено несколько возможных режимов, среди которых:

- 1) нагрев до 350 °C, охлаждение до 100 °C,
- 2) нагрев до 450 °C, охлаждение до 100 °C,
- 3) нагрев до 450 °C, охлаждение до 20 °C.

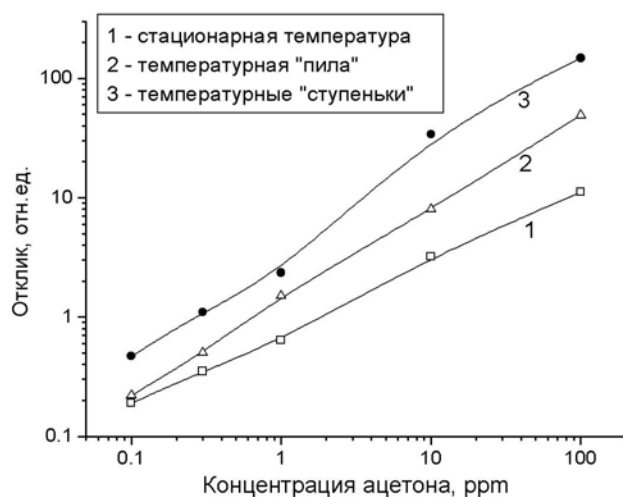


Рис. 4. Отклики сенсора SnO₂-Pd при различных ипах температурных режимов

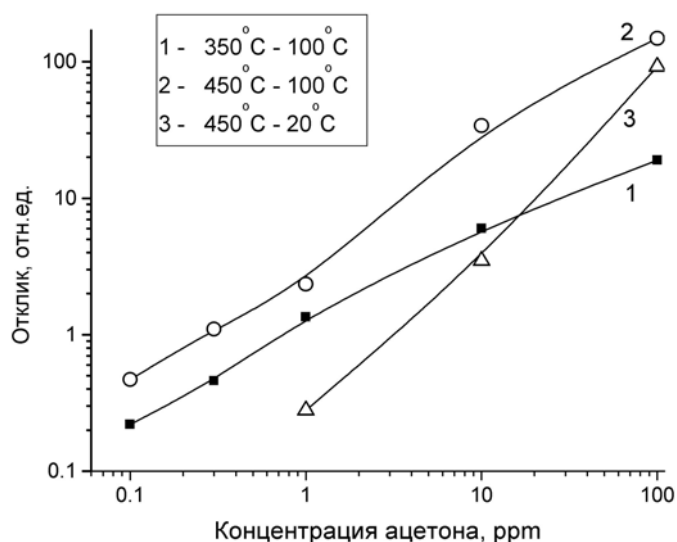


Рис. 5. Отклики сенсора SnO₂-Pd при различных типах режима «ступенька»

Во всех трех случаях длительность нагрева составляла 3 секунды, длительность охлаждения – 12 секунд.

Как следует из рисунка, наибольшие отклики при определении ацетона получаются при использовании режима (2).

Выводы

Были определены оптимальные температурные режимы сенсора SnO₂-Pd. Показано, что использование ступенчатого режима с резким нагреванием до 450 °C (3 секунды) и резким охлаждением до 100 °C (12 секунд) способно значительно повысить чувствительность и снизить предел обнаружения ацетона по сравнению с использованием стационарного температурного режима.

Список литературы

1. Быстродействие полупроводниковых металлоксидных толсто пленочных сенсоров и их чувствительность к различным газам в воздушной газовой среде / В.В.Малышев, А.В.Писляков // Сенсор. - 2001. - №1. – С. 2-15.
2. Кирнов Д.А. Термосканирование полупроводниковых сенсоров: выбор режима / Д.А. Кирнов, А.В. Шапошник, С.В. Рябцев, А.В. Юкиш, А.А. Васильев // Сенсор. - 2004. № 4. - С. 16-20.
3. Шапошник А.В. Распознавание запахов чая при термосканировании полупроводникового сенсора / А.В. Шапошник, Н.С. Демочко, Р.Б. Угрюмов, С.В. Рябцев, А.В. Калач, И.Н. Назаренко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. - Т. 5, № 4. – С. 561-567.

Optimal temperature regimes of semiconductor sensors determination

Shaposhnik A. Zvyagin A.
Voronezh State Agrarian University,
Vasiliev A.
RRC Kurchatov Institute,
Ryabtsev S., Shaposhnik D.
Voronezh State University,
Nazarenko I.
Voronezh State Technological Academy
Buslov V.
SRIET, Voronezh

Non-stationary temperature regimes of semiconductor sensor application leads to decreasing of the threshold of detectability by a factor of 5-10, to increasing of sensitivity, selectivity and stability.

Ключевые слова: полупроводниковые сенсоры, «электронный нос», предел обнаружения, чувствительность, температурный режим



УДК 543.544.5.068.7

Изучение сорбционных свойств пористого дисперсного алмаза методом ВЭЖХ

Корольков В.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Кочетова М.В., Ларионов О.Г.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Емелина С.В.

Самарский государственный университет, Химический факультет, Самара

Аннотация

Исследованы сорбционные свойства пористого дисперсного алмаза (ПДА) с целью возможного использования его в качестве сорбента для хроматографии. На исходной поверхности ПДА, по данным ИК-спектроскопии, присутствуют разнообразные кислородсодержащие группы: гидроксильные, кетонные, карбоксильные, сложноэфирные, эпоксидные, ангидридные. Для монофункционализации поверхностного покрова ПДА был обработан водород при 800°C в течение 5 и 15 ч. Хроматографические данные и ацилирование восстановленного ПДА показали, что на его поверхности находятся гидроксильные группы

Введение

В различных вариантах жидкостной хроматографии широкое распространение получили сорбенты на основе химически модифицированных кремнезёмов. Это обусловлено большим выбором, как самих кремнезёмов, так и методов, позволяющих направленно модифицировать их поверхность, создавая мономолекулярный слой привитого вещества с заданными сорбционными характеристиками [1]. Однако в этих сорбентах связь между якорной группой и поверхностью осуществляется за счёт системы связей Si–O–Si, которая обладает невысокой гидролитической стойкостью, как и сама кремнезёмная матрица. Это не позволяет проводить анализ в сильно щелочных или кислых средах. Обычный диапазон работы этих сорбентов в единицах pH составляет от ~2 до 9. Ряд ODS-сорбентов способен к рутинному использованию при высоких значениях pH (pH = 9–11) [2]. Полимерные сорбенты, несмотря на то, что позволяют преодолеть эту трудность, не удовлетворяют другим важным требованиям, предъявляемым к сорбентам для ВЭЖХ (прочность частиц, ненабухаемость в различных растворителях). В связи с этим задача поиска и разработки сорбентов на основе

гидролитически стойкого носителя и, одновременно удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к сорбентам для ВЭЖХ, является актуальной.

Перспективными материалами для создания подобных сорбентов могут быть дисперсные синтетические алмазы, поскольку в них связь якорной группы с поверхностью может быть осуществлена за счёт С–С связи. В работе [3] было предложено использование синтетических алмазов для разделения агрессивных газов. Однако применение синтетических алмазов в ВЭЖХ сдерживалось, очевидно, недоступностью алмазных материалов с хорошо развитой поверхностью. Так как алмаз является непористым материалом, то высокая удельная поверхность может быть достигнута лишь за счёт увеличения его дисперсности. В последние десятилетия стали широко доступны синтетические алмазы детонационного синтеза (*ультрадисперсные алмазы, наноалмазы*), удельная поверхность которых достигает 300–400 м²/г [4]. Структурно ультрадисперсные алмазы представляют собой агрегаты 4–5 нм алмазных частиц, размер которых меняется от ~0.1 до нескольких десятков микрон. Причем, крупные агрегаты – механически непрочные и разрушаются, например, под действием ультразвука до субмикронных (~0.2 мкм) более прочных агрегатов. Очевидно, что из-за размера своих агрегатов и их механической непрочности ультрадисперсные алмазы мало пригодны в качестве сорбента для ВЭЖХ. Однако, путём спекания, осуществляемого при давлении 4–12 ГПа и температуре 1000 – 3000°С, из ультрадисперсных алмазов получают пористые дисперсные алмазы (ПДА) [5], размер частиц которых находится в интервале 2–6 мкм, а удельная поверхность составляет ~200 м²/г. Следует отметить существенную механическую прочность частиц ПДА (твёрдость по Виккерсу (HV) ~10 GPa.). Таким образом, ПДА представляют значительный интерес в качестве *основы* для синтеза сорбентов.

Целью настоящей работы являлось тестирование поверхности химически модифицированных ПДА методом хроматографического титрования [6].

Эксперимент

Материалы

В работе использовали ПДА производства ООО «Алит» (Киев, Украина). ПДА представляет собой темно-серый порошок с удельной поверхностью 187 м²/г (по БЭТ) и размером частиц 2–4 мкм.

Обработку ПДА водородом проводили при 800°С в течение 5 и 15 ч (образцы ПДА-5 и ПДА-15, соответственно) в проточном кварцевом реакторе. Водород приобретен в ОАО «Балашихинский кислородный завод» и соответствует ГОСТ 3022-80, марка А (объемное содержание Н₂ >99.99%, О₂+N₂<0.01%, Н₂О<0.02%).

Ацилирование восстановленного (5 ч) ПДА проводили уксусным ангидридом при 70±5 °С в течение 12 ч. В качестве катализатора в реакционную смесь добавляли несколько капель концентрированной серной кислоты. Полученный модифицированный ПДА был отфильтрован и промыт последовательно уксусной кислотой, водой и ацетоном. Промытый образец был выдержан сутки в вакуум-эксикаторе над Р₂О₅.

Тестовые вещества очищались стандартными приёмами и применялись в виде растворов в *n*-октане. Концентрация раствора указана в каждом конкретном случае.

Методы исследования

В работе использовали жидкостный хроматограф Милихром А-02 со спектрофотометрическим детектором. Стальную хроматографическую колонку 80×2

мм заполняли образцами сорбентов «сухим» способом. Масса алмаза в колонках: 0,277 г (ПДА-5) и 0,264 г (ПДА-15). В качестве подвижной фазы применяли изооктан, режим элюирования изократический, скорость элюента 150 мкл/мин. Колонку термостатировали при 35° С. Длины волн детектирования: 220, 230, 254 и 264 нм.

ИК-спектры диффузного отражения с Фурье преобразованием регистрировали на приборе PHILIPS ANALYTICAL PU9800 FTIR SPECTROMETER, разрешение составляло 4 см⁻¹, число сканов 1024.

Обсуждение результатов

Сорбционные свойства любого сорбента определяются в первую очередь природой функциональных групп, находящихся на его поверхности. На исходной поверхности ПДА, как и на исходной поверхности других алмазных материалов, присутствует большой набор различных кислородсодержащих групп [7]. Это обусловлено как окислительными условиями очистки ПДА после процесса спекания, так и наличием определенных поверхностных групп на исходном наноалмазе [5]. В ИК-спектре ПДА (рис. 1) наблюдается сильное поглощение в области валентных и деформационных колебаний ОН-групп (широкий пик с максимумом при ~3400 см⁻¹, полоса с максимумом при 1623 см⁻¹).

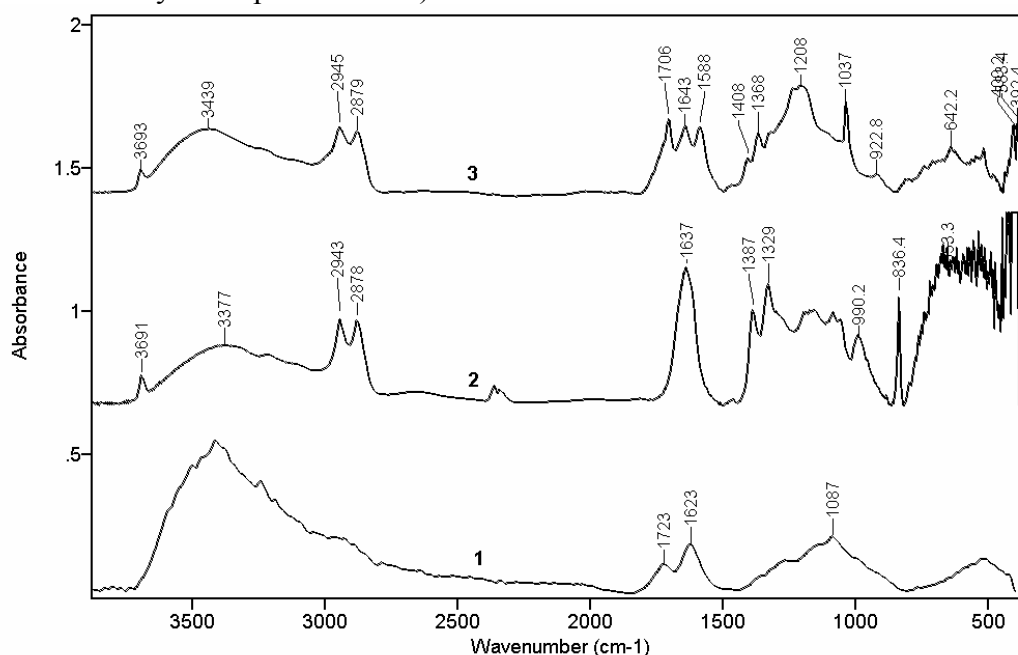


Рис. 1. ИК-спектры образцов ПДА: 1 - исходный, 2 - после высокотемпературной обработки водородом (ПДА-5), 3 - ацилированный (получен из ПДА-5)

Поглощение при 1723 см⁻¹ обусловлено наличием на поверхности различных карбонильных групп. Сделать однозначный вывод о доминировании тех или иных карбонильных групп на поверхности ПДА только на основе данного ИК-спектра затруднительно. В области 1400–800 см⁻¹ находятся различные валентные и деформационные скелетные колебания, в том числе деформационные О-Н в поверхностных ОН-группах и широкие полосы С-О-С, С-О (1264 и 1087 см⁻¹). Таким образом, исходная поверхность ПДА является полифункциональной, что, в случае использования немодифицированного ПДА в качестве сорбента, будет

обуславливать множество специфичных взаимодействий молекул с поверхностью, тем самым существенно снижая селективность действия сорбента. Следовательно, для применения ПДА в качестве сорбента, требуется синтез на его поверхности преимущественно монофункционального слоя химически привитого вещества. Наиболее простым методом монофункционализации поверхности алмазных материалов является высокотемпературная обработка водородом [8].

Для монофункционализации поверхности ПДА был подвергнут высокотемпературной обработке водородом. Было сделано предположение, что подобная обработка позволит получить ПДА с максимально гидрофобной поверхностью, на которой преимущественно будут находиться гидридные (СН) группы. Таким образом, были получены два модифицированных образца ПДА-5 и ПДА-15. В ИК-спектре образца ПДА-5 (рис. 1) присутствуют полосы поглощения и гидридных групп (полосы валентных колебаний: 2943 и 2878 см^{-1} , деформационных: $\sim 1460 \text{ см}^{-1}$), и гидроксильных (широкая полоса валентных колебаний ОН с максимумом при 3377 см^{-1} , узкий пик при 3691 см^{-1} , полоса деформационных колебаний ОН - 1637 см^{-1} и сложный набор полос в области 1300-1000 см^{-1}). Причём на поверхности восстановленного ПДА присутствуют и ассоциированные, и свободные ОН-группы. По-видимому, наличие ассоциированных ОН-групп связано с адсорбцией молекул воды на поверхности ПДА. Таким образом, ИК-спектры восстановленного ПДА свидетельствуют о том, что на поверхности присутствуют адсорбционные центры для молекул воды, либо других молекул, способных образовывать водородные связи.

Для качественной оценки гидрофобности двух восстановленных образцов ПДА-5 и ПДА-15 на них было измерено время выхода толуола (использован 1% (объемн.) р-р толуола в *n*-октане). Для ПДА-5 оно составило 5,20 мин, а для ПДА-15 – 3,96 мин. Для оценки количества адсорбционных центров, способных образовывать водородные связи, нами был выбран метод хроматографического титрования. В качестве тестового вещества использовали бензиламин в виде 1% (объемн.) раствора, наличие NH_2 -группы в нем обеспечивает его специфическое взаимодействие с поверхностью за счёт образования водородных связей, а наличие ароматического кольца облегчает его детектирование в УФ-диапазоне.

Первоначально в колонку с сорбентом ПДА-5 было введено 2 мкл 1% р-ра бензиламина, однако на хроматограмме пик бензиламина отсутствовал. В общей сложности в данную колонку было введено 1,26 мл 1% раствора бензиламина, однако заметной его десорбции с сорбента не наблюдалось. Только при последующем вводе чистого бензиламина происходило медленное частичное десорбирование бензиламина с колонки, причём пик, соответствующий бензиламину, был асимметричным и сильно размытым в пределах нескольких колоночных объёмов. В общей сложности в колонку было введено $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль чистого бензиламина. Ввиду того, что пик бензиламина был сильно размыт, не представлялось возможным точно определить ёмкость сорбента по данному веществу. Однако, опираясь на количество введенного бензиламина и примерное время начала его десорбции с колонки, можно сказать, что ёмкость ПДА-5 по бензиламину не превышает $4,8 \cdot 10^{-5}$ моль·м⁻² ($9,0 \cdot 10^{-3}$ моль·г⁻¹). Таким образом, наблюдалась необратимая сорбция бензиламина, что указывает на полимолекулярный характер его сорбции на поверхности ПДА-5. При введении в ту же колонку 1% р-ра толуола время удержания последнего уменьшилось в два раза и составило 2,53 мин. Вероятно, это связано с тем, что сорбент колонки был уже физически модифицирован бензиламином, чьи бензольные кольца блокировали различные сильнополярные поверхностные группы. Таким образом, при помощи

титрования бензиламином не удалось оценить концентрацию поверхностных групп на ПДА-5, способных к образованию водородных связей. Основываясь на предположении, что сорбент насыщен бензиламином и уже не способен к его дальнейшей сорбции, было введено в колонку 10 мкл 0,25М раствора *n*-толуидина. Однако и в данном случае не наблюдалось его десорбции.

Далее было предположено, что увеличение времени высокотемпературной обработки ПДА водородом приведет к более полной гидрофобизации поверхности ПДА за счёт восстановления поверхностных ОН-групп. В колонку с ПДА-15 было введено в общей сложности $9,9 \cdot 10^{-4}$ моль бензиламина и $7,25 \cdot 10^{-5}$ моль *n*-толуидина до начала их десорбции. После этого было измерено время выхода толуола, которое составило 2,77 мин, что весьма близко к таковому на ПДА-5 после насыщения его бензиламином. Таким образом, ПДА-15 так же сильно удерживал бензиламин, как и предыдущий образец. Это, очевидно, свидетельствуют о значительной устойчивости поверхностных гидроксильных групп в условиях высокотемпературной обработки водородом. Следует отметить, что при пропускании через обе колонки изопропилового спирта наблюдалось медленное вымывание бензиламина и *n*-толуидина.

Для снижения специфических взаимодействий была предпринята попытка блокирования поверхностных гидроксильных групп путем ацилирования ПДА-5 уксусным ангидридом. Сопоставляя ИК-спектры образцов восстановленного и ацилированного ПДА (спектры 2 и 3 на рис. 1), можно отметить появление следующих характеристических полос поглощения: 1706 см^{-1} (колебания С=О-группы), широкая полоса с максимумом при 1208 см^{-1} (колебания С–С(=О)–О), узкая полоса при 1037 см^{-1} (колебания О–С–С). Таким образом, ИК-спектр свидетельствует об образовании на поверхности ПДА сложноэфирных групп. В то же время, в ИК-спектре ацилированного образца наблюдается сильное поглощение в области валентных и деформационных колебаний ОН-групп, там же, где оно наблюдалось и у восстановленного образца. По всей видимости исчерпывающего ацилирования всех поверхностных гидроксильных групп не происходит. Это может быть связано, например, с разной доступностью гидроксильных групп. Часть из них может находиться в «захлопнутых» или в труднодоступных порах, куда затруднена диффузия реагентов к реакционным центрам поверхности.

Предположив, что молекулы спирта заблокируют оставшиеся гидроксильные группы, через колонку с сорбентом с ацилированным ПДА было пропущено 80 мкл изопропилового спирта. Однако, при последующем вводе в эту колонку бензиламина его десорбция также не наблюдалась. Было введено последовательно 80 мкл бензиламина. При дальнейшем вводе в колонку изопропилового спирта происходило вымывание бензиламина и регенерирование колонки. Таким образом, это также свидетельствует о том, что ацилирование не позволило полностью заблокировать поверхностные ОН-группы. Время выхода толуола на регенерированной колонке составило 5,47 мин, близкое ко времени выхода этого соединения на неацилированном сорбенте ПДА-5.

Заключение

С использованием метода хроматографического титрования изучены сорбционные свойства и предпринята попытка определения концентрации поверхностных функциональных (кислотных или основных) групп на пористом дисперсном алмазе.

Обнаружено наличие на поверхности восстановленного ПДА гидроксильных групп с сильно различающейся кислотностью. Показано, что полностью блокировать поверхностные группы ацилированием не удалось.

Список литературы

1. Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, А.А. Сердан и др. Химия привитых поверхностных соединений. 2003. Физматлит, Москва. С. 592.
2. Kirkland J.J., van Straten M.A., Claessens H.A. Reversed-phase high-performance liquid chromatography of basic compounds at pH 11 with silica-based column packings. *J. Chromatogr. A*. 1998. V. 797. N. 1-2. P. 111-120.
3. Hirschmann R. P., Mariani T. L. Synthetic diamond. A solid adsorbent for corrosive gases. *J. Chromatogr. A*. 1968. V. 34. P. 78-80.
4. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение. *Успехи химии*. 2001. Т. 70. N. 7. С. 1-22.
5. G.N. Yushin, S. Osswald, V.I. Padalko, et all. Effect of sintering on structure of nanodiamond. *Diamond and Related Materials*. 2005. V. 14. N. 10. P. 1721-1729.
6. А.Е. Chalykh, L.N. Kolomiets, O.G. Larionov, Vinogradova N.I. Investigation of solid surfaces by high-performance liquid chromatography. *J. of Chromat.* 1992. V.592. P. 121-126.
7. Кулакова И.И. Модификация поверхности и физико-химические свойства наноалмазов. *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46. N. 4. С. 621-628.
8. T. Tsubota, S. Tanii, S. Ida, M. Nagata et all. Chemical modification of diamond surface with various carboxylic acids by radical reaction in liquid phase. *Diamond and Related Materials*. 2004. V.13. P. 1093-1097.

The investigation of sorption properties of porous dispersive diamond by HPLC

Korolkov V.V.¹, Kochetova M.V.², Emelina S.V.³, Larionov O.G.¹

¹ – *Lomonosov Moscow State University, Moscow*

² – *A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow*

³ – *Samara State University, Samara*

The sorption properties of porous dispersive diamond (PDD) have been studied in order to use this material as a possible sorbent for HPLC. IR-spectroscopy showed some various oxygen-groups such as hydroxyl, ketone, carboxyl, epoxies, anhydride, ester on the initial surface of PDD. This sorbent was subjected to hydrogen stream treatment at 800°C for 5 and 15 hours in order to monofunctionalize the surface. Chromatographic data together with acylation treatment of hydrogenated PDD revealed HO- groups on its surface.

Ключевые слова: сорбция, пористый дисперсный алмаз, хроматография



УДК 547.918

Кинетика сорбции сапонина и олеаноловой кислоты на анионите АВ-17-2П

Мироненко Н.В., Михина И.А., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

Изучена кинетика сорбции сапонина и его агликона - олеаноловой кислоты на анионите АВ-17-2П. Рассмотрены обменный и необменный механизм поглощения. Показано влияние на скорость сорбции стерического фактора - сахарных остатков в структуре сапонина. На основании полученных данных рассчитаны коэффициенты диффузии сапонина и олеаноловой кислоты

Введение

Тритерпеновые сапонины – производные олеаноловой кислоты с большим успехом применяются в фармацевтической промышленности на протяжении многих лет. Молекулы этих веществ имеют гликозидную структуру и состоят из неполярного агликона - олеаноловой кислоты, обеспечивающей биологическую активность, и полярных сахарных остатков (R_1 и R_2), число которых может меняться в зависимости от условий получения (рис.1). Разработка и контроль качества лекарственных средств на основе сапонинов требует получения образцов данных соединений высокой чистоты с минимальными временными и финансовыми затратами. До настоящего времени основным методом выделения подобных соединений из растительного сырья и их очистки являлась экстракция с последующим переосаждением, позволяющая получить конечный продукт с содержанием сапонинов до 80%.

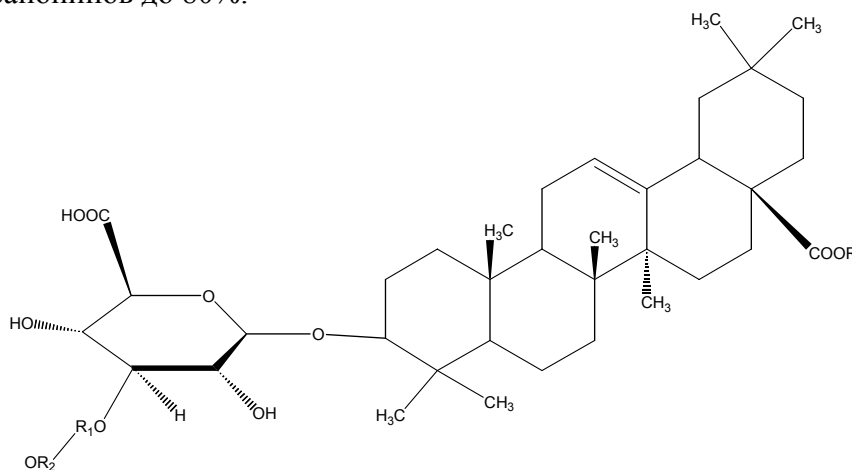


Рис.1. Структурная формула сапонина сахарной свеклы

Замена широко применяемого экстракционного метода выделения сапонинов сорбционным позволила бы провести более эффективную очистку (повысить содержание сапонинов в целевой фракции) и сделать процесс выгодным с экологической точки зрения. Изучение процесса сорбции сапонинов полимерными сорбентами и, в частности, механизма их взаимодействия с функциональными группами последних, является необходимым условием обеспечения эффективности сорбционной очистки выделяемых веществ.

Поскольку ряд работ, проведенных авторами статьи, был посвящен получению отдельной составляющей молекулы сапонины – олеаноловой кислоте, то представлялось возможным изучить ее вклад в общий механизм сорбции, что в дальнейшем позволило бы открыть перспективы использования органических сорбентов для очистки подобных веществ.

Эксперимент

Известно [1,2], что взаимодействие ионитов с органическими ионами и молекулами, особенно большими, осуществляется со значительной емкостью только на высокопроницаемых ионитах, поэтому в качестве сорбента нами был выбран анионит АВ-17-2П, обладающий, по данным литературы, достаточно высокими сорбционными характеристиками.

Предварительными исследованиями было установлено, что большей емкостью по сапонины обладает СИ - форма макропористого анионита АВ-17-2П. Объектами исследования являлись стандартный образец сапонины с содержанием основного вещества 98% и образец олеаноловой кислоты, полученный по методике [3] и содержащий 98.2% основного вещества. Процесс поглощения анионитом сапонины и олеаноловой кислоты исследовали в кинетических условиях.

Кривые сорбции сапонины и олеаноловой кислоты из раствора получали, используя метод ограниченного объема [4]. Навеску воздушно-сухого сорбента массой 1.0 ± 0.0002 г заливали в конической колбе с притертой крышкой 1000 мл раствором сапонины с концентрациями 0,2, 1 и 3 мг/мл и олеаноловой кислоты с концентрацией 3 мг/мл. Исходные стандартные растворы сапонины готовили растворением в мерной колбе точной навески образцов этих веществ. На анализ отбирали по 5.00 см^3 раствора через определенные промежутки времени от момента начала опыта. Отобранные аликвоты анализировали на содержание сапонины и олеаноловой кислоты методом УФ-спектрофотометрии. Содержание СИ-ионов в растворе (обменный механизм поглощения) определяли аргентометрическим титрованием (индикатор – 5% раствор хромата калия). Процесс считался завершенным, если с течением времени содержание вещества и СИ- ионов в жидкой фазе не изменялось.

Обсуждение результатов

По полученным экспериментальным данным рассчитывали содержание сапонины в фазе анионита АВ-17-2П, величина которого изменялась с течением времени согласно рис. 2.

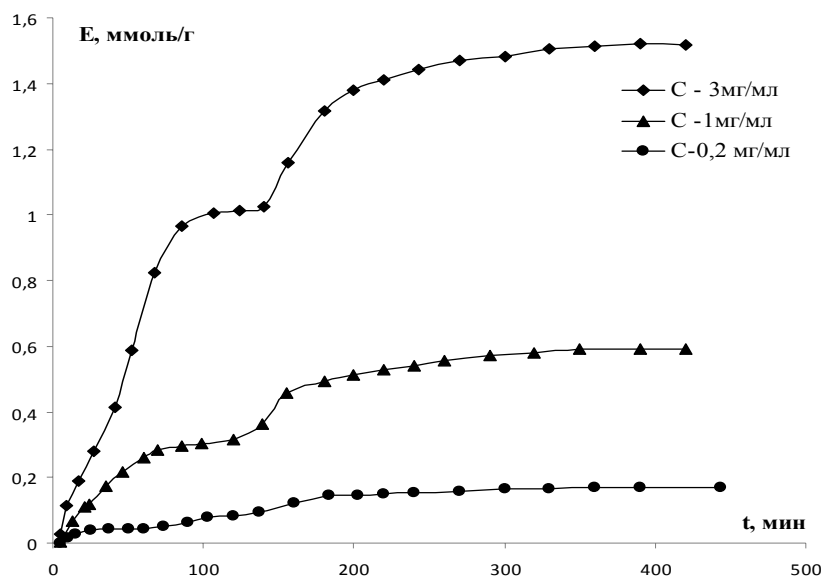


Рис.2. кинетические кривые сорбции сапони́на анионитом АВ-17-2П в СI-форме: $C=0,2;1;3$ мг/мл

Сложные формы изотерм свидетельствуют о смене механизма сорбционного процесса с течением времени и определяются изменениями, протекающими в контактирующем растворе. На основании данных рисунка 2 можно отметить, что в начальный момент времени (до 80 мин) сорбция растет линейно. Затем на кинетических кривых наблюдается перегиб и горизонтальный участок, соответствующий формированию монослоя вещества. Результаты аргентометрического титрования показали, что первому перегибу на кривых сорбции соответствует обменный механизм поглощения сапони́на ионитом. Одним из информативных методов, позволяющих подтвердить вышеизложенное, является метод ИК-спектроскопии. Были сняты спектры сапони́на и спектры ионита, контактировавшего с растворами сапони́на в концентрациях 0,2; 3 мг/мл (время контакта – 400 мин) рассматриваемых (рис.3). Анализ полученных спектров показал, что интенсивность полос 1514 см^{-1} (колебания COO^- групп агликона – олеаноловой кислоты и соединенной с ним через гликозидную связь группы COO^- глюкуроновой кислоты) и 1727 см^{-1} (колебания C=O в недиссоциированных группах COOH) значительно превышают максимумы при тех же частотах для сапони́на в фазе ионита при всех рассматриваемых концентрациях. Это свидетельствует о присутствии в фазе ионита обменно сорбированного сапони́на, т.е. о протекании реакции ионного обмена [5]. Кроме того, наличие пика при 1727 см^{-1} подтверждает сосуществование в растворе диссоциированных по двум и по одной карбоксильной группе форм сапони́на.

При дальнейшем увеличении времени контакта ионита с раствором сорбция резко возрастает, приобретая полимолекулярный характер, на кривых наблюдается еще один перегиб, возникающий, видимо, за счет дипольных, ионных и гидрофобных взаимодействий органического противоиона с ионитом [1]. Подтверждает наличие указанных сорбат-сорбатных взаимодействий постепенное уширение полосы поглощения (с ростом концентрации сапони́на в фазе ионита) в области $1383\text{-}1414\text{ см}^{-1}$, свидетельствующее о дополнительной стабилизации возникших структур за счет взаимодействия между плоскостями конденсированных колец (стэкинг-эффект) - конденсированной системы агликона сапони́на с бензольным кольцом анионита. О наличии подобного взаимодействия также

свидетельствует уменьшение интенсивности полосы поглощения 1608 см^{-1} в спектрах анионита, насыщенного сапонином, по мере увеличения его концентрации. Подтвержденная экспериментально возможность сорбции сапонины по необменному механизму хорошо согласуется с полученными ранее данными о поверхностной активности, а, следовательно, склонности к образованию ассоциатов молекул сапонины на поверхности анионита. Причем, в случае более концентрированного раствора вклад необменного поглощения больше, чем при сорбции раствора с меньшей концентрацией. Повышение концентрации приводит к существенному преобладанию необменного механизма удерживания вещества сорбентом.

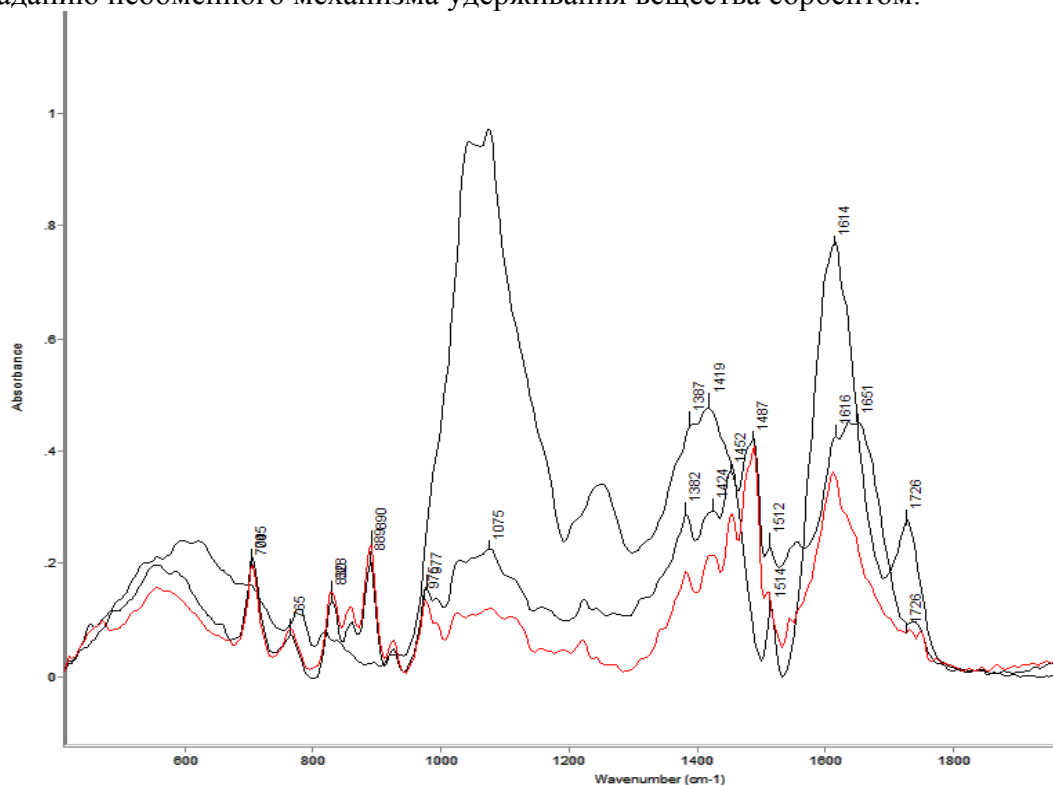


Рис.3. Спектры сапонины и ионита, контактировавшего с раствором сапонины в концентрациях 0,2; 3 мг/мл (время контакта – 400мин)

Возможность получения в качестве индивидуального соединения агликона сапонины – олеаноловой кислоты открыла перспективу оценки вклада в процесс сорбции сапонины отдельной составляющей его молекулы. Представлялось интересным сравнить кинетические кривые сорбции сапонины и олеаноловой кислоты с целью оценки влияния на механизм сорбции стерического фактора (сахарных остатков) (рис.4).

Анализ данных, представленных на рисунке 4, показал, что сорбция олеаноловой кислоты происходит быстрее сапонины (выход на плато уже при 90 мин). Подобное явление можно объяснить отсутствием стерических затруднений, возникающих при сорбции сапонины, молекула которого отличается от олеаноловой кислоты наличием сахарных остатков.

Кинетическая кривая сорбции олеаноловой кислоты характеризуется только одним перегибом, возникающим, очевидно, за счет образования на поверхности ионита обменно сорбирующегося мономолекулярного слоя агликона. Поскольку молекула олеаноловой кислоты поверхностно неактивна, полимолекулярных слоев на поверхности анионита не образуется. В случае сапонины их сорбция, как

указывалось ранее, начиная с определенного промежутка времени, приобретает полимолекулярный характер.

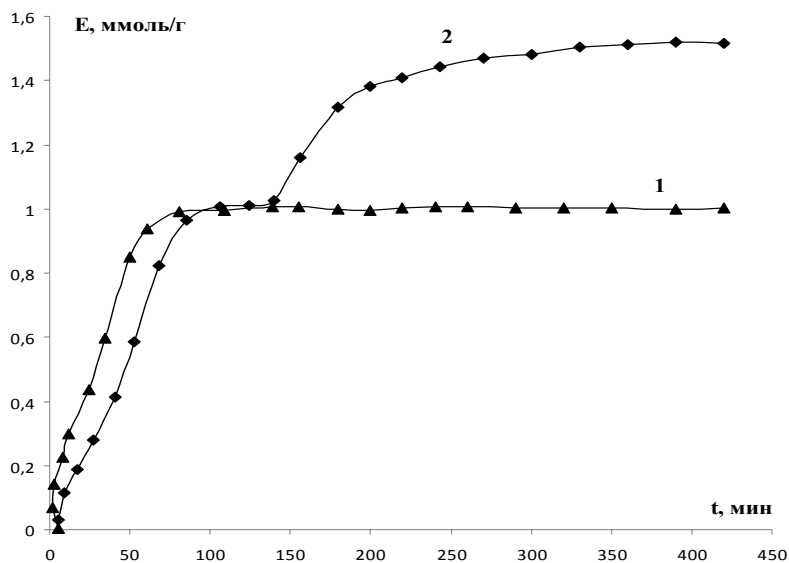


Рис.4. Кинетические кривые сорбции 1-олеаноловой кислоты, 2- сапонина анионитом АВ-17-2П в СИ-форме, $C=3$ мг/мл

Особый интерес представляет возможность теоретического предсказания характера кинетического процесса при минимальном количестве экспериментальных данных.

Данному вопросу уделяют много внимания в связи с тем, что правильное определение одного позволяет интенсифицировать ионообменный процесс исключением одной из конкурирующих диффузионных стадий. Кроме того, появляется возможность теоретически обоснованно выбрать ионообменник с требуемыми физико-химическими свойствами (обменной емкостью, пористостью, размером зерна и т.д.).

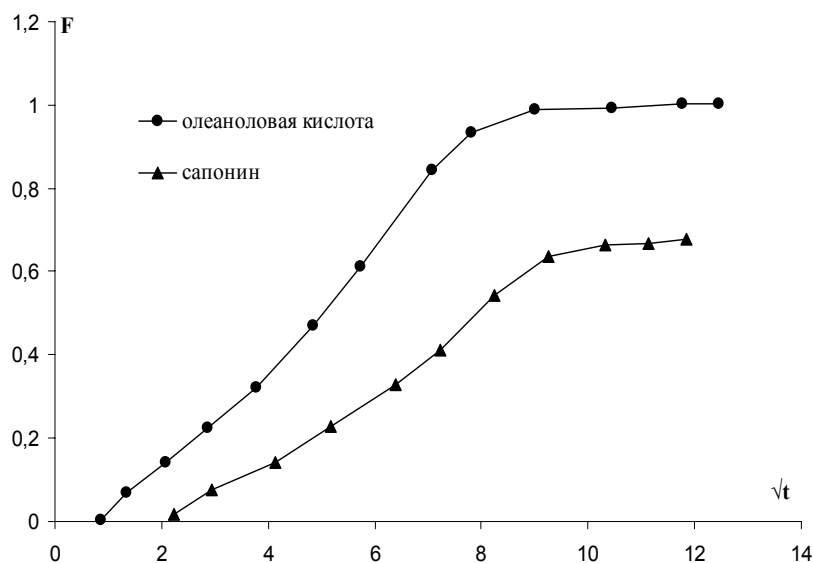


Рис.5. Зависимость степени достижения равновесия (F) от \sqrt{t} при сорбции сапонина и олеаноловой кислоты анионитом АВ-17-2П

В предварительных экспериментах было установлено, что скорость обмена сапонины и олеаноловой кислоты не зависит от концентрации внешнего раствора, и состояние равновесия, как видно из рис.2,4, достигается после 210-230 мин контакта раствора с ионитом. Данный факт косвенно подтверждает внутридиффузионный механизм кинетического процесса [1,2]. Подтвердить или опровергнуть этот вывод можно некоторыми другими способами. Приблизительную оценку преобладающего механизма кинетики определяли по форме кривых обменного поглощения анионитом, представленных в функциональных координатах: $F - \sqrt{t}$ (рис.5), $-\ln(1-F) - t$ (рис.6), и $Vt - t$ (рис.7).

При внутридиффузионном механизме кинетики зависимость $F - \sqrt{t}$ должна выражаться кривой, которая при малых значениях t имеет прямолинейный ход, а затем искривляется. Никакие другие типы процессов не дают такой начальной зависимости.

Получение прямой линии в координатах $Vt - t$ также является доказательством определяющей роли внутридиффузионной стадии.

На начальных участках имеет место линейная зависимость $Vt - t$. Конечные же стадии процесса характеризуются изменением константы скорости, на что указывает отклонение прямых $Vt-t$ от линейности.

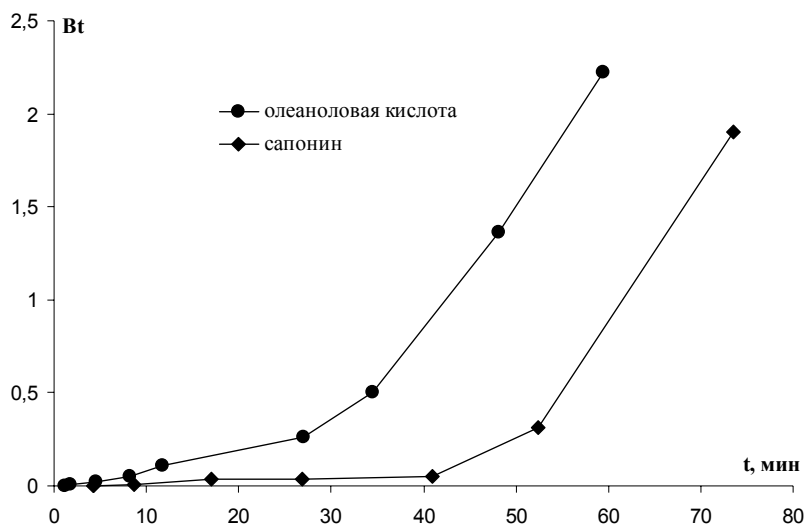


Рис.6. Зависимость $Vt - t$ при сорбции сапонины и олеаноловой кислоты анионитом АВ-17-2П

Данное отклонение может быть также обусловлено изменением проницаемости ионита, сильной локализацией сорбированных частиц на функциональных группах, образованием дополнительных связей.

Необходимым условием, подтверждающим данный механизм, является представление данных в координатах $-\ln(1-F)-t$. Данная зависимость не является линейной, следовательно, внутренняя диффузия — это скорость определяющая стадия.

Полученные результаты, представленные в координатах $-\ln(1-F) - t$, $F - \sqrt{t}$ и $Vt - t$ позволяют отметить параллельность кривых сорбции сапонины и олеаноловой кислоты, на основании которых можно говорить о внутренней диффузии как о лимитирующей стадии сорбции олеаноловой кислоты.

Таким образом, при сорбции сапонины и его агликона — олеаноловой кислоты макропористым анионитом АВ-17-2П в Cl^- форме имеет место внутридиффузионный механизм кинетического процесса — ситуация, в которой лимитирующей стадией

является перенос ионов в зерне ионита. Данный вывод соответствует литературным данным, которые свидетельствуют о том, что условия внутридиффузионной кинетики почти всегда выполняются при сорбции крупных органических молекул [1].

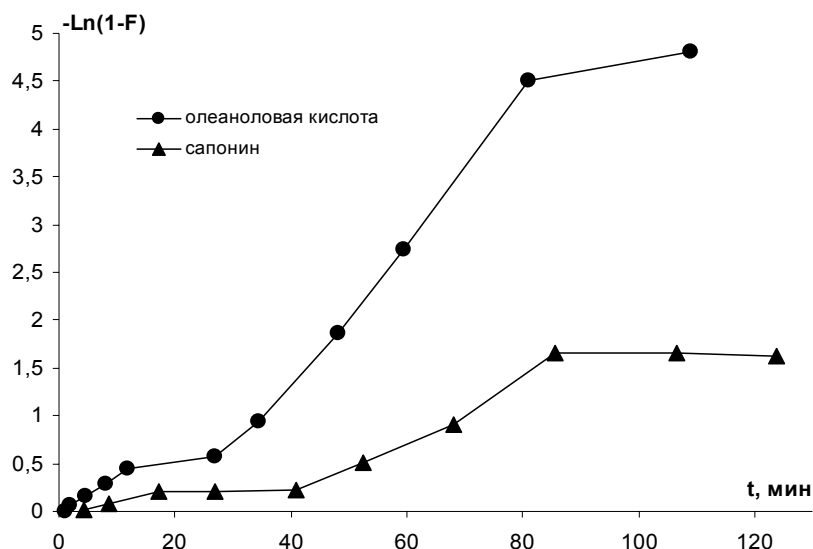


Рис.7. Зависимость $-\ln(1-F)-t$ при сорбции сапонина и олеаноловой кислоты анионитом из водных растворов

Участие в обмене больших органических ионов придает процессу сорбции некоторые специфические черты, связанные с особенностями взаимодействия таких веществ с ионитом. В частности, большие органические ионы, как правило, значительно отличаются по подвижности и коэффициентам диффузии в растворе и в ионитах от ионов минеральных солей, участвующих в обмене в качестве второго компонента. Поэтому следующим этапом наших исследований был расчет коэффициентов диффузии сапонина и олеаноловой кислоты.

На основании полученных результатов, с учетом предположения о внутридиффузионном механизме сорбции, расчет коэффициентов диффузии сапонина и олеаноловой кислоты анионитом АВ-17-2П осуществляли по полученной формуле[6,7]:

$$D = \frac{-2 \cdot R^2 \cdot F \cdot \text{Lg}(1 - F)}{\pi^2 \cdot t}$$

Рассчитанные значения коэффициентов диффузии составили $1,23 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ для сапонина и $1,82 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ для олеаноловой кислоты. Коэффициент диффузии сапонина несколько меньше коэффициента диффузии олеаноловой кислоты предположительно, вследствие, стерических затруднений, возникающих при сорбции сапонина.

Порядок значений рассчитанных коэффициентов диффузии составил $10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$, что соответствует величине коэффициентов диффузии крупных органических молекул, приводимых в литературе.

Список литературы

1. Ю.А. Кокотов Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980, 152с.

2.Ю.А. Кокотов, П.П.Золотарев, Г.Е.Елькин Теоретические основы ионного обмена. Л.:Химия, 1986, 280с.

3.Способ получения олеаноловой кислоты. Патент на изобретение №2258709 от 20.08.2005г. по заявке №2004119671

4.В.Ф. Селеменев, В.Ю.Хохлов, Г.А.Чикин Практикум по ионному обмену, г. Воронеж. ВорГу,1999г., 173с.

5.С.И.Карпов, М.В.Матвеева, В.Ф.Селеменев Кинетика поглощения аминокислот гелевым катионитом КУ-2-8 //Журнал физической химии, 2001, т.75 №2, с.323-328.

6.Ю.П.Знаменский Аппроксимирующее выражение для решения уравнения диффузии в шар// Журнал физической химии, 1993, т.67 №9, с.1924-1925.

7.Ю.А. Лейкин, Т.А.Черкасова, Т.В.Максимова, Р.Г.Саруханов Сорбция гепарина на обработанном ультразвуком анионите АМп-Г// Журнал физической химии, 1995, т.69 №10, с.1824-1826.

Sorbtion kinetics of saponin and oleanolic acid on anionite AB-17-2P

Mironenko N.V., Mikhina I.A., Brezhneva T.A., Selemenev V.F.

Voronezh State University

It is studied kinetics of adsorption saponin and his aglicon – oleanolic acids on anionite AB-17-2P. Are considered the exchange and not exchange mechanism of absorption. Influence on speed adsorption steric the factor - the sugar rests in structure saponin is shown. On the basis of the received data factors of diffusion saponin and oleanolic acids are calculated.

Ключевые слова: кинетика, сорбция, сапонин, олеаноловая кислота.



УДК 543.867:543.544

Оптимизация условий определения витамина D₂ методом хроматографии в тонком слое

Китаева Т.А., Бородина Е.В., Сафонова Е.Ф., Селеменев В.Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

Произведен выбор оптимальных условий для идентификации и количественного определения витамина D₂ методом хроматографии в тонком слое сорбента. Показана возможность использования компьютерной программы "Sorbfll Videodencitometer" для обработки полученных хроматограмм. Установлена градуировочная зависимость площади хроматографической зоны от концентрации эргокальциферола. Разработанная методика может быть применена для определения витамина D₂ в растительных объектах различной природы

Введение

Важными биологически активным веществом в жизнедеятельности организма является эргокальцеферол (рис.1). Эргокальцеферол регулирует обмен фосфора и кальция в организме, стимулирует кальцинацию костей. Эргокальциферол - эффективное средство для профилактики и лечения заболеваний кожи и слизистых оболочек. Витамины группы D применяют при рахите, некоторых формах туберкулеза и др.[1]

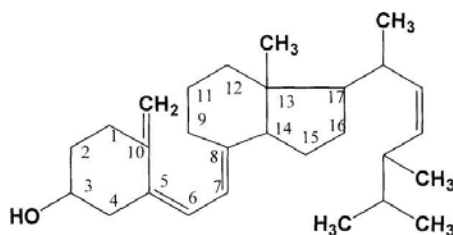


Рис. 1. Химическое строение молекулы эргокальциферола (6-(3а-окси-10-метиленициклогексан-5-илен)-7-(13-3-метилгидриндан-8-илен)-этана)

В последнее время наблюдается расширение сырьевой базы для получения витаминных препаратов из нетрадиционных источников - масел. В связи с этим возникает необходимость разработки методики выделения и анализа витаминов, которые содержатся в природных объектах в микроколичествах.

На сегодняшний день существует достаточно большое количество методик, позволяющих проводить определение эргокальциферола в различных образцах: УФ -

спектрофотометрия, колориметрические методы, газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография и др.[2,3,4]

Целью настоящего исследования является подбор оптимальных условий анализа витамина D₂ в растительных маслах методом тонкослойной хроматографии.

Данный вид хроматографии позволяет наряду с отделением эргокальцеферола от других сопутствующих веществ, содержащихся в растительных объектах, проводить идентификацию витамина в образце. Кроме того, анализ исследуемого соединения методом ТСХ является экономически целесообразным, доступным и экспрессным, представляет определенный интерес и может использоваться для определения эргокальцеферола в пищевой и фармацевтической промышленности.

Эксперимент

При разделении сложных биохимических объектов методом хроматографии в тонком слое сорбента, к которым относится эргокальцеферол, оптимальные условия разделения выбираются экспериментально с учетом влияния различных факторов: концентрации раствора, соотношения растворителей в элюенте, типа проявителя и т.д. При правильно подобранных условиях анализа получают результаты, хорошо согласующиеся друг с другом.

Для определения эргокальцеферола было исследовано пять элюирующих систем для каждого соединения (табл.1). Определение проводили на пластине марки Sorbfil (Краснодар), размером 10×10 см, сорбент - силикагель с зернением 5-12 мкм. Расстояние, пройденное элюентом от линии старта до линии фронта (Z_f) составляет 8см. В качестве проявителя для определения витамина D₂ применяли кислоту серную концентрированную. При взаимодействии с ней витамин D₂ образует комплексное соединение фиолетового цвета. Идентификацию хроматографических зон осуществляли по относительной скорости перемещения вещества на пластине (R_f). На основании экспериментальных данных, представленных в таблице 1, наиболее оптимальным элюентом для определения витамина D₂ выбран тетрахлорметан – эфир диэтиловый (4 : 1).

Таблица 1. Хроматографические характеристики эргокальцеферола в различных элюирующих системах

№	Элюент	R_f	$H, \text{мкм}$	N
1	Тетрахлорметан – эфир диэтиловый (4:1)	0,23	71000	101,4
2	Гексан – эфир диэтиловый (4:1)	0,11	100000	76,0
3	Октан – эфир диэтиловый (4:1)	0,09	229000	33,2
4	Гексан – этилацетат (9:1)	-	-	-
5	Бензол – петролейный эфир (4:1)	-	-	-

Термодинамические параметры рассчитывали по формулам [5]:

$$R_f = \frac{Z_x}{Z_f}; H = \frac{\sigma_x^2}{Z_x}; N = \frac{Z_f}{H}$$

где Z_x - расстояние, пройденное веществом от точки нанесения пробы до центра зоны, см; H - высота, эквивалентная теоретической тарелке, мкм; σ_x – стандартное отклонение дисперсии пятна по оси X, см; N - число теоретических тарелок.

Количественное определение проводили методом абсолютной градуировки. Сразу же после проявления хроматографических зон, пластины сканировали, а полученные изображения обрабатывали компьютерной программой Sorbfil

Videodensitometer. Принцип работы программы состоит в построении аналоговой кривой хроматограммы по отклонению яркости пятен от яркости фона с последующим нахождением пиков на этой кривой и расчетом их площади. В результате были получены треки в координатах R_f – интенсивность (рис.2). Максимум на кривой соответствует центру зоны, площадь под кривой – площади пятна, а высота пика – интенсивности хроматографической зоны.

Обсуждение результатов.

Наибольшее влияние на разделения веществ в тонком слое сорбента оказывает растворитель, поэтому нами была проведена работа по подбору элюентов для определения витамина D_2 .

Известно несколько элюирующих систем для определения эргокальцеферола. Нами исследованы предложенные авторами [2,3] и новые (№1 и №2 табл.2) элюирующие системы: 1) тетрахлорметан – диэтиловый эфир (4:1); 2) гексан – диэтиловый эфир (4:1); 3) октан – диэтиловый эфир (4:1); 4) гексан – этилацетат (9:1) 5) бензол – петролейный эфир (4:1).

Для каждой системы растворителей рассчитаны величины R_f , H , N (табл.2.). Поскольку системы 4 и 5 не позволяют провести определение эргокальцеферола, дальнейшие исследования в этих системах не проводились.

Из табл.2 следует, что самые высокие величины N , следовательно, и наибольшая эффективность хроматографирования и лучшее качество зон для эргокальцеферола наблюдается в предложенной нами системе 1, где форма пятна соответствует линейной изотерме сорбции.

Для эргокальцеферола в качестве проявителя рекомендуются кислота серная концентрированная, смесь ванилина 1% и кислоты фосфорной 50% [13]. Наиболее эффективным проявителем оказался раствор кислоты серной. Он обеспечивает достаточно высокую контрастность зон эргокальцеферола и фона пластины, обнаруженные пятна витамина D_2 не обесцвечиваются при хранении хроматограмм (в отличие от смеси ванилина 1% и кислоты фосфорной 50%), что важно для дальнейшей обработки пластин в количественном анализе.

Количественный анализ эргокальцеферола проводили с применением компьютерной программы «Sorbfil Videodensitometer».

По полученным данным градуировочные зависимости площади зоны от концентрации компонентов. Для эргокальцеферола уравнение выглядит следующим образом $S = (126,29 \pm 73,3453) \cdot c + (3,1018 \pm 0,04279)$, где $R^2 = 0,9998$.

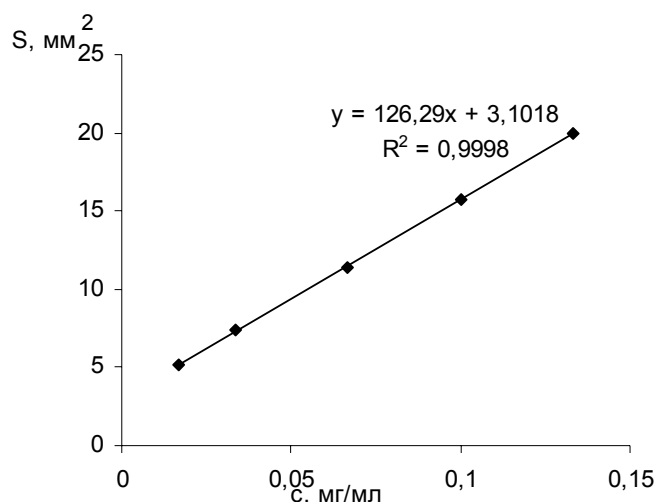


Рис.2 Градуировочные зависимости площади зоны от концентрации эргокальцеферола

Как видно из рис. 2 градуировочные зависимости в данном интервале концентраций имеют линейный характер, таким образом, они могут быть использованы для количественного определения витамина D₂.

В дальнейшем нами была произведена статистическая обработка результатов. Суммарная ошибка хроматографического определения эргокальциферола не превышает 7,5 % (по научной документации ошибка не должна превышать 10 %). Таким образом, разработанная нами методика хроматографии в тонком слое сорбента с применением компьютерной программы «Sorbfil Videodensitometer» для количественной оценки данных является универсальной, специфичной и отвечает основным метрологическим характеристикам.

Список литературы.

1. Колотилова А. И., Глушанков Е. П. Витамины (химия, биохимия и физиологическая роль) / А.И. Колотилова, Е.П. Глушанков - Л.: Издательство Ленинградского университета, 1976.-248 с.
2. Герег Ш. Количественный анализ стероидов / Ш. Герег - М: Мир, 1985. - 504с.
3. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография / Ю. Кирхнер - М.: Мир, 1981. - 616с.
4. Экспериментальная витаминология / под ред. Ю. М Островского. - Мн.: Наука и техника, 1979.-552 с.
5. Рудаков О. Б., Селеменев В. Ф. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. / О.Б. Рудаков, В.Ф.Селеменев. - Воронеж: Изд-во "Водолей", 2004. - 528 с.

Optimization of the conditions of the determination of vitamin D₂ by thin-layer chromatography

T.A. Kitaeva, E.V. Borodina, E.F. Safonova, V.F. Selemenev
Voronezh State University

The determination of the optimum conditions for the identification and quantitative determination of vitamin D₂ by thin-layer chromatography was carried out. The possibility of the application of the computer program "Sorbfil Videodensitometer" for the treatment of obtained chromatograms was shown. The calibration between the square of chromatographic zones and concentration was established. The developed technique was applied for the determination of vitamin D₂ in vegetable oils.

Ключевые слова: витамин D₂, ТСХ, растительные масла, Sorbfil Videodensitometr



УДК 547. 548.42:541.183.12

Термодинамическое описание сорбции тирозина анионообменником АВ-17-2П в форме триптофана

Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Аннотация

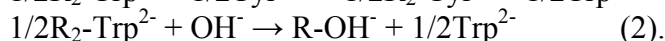
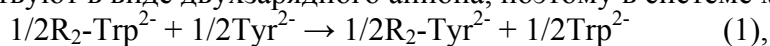
Приведен расчет коэффициентов активности аминокислот в фазе сорбента и термодинамическая константа обмена триптофана на тирозин на анионообменнике АВ-17-2П

Введение

При сорбции смеси аминокислот протекает многокомпонентный ионный обмен, в том числе обмен одной аминокислоты на другую. Это осложняет процесс сорбции и в зависимости от природы аминокислот может изменить результаты разделения смеси на индивидуальные компоненты. Поэтому исследование ионного обмена одной аминокислоты на другую представляет теоретический и практический интерес.

Эксперимент

Исследована сорбция щелочного раствора тирозина анионообменником АВ-17-2П в форме триптофана. Сорбент предварительно переведен в аминокислотную ионную форму Trp^{2-} . В сильно щелочной среде (рН~13) тирозин (как и триптофан) существуют в виде двухзарядного аниона, поэтому в системе может протекать обмен



Однако процесс (2) - вытеснение двухзарядного иона аминокислоты минеральным однозарядным ионом – маловероятен [1], что также подтверждается материальным балансом аминокислот, которые контролировали в растворе спектрофотометрически [2]. Изотерма сорбции тирозина анионообменником АВ-17-2П в триптофановой форме представлена на рисунке 1.

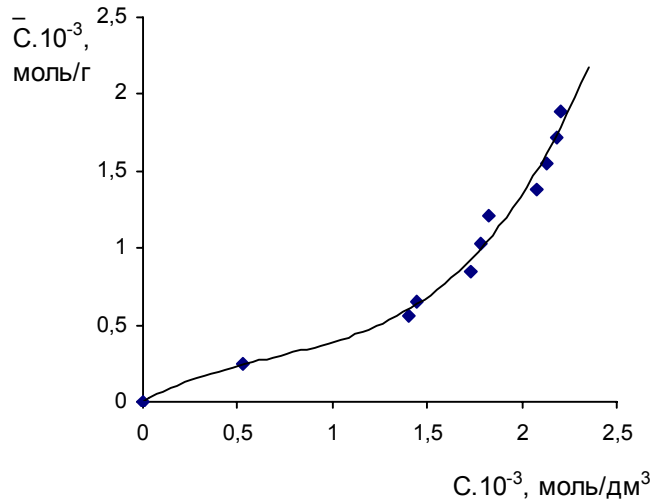


Рис.1. Изотерма сорбции тирозина анионообменником АВ-17-2П в триптофановой форме

Теоретическая часть

Для расчета коэффициентов активности обменивающихся аминокислот в фазе сорбента воспользовались подходом, представленным в [3]. Коэффициент активности в фазе сорбента i -го иона (1) складывается из слагаемого, характеризующего собственно ионный обмен (2) и концентрационного члена, учитывающего разновалентность обмена (3):

$$\ln \bar{f}_i = \ln \bar{f}_{x_i} + \ln \bar{f}_{c_i} \quad (1),$$

$$\ln \bar{f}_{x_a} = -Z_a \cdot \bar{X}_b \cdot \tilde{K}_b^a + Z_a \cdot \int_{\bar{X}_a}^1 \ln \tilde{K}_b^a \cdot d\bar{X}_a \quad (2),$$

$$\ln \bar{f}_{c_a} = Z_a \int_{\bar{C}_0}^{\bar{C}_b} \frac{d\bar{C}_0}{Z_a \cdot \bar{C}_a + Z_b \cdot \bar{C}_b} \quad (3),$$

где \tilde{K}_b^a - исправленный коэффициент равновесия; \bar{a}_a , \bar{c}_a , \bar{f}_a - активность, концентрация и коэффициент активности иона a в сорбенте соответственно, a_a , Z_a - активность иона a в растворе и заряд иона a соответственно \bar{X}_a - степень заполнения сорбента ионом a (те же обозначения с индексом b для иона b); \bar{c}_0 - суммарная концентрация резинатов.

Обсуждение результатов

На рис.2 показано изменение состава фазы сорбента в процессе сорбции. Как видно, начиная с концентрации раствора тирозина $\sim 1,7$ ммоль/дм³ суммарная степень заполнения аминокислотами превышает единицу, т.е. протекает сверхэквивалентная сорбция.

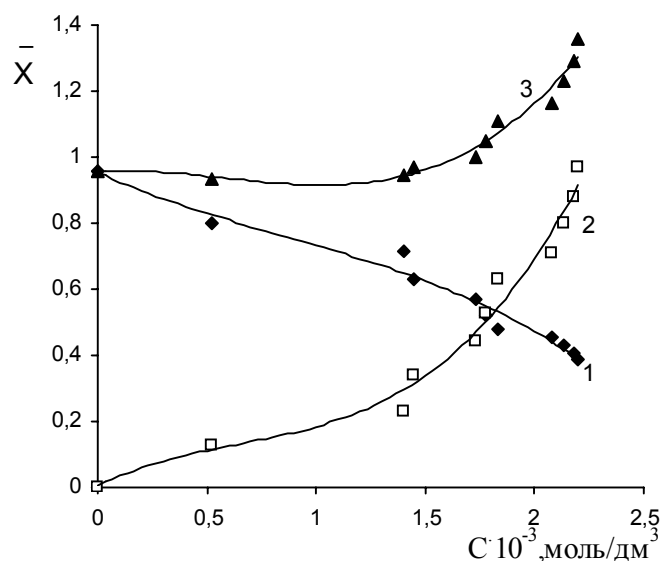


Рис.2 Изменение состава фазы анионита АВ-17-2П в форме триптофана при сорбции тирозина. 1-Трп²⁻, 2 - Тур²⁻, 3 – суммарное содержание аминокислот

Поэтому для расчета характеристик ионного обмена триптофана на тирозин рассматривалась область концентраций, в которой обмен не осложнен сверхэквивалентной сорбцией, т.е. до концентрации $\sim 1,7$ ммоль/дм³. Поскольку рассматриваемый обмен равнозарядный, то второе слагаемое в уравнении (1) равно нулю. Для расчета первого слагаемого уравнения (1), характеризующего собственно ионный обмен, зависимость $\ln \tilde{K}^{A}_{OH}$ от \bar{X}_A (рис. 3) в уравнении (2) представляли в виде полинома, интегрирование вели в пределах от данной степени заполнения до единицы. За отчетное состояние выбрано состояние анионообменника АВ-17-2П в форме триптофана в равновесии с водой: $\bar{C}_{Trp}^0 = \text{ПОЕ}$, $\bar{X}_{Trp}^0 = 1$, $\bar{f}_{Trp}^0 = 1$.

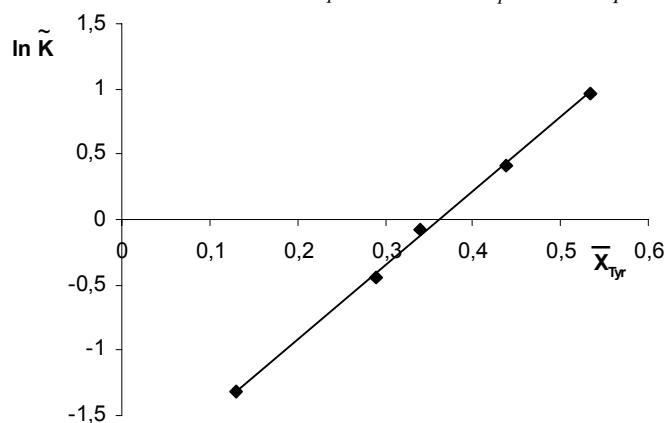


Рис. 3. Зависимость исправленного коэффициента равновесия $\tilde{K}_{Trp}^{Tyr^{2-}}$ при сорбции тирозина анионообменником АВ-17-2П в триптофановой форме

Зависимость коэффициентов активности от степени заполнения анионообменника сорбируемым тирозином представлена на рисунке 4.

Как видно из рисунка 4, коэффициент активности в сорбенте сорбируемого тирозина падает с увеличением его количества в сорбенте, а коэффициент активности триптофана увеличивается, отклоняясь от единицы.

Величина коэффициентов активности – это мера отклонения от отсчетного состояния. Рост коэффициентов активности ионов триптофана характеризует отклонение от состояния моноионной триптофановой формы анионообменника в процессе сорбции: чем меньше степень заполнения по ионам триптофана, тем дальше система от исходного состояния, тем выше коэффициент активности. Для сорбирующегося тирозина наблюдается аналогичная зависимость: при малых степенях заполнения характерны большие коэффициенты активности, т.к. система далека от моноионной формы, которая принята за состояние сравнения. По мере роста степени заполнения сорбента аминокислотой ее коэффициент активности уменьшается.

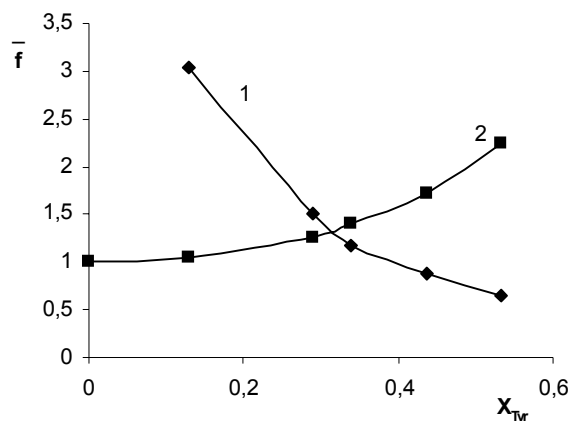


Рис.4. Зависимость коэффициентов активности тирозина (1) и триптофана (2) в фазе анионообменника АВ-17-2П

Интегральную термодинамическую константу $K_{Trp^{2-}}^{Tyr^{2-}}$ обмена триптофана на тирозин рассчитывали по уравнению:

$$K_{Trp^{2-}}^{Tyr^{2-}} = \frac{\bar{a}_{Tyr^{2-}}^{1/2} \cdot a_{Trp^{2-}}^{1/2}}{\bar{a}_{Trp^{2-}}^{1/2} \cdot a_{Tyr^{2-}}^{1/2}} \quad (4),$$

Полученная величина составляет 0,77, что меньше единицы и соответствует вогнутому виду начального участка изотермы сорбции, это свидетельствует о меньшем сродстве анионообменника АВ-17-2П к тирозину по сравнению с триптофаном, что согласуется с имеющимися в литературе данными [1].

Список литературы

1. Ion Exchange / Ed. by D.Muraviev, V.Gorshkov, A.Warshawsky .— New York;Basel : Marcel Dekker AG, [1999] .— 905p.- .— In.: Ch.10: Selemenev V.F.,Chikin G.A.,Khokhlov V.Yu.Interionic and Intermolecular Intractions in Ion-Exchange and Sorption Systems Involving Physiologically Active Substances. - P.615-690.

2.Казначеев А.В. Спектрофотометрическое определение ароматических и гетероциклических аминокислот в их смесях / А.В.Казначеев, О.Н.Хохлова, В.Ф.Селеменев, В.Ю.Хохлов, Н.Я.Мокшина // Журн. аналит. химии .— 2000 .— Т.55, №4 .— С. 375-377.

3.Солдатов В.С. Ионобменные равновесия в многокомпонентных системах / В.С. Солдатов, В.А. Бычкова // Минск: Наука и техника, - 1988.- 360 с.

Thermodynamic description of tyrosine's sorption by high based anion exchanger AV-17-2P saturated by tryptophane.

Khokhlova O.N., Khokhlov V.Yu.
Voronezh State university, Voronezh

In the article the experimental result and thermodynamic discussion of sorption process of tyrosine by high based anion exchanger AV-17-2P in tryptophane ionic form is presented.

Ключевые слова: ионный обмен, аминокислота, коэффициент активности, константа равновесия



УДК 543.831:547.466

Применение полимера с молекулярным отпечатком фенилаланина в анализе крови потенциометрическим методом

Захарова Л.М., Никитский А.С.

Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н. Бурденко, Воронеж

Красникова О.П., Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А.,

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

В работе произведена модификация поверхности рН-селективного электрода полимером с молекулярными отпечатками аминокислоты – фенилаланина. Впервые с использованием модифицированного потенциометрического сенсора сделаны попытки определения фенилаланина в крови. Также оценена воспроизводимость результатов измерений на модельных растворах и в реальных системах

Введение

Многие патологии необходимо диагностировать в первые дни жизни. Одним из таких заболеваний является фенилкетонурия, характеризующееся нарушением миелинизации нервных волокон, снижением количества меланоцитов, обусловленное нарушением обмена фенилаланина в виду его дефицита и приводящее к задержке психического развития. Из всех наследственных заболеваний, связанных с нарушением обмена аминокислот, фенилкетонурия встречается наиболее часто (1/11000).

Чрезвычайно важно установить диагноз в доклинической стадии или, по крайней мере, не позднее 2-го месяца жизни, когда могут проявиться первые признаки болезни. Для этого всех новорожденных обследуют по специальным программам скрининга, выявляющего повышение концентрации фенилаланина в крови уже в первые недели жизни. Каждого ребенка, у которого обнаруживаются признаки задержки развития или минимальная неврологическая симптоматика, необходимо обследовать на патологию обмена фенилаланина. Используют микробиологический и флюорометрический методы определения концентрации фенилаланина в крови, а также пробу Феллинга на фенилпировиноградную кислоту в моче. Эти и другие подобные методы относятся к категории ориентировочных, поэтому при положительных результатах требуется специальное обследование с использованием точных количественных методов определения содержания фенилаланина в крови и моче (хроматография аминокислот, использование

аминоанализаторов и др.), которое осуществляется централизованными биохимическими лабораториями. Данные методы исследования занимают достаточно много времени, что напрямую влияет на течение заболевания. Для решения данной проблемы необходимы методы и устройства, обеспечивающие химико-аналитический контроль, которые бы отличались быстродействием, надежностью, простотой эксплуатации. Этими качествами обладают химические и биологические сенсоры.

Сенсоры – миниатюрные, высокочувствительные, быстродействующие приборы, предназначенные для прямого селективного полностью автоматизированного определения химических веществ и биообъектов в различных средах [1].

Накоплен обширный экспериментальный материал по созданию селективных и неселективных сенсорных систем. Остается нерешенной проблема создания покрытий электродов, позволяющих выделять из многокомпонентной смеси вещества с близкими свойствами, либо оценивать соотношение концентраций основных компонентов. Сделать электрод селективным могут различные полимеры, нанесенные на его поверхность [2].

Целью работы было модифицирование рН-селективного электрода полимером с молекулярным отпечатком фенилаланина.

Эксперимент

Метод молекулярного импринтинга заключается в получении органических или неорганических полимеров, способных распознавать молекулы, которые использовались в качестве молекулярных шаблонов (темплатных молекул) при их синтезе. Распознавание становится возможным благодаря присутствию в структуре таких полимеров участков (так называемых отпечатков), способных к специфическим (комплементарным) взаимодействиям с молекулами – шаблонами или близкими к ним по структуре соединениями. В понятие комплементарности входит соответствие отпечатка шаблону как по форме и размеру, так и по наличию в отпечатке дополняющих функциональных групп, способных к взаимодействию с функциональными группами шаблона [3].

В работе была синтезирована пленка на основе нитрата целлюлозы – коллоксилина. Коллоксилин – продукт частичной этерификации целлюлозы азотной кислотой с содержанием азота до 12%, получали при нагревании (333 – 343 К) в течение 5 – 6 минут смеси целлюлозы, концентрированной серной и азотной кислоты. Затем просушивали на кипящей водяной бане, полученный коллоксилин растворяли в смеси этанола и диэтилового эфира (1:3) [4]. В качестве молекулы-шаблона использовали фенилаланин. Образовавшийся вязкий раствор наносили на рН-селективный электрод ЭСЛ – 43 - 07.

Эксперименты проводили на иономере ЭВ-74 и рН – метре «Аквилон-410». Для этого готовили серию стандартных растворов с концентрацией 10^{-2} – 10^{-5} М. Водные растворы фенилаланина анализировали на кафедре аналитической химии Воронежского государственного университета, а эксперименты с кровью проводили на фармацевтическом факультете Воронежской медакадемии им. Н.Н. Бурденко. Цельную кровь, консервированную с помощью раствора «Глюгицир» получали в областной станции переливания крови. Паспорт крови № 015927.

Обсуждение результатов

Ионометрия обладает некоторыми принципиальными преимуществами перед другими методами: позволяет определять активную концентрацию иона или молекулы на фоне его общей концентрации; измерения можно проводить в непрозрачных, мутных и окрашенных средах и вязких пастах; время установления равновесного потенциала составляет секунды и т.д.

В работе была поставлена цель отработки методики потенциометрического определения фенилаланина в водных растворах и крови, для последующего ее

использования в медицинских учреждениях, поскольку существующие методики достаточно сложны и громоздки.

По полученным для серии стандартных растворов данным строили калибровочные графики в логарифмических координатах $pPhe - pC$. Электродная функция линейна в рабочем диапазоне концентраций фенилаланина $10^{-6}-10^{-3}$ моль/л для водных растворов и в диапазоне $10^{-2}-10^{-5}$ М для крови. Коэффициент корреляции составил ($R^2 > 93\%$). Равновесие в растворе устанавливается за 30 – 60 секунд.

На основании анализа стандартных растворов, полученных в разные дни можно, сделать вывод о том, что в первые 4 дня после нанесения полимерной пленки на электрод воспроизводимость результатов практически полная, о чем свидетельствуют результаты, представленные в работе [5].

Таким образом, в работе впервые с использованием модифицированного потенциометрического сенсора сделаны попытки определения фенилаланина в крови. Также показан период пригодности данной системы во времени. Следует отметить, что в процессе эксплуатации электрода пленка гидратируется, дегидратируется, протравливается, загрязняется компонентами раствора. В результате у полученной первоначально, пленки с молекулярными отпечатками фенилаланина происходит изменение структуры поверхности, что влечет за собой снижение точности определения аналита.

Для установления более точных закономерностей в поведении полимерных пленок, селективных к фенилаланину, в биологических жидкостях необходимы дальнейшие исследования. Тем не менее, полученные результаты являются актуальными и могут быть использованы при определении фенилаланина в биологических жидкостях.

Список литературы

1. Химические сенсоры / А. А. Вечер, П. П. Жук. - М.: Наука, 1990. – 47 с.
2. Шведене Н. В. Селективные электроды на органические ионы / Н. В. Шведене // СОЖ. – 2004. Т. 1, № 2. – С. 11-13.
3. Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение //Успехи химии, 2006, Т.75, № 10, С. 998 – 1017.
4. Шестаков А.С. Высокомолекулярные соединения. – Воронеж.: Изд-во ВорГу, 2004. – 48 с.
5. Зяблов А.Н. Анализ морфологии поверхности молекулярно-импринтированных полимеров // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, Вып.1. – С.172 – 175.

Application of polymer with a molecular imprint of phenylalanine in analysis of blood by potentiometric method

*Zakcharova L.M., **Krasnikova O.P., **Zyablov A.N., **ZhibrovaYa.A., *Nikitinsky A.S.

* *N.N.Burdenko Voronezh State Medical Academy, Voronezh*

***Voronezh State University, Voronezh*

In this work the modification of a surface of a pH-selective electrode is made by polymer with molecular imprints of aminoacid - phenylalanine. For the first time attempts are made for definition phenylalanine in blood using a modified potentiometric sensor. Also repeatability of results is estimated in standard test solutions and in real systems.

Ключевые слова: pH-selective electrode, potentiometric sensor, polymer with molecular imprints, phenylalanine.