
ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ И НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ МЕМБРАН

Н.М. Михалева, Е.Г. Кулапина, В.В. Барагузина

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,

Установлены зависимости проницаемости и потока ионов поверхностно-активных веществ, антибиотиков от концентрации ЭАС, природы и концентрации контактирующих растворов, толщины мембран; в условиях диффузионного массопереноса количественные характеристики мембранного транспорта на порядок ниже, чем при постоянном токе. Для нанофильтрационных мембран проницаемости и потоки ионов зависят от природы порообразователя, что позволяет проводить разделение гомологов анионных поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, проницаемость, поток ионов.

The dependencies of the permeabilities and ion fluxes of surfactants and antibiotics on concentration of the electrode-active substances, nature and concentration of the solutions in contact, the membrane thickness were established. The quantitative characteristics of membrane transport depend on experiment conditions: at diffusion mass transfer they are lower, than at the direct current. For nanofiltering membranes the permeabilities and ion fluxes depend on nature of pore generators. This fact allows to carry out the separate determination of homologous anionic surfactant.

Key words: surfactants, permeability, ion fluxes.

1. Введение

Ионоселективные электроды на основе органических ионообменников в настоящее время широко применимы для определения многих неорганических и органических соединений. Существуют различные конструкции ионоселективных электродов, например, жидкостные, твердоконтактные сенсоры. Основным компонентом всех электродов является ионоселективная мембрана. Поливинилхлоридная мембрана состоит из электродноактивного компонента, пластификатора (фталаты), поливинилхлоридной матрицы. Наши исследования направлены на моделирование составов мембран, чувствительных к поверхностно-активным веществам и антибиотикам.

Исследование транспортных процессов в пластифицированных мембранах дает информацию об ионах – основных переносчиках заряда, об обратимости ионообменных процессов на границе мембрана – раствор, о скоростях протекания в мембранах элементарных процессов и о лимитирующей стадии процесса переноса ионов.

2. Материалы и методы исследования

В работе исследовали гомологи алкилсульфатов натрия $C_nH_{2n+1}OSO_3Na$ ($n = 12-16$), хлоридов алкилпиридиния $C_nH_{2n+1}C_5H_5NCl$ ($n = 10-18$), растворов антибиотиков β -лактамного ряда (бензилпенициллин (Pen), ампициллин (Am), оксациллин (Ox)).

Для моделирования состава мембран электродов использовались: инертная матрица поли-

винилхлорид (ПВХ), растворитель-пластификатор – дибutilфталат (ДБФ) и электродно-активные соединения (ЭАС). В качестве активных компонентов мембран сенсоров, селективных к ионным ПАВ, использовали алкилсульфаты алкилпиридиния, антибиотикам – ионные ассоциаты β-лактамы-тетрадециламмоний (ТДА). Толщина мембран варьировалась в пределах 0,3-0,5 мм и $C_{\text{ЭАС}} = 0,19 - 0,47\%$. Нанопористые мембраны (молекулярные сита) с различным диаметром пор получали на основе водорастворимых гомологов алкилсульфатов с различной длиной углеводородного радикала ПАВ ($C_{\text{ПАВ}}=0,2-2\%$).

Перед работой модифицированные и немодифицированные электроды кондиционировали 24 часа в $1 \cdot 10^{-3}$ М растворе хлорида цетилпиридиния (КПАВ - сенсоры), додецилсульфата натрия (АПАВ - сенсоры) и $1 \cdot 10^{-3}$ М растворе антибиотика. Потенциометрические измерения проводили на иономере универсальном И-130 М с погрешностью ± 1 мВ; электрод сравнения – хлоридсеребряный.

Транспортные свойства мембран в условиях диффузионного массопереноса и постоянного тока ($I=5$ мкА) изучали в ячейке, состоящей из двух отделений (в одном находились растворы ПАВ различной концентрации - источник, в другом – дистиллированная вода - приемник), между которыми располагалась мембрана или молекулярное сито. Изменение концентрации ПАВ в приемнике определяли потенциометрически с использованием твердоконтактных ПАВ-сенсоров. Для исследования транспортных процессов под током для электродов, чувствительных к β-лактамам была использована четырехэлектродная схема, состоящая из пары платиновых (токопроводящих) и пары хлоридсеребряных (регистрирующих) электродов. Измерения проводили при постоянном токе в течение 8 часов. Направление тока поляризации изменялось каждые 2 часа. При этом оценивалось падение напряжения на мембранах при прохождении через ячейку постоянного тока и электрическое сопротивление мембран, контактирующих с растворами антибиотиков различных концентраций.

Для количественного описания диффузионного массопереноса через ионообменную мембрану использовали уравнение: $J = P(C_1 - C_2)$,

где J – поток ионов, P – коэффициент проницаемости, м/с; C_1 и C_2 – концентрации растворов 1 и 2, причем $C_1 > C_2$, М; для проницаемости мембран – уравнение:

$$\ln \left\{ 1 - \left(1 + \frac{V_2}{V_1} \right) \frac{C_2^t}{C_1^0} \right\} = -PS \left[\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right] t,$$

где C_2^t – средняя молярная концентрация раствора в секции приемника в момент времени t ; C_1^0 – исходная молярная концентрация раствора в секции источника; V_1 и V_2 – объемы секций ячейки, м³; $V_1=V_2$; S – площадь поверхности мембраны, м²; t – интервал времени, с [1,2].

3. Результаты исследования

Количественная оценка проницаемости и потока ионов проводилась при варьировании:

- природы и концентрации ЭАС в мембранах,
- природы и концентрации примембранного раствора;
- толщины мембран.

На рис. 1а представлены зависимости проницаемости от концентрации примембранного раствора додецилсульфата натрия (ДДС) и толщины мембран. Уменьшение P мембран с увеличением концентрации ДДС связано, вероятно, с быстрой насыщаемостью мембраны и, следовательно, возникновением в системе разности потенциалов на поверхности и в фазе мембраны, что в свою очередь, приводит к ослаблению переноса ионов через межфазную границу, а сам перенос ограничен не только диффузией через мембрану, но и диффузией через водный пограничный слой, формирующийся на ее поверхности в результате контакта с водным раствором алкилсульфат-ионов (рис. 1а).

Для величины потока характерно в целом возрастание с увеличением концентрации примембранного раствора, что свидетельствует о том, что лимитирующей стадией является диффузия через водный пограничный раствор, формирующийся на поверхности мембраны при ее контакте с водой (рис. 1б).

Величины проницаемостей и потоков ионов зависят от концентрации ЭАС. С уменьшением концентрации ЭАС и увеличением толщины

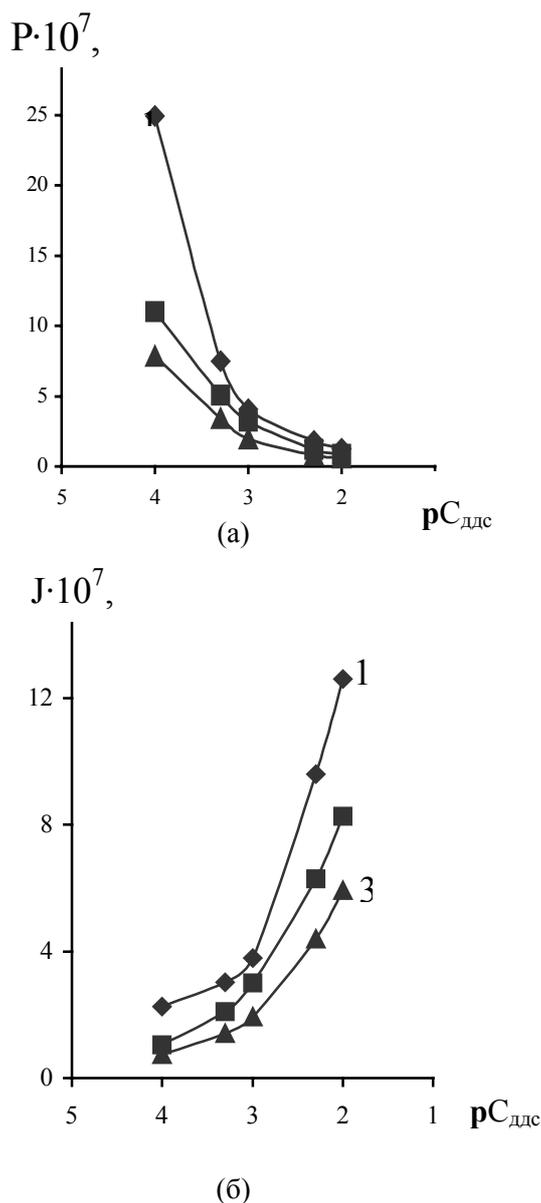


Рис.1. Зависимости проницаемости (а) мембран и потока (б) алкилсульфат-ионов от концентрации источника ДДС ($C_{ддп-ддс} = 0,01$ моль/кг ДБФ, $h = 0,31$ мм (1); $0,005$, $h = 0,31$ мм (2); $0,005$, $h = 0,48$ мм (3))

мембраны значения проницаемостей и потоков ионов принимают более низкие значения (рис. 1б). С увеличением концентрации ЭАС, т.е. с увеличением числа заряженных центров в мембране проницаемости и потоки ионов пропорционально увеличиваются.

На рис. 2 представлены зависимости сопротивления мембран, чувствительных к антибиотикам β -лактамного ряда от времени при постоянном токе при варьировании концентрации примембранного раствора (а) и содержания

ЭАС в мембранах (б). При увеличении концентрации электроактивных компонентов, сопротивление мембран уменьшается, что связано с увеличением концентрации ионообменных центров в фазе мембран. Для всех исследуемых мембран наблюдалось уменьшение стационарного сопротивления с увеличением концентрации антибиотиков во внешнем растворе, что связано также с возрастанием количества поглощенных ионов из раствора и, следовательно,

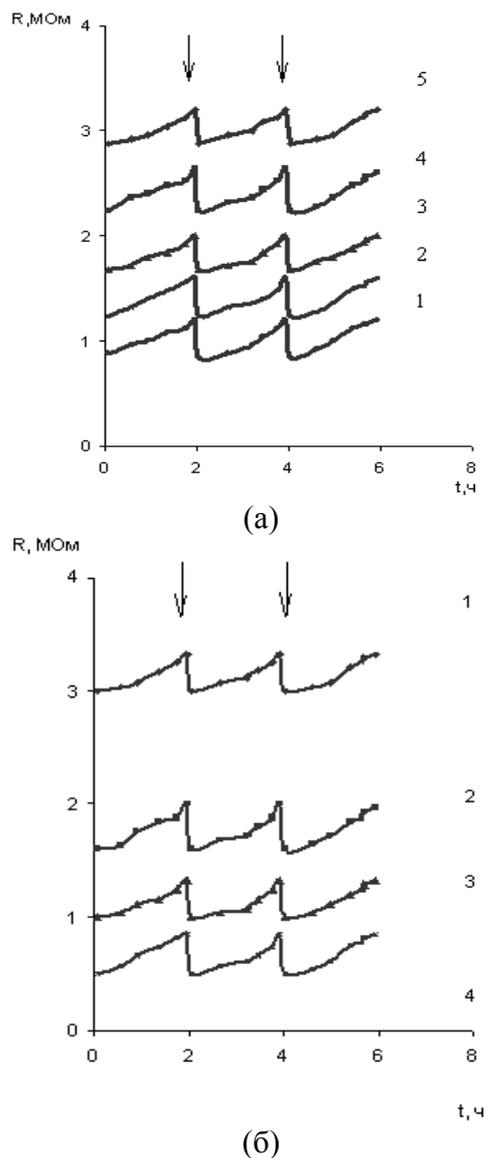


Рис. 2 (а) Зависимость сопротивления мембран от времени при смене полярности (\downarrow) в растворах бензилпенициллина и тетрадециламмония; Среп, М: $1 \cdot 10^{-2}$; $2 \cdot 10^{-3}$; $3 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-3}$ (TDA); 5- фоновая; ЭАС – Реп-TDA, $C_{ЭАС} = 0,01$ моль/кг ДБФ
(б) Зависимости сопротивления мембран со сменой поляризации на основе ионного ассоциата ампициллин - тетрадециламмоний от времени контакта с $1 \cdot 10^{-3}$ М раствором ампициллина. Концентрация ЭАС в мембране моль/кг ДБФ: 1- фоновая; 2- 0,01; 3- 0,05; 4- 0,1.

с увеличением концентрации подвижных носителей заряда в мембранной фазе. Фоновые мембраны имеют высокое сопротивление ($R=3$ МОм). Накопление подвижных носителей заряда в фоновой мембране происходит за счет поглощения ионов антибиотиков из раствора.

По величинам стационарных сопротивлений были рассчитаны кажущиеся константы диссоциации ($K_{дис}$) ассоциатов беталактам-тетрадециламмоний в мембранной фазе. Получено, что $K_{дис}$ электродноактивных компонентов в мембранной фазе имеют близкие значения и составляют: $(7,62\pm 0,09)\times 10^{-2}$; $(3,65\pm 0,11)\times 10^{-2}$; $(5,12\pm 0,15)\times 10^{-2}$ для Pen-TDA, Am-TDA и Ox-TDA, соответственно. Исследуемые соединения находятся в мембранной фазе в диссоциированном состоянии; природа антибиотика в составе электродноактивных компонентов практически не изменяет свойств мембран на их основе.

4. Выводы

Исследованы транспортные свойства ионообменных мембран на основе алкилсульфатов-

алкилпиридиния и β -лактам-тетрадециламмоний.

Показано влияние концентрации активных компонентов в мембранах и концентрации при- мембранных растворов на стационарное сопротивление мембран, проницаемости и потока ионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №04-03-33-077).

Литература

1. Jee J.-G., Kwun O.C., Jhon M.S., Ree T. A study for the viscous flow of sodium chloride through cuprophane membrane // Bull. Korean Chem. Soc. - 1982. - V.3, № 1. - P.23 - 30.
2. Харитонов С.В. Транспортные свойства селективных мембран, обратимых к катионам азотсодержащих органических оснований: проницаемость и поток ионов // Журн.аналит.химии. - 2003. - Т.58, №2. - С.199-206.