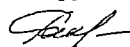


50

На правах рукописи



Рожкова Анна Геннадьевна

Метод разделение электролитов и этиленгликоля диализом с ионообменными  
мембранами

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



Воронеж 2008

Работа выполнена в Воронежском государственном университете.

Научный руководитель: доктор химических наук,  
*Бутьирская Елена Васильевна.*

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
*Котов Владимир Васильевич.*  
доктор химических наук, профессор  
*Кулапина Елена Григорьевна.*

Ведущая организация: Липецкий государственный технический университет

Защита состоится «31» октября 2008 года в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д.212.038.19 при Воронежском государственном университете по адресу: 394006 Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета.

Автореферат разослан «29» сентября 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



*Крысин М.Ю.*

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Разработка методов разделения электролитов и неэлектролитов является одной из важнейших задач аналитической химии, связанной с поиском путей повышения аналитических свойств компонентов смесей. Для разделения электролитов и неэлектролитов применяют хроматографию, экстракцию, осаждение, дистилляцию, электрохимические методы. Экономическая предпочтительность и экологическая целесообразность метода диализа в сравнении с большинством данных способов определяет актуальность поиска явлений, которые могут быть положены в основу разделения электролитов и неэлектролитов безреагентным методом диализа. В этом плане перспективным представляется использование явления Доннана, следствием которого является исключение диффузионного потока электролита при диализе электролитов и неэлектролитов. Влияние структурных особенностей мембраны на характеристики разделения при диализе определяет актуальность проведения структурного анализа ионообменных мембран. Среди подходов к исследованию структуры веществ в последнее время характерна тенденция возрастающей роли компьютерных методов. Структурный анализ ионообменных мембран методами квантовой химии при сорбции мембранами органических молекул в литературе отсутствует.

Отсутствие рациональных методов разделения электролитов и неэлектролитов и необходимость развития методов структурного анализа веществ делают данное исследование актуальным.

Работа выполнена в соответствии с Координационным планом Научного Совета РАН по адсорбции и хроматографии на 2006-2009 годы по теме «Изучение механизма межмолекулярных взаимодействий и закономерностей удерживания (№ темы 2.15.6.2.Х. 65)».

**Целью данной работы** является разработка метода разделения электролитов и неэлектролитов диализом с ионообменными мембранами на примере разделения этиленгликоля и солей щелочных металлов, а также структурный анализ ионообменных мембран методами квантовой химии.

**В работе решались следующие задачи:**

- разработка и обоснование метода диализа с ионообменными мембранами для разделения электролитов и неэлектролитов на основе явления Доннана;
- экспериментальное определение характеристик разделения и потоков этиленгликоля и соли через ионообменные мембраны МК-40, МА-41 в различных ионных формах из водно-солевых растворов ЭГ; исследование влияния концентраций электролита и неэлектролита на характеристики разделения;
- структурный анализ репрезентативных фрагментов исследованных систем методами квантовой химии;
- выяснение механизма транспорта ЭГ через ионообменные мембраны и обоснование на его основе различий между величинами потоков этиленгликоля через ионообменные мембраны МК-40, МА-41 в различных ионных формах.

**Научная новизна** работы заключается в том, что

- Разработан метод диализа с ионообменными мембранами для разделения ЭГ и солей щелочных металлов, основанный на явлении Доннана, исследованы характеристики разделения, обоснован рациональный подбор ионообменных мембран для отделения этиленгликоля от электролитов.
- Проведен структурный анализ водных, водно-солевых растворов ЭГ и ионообменных мембран и на его основе предложен механизм переноса ЭГ через ионообменные мембраны.
- Для сравнительной оценки транспортных характеристик этиленгликоля в водных, водно-солевых растворах и ионообменных мембранах рассчитаны энергии активации самодиффузии этиленгликоля в данных системах, обоснована зависимость величин потоков ЭГ от типа и ионной формы мембраны.

**Практическая значимость.** Предложен метод диализа для выделения этиленгликоля из растворов, содержащих минеральные соли. Метод может быть использован для извлечения этиленгликоля из различных сточных вод: отработавших теплоносителей, стоков производства полиэфирных волокон и пленок, а также для выделения ЭГ из маломинерализованных растворов и по-

следующего определения малых его концентраций титриметрическим анализом.

Разработанные вычислительные методы используются при разработке учебных курсов для студентов химического факультета Воронежского государственного университета.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Метод разделения электролитов и неэлектролитов, основанный эффекте Доннана.
- Зависимость характеристик разделения от концентрации электролита и неэлектролита на примере диализа с ионообменными мембранами растворов солей щелочных металлов и этиленгликоля.
- Закономерности в изменении характеристик разделения растворов солей щелочных металлов и этиленгликоля при изменении типа и ионной формы мембраны.
- Структурный анализ ионообменных мембран и объяснение на его основе зависимости времени разделения от типа и ионной формы мембраны.
- Механизм транспорта этиленгликоля в водных, водно-солевых растворах и ионообменных мембранах.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на двух Международных и двух Всероссийских конференциях: "International Congress of Analytical Sciences" (ICAS) (Moscow, 2006); X Международная конференция "Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии" (Москва, 2006); "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах" (ФАГРАН-2006) (Воронеж, 2006); II Всероссийская научная конференция с международным участием "Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья" (Белгород, 2006).

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 12 публикациях, 7 из которых в журналах, входящих в перечень ВАК.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, включающего 142 наименования. Работа

изложена на 129 страницах текста, иллюстрирована 29 рисунками и содержит 23 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** охарактеризованы мембранные методы разделения в аналитической химии, проведен анализ известных литературных данных по диффузии электролитов и неэлектролитов через ионообменные мембраны, а также анализ работ, посвященных расчету структуры различных форм молекулы ЭГ. Отмечено, что перенос неэлектролита через ионообменную мембрану при диализе возможен при любых значениях его концентрации в разделяемом растворе (в принимающей секции – растворитель), поток же электролита при малых значениях концентрации исчезает вследствие доннановского исключения. Это следует из выражения потока электролита, полученного с использованием соотношения Доннана:

$$J_{\text{эл}} \approx K_D \frac{\bar{D}}{\delta} \frac{C^n}{X} \sim 0 \quad \text{при} \quad \frac{C}{X} \ll 1 \quad (1)$$

$\bar{D}$  - коэффициент диффузии электролита в мембране,  $X$  – концентрация фиксированных ионов в мембране,  $C$  – концентрация электролита в исходном растворе,  $\delta$  - толщина мембраны,  $K_D$  - константа Доннана, в случае 1:1 электролита  $n=2$  – для однородной мембраны,  $n<2$  – для неоднородной мембраны.

Доннановское исключение электролита из мембраны может быть положено в основу разделения растворов электролитов и неэлектролитов с малой концентрацией электролита и произвольной концентрацией неэлектролита. Впервые наличие донановского исключения для разделения электролитов и неэлектролитов реализовано в работе [С. Магеске, Н. Хеллер, Disc. Faraday Soc., 21,101, 1956]. Авторы данной работы не получили высоких значений коэффициентов разделения, поэтому метод не получил, к сожалению, дальнейшего развития.

**Во второй главе** приведена характеристика, объектов исследования и методики, используемые в работе. В настоящей работе эксперименты проводились с использованием сильнокислотных (фиксированные ионы  $\text{SO}_3^-$ ) и высоко-

коосновных (фиксированные ионы- $N^+(CH_3)_3$ ) ионообменных мембран на основе стирола и дивинилбензола марок МК-40 и МА-41 производства ОАО «Азот» (г.Щекино). Мембраны переводили в солевые формы. Рабочие растворы готовили из этиленгликоля и навесок химически чистых сульфата натрия и нитрата калия.

Диализ растворов осуществляли в 2-х секционной термостатируемой ( $25^\circ\text{C}$ ) ячейке из стекла с закрепленной между секциями исследуемой мембраной в течении 30 минут, при перемешивании. Контроль за ходом диализа осуществляли, анализируя раствор в приемной секции. Этиленгликоль определяли обратным дихроматометрическим титрованием, ионы  $K^+$ ,  $Na^+$  – методом фотометрии пламени (ФП). Предел обнаружения ионов натрия и калия методом ФП составлял  $2 \cdot 10^{-5}$  М или  $4,6 \cdot 10^{-7}$  г/мл; этиленгликоля –  $6,4 \cdot 10^{-4}$  М или  $4,0 \cdot 10^{-5}$  г/мл.

Для расчета коэффициентов распределения  $K_d = \bar{C}/C$  определили концентрацию ЭГ  $\bar{C}$  в мембране при контакте в течении суток образца мембраны со 100 мл исследуемого раствора с последующей десорбцией,  $C$  – концентрация раствора.

Структурный анализ и расчет ИК-спектров индивидуальных молекул ЭГ и репрезентативных фрагментов водных, водно-солевых растворов ЭГ и ионообменных мембран проводили с использованием программы Gaussian03 методом Хартри-Фока. Для систем, не содержащих ионы калия, применен базис 6-31G для систем, содежащих ионы калия - базис 3-21G. Исследование водных растворов ЭГ так же проведено с использованием встроенной в программу Gaussian03 модели РСМ, учитывающей эффекты сольватации.

**Третья глава** посвящена исследованию диффузионного переноса этиленгликоля через ионообменные мембраны из водных и водно-солевых растворов и обоснованию метода разделения этиленгликоля и сильных электролитов. Во всех экспериментах, для исключения обмена ионов, мембраны использовали в ионных формах, соответствующих виду минеральной добавки, а именно мембрана МК-40 в  $K^+$ - и  $Na^+$ - формах: электролиты  $Na_2SO_4$  и  $KNO_3$  соотв.ствен-

но, а мембрана МА-41 в  $\text{NO}_3^-$ -форме, электролит  $\text{KNO}_3$ .

В разделе 3.1 приведены результаты экспериментального исследования влияния концентраций ЭГ и сильного электролита сульфата натрия на диффузионный перенос ЭГ через ионообменную мембрану МА-41 в  $\text{SO}_4^{2-}$  форме.

Концентрацию ЭГ изменяли от 0,01 до 1 М, концентрацию сульфата натрия - от 0,01 до 0,20 М. В течении первых 5 – 10 минут наблюдали практически линейный рост содержания ЭГ в приемной секции диализатора, рис.1, что позволяет описать диффузию на начальных участках постоянной величиной плотности потока этиленгликоля через ионообменные мембраны  $J$  (моль/см<sup>2</sup>с), которую рассчитывали по формуле:

$$J = \frac{C_{\text{ЭГ}} \times V}{S \times t} \quad (2),$$

где  $C_{\text{ЭГ}}$  – концентрация этиленгликоля в приемной секции диализатора, моль/л;  $S$  – рабочая площадь мембраны, см<sup>2</sup>;  $t$  – время, прошедшее с начала эксперимента до отбора пробы, с;  $V$  – объем секции, л.

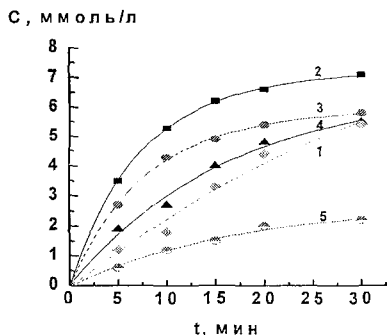


Рис.1 Зависимость концентрации этиленгликоля в пермеате от времени при диффузии через мембрану МА-41 в  $\text{SO}_4^{2-}$ -форме из 0,1 М растворов этиленгликоля, не содержащего (1) и содержащего (2-5) сульфат натрия в концентрациях: 2 – 0,01М; 3 – 0,05М; 4 – 0,10 М; 5 – 0,20 М.

При переносе ЭГ из водного раствора в интервале концентраций от 0,01 до 0,10 М наблюдается значительный рост плотности потока  $J$ , а затем влияние



концентрации на величину  $J$  ослабевают. В целом, при изменении концентрации ЭГ в 100 раз (от 0,01 до 1,00 М) плотность потока увеличивается всего в два с лишним раза, рис. 2а. Исследование переноса электролита из водно-солевого раствора показало, что при концентрации соли, равной 0,01М, сульфат натрия через мембрану не переносится, а с увеличением его концентрации до 0,20М плотность потока ионов натрия увеличивается, рис. 2б. Это может быть объяснено, если рассчитать потоки электролита по формуле (1). Взяв в качестве исходных величин в формуле (1) значения коэффициента диффузии иона натрия в мембране равным  $\bar{D} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 / \text{с}$ ,  $X = 3 \text{ ммоль/г}$ ,  $\delta = 0,06 \text{ см}$  и  $n=1,37$  получаем, что для концентрации электролита  $C = 0,01\text{М}$  значение потока  $J = 7,3 \cdot 10^{-13} \text{ моль/см}^2\text{с}$ , а для  $c = 0,20 \text{ М}$  значение  $J = 4 \cdot 10^{-11} \text{ моль/см}^2\text{с}$ . Таким образом, при  $C = 0,01 \text{ М}$  электролит в приемной секции не должен обнаруживаться.

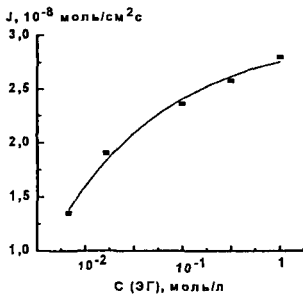


Рис. 2а Влияние концентрации ЭГ в исходном растворе на величину плотности его диффузионного потока  $J$  через мембрану МА-41

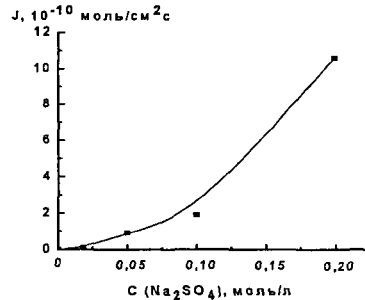


Рис. 2б Зависимость плотности диффузионного потока ионов натрия через мембрану МА-41 от концентрации сульфата натрия в растворе ЭГ ( $C_{ЭГ} = 0,10\text{М}$ )

Для оценки эффективности разделения рассчитали коэффициенты разделения ЭГ и сульфата натрия по формуле:

$$\alpha = (C_{ЭГ} / C_{Me^+}) / (C_{ЭГ}^0 / C_{Me^+}^0) \quad (3),$$

где  $C_{ЭГ}, C_{Me^+}$  — концентрации ЭГ и ионов (катионов) металла в приемной секции

диализатора через 30 мин после начала диализа;  $C_{ЭГ}^0, C_{Me}^0$  – исходные концентрации ЭГ и ионов (коионов) металла в разделяемом растворе.

Расчитанные коэффициенты разделения ( $\alpha$ ) и коэффициенты распределения ЭГ ( $K_d$ ) для растворов, содержащих 0,10 М ЭГ и сульфат натрия, с использованием мембраны МА-41 приведены в табл. 1. Из табл.1 видно, что при разделении раствора, содержащего 0,1 М ЭГ и 0,01М сульфат натрия, коэффициент разделения  $\alpha=5040$ , то есть разделение полное..

При увеличении концентрации сульфата натрия в разделяемом растворе вследствие доннановской сорбции происходит снижение коэффициентов разделения  $\alpha$ , однако их значения также достаточно высокие, чтобы можно было говорить о практически полном разделении ЭГ и соли. Из таблицы 1 следует, что с ростом концентрации соли коэффициент распределения ЭГ между мембраной и раствором снижается.

Таблица 1.

*Зависимость коэффициентов разделения  $\alpha$  и коэффициентов распределения этиленгликоля  $K_d$  от концентрации сульфата натрия в разделяемом растворе (диализ 0,1М ЭГ и сульфата натрия с мембраной МА-41)*

$C_{Na^+}^0$ , моль / л	$\alpha$	$K_d$
0,02	4120±0,58	1,08
0,1	292±0,58	0,83
0,2	265±0,65	0,28
0,4	38±0,55	0,14

Таким образом, диализ с ионообменными мембранами позволяет получить практически чистый компонент- этиленгликоль- из маломинерализованных растворов. Анализ состава сточных вод антифризов и установленные закономерности влияния концентрации ЭГ и соли на характеристики разделения позволяют сделать вывод, что рациональным для проведения диализа является раствор с концентрацией ЭГ 0,10 М и электролита с концентрацией 0,01М.

**В разделе 3.2** приведены результаты по изучению влияния типа мембраны (катионо- или анионообменная) и ее ионной формы на перенос 0,10 М ЭГ из растворов, не содержащих добавки минеральных ионов. Из кривых, приведен-

ных на рис.3, следует, что на скорость диффузии ЭГ влияет ионная форма мембраны.

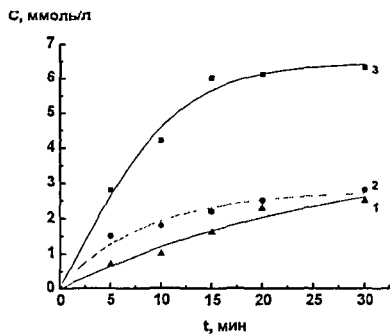


Рис 3 Зависимость концентрации этиленгликоля в приемной секции диализатора от времени при диффузии 0,10 М ЭГ через ионообменные мембраны: 1 – МК-40, Na-форма, 2 – МА-41, NO<sub>3</sub>-форма, 3 – МК-40, K-форма

Транспорт ЭГ через мембрану МК-40 в K- форме протекает намного быстрее, чем через эту же мембрану в Na-форме. Это объясняется разным типом гидратации ионов: калий гидратирован отрицательно, натрий - положительно.

Экспериментальные данные представлены в виде зависимости  $-\ln(1-F)$  от времени диализа ( $F$  – степень достижения равновесия процесса). Линейность этих зависимостей для первых 15 минут свидетельствует, что перенос ЭГ через мембраны в начале процесса контролируется внешней диффузией. Отклонение от линейности на конечных участках свидетельствует о возрастании в конце процесса роли внутридиффузионного фактора и снижении градиента концентрации ЭГ в ходе эксперимента.

В разделе 3.3 проведено исследование влияния ионной формы мембраны на диффузионный перенос ЭГ через мембрану из водно-солевых растворов ЭГ и на эффективность метода диализа.

Проведенные исследования показали, что во всех случаях 0,01 М добавки электролитов сульфата натрия и нитрата калия существенно увеличивают перенос ЭГ через ионообменные мембраны, рис. 5.

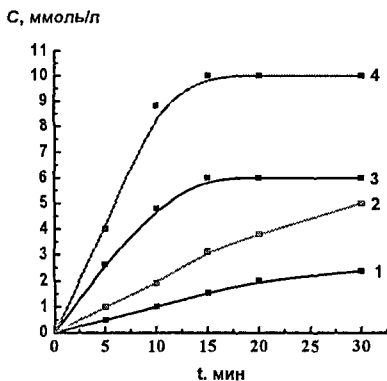


Рис 5 Зависимость концентрации ЭГ в приемной секции диализатора от времени при его диффузии через мембрану МК-40 в натриевой форме из растворов: 1 – 0,10М ЭГ, 2 – 0,10М ЭГ и 0,01 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и в калиевой форме из растворов: 3 – 0,10М ЭГ, 4 – 0,10 М ЭГ и 0,01 М  $\text{KNO}_3$

Были рассчитаны величины  $P/P_0$  для начальных участков кинетических кривых, где  $P$  – проницаемость ЭГ из раствора с добавкой электролита, а  $P_0$  – его проницаемость для тех же мембран из растворов ЭГ, не содержащих электролит. Проницаемости рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{Jl}{C_1 - C_2} \quad (4),$$

где  $J$  – плотность диффузионного потока, моль/см<sup>2</sup>с;  $C_1, C_2$  – концентрации вещества на границах мембрана-раствор в фазе раствора, моль/л;  $l$  – толщина мембраны, см.

Показано, что проницаемость из растворов этиленгликоля с добавками минеральных солей в 1,6-4,5 раза больше, чем из раствора без добавок, табл.2, то есть ЭГ преимущественно переносится из раствора, содержащего минеральные ионы, по сравнению с чистым раствором ЭГ. Для объяснения значительно роста проницаемости мембран к ЭГ при добавке к его раствору минеральных солей нами были определены коэффициенты распределения  $K_d$  между мембраной и раствором, табл.2. Выяснилось, что величины  $K_d$  для водных растворов

ЭГ, как правило, больше единицы, то есть ЭГ преимущественно удерживается мембранами. Добавка минеральных солей к раствору ЭГ приводит к значительному уменьшению коэффициентов распределения: они становятся намного ниже единицы. Это доказывает факт незначительной сорбции ЭГ мембранами из растворов с добавками солей, что способствует его большему переносу через мембрану. Данные результаты указывают на наличие связи между интегральными коэффициентами проницаемости и величинами коэффициентов распределения: чем больше неэлектролит удерживается мембраной, тем меньше диффузионная проницаемость мембран к неэлектролиту. Отсюда следует вывод, что одной из причин увеличения диффузионной проницаемости мембран к ЭГ при введении в раствор последнего минеральных добавок являются уменьшение удерживания мембранами ЭГ.

Таблица 2.

*Значения плотности потоков  $J$ , коэффициентов проницаемости  $P$ , коэффициентов распределения  $K_d$  и коэффициентов разделения  $\alpha$  при диффузии ЭГ через ионообменные мембраны из водных и водно-солевых растворов*

Мембрана	Исходный раствор	$J, 10^{-8}$ моль/см <sup>2</sup> с	$P/P_0$	$K_d$	$\alpha$
МК-40, К-форма	0,1 М ЭГ	3,5±0,13	-	1,20	-
МК-40, К-форма	0,1 М ЭГ и 0,01 М KNO <sub>3</sub>	5,8±0,19	1,6	0,44	5040
МК-40, Na-форма	0,1 М ЭГ	0,9±0,22	-	2,18	-
МК-40, Na-форма	0,1 М ЭГ и 0,01 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,8±0,11	1,8	1,06	1000±0,65
МА-41, NO <sub>3</sub> -форма	0,1 М ЭГ	1,6±0,13	-	1,80	-
МА-41, NO <sub>3</sub> -форма	0,1 М ЭГ и 0,01 М KNO <sub>3</sub>	3,4±0,13	2,0	0,31	3340
МА-41, SO <sub>4</sub> -форма	0,1 М ЭГ	1,2±0,13	-	1,5	-
МА-41, SO <sub>4</sub> -форма	0,1 М ЭГ и 0,01 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,2±0,13	4,5	1,08	4120

Для оценки эффективности разделения рассчитаны коэффициенты разде-

ления  $\alpha$ , табл.2. Из табл. 2 видно, что при разделении растворов ЭГ, содержащего 0,01 моль/л добавки нитрата калия и сульфата натрия для всех мембран коэффициент разделения  $\alpha$  имеет весьма высокие значения, то есть разделение полное. Коэффициенты разделения, представленные в таблице 2, рассчитаны для времени проведения диализа, равного 30 минутам, поскольку контроль за содержанием минеральных ионов в приемной секции диализатора проводился только по окончании эксперимента.

Эксперимент показал полное (или почти полное) разделение растворов, содержащих 0,10М ЭГ и 0,01М соль методом диализа с ионообменными мембранами.

**Четвертая глава диссертации** посвящена квантовохимическому расчету структуры и ИК-спектров индивидуальных молекул ЭГ в гош- и транс- формах, димера ЭГ, репрезентативных фрагментов водных, водно-солевых растворов ЭГ и ионообменных мембран и объяснению на основании этого расчета зависимости величин потоков ЭГ через мембрану от ее типа и ионной формы. На основе структурного анализа исследованных систем на микроскопическом уровне сделан вывод, что для элементарного транспортного акта молекулы ЭГ в водном растворе необходимо разорвать водородную связь  $\epsilon_H$  между молекулой ЭГ и молекулами ее гидратной воды, в ионообменной мембране необходимо дополнительно преодолеть ион-дипольное притяжение  $E_{эл}$  молекулы ЭГ к фиксированному и подвижному ионам мембраны. Вследствие этого расчет энергий активации самодиффузии ЭГ в исследованных системах проводили по формуле:

$$E_A = \epsilon_H + E_{эл}. \quad (5)$$

Для определения энергии водородной связи  $\epsilon_H$  между молекулой ЭГ и молекулой ее гидратной воды использовали эмпирическую формулу:

$$\epsilon_H = 261,25 \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \left( \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right), \quad (6),$$

где  $\nu_0$  (  $\text{см}^{-1}$  ) - частота колебаний свободной гидроксильной группы,

$\Delta \nu$  – смещение частоты колебаний гидроксильной группы при образовании водородной связи, рассчитанное методами квантовой химии.

Расчет энергий ион-дипольного взаимодействия молекулы ЭГ с фиксированным и подвижным ионами мембраны проводили по формуле:

$$E_{\text{эл}} = \frac{q d}{\epsilon r^2} \cos \Theta \quad (7),$$

где  $q$  – заряд фиксированного (подвижного) иона мембраны, Кл;  $d$  – дипольный момент молекулы ЭГ, D;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость;  $r$  – расстояние между молекулой ЭГ и фиксированным (подвижным) ионом мембраны, м;  $\Theta$  – угол между вектором дипольного момента ЭГ и радиус-вектором фиксированного (подвижного) иона. Величины  $q$ ,  $d$  и  $r$  рассчитывались методами квантовой химии.

Ближнее окружение молекулы ЭГ в репрезентативных фрагментах аналогично окружению в реальных системах. Свойство характеристичности частот колебаний ИК спектров, на основе которых рассчитывались значения  $\epsilon_H$  (6), позволяет сделать вывод, что выбранные структуры репрезентативно представляют исследованные системы.

**В разделе 4.1** приведены результаты оптимизации структуры и сравнительного анализа энергетических, структурных и электрических характеристик систем: 1) ЭГ в гош-форме; 2) ЭГ в транс-форме; 3) димер этиленгликоля. Показано, что гош-форма является более энергетически выгодной по сравнению с транс-формой, что объясняется понижением энергии системы вследствие образования внутримолекулярной водородной связи. Сделан вывод, что в водных, водно-солевых растворах и ионообменных мембранах этиленгликоль находится в гош-форме как более энергетически выгодной.

**В разделе 4.2** рассчитаны и проанализированы ИК-спектры структур, исследованных в разделе 4.1 и их водных растворов. Исследование водных растворов проводилось с использованием моделей, учитывающих эффекты сольватации, встроенных в программу Gaussian 03. Отмечено, что особенностью ИК спектра ЭГ в гош-форме является наличие дублета в области валентных ОН ко-

лебаний, что объясняется существованием двух неэквивалентных ОН-групп ЭГ (участвующей и не участвующей во внутримолекулярной водородной связи). Наличие дублета в экспериментальном ИК спектре водного раствора ЭГ является подтверждением того, что ЭГ в водных растворах существует в гош-форме. Рассчитанные спектры хорошо согласуются с экспериментальными, что позволяет сделать вывод о корректности выбранного метода и базиса и использовать их для расчета репрезентативных фрагментов.

В разделе 4.3 представлены результаты квантовохимического расчета структуры, электрических свойств (заряды на атомах, дипольные моменты) и ИК спектров репрезентативных фрагментов водно-гликолевого и водно-солевого растворов ЭГ, необходимые для вычисления энергии активации самодиффузии ЭГ в водных и водно-солевых растворах по формулам (5 - 7). На основе данного расчета объяснено увеличение скорости переноса ЭГ через ионообменные мембраны при введении в водный раствор ЭГ солей щелочных металлов, установленное экспериментально (табл. 2).

В качестве элементарного звена водно-гликолевого раствора была выбрана система ЭГ – 9 молекул воды. Как показал расчет, увеличение числа молекул воды в репрезентативном фрагменте не меняет сделанных количественных оценок энергии активации. При моделировании водно-солевого раствора ЭГ было учтено, что при малой концентрации соли катион и анион находятся далеко друг от друга и на первом этапе рассмотрены системы ЭГ – 9 молекул воды –  $M^+$  ( $M^+ = Na^+, K^+$ ). На рис. 6 и 7 представлены оптимизированные структуры данных систем. Этиленгликоль является крупной молекулой, а катион оказывает ориентирующее действие на молекулы воды. Это приводит к искажению и, как следствие, к ослаблению Н-связи между ОН группой ЭГ и молекулами ее гидратной воды в водно-солевом растворе по сравнению с водным раствором, что сопровождается структурными изменениями водородных мостиков: их длины увеличиваются, линейность мостиков нарушается.



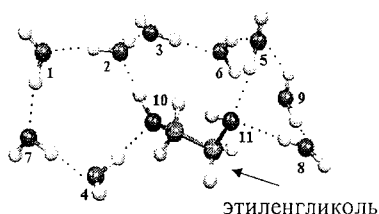


Рис. 6. Оптимизированная структура системы этиленгликоль - 9 молекул воды. Цифрами обозначены атомы кислорода

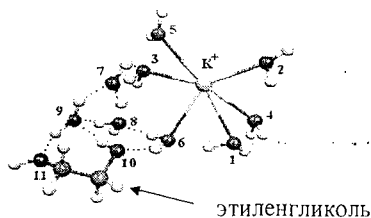


Рис. 7. Оптимизированная структура системы этиленгликоль - 9 молекул воды -  $K^+$ . Цифрами обозначены атомы кислорода.

Рассчитаны частоты колебаний ОН-группы молекулы ЭГ в оптимизированных системах. Вычисленные на их основе значения  $\epsilon_H$  по формуле (6), а также значения  $E_{эл}$  и энергий активации  $E_A$  транспорта ЭГ приведены в строках 1-3 табл.3.

Таблица 3.

Теоретические частоты колебаний ОН группы молекулы ЭГ и энергии водородных связей ЭГ-вода в оптимизированных структурах

№	Структура	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\epsilon_H$ , кДж/моль	$E_{эл}$ кДж/моль	$E_A$ кДж/моль
1	ЭГ - 9 молекул воды	3449	17,8	-	17,8±0,18
2	ЭГ - 9 молекул воды - $Na^+$	3477	15,7	1,79	17,5±0,16
3	ЭГ - 9 молекул воды - $K^+$	3496	14,3	2,84	17,2±0,14
4	ЭГ - 15 молекул воды - толуолсульфонат натрия	3495	14,5	0,84	15,3±0,14
5	ЭГ - 15 молекул воды - толуолсульфонат калия	3531	11,9	2,76	14,7±0,11
6	ЭГ - 15 молекул воды - триметилфениламмоний + $NO_3^-$	3508	13,5	1,51	15,1±0,13

Видно, что при переходе от структуры водного раствора ЭГ (рис.6, строка 1, табл.3) к структурам водно-солевых растворов (рис.7, строки 2 - 3 табл.3) энергия водородной связи, образующейся между ЭГ и молекулами воды, сни-

жается, причем для солей калия, это снижение больше, чем для солей натрия. Таким образом, добавка соли к водно-гликолевому раствору разрушает сетку водородных связей вблизи молекулы ЭГ в разделяемом растворе и способствует увеличению скорости диффузии этиленгликоля к поверхности мембраны, что является одним из факторов увеличения потоков ЭГ через ионообменные мембраны при введении в водный раствор ЭГ солей щелочных металлов.

В данном разделе также исследованы особенности гидратации катионов и этиленгликоля в репрезентативных фрагментах водных и водно-солевых растворов.

В разделе 4.4 представлены результаты оптимизации репрезентативных фрагментов ионообменной мембраны МК-40 в натриевой и калиевой формах, рассчитаны их ИК спектры и электрические свойства. В качестве репрезентативных фрагментов выбраны: 1) ЭГ - 15 молекул воды – толуолсульфонат калия; 2) ЭГ - 15 молекул воды – толуолсульфонат натрия. Дальнейшее увеличение числа молекул воды не влияет на вычисленное значение энергии активации транспорта ЭГ в ионообменной мембране. Оптимизированные структуры представлены на рис. 8. В оптимизированных структурах ЭГ+ репрезентативный фрагмент ионообменной мембраны имеет место дальнейшее разрушение сетки водородных связей по сравнению с жидкой водой, водным и водно-солевым растворами ЭГ. Это выражается в еще большем увеличении длин водородных мостиков, искажении их линейности и уменьшении энергии  $\epsilon_{\text{H}}$ , что обусловлено разрыхляющим действием ионообменной мембраны на структуру воды. По формулам (5-7) вычислены энергии активации транспорта ЭГ в изучаемых ионообменных мембранах. Необходимые для этого расчета частоты колебаний ОН-группы молекулы ЭГ в оптимизированных системах, и значения  $\epsilon_{\text{H}}$  представлены в табл. 3 (строки 4–6) Здесь также приведены результаты расчета ион-дипольных взаимодействий  $E_{\text{эд}}$  и энергии активации самодиффузии ЭГ в ионообменных мембранах.

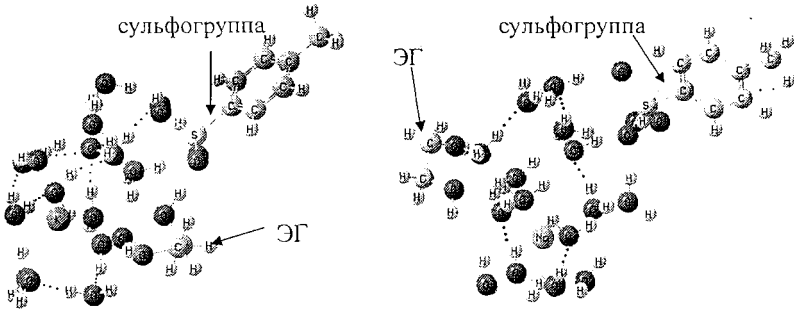


Рис. 8. Оптимизированные структуры ЭГ - 15 молекул воды – толуолсульфонат калия (натрия)

Рассчитанные энергии активации транспорта ЭГ использованы для количественной оценки зависимости величин потоков ЭГ через ионообменную мембрану от ее типа и ионной формы. Отношение потоков ЭГ через мембрану МК-40 в калиевой и натриевой формах при условии одинаковости предэкспоненциальных множителей в уравнении Аррениуса для потока равно:

$$\frac{J_{\text{ЭГ}}(\text{МК} - 40, \text{К} - \text{форма})}{J_{\text{ЭГ}}(\text{МК} - 40, \text{Na} - \text{форма})} = \exp\left(\frac{E_{\text{A, Na}} - E_{\text{A, K}}}{kT}\right) = \exp\left(\frac{15,34 - 14,67}{0,6}\right) \approx 3,$$

что хорошо согласуется с экспериментальным отношением потоков 3,2, табл.2.

В данном разделе также выполнен структурный анализ репрезентативных фрагментов систем ЭГ + ионообменная мембрана, исследованы особенности гидратации катионов, сульфогруппы и этиленгликоля. Показано, что для ионообменной мембраны в натриевой форме имеет место "высаливание" этиленгликоля, отсутствующее для мембраны в калиевой форме, что обусловлено более сильным связыванием молекул воды катионом натрия по сравнению с катионом калия.

В разделе 4.5 проведен квантовохимический расчет структуры, ИК спектров и электрических свойств системы ЭГ – 15 молекул воды – триметилфенилламмоний +NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, на основе которого по формулам (5-7) рассчитаны энергии активации транспорта ЭГ в ионообменной мембране МА-41 в NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - форме и

объяснено увеличение скорости переноса этиленгликоля через данную мембрану по сравнению с мембраной МК-40 в натриевой форме:

$$\frac{J_{\text{эт}}(\text{МА} - 41, \text{NO}_3^- \text{ - форма})}{J_{\text{эт}}(\text{МК} - 40, \text{Na} - \text{форма})} = \exp\left(\frac{E_{\text{A,Na}} - E_{\text{A,NO}_3}}{kT}\right) = \exp\left(\frac{15,34 - 15,05}{0,6}\right) \approx 1,6,$$

что хорошо согласуется с экспериментальным значением 1,8, табл.2.

**В разделе 4.6** проведено компьютерное моделирование структур гидратированных катионов лития, натрия, калия, молекул LiCl, NaCl, KCl и сульфокатионообменников в литиевой, натриевой, калиевой, рубидиевой формах. В оптимизированных структурах проанализировали расстояния  $R_2 - R_1$  между атомами кислорода молекул первой и второй гидратной воды катионов, а также энергии данных водородных связей. Известно, что для жидкой воды  $R_2 - R_1 \sim 2 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_{\text{H}} \sim 19,6$  кДж/моль. Расчет показал, что для ионов  $\text{Li}^+, \text{Na}^+$  с положительным типом гидратации значения  $R_2 - R_1 > 2 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_{\text{H}} > 19,6$  кДж/моль, для иона  $\text{K}^+$  с отрицательным типом гидратации значения  $R_2 - R_1 < 2 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_{\text{H}} < 19,6$  кДж/моль. Для случая близко расположенных катионов и анионов с перекрывающимися гидратными оболочками, а также для репрезентативных структур ионообменных мембран в калиевой и натриевой формах получено  $R_2 - R_1 < 2$ ;  $\epsilon_{\text{H}} < 19,6$  кДж/моль. Это позволило сделать вывод, что в этих системах катион гидратирован отрицательно независимо от его типа гидратации в разбавленных растворах. Этиленгликоль вследствие своего размера всегда гидратирован отрицательно и сильнее разрушает структуру воды, чем катионы натрия и калия, что объясняет большую скорость переноса неэлектролита по сравнению с электролитом при неполном разделении.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан метод разделения электролитов и неэлектролитов, основанный на доннановском исключении электролита при диализе с ионообменными мембранами. Апробация метода проведена на примере разделения водно-солевых растворов этиленгликоля.

2. Показано, что при концентрации соли в разделяемом растворе, меньшей 0,02М разделение является практически полным, при увеличении концентрации соли до 0,2М эффективность разделения снижается, но остается достаточно высокой (значение коэффициента разделения при диализе с ионообменной мембраной МА-41 в  $\text{SO}_4^{2-}$  - форме для  $C_{ЭГ} = 0,1\text{М}$  равно 38).

3. Проанализирована зависимость характеристик разделения от типа и ионной формы мембраны, и установлена связь между типом гидратации подвижного иона ионообменной мембраны и значениями коэффициентов разделения. Мембраны с отрицательным типом гидратации подвижного иона, обеспечивают полное разделение растворов солей щелочных металлов (0,01М) и этиленгликоля (0,1М). Мембраны с положительным типом гидратации противоиона дают неполное разделение. Однако и в последнем случае разделение является эффективным (коэффициент разделения  $\sim 1000$  для мембраны МК-40 в натриевой форме).

4. Установлена связь между интегральными коэффициентами проницаемости и величинами коэффициентов распределения: чем больше неэлектролит удерживается мембраной, тем меньше диффузионная проницаемость мембран к неэлектролиту.

5. Экспериментально установлен факт увеличения значений плотности потока J ЭГ через исследованные мембраны из водно-солевых растворов ЭГ по сравнению со значениями J из водно-гликолевых растворов. Это объяснено большей скоростью диффузии ЭГ к поверхности мембраны в первом из указанных случаев, а также меньшим удерживанием ЭГ мембраной при ее контакте с водно-солевым раствором ЭГ по сравнению с водно-гликолевым раствором.

6. Выяснен механизм транспорта ЭГ в водных, водно-солевых растворах и ионообменных мембранах, заключающийся в последовательности разрыва и образования водородных связей между молекулой ЭГ с молекулами его гидратной воды и ион-дипольных связей ЭГ с фиксированным и подвижным ионами мембраны. На основе предложенного механизма транспорта сделан вывод, что

разрушение сетки водородных связей системы увеличивает скорость транспорта ЭГ.

7. Показано последовательное увеличение разрушения сетки водородных связей в ряду жидкая вода – водный раствор ЭГ – водно-солевой раствор ЭГ – ЭГ + ионообменная мембрана. Рассчитаны энергии активации самодиффузии ЭГ в данном ряду. На основе уравнения Аррениуса и рассчитанных энергий активации количественно объяснена зависимость потоков ЭГ через ионообменные мембраны от их типа и ионной формы.

**Автор выражает глубокую благодарность Рожковой М.В. за постановку и руководство экспериментальной частью работы.**

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Рожкова А.Г. Квантовохимический расчет взаимодействия катионов с молекулами воды и этиленгликолем / А.Г. Рожкова, Е.В. Бутырская, М.В. Рожкова, В.А. Шапошник // Журнал структурной химии. – 2007. – Т.48, №1. – С. 163-166.
2. Рожкова М.В. Перенос гликолей через ионообменную мембрану МА-41 из водных и водно-солевых растворов / М.В. Рожкова, А.Г. Рожкова, Е.В. Бутырская, В.А. Шапошник // Журнал физ. химии. – 2007. – Т.81, №3. – С. 482-486.
3. Рожкова М.В. Разделение минеральных солей и неэлектролитов (этиленгликоля) диализом через ионообменные мембраны / М.В. Рожкова, А.Г. Рожкова, Е.В. Бутырская // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т.62, №8. – С. 790-796.
4. Бутырская Е.В. Интерпретация батохромного и гипсохромного сдвига колебательных частот катионообменника / Е.В. Бутырская, В.А. Шапошник, Ю.Д. Меркулова, А.Г. Рожкова // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т.62, №10. – С. 1034-1039.
5. Рожкова А.Г. Изучение влияния катионов на гидратацию этиленгликоля методом компьютерного моделирования / А.Г. Рожкова, Е.В. Бутырская, М.В.

Рожкова, В.А. Шапошник // Вестник Воронежского университета. Серия: Химия, биология. – 2006. – №1. – С. 64-67.

Бутырская Е.В. Квантовохимический расчет гидратации солей щелочных металлов / Е.В. Бутырская, В.А. Шапошник, А.М. Бутырский, А.Г. Рожкова // Журнал структурной химии. – 2006. – Т 47, №7. – С. 89-93.

7. Рожкова А.Г. Метод диализа для разделения неэлектролитов (этиленгликоль) и электролитов / А.Г. Рожкова, Е.В. Бутырская, М.В. Рожкова // Сорбционные и хроматографические процессы – 2007. – №3. – С. 12-14.

8. Рожкова А.Г. Компьютерное моделирование взаимодействия катионов с молекулами воды и этиленгликолем / А.Г. Рожкова, Е.В. Бутырская, М.В. Рожкова, В.А. Шапошник // Материалы II Всероссийской конференции "Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья", г. Белгород, 18-23 сентября, 2006. – С.206-209.

9. Рожкова А.Г. Компьютерное моделирование гидратации этиленгликоля в водных и водно-солевых растворах / А.Г. Рожкова, Е.В. Бутырская, М.В. Рожкова, В.А. Шапошник // Материалы III Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах (ФАГРАН-2006)», г. Воронеж, 8-14 октября 2004г. – С.878-880.

10. Бутырская Е.В. Компьютерное моделирование отрицательной гидратации / Е.В. Бутырская, А.М. Бутырский, А.Г. Рожкова // Материалы III Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах (ФАГРАН-2006)», г. Воронеж, 8-14 октября 2004г. – С.708-710.

11. Рожкова А.Г. Влияние добавок минеральных ионов на гидратацию ЭГ / А.Г. Рожкова, Е.В. Бутырская, М.В. Рожкова, В.А. Шапошник // Материалы X Международной конференции "Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии", г. Москва, апрель 2006г. – С.167.

12. Butirskaya E.V. Non-standard structural-group analysis of ion exchanger / E.V. Butirskaya, V.A. Shaposhnik, A.G. Rozhkova, Yu.D. Merkulova // International

Congress of Analytical Sciences (ICAS-2006), Moscow, June 25-30, 2006. – V 2,  
p.504.

Статьи №1-7 опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК.

---

Подписано в печать 25.09.2008. Формат 60x84/16. Усл.п.л. 1,5.. Тираж 100. Заказ 253.

Издательско-полиграфический центр

Воронежского государственного университета

394000, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ком. 43, тел. 208 – 853.

Отпечатано в лаборатории оперативной печати ИПЦ ВГУ.