

УДК: 541.18:546.6+541.18:546.8+66.011

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКСИГИДРАТА ИТТРИЯ И ЦИРКОНИЯ

Ю.И. Сухарев, И.Ю. Сухарева, А.М. Кострюкова, А.Г. Рябухин
e-mail: sucharev@water.susu.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 22 сентября 2003 г.

Введение

Исследование кинетики электропроводности гелевых систем в постоянном электрическом поле дает возможность разграничить взаимодействие электролитной дисперсионной фазы и непосредственно геля. В постоянном электрическом поле поляризованные гелевые фрагменты претерпевают достаточно сложную микрогетерофазную самоорганизацию структуры, связанную с явлениями адсорбции катионов или анионов [1, 2]

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе получены различные формы (морфологические типы) кинетических кривых изменения электропроводности гелей оксигидратов иттрия и циркония. Первый морфологический тип кривых представлен на рис. 1, 2 и обнаружен как у образцов оксигидрата иттрия так и оксигидрата циркония.

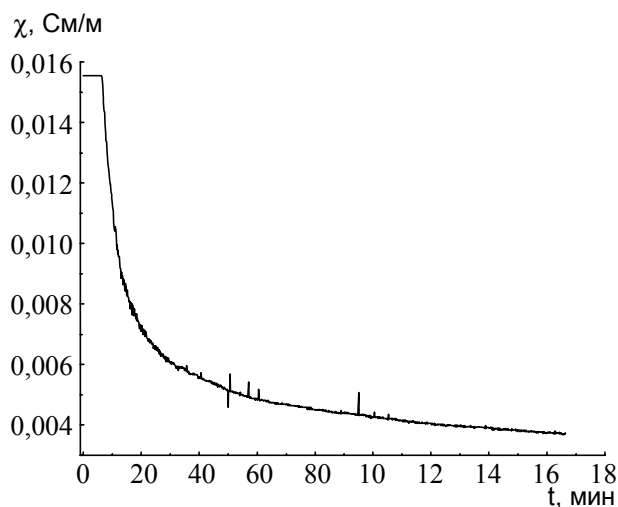


Рис. 1. Изменение удельной электропроводности оксигидрата иттрия

pH 9,70; количество иттрия в системе $n = 0,00215$ моль, межэлектродное расстояние $L = 6,9$ см; интервал времени съемки 10 с

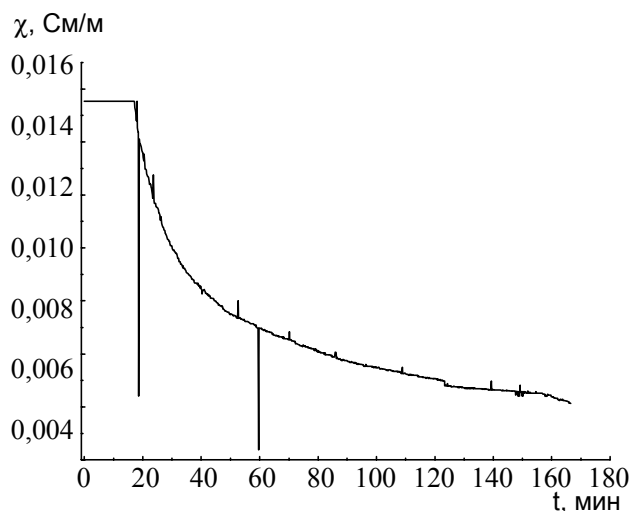


Рис. 2. Изменение удельной электропроводности оксигидрата циркония

pH 9,00; количество циркония в системе $n = 0,0047$ моль; межэлектродное расстояние $L = 6,9$ см; интервал времени съемки 10 с

Данный тип кривых примечателен наличием пиков как в сторону увеличения, так и уменьшения, электропроводности. Частота появления пиков в сторону повышения удельной электропроводности в случае гелей оксигидрата иттрия колеблется в интервале от 10 мин. до 15 мин. На подобных кривых отмечается также появление широких минимумов удельной проводимости [2]. Частота появления данных минимумов колеблется от 30 до 75 минут для гелей оксигидрата иттрия и от 40 до 60 минут для оксигидрата циркония.

Второй морфологический тип кинетических кривых характеризуется появлением диффузных перегибов на кривых изменения удельной проводимости [1, 2]. Данные типы кривых также отмечаются как для оксигидратов иттрия, так и циркония (рис. 3, 4).

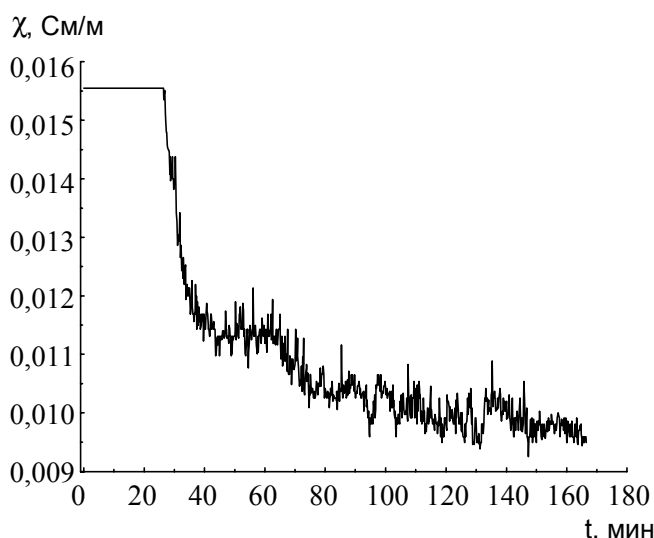


Рис. 3. Изменение удельной электропроводности оксигидрата иттрия:

pH 8,00; количество иттрия $n = 0,00215$ моль;
межэлектродное расстояние $L = 6,9$ см;
интервал времени съемки 10 с

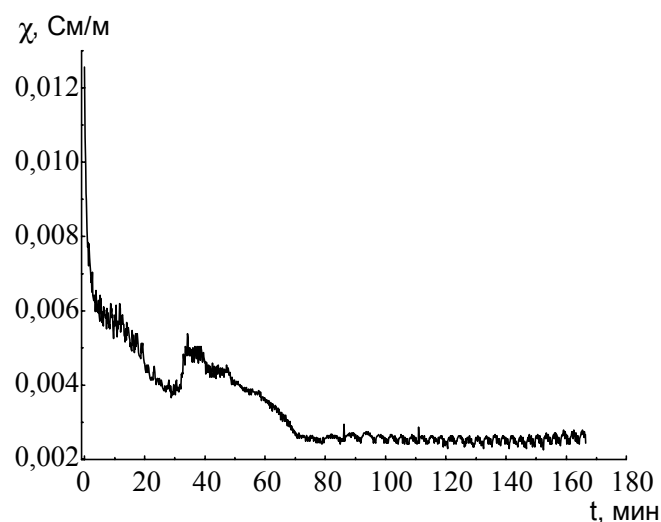


Рис. 4. Изменение удельной электропроводности оксигидрата циркония:

pH 7,00; количество циркония $n = 0,0047$ моль;
межэлектродное расстояние $L = 6,9$ см;
интервал времени съемки 10 с

Третий тип (рис. 5 и 6) характеризуется резкими, скачкообразными изменениями кинетических кривых в сторону увеличения электрической проводимости в достаточно широком временном интервале [1, 2].

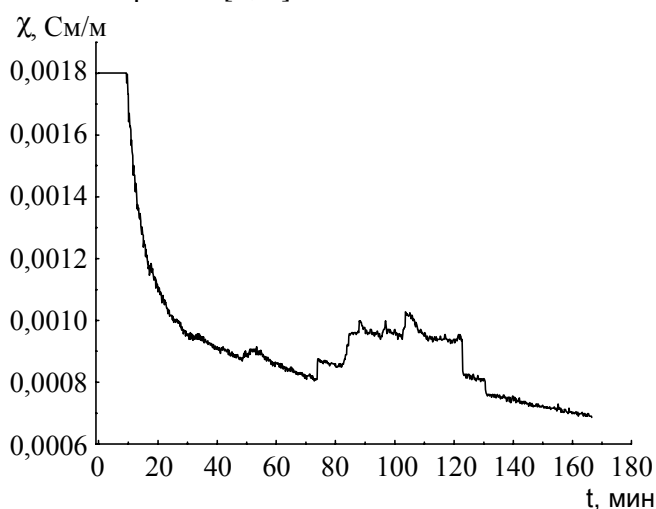


Рис. 5. Изменение удельной электропроводности оксигидрата иттрия:

pH 9,70; количество иттрия $n = 0,00215$ моль;
межэлектродное расстояние $L = 0,8$ см;
интервал времени съемки 10 с

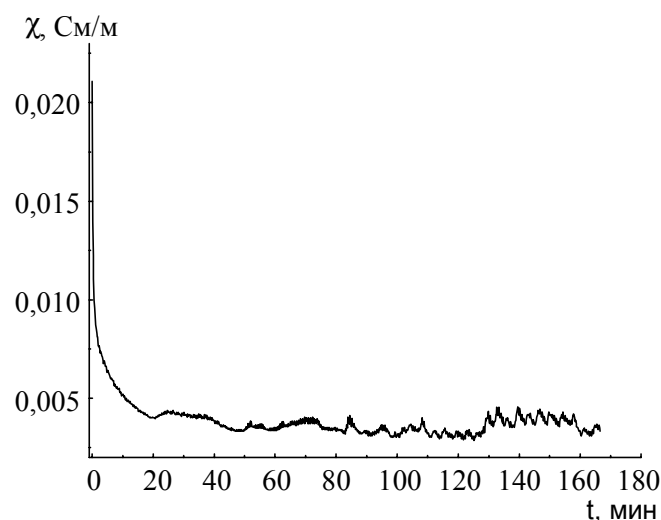


Рис. 6. Изменение удельной электропроводности оксигидрата циркония:

pH 8,00; количество циркония $n = 0,0047$ моль;
межэлектродное расстояние $L = 0,8$ см;
интервал времени съемки 10 с

Для объяснения в первом приближении изменения электропроводности во времени можно предположить сорбцию щелочных ионов натрия гелевой фазой [2]. Во всех экспериментах количество введенного оксигидрата иттрия и циркония выдерживалось постоянным. Количество иттрия в электрической ячейке составляло $n = 0,00215$ моля, а количество циркония — $n = 0,0047$ моля. Ионы натрия (или аммония), постоянно присутствующие в дисперсионной среде с момента синтеза геля, сорбируются дисперсной фазой, что приводит к уменьшению электропроводности с увеличением времени эксперимента [1].

Можно полагать, что в идеальном сорбционном процессе количество поглощенных ионов натрия и, следовательно, количество ионов в дисперсионной среде будет обратно пропорционально времени нахождения геля в ячейке $[Na^+] \sim 1/t$. Следовательно, удельная проводимость (а также эквивалентная или молярная) может быть записана уравнением вида:

$$\lambda = a + b \cdot (1/t), \quad (1)$$

где a и b — некоторые константы.

На рис. 7 и 8 показана аппроксимация экспериментальных значений изменения удельной электропроводности для некоторых гелей оксигидратов иттрия и циркония в соответствии с уравнением (1). Коэффициент корреляции равен 0,99.

Конечно, морфологический тип кривых, представленных на рис. 3...6, не описывается уравнением (1). Это связано с тем, что данные эксперименты выполняли при повышенной напряженности электрического поля, то есть при уменьшенном межэлектродном расстоянии. В этих условиях электрическое поле вызывает электрофоретическую подвижность самой гелевой фазы, вероятно осложненную явлениями полимеризации, о чем свидетельствуют выраженные скачкообразные изменения удельной электропроводности на кривых.

Острые же пикообразные изменения значений удельной электропроводности как в сторону увеличения, так и уменьшения, представленные на рис. 1, 2, являются предметом отдельного рассмотрения [1].

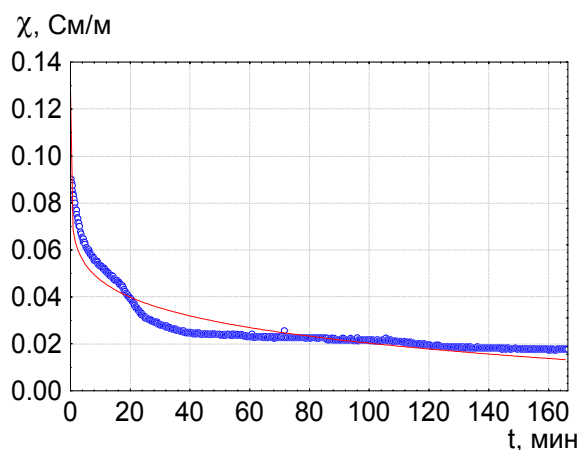


Рис. 7. Статистическая обработка экспериментальных данных изменения электропроводности геля оксигидрата иттрия:

pH 7,00; межэлектродное расстояние $L = 6,9$ см; интервал времени съемки 10 с

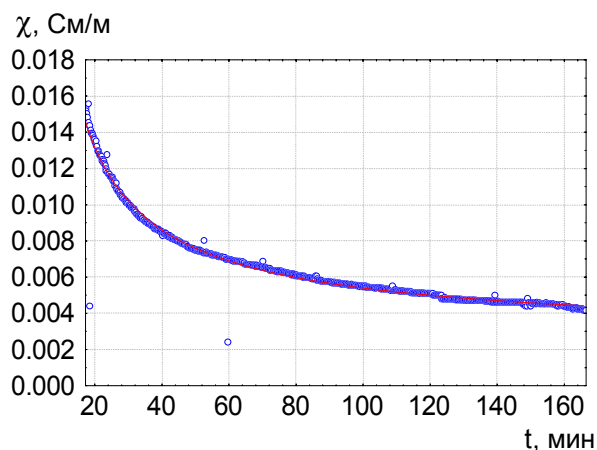


Рис. 8. Статистическая обработка экспериментальных данных изменения электропроводности оксигидрата циркония:

pH 9,00; межэлектродное расстояние $L = 6,9$ см; интервал времени съемки 10 с

Заключение

Экспериментально получены асимптотические кинетические кривые гиперболического типа изменения удельной электропроводности от времени. Подтверждено математическое выражение для описания этих кинетических кривых. Установлены три морфологических типа кривых изменения удельной электропроводности во времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования России и Правительства Челябинской области.

Список литературы

1. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю., Кострюкова А.М., Рябухин А.Г. Электропроводность гелевых систем оксигидратов иттрия и циркония // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2003. № . С 1—8.
2. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю., Кострюкова А.М., Марков Б.А. Теоретическое рассмотрение электрофоретических периодических характеристик гелей оксигидрата иттрия и циркония // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2003. № . С 1—10.