

УДК 543.2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ КИНЕТИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ИОННОГО ОБМЕНА

© 2000 г. А. М. Долгоносов

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
117975 Москва, ул. Косыгина, 19

Поступила в редакцию 18.06.98 г., после доработки 26.02.99 г.

Разработанная ранее модель внутридиффузионной кинетики, использующая положение о макроскопическом характере электрического поля, возникающего в процессах нестационарного многокомпонентного ионного обмена (МИО), применена для постановки экспериментов по детектированию этого поля. Принцип обнаружения электрических эффектов МИО заключается в детектировании слабых электрических полей путем усиления эффекта за счет обратимого процесса лавинного проскока ко-ионов внутрь ионообменника, происходящего при кратковременной нейтрализации доннановского барьера на межфазной границе. Сконструирована установка для экспериментального исследования электрических эффектов МИО, содержащая ионообменную мембрану, разделяющую три проточные камеры, и измерительную цепь дифференциального потенциометра. Проанализированы условия наблюдения ряда эффектов. Экспериментально обнаружены такие эффекты, как срыв основного состояния системы при введении микрокомпонента, автоколебания потенциала мембраны, чувствительный селективный отклик системы на вводимый микрокомпонент и реакцию системы в виде серии пиков на потенциограмме при введении смеси ионов.

Под эффектами кинетики многокомпонентного ионного обмена (МИО) подразумевают особенности этого процесса, связанные с нарушением монотонности установления равновесия для некоторых из компонентов при постоянных граничных (внешних) условиях. Впервые такой эффект был предсказан теоретически в работе [1] в 1987 году. Дальнейшее развитие теории МИО и первые прямые эксперименты по обнаружению эффекта даны в работах [2–4]. В этих работах проанализированы условия, необходимые для получения эффектов кинетики МИО, и указана их возможная причина: возникновение в зерне ионообменника макроскопического электрического поля, своим воздействием нарушающего монотонность внутридиффузионной кинетики наиболее подвижного из противоионов. За возникновение поля ответственны два противоположных потока компонентов с разной подвижностью и поэтому вся система содержит не менее трех противоионов. В этом взаимоотношении компонентов – главное отличие кинетики МИО от обычно рассматриваемой кинетики ионного обмена. Один из важных выводов математического моделирования кинетики МИО состоит в предсказании условий проявления эффекта: необходимо, чтобы в трехкомпонентной системе направление движения наименее подвижного иона совпадало с направлением движения еще какого-либо компонента, для которого в таком случае монотонность перехода к равновесию нарушается. Дальнейшие работы в этой области

посвящены проверке вывода о макроскопическом электрическом поле, а также детектированию и использованию электрических эффектов, вызываемых этим полем [5–7].

Цель работы состояла в развитии теории и практики исследования электрических эффектов нестационарного многокомпонентного ионного обмена.

ТЕОРИЯ

Численные расчеты по предложенной в работах [3, 4] макроскопической модели кинетики МИО дают для временной зависимости производной потенциала по времени пик типа гауссовой кривой с максимумом, находящимся (по времени, τ_{\max}) вблизи максимума на кинетической кривой, с полушириной Δt намного меньшей τ_{\max} . Из уравнений

$$\phi_0 - \phi = -\frac{2T \sum D_j z_j (a_{0j} - a_j)}{e \sum D_j z_j^2 a_j}, \quad (1)$$

$$\frac{da_i}{dt} = \frac{2\pi^2 D_i}{3d^2} \left[a_{0i} - a_i \left(1 + z_i \frac{\sum D_j z_j (a_{0j} - a_j)}{\sum D_j z_j^2 a_j} \right) \right] \quad (2)$$

где ϕ – среднее по зерну текущее значение электрического потенциала, ϕ_0 – равновесное значение электрического потенциала, e – заряд электрона, z_i – заряд иона i в единицах e ; T – температура в

энергетических единиц (т.е. произведение абсолютной температуры на постоянную Больцмана), D_i – коэффициент внутренней диффузии; a_i и a_{0i} – текущая и равновесная концентрации иона в ионообменнике; t – время от начала процесса; d – диаметр зерна ионообменника) для области вблизи максимума на кинетической кривой компонента x , т.е. при $da_x/dt \approx 0$, получим

$$\phi - \phi_0 \equiv \phi_{MIE} = \frac{T(a_{0x} - a_x)}{e z_x a_x} \equiv -\frac{T}{e z_x} \Delta_x \quad (3)$$

Из выражения (3) следует важный вывод: относительное превышение (Δ_x) максимума пика над равновесным содержанием иона имеет место только при отклонении электрического потенциала (ϕ) от равновесного значения (ϕ_0), т.е. в условиях, приводящих к максимуму на кинетической кривой, разность потенциалов претерпевает скачок, пропорциональный кинетическому эффекту.

Из теории хорошо известно [8], что при возникновении в ионообменнике ко-ионов (например, анионов при катионном обмене) в связи со свободным их распределением в организованном противоионами электрическом поле напряженность последнего резко снижается. Попаданию ко-ионов внутрь ионообменника препятствует, однако, эффект Доннана, связанный, как известно, с возникновением пограничного электростатического барьера той же полярности, что и ко-ионы. Рассмотренные два эффекта, приложенные к одной системе, могут сопровождаться следующими последовательными процессами:

- 1) нейтрализацией доннановского барьера в процессе МИО;
- 2) проскоком ко-ионов внутрь ионообменника;
- 3) нейтрализацией внутреннего электрического поля за счет ко-ионов;
- 4) перераспределением противоионов в отсутствие внутреннего поля;
- 5) восстановлением доннановского барьера при исчезновении внутреннего поля;
- 6) выталкиванием ко-ионов из ионообменника.

Отметим, что процесс 6 возвращает систему в исходное состояние (по присутствию ко-ионов), поэтому в принципе на двух эффектах – возникновении макроскопического электрического поля в кинетическом ионообменном процессе и эффекте Доннана – можно организовать автоколебательный процесс.

ЗАДАЧИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

С общей точки зрения объект исследования – электрохимическая многокомпонентная гетерофазная ионообменная нестационарная система. Наиболее удобно изучать эволюцию во времени

электрических свойств системы. Ввиду связи, описываемой выражением (3), полученный результат будет характеристикой кинетического поведения системы: в отсутствие кинетических эффектов изменение во времени потенциала ионообменника будет близко к нулю, а при проявлении кинетических эффектов оно существенно возрастет.

Исследуемая система может находиться в двух качественно различных состояниях: первое, когда в ионообменнике ко-ионов нет, назовем *эквивалентным*, второе, когда присутствие ко-ионов в ионообменнике значительно, назовем *сверхэквивалентным*. Пограничная область между эквивалентным и сверхэквивалентным состояниями составляет *переходную* область, причем к ней следует отнести только те состояния, из которых происходит самостоятельный переход системы в эквивалентное состояние.

Параметрами, управляющими состоянием системы, могут служить как концентрации компонентов, так и внешнее электрическое поле. С помощью управляющих параметров система должна поддерживаться в основном – эквивалентном – состоянии, которому соответствует потенциал ϕ_E , близкий к потенциалу состояния переходной области ϕ_T . Различие между этими потенциалами $|\phi_E - \phi_T|$ должно быть меньше разности потенциалов, возникающей в нестационарном процессе МИО (см. (3)), т.е.

$$\phi_{MIE} + \phi_E > \phi_T$$

$$\phi_E < \phi_T$$

$$\phi_{MIE} + \phi_E < \phi_T$$

$$\phi_E > \phi_T$$

Из уравнения (3) также следует, что при возникновении кинетического эффекта величина ϕ_{MIE} должна быть *отрицательной* для рассматриваемого здесь случая обмена катионов; случай же анионов получим при смене знаков зарядов и равенств на противоположные. Следовательно неравенства (4а) здесь не выполняются, а представляют интерес только неравенства (4б).

Далее, для (4б), возможны два варианта:

– 1-й, когда имеет место обратимое нарушение основного состояния и ширина переходной области $\delta\phi_T$ удовлетворяет условию

$$\delta\phi_T > \phi_T - \phi_E - \phi_{MIE}; \quad (5)$$

– 2-й, для случая необратимого нарушения основного состояния (“срыва”), когда неравенство (5) не выполняется.

Хотя оба варианта представляют научный интерес, однако несмотря на гораздо большую сложность, первый вариант более предпочтителен для систематических исследований, так как оставляет систему в эквивалентном состоянии.

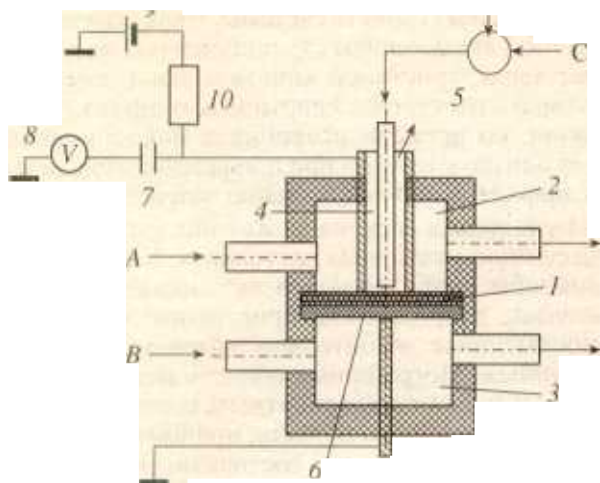


Рис. 1. Схема установки. 1 — ионообменная мембрана; 2, 3, 4 — проточные камеры; 5 — дозатор; 6 — электрод-сетка; 7 — конденсатор, 8 — вольтметр, 9 — источник ЭДС, 10 — резистор. А, В, С — растворы, подаваемые в проточные камеры.

Итак, **первоочередной задачей** исследования является перевод системы в основное состояние, для которого выполняется неравенство (46); **второй задачей** исследования является установление режима (ширины переходной области, значений Φ_{ME} и Φ_E), требующегося для практической реализации неравенства (5). Менее принципиальной, но технически наиболее сложной является **третья задача** исследования — создать режим в рамках первого варианта для точного возврата системы в одно и то же основное состояние. Указанные цели исследования достигались созданием экспериментальной установки и выбором рассмотренных химических, гидродинамических и электрических параметров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на установке, схема которой дана на рис. 1. Ее главным элементом являлись ионообменная мембрана 1, разделявшая три гидравлически не связанные проточные камеры: две вспомогательные (2 и 3) и аналитическую 4. К аналитической камере был подсоединен шприцевой дозатор 5. Поле в мембране измеряли с помощью двух электродов: сетки 6 и кольцевого (стенка аналитической камеры 4). Электроды связывались последовательно через конденсатор 7 с высокоомным входом вольтметра 8, подключенного через аналого-цифровой преобразователь к персональному компьютеру IBM PC 486 с необходимым программным обеспечением. С помощью цифро-аналогового преобразователя 9 задаваемое компьютером постоянное напряжение (0 ± 5 В, точность 1 мВ) подавалось на электроды ячейки через резистор 10, номинал которого имел поря-

док сопротивления мембраны. Мембрана катионообменная (марки использовавшихся мембран: SKE-40, SKE-708, SKE-596, SKE-503, Nafion, промышленная мембрана МК-40 (Россия)), имела форму круглой пластинки диаметром 20 мм. Электроды изготавливали из благородных металлов (платиновая сетка и палладиевая трубка).

В аналитическую камеру 4 подавали бидистиллированную воду (С); во вспомогательную камеру 3 подавали 0.25–0.75 мМ раствор ортофосфорной или серной кислоты (В); в камеру 2 подавали 2–25 мМ раствор (А) хлорида или сульфата натрия или иодида тетраметиламмония (ТМА; 2–5 мМ). Растворы пропускали через камеры с объемной скоростью 0.5–1.0 мл/мин. Перед измерениями система длительное время (не менее часа) выдерживалась в указанном режиме. Этот же режим поддерживался и при проведении опытов. В начале каждого опыта в поток С с помощью дозатора 5, расположенного непосредственно перед аналитической камерой, вводили 10–20 мкл пробы. Все реактивы, использовавшиеся для приготовления растворов, имели квалификацию х.ч. или ос.ч., вода — бидистиллят.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [7] описана зависимость потенциала мембраны от времени, когда в измерительную цепь вольтметра не был включен конденсатор. Перед началом измерений регистрировалась горизонтальная линия, отвечающая $\Phi = \text{const}$. После начала опыта на потенциометрической кривой имелся протяженный горизонтальный участок, после которого появлялся узкий пик. Время выхода пика (с момента начала опыта) было примерно постоянным и обычно составляло десятки минут. В случае неустойчивости системы после выхода пиков потенциал мембраны не возвращался к исходному значению.

В настоящей работе для схемы с последовательно включенным конденсатором неустойчивость состояния иллюстрируют рис. 2–3. Первый из них демонстрирует явление необратимого срыва основного состояния системы (рис. 2а) и возврат системы в исходное состояние путем наложения внешнего поля в 100 мВ (рис. 2б). Этот опыт указывает на электрический характер явления. Эффект обратимого нарушения основного состояния системы демонстрируется на рис. 3. Он возникает, если исходное состояние системы несколько удалено от переходной области состояний. Необычным оказалось влияние количества вводимого иона калия на поведение системы: его увеличение сверх некоторой величины сказывалось не на высоте или площади пика, а на числе пиков.

Основываясь на рассмотренной выше теории, наблюдавшимся явлениям можно дать следующее объяснение. В основном состоянии имеет место стационарное разделение зон катионов натрия

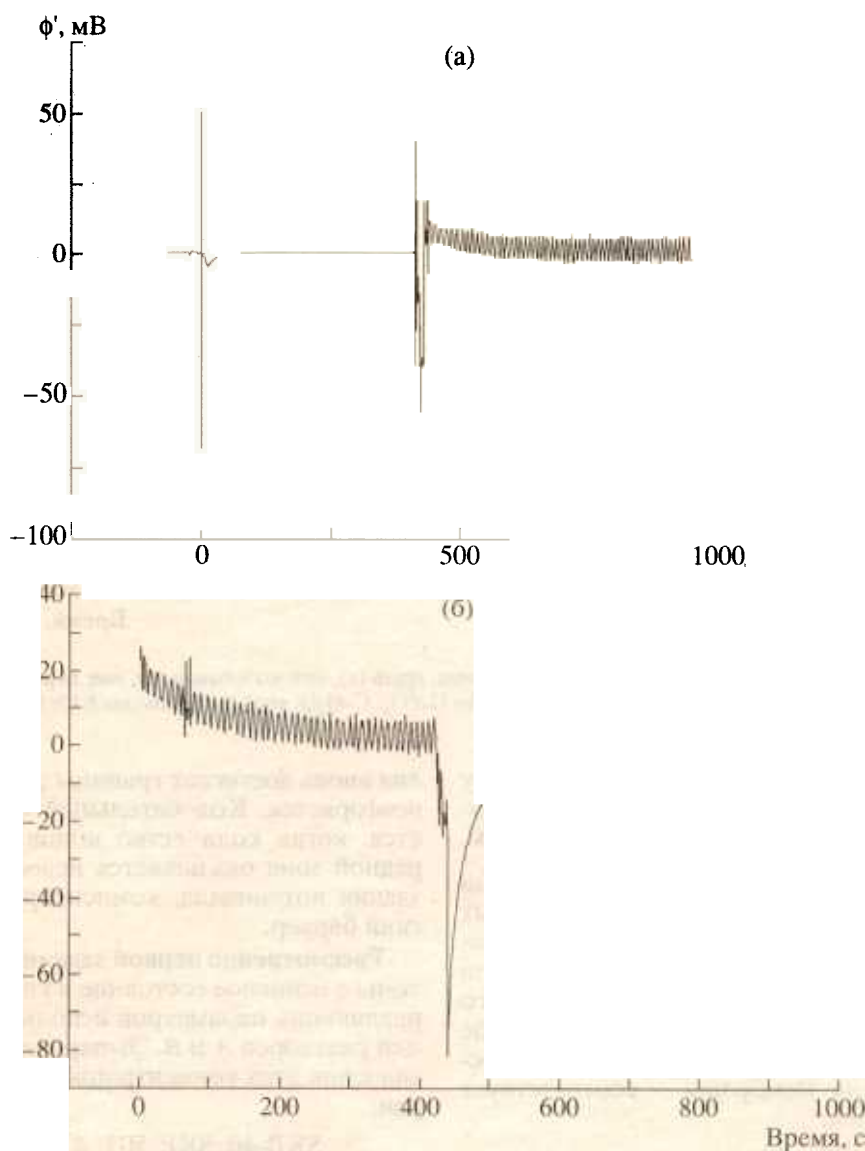


Рис. 2. Управление срывом основного состояния с помощью внешнего потенциала. Мембрана Nafion, растворы: A – 2.23 мМ Na₂SO₄; B – 0.7 мМ H₃PO₄; C – H₂O; введено 0.02 нмоль KCl; внешний потенциал (мВ): (а) – 0, (б) – +100.

(или другого малоподвижного катиона) и водорода внутри мембраны с потенциалом $\phi \approx \phi_0$ (речь идет о кинетической составляющей полного потенциала, входящей в выражения (1) и (3); другими составляющими полного потенциала на поверхности мембраны являются потенциальный барьер Доннана ϕ_D и внешний потенциал V). Потенциал ϕ в окрестности кольцевого электрода положителен, так как способствует уравниванию скоростей высокоподвижных ионов водорода и малоподвижных ионов натрия. Условия подобрали таким образом, что доннановский потенциал ϕ_D компенсировался не полностью и анионы в мембрану не попадали.

В первое время после контакта мембраны с ионами калия фронт калия расположен вдали от гра-

ницы раздела зон макрокомпонентов, эта граница не смещается и поэтому потенциал системы сохраняется неизменным. При достижении фронтом ионов калия (еще менее подвижных в ионообменнике, чем ионы натрия) границы раздела зон торможение протонов усиливается, что соответствует увеличению (положительного) потенциала ϕ кольцевого электрода на величину порядка $|\phi_{ME}|$. Условия эксперимента подобраны так, что возросший потенциал уже полностью компенсирует доннановский потенциал, и внутрь мембраны из вспомогательной камеры проскакивают анионы, резко изменяя картину ионных токов, а значит, быстро уменьшая до очень малых значений кинетический потенциал ϕ . Этой фазе процесса соответствует пик на потенциограмме. Если поток проникающих

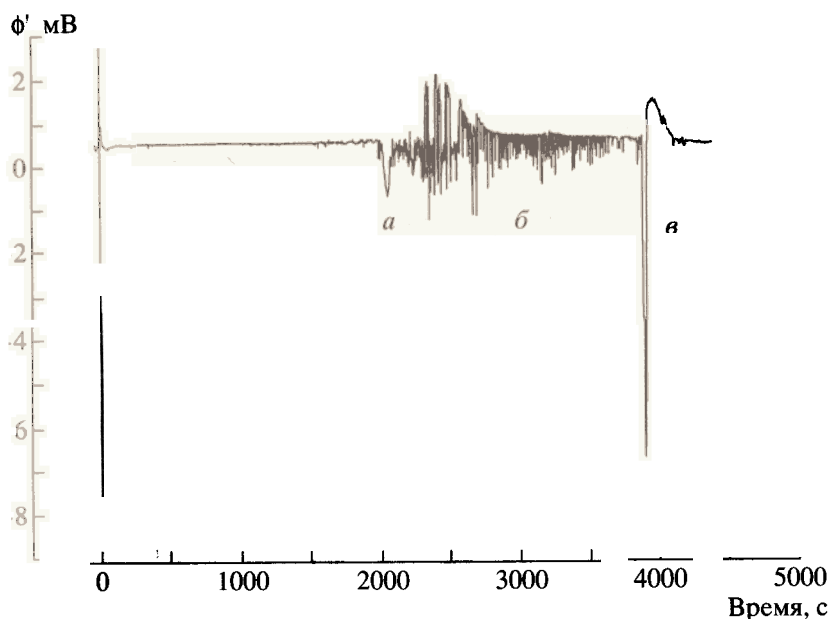


Рис. 3. Стадии обратимого нарушения основного состояния: срыв (*а*), автоколебания (*б*), пик перед стабилизацией (*в*). Мембрана SKE-503, растворы: *A* – 3.5 мМ ТМА; *B* – 0.5 мМ H_3PO_4 ; *C* – H_2O ; введено 0.2 нмоль КСл; внешний потенциал – 0 мВ.

в мембрану ко-ионов превышает или равен потоку выводимых из мембраны ко-ионов, то срыв основного состояния системы становится необратимым.

С другой стороны, нет препятствий диффузии анионов в сопровождении наиболее подвижных катионов – протонов – из мембраны в аналитическую камеру. Удаление из мембраны анионов, при условии восстановления для них доннановского барьера, приводит к возврату системы в исходное состояние. Эта фаза процесса – восстановление основного потенциала мембраны – соответствует заднему фронту пика.

Очевидно, что количество введенных в начале опыта ионов калия влияет на параметры его фронта в мембране. При достаточно большом количестве введенного микрокомпонента становится возможным образование параллельной поверхности раздела зон макрокомпонентов периодической, двухволновой, структуры зоны микрокомпонента. Действительно, при достижении фронтом ионов калия границы раздела зон ионов натрия и водорода происходит быстрое вытеснение ионов натрия из зоны соприкосновения в сторону аналитической камеры. По мере удаления от границы раздела зон скорость вытеснения ионов натрия падает, так как условия для проявления этого кинетического эффекта исчезают. Как уже отмечалось, исчезновению эффекта способствует и проскок в мембрану ко-ионов. Фронт вытесненных ионов натрия останавливается внутри зоны ионов калия и таким образом делит ее на две части. После восстановления основного потенциала восстанавливается под его влиянием и более высокая скорость перемещения щелочных катионов. Когда фронт ионов ка-

лия вновь достигает границы раздела зон, картина повторяется. Колебательный процесс прекращается, когда количество ионов калия в его очередной зоне оказывается недостаточным для создания потенциала, компенсирующего доннановский барьер.

Рассмотрение первой задачи. Для перевода системы в основное состояние в качестве главных управляющих параметров использовали концентрации растворов *A* и *B*. Эмпирически были найдены значения этих концентраций для различных мембран:

SKE-40, SKE-503: *A* = 12 мМ NaCl,

B = 0.5 мМ H_3PO_4 ;

SKE-596: *A* = 15 мМ NaCl, *B* = 0.4 мМ H_3PO_4 ;

Nafion: *A* = 3 мМ Na_2SO_4 , *B* = 0.75 мМ H_3PO_4 ;

МК-40: *A* = 20 мМ NaCl, *B* = 0.75 мМ H_2SO_4 .

Возможность использования в качестве управляющего параметра внешнего потенциала была реализована для разных систем, например, в случае SKE-708: *A* = 4.0 мМ NaCl, *B* = 0.2 мМ H_3PO_4 , $\phi_E = +670$ мВ. Варьируя значения концентраций растворов *A* и *B*, нашли, что основное состояние ограничено областью изменения этих величин приблизительно на $\pm 10\%$. Вне таких областей сколько-нибудь значительная реакция системы на ввод третьего компонента не наблюдалась.

В общем случае, когда решена только первая задача исследования, а цели второй задачи не достигнуты, на описанной выше установке можно наблюдать автоколебания и срывы основного состояния. На рис. 2–3 даны иллюстративные при-

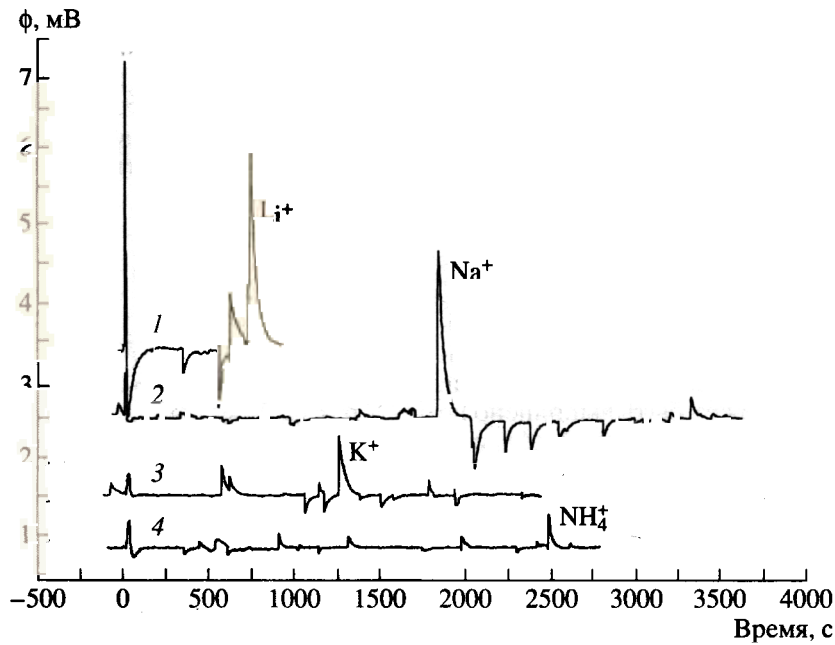


Рис. 4. Потенциограммы щелочных катионов:

1 – лития (мембрана SKE-503, внешний потенциал –300 мВ; растворы: А – 3.2 мМ ТМА; В – 0.5 мМ H_3PO_4 ; С – H_2O ; введено 200 пмоль LiCl); 2 – натрия (условия те же; внешний потенциал –200 мВ; введено 100 пмоль NaCl); 3 – калия (условия те же; введено 100 пмоль KCl); 4 – аммония (условия те же, внешний потенциал –220 мВ; введено 100 пмоль NH_4Cl).

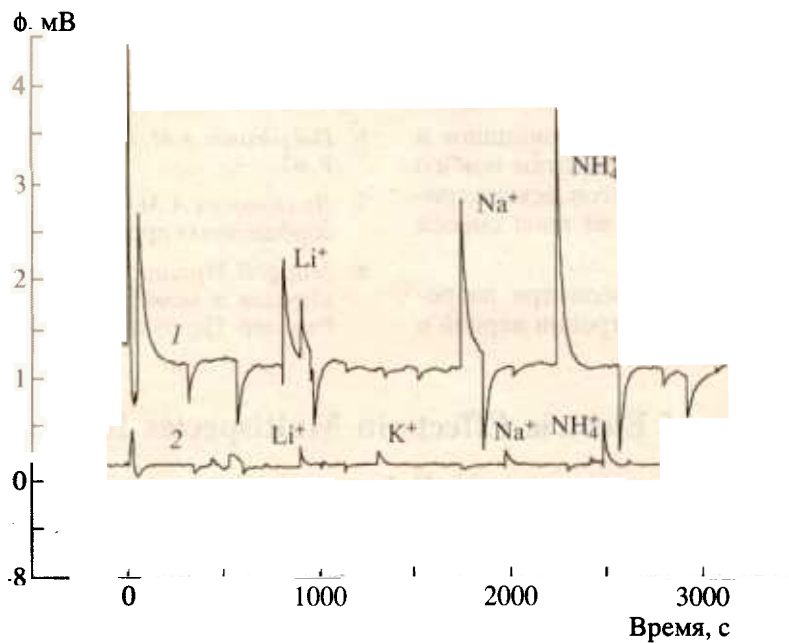


Рис. 5. Потенциограммы смесей катионов.

1 – разделение трехкомпонентной смеси. Мембрана SKE-503, внешний потенциал –300 мВ; растворы: А – 2.88 мМ ТМА; В – 0.45 мМ H_3PO_4 ; С – H_2O ; введено: $(80\text{Li}^+ + 40\text{Na}^+ + 40\text{NH}_4^+)$ пмоль.

2 – разделение четырехкомпонентной смеси. Мембрана SKE-503, внешний потенциал –300 мВ; растворы: А – 3.2 мМ ТМА; В – 0.5 мМ H_3PO_4 ; С – H_2O ; введено: $(64\text{Li}^+ + 40\text{K}^+ + 32\text{Na}^+ + 32\text{NH}_4^+)$ пмоль.

меры таких эффектов. Их можно разделить на две группы: необратимый срыв режима из квазистабильного состояния переходной области (рис. 2а) и вывод системы из необратимого срыва путем изменения значения управляющего параметра (внешнего потенциала; рис. 2б); обратимое нарушение основного состояния при введении большого количества третьего компонента (рис. 3).

Рассмотрение второй задачи. Еще не вполне ясны причины, влияющие на ширину переходной области. Очевидно, они связаны со свойствами мембраны и тех ко-ионов, которые способны проникать в мембрану в условиях переходной области. Однако неравенство (5) может быть выполнено не только за счет расширения переходной области, но и за счет удаления основного состояния (в пределах его существования) от переходной области, а также за счет снижения величины кинетического потенциала $|\Phi_{MIE}|$. Указанные возможности были испытаны в нижеследующих примерах с **малыми флуктуациями основного состояния**.

На рис. 4 демонстрируются результаты экспериментов по изучению избирательного отклика системы на введение в качестве пробы растворов щелочных катионов. В этих опытах наблюдалась достаточно хорошая воспроизводимость времени выхода индивидуальных пиков компонентов, однако по амплитуде сколько-нибудь удовлетворительной воспроизводимости достигнуто не было. Отметим также высокую чувствительность системы к вводимым катионам, количество которых составляло 10^{-11} – 10^{-10} моль.

Способность предложенных здесь принципов и эффектов служить базой для разработки нового метода анализа смесей электролитов демонстрируют примеры реакции системы на ввод смесей ионов (рис. 5).

В заключение отметим, что несмотря на результаты, полученные при рассмотрении первой и

второй задач, к сожалению еще не достигнуто такой степени понимания процессов, которая необходима для полного решения третьей задачи исследования. Успех в ее решении даст возможность ставить количественно воспроизводимые эксперименты и рассматривать задачи аналитической химии.

Автор глубоко признателен В.В. Ягову, Т.В. Авгуль и А.С. Короткову (ГЕОХИ РАН) за помощь в создании экспериментальной установки, а также Ю.Э. Киришу и Ю.М. Попкову (НИФХИ им. Л.Я. Карпова) за любезно предоставленные мембраны.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-03-33093).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hwang Y.-L., Helfferich F.G. // *React. Polym.* 1987. V. 5. P. 237.
2. Yoshida H., Kataoka T. // *Chem. Engin. J.* 1988. V. 39. P. 55.
3. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Прудковский А.Г. // *Докл. АН СССР.* 1995. Т. 342. № 1. С. 53.
4. Dolgonosov A.M., Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Prudkovsky A.G. // *React. Funct. Polym.* 1995. V. 28. P. 13.
5. Долгоносов А.М. // *Докл. АН СССР.* 1996. Т. 346. № 1. С. 56.
6. Dolgonosov A.M. // *React. Funct. Polym.* 1997. V. 34. P. 47.
7. Долгоносов А.М., Авгуль Т.В. // *Теория и практика сорбционных процессов.* 1997. Вып. 22. С. 4.
8. Морф В. *Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / Пер. с англ. Ред. пер. Петрухин О.М. М.: Мир, 1985. 280 с.*

Experimental Study of Electric Effects in Multispecies Ion-Exchange Kinetics

A. M. Dolgonosov

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 19, Moscow, 117975 Russia*

The model of internal diffusion kinetics developed previously that takes into account the macroscopic nature of the electric field occurring in the transient processes of multispecies ion exchange (MIE) was applied to carrying out experiments on the detection of this field. The electric effects of MIE are detected by weak electric fields amplified through a reversible avalanche breakthrough of coions into the ion exchanger. This breakthrough occurs when the Donnan potential at the interface is neutralized for a short time. A setup is designed for experimental studies of the electric effects of multispecies ion exchange. The setup consists of an ion-exchange membrane separating three flow chambers and the measuring circuit of a differential potentiometer. The conditions under which some effects are observed were analyzed. The following effects were observed experimentally: a breakdown of the ground state of the system when a trace component is added, autooscillations of the membrane potential, a sensitive and selective response of the system to the added trace component, and a series of potential peaks as a response to a mixture of ions added.