

ЕЛЕКТРОХІМІЯ

УДК 543.053

МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ ТА МЕХАНІЗМУ ЕЛЕКТРОАНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ ПРИ ВИДІЛЕННІ СУМИ ОСНОВ АЛКАЛОЇДІВ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОЛІЗУ

© 2011 О. В. Болотін¹, В. В. Нечипорук², В. І. Ткач¹

Проведено комплекс експериментальних досліджень, математичне моделювання основних хімічних та електрохімічних перетворень, які відбуваються на катоді, та розвинена теорія впливу добавок індиферентних електролітів на швидкість катодного виділення суми основ алкалоїдів “Чистотілу великого” цього процесу.

Ключові слова: алкалоїд, електроліз, нелінійна математична модель, просторово - часова самоорганізація, режими з загостренням.

Вступ

Метою даної роботи є розробка наукових основ та удосконалення економічно вигідної, простої та експресної методики отримання суми основ алкалоїдів “Чистотілу великого” методом електролізу.

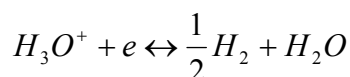
Через велику структурну різноманітність алкалоїдів не існує єдиного методу виділення їх із природної сировини. Більшість методів засновані на використанні того факту, що основи алкалоїдів, як правило, добре розчинні в органічних розчинниках і погано розчинні у воді, а солі — навпаки. При виділенні алкалоїдів у вигляді солей рослинну сировину обробляють 1-3% водним розчином соляної кислоти. Після такої обробки усі алкалоїди переходять у кислотну витяжку у вигляді гідрохлоридних солей. Водно-кислотну екстракцію проводять при нагріванні у перколяторах або на водяній бані.

Зважаючи на добру розчинність у вигляді гідрохлоридних солей $AlkCl$ „Чистотілу великого” у воді (розчинність ~325-375 г/л) [1-3], можна вважати, що вони будуть дисоціювати на іони

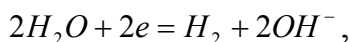


При цьому на катоді будуть перебігати наступні електрохімічні реакції:

1. Реакція виділення водню за рахунок відновлення іонів гідроксонію:



2. Відновлення молекул води за реакцією:



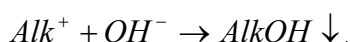
що супроводжується різким підйомом сили струму та зміною рН розчину біля катоду (рН → 14).

Таким чином, на катоді замість іонів Alk^+ будуть відновлюватись молекули води. В цьому випадку два електрони, що надходять з катоду, реагують з двома молекулами води,

¹ ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”, 49005 м. Дніпропетровськ - 5, пр. Гагаріна, 8, e-mail: alexandr_bolotin@mail.ru

² Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, 58012, м. Чернівці, вул. Коцюбинського, 2, e-mail: vvn777@mail.ru

утворюючи молекулу водню і два гідроксил - іони. Відновлений водень іде з розчину у вигляді бульбашок газу. Відновлення іонів H^+ компенсується міграцією у катоді катіонів Alk^+ і відходом з нього еквівалентної кількості іонів Cl^- . Біля катоду накопичуються іони Alk^+ і OH^- . В цьому випадку OH^- іони є кінцевим продуктом електрохімічної реакції і їх концентрація у верхній електродній порожнині досягає декілька молів/л. У зв'язку з цим у приелектродному шарі перебігає хімічна реакція



Таким чином, алкалоїди осаджуються на катоді за рахунок позитивної адсорбції у вигляді дрібнокристалічного щільного осаду суми основ алкалоїдів $AlkOH$ "Чистотілу великого".

Узагальнення отриманих експериментальних даних процесів катодного осадження суми основ алкалоїдів «Чистотілу великого» дозволяє сформулювати основні закономірності цього процесу [1-3]:

- 1) При пропусканні струму крізь водянні розчини солей алкалоїдів виділяються основи алкалоїдів;
- 2) Швидкість виділення алкалоїдів залежить від напруги та часу електролізу;
- 3) Перемішування електроліту збільшує величину граничного струму, тобто електроаналітичні процеси перебігають в умовах дифузійного контролю;
- 4) Спостерігається суттєвий вплив температури на вихід суми основ алкалоїдів „Чистотілу великого”;
- 5) Спостерігається значний вплив активності іонів водню на масу виділення основ алкалоїдів на електроді, що пояснюється зрушенням рівноваги у бік утворення молекул водню;
- 6) При додаванні до розчину солей алкалоїдів індиферентного електроліту різко зростає швидкість виділення основ алкалоїдів;
- 7) Методом електролізу можна виділяти чисті суміші основ алкалоїдів, не застосовуючи лугів і органічних розчинників.

На підставі вказаних експериментальних даних була розроблена методика отримання основ алкалоїдів "Чистотілу великого" методом електролізу [1-3] та детально досліджено явище впливу добавок індиферентних електролітів на швидкість виділення алкалоїдів.

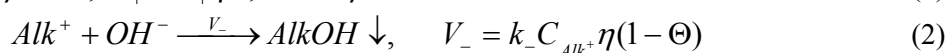
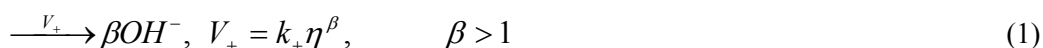
Основні допущення і математична модель електроаналітичних процесів

З використанням методів математичного моделювання вивчено вплив добавок індиферентних електролітів, при електрохімічному розкладанні яких виділяються декілька OH^- іонів (табл. 1), на вихід суми основ алкалоїдів чистотілу під час електролізу.

Таблиця 1. Приклади стадій електрохімічного розкладання добавок індиферентних електролітів

№ з/п	Електрохімічна стадія	E_0, V
1.	$SbO_2^- + 2H_2O + 3e \rightarrow Sb + 4OH^-$	- 0,66
2.	$SO_3^{2-} + 3H_2O + 6e \rightarrow S^{2-} + 6OH^-$	- 0,61
3.	$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e \rightarrow S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	- 0,58
4.	$N_2O_3^{2-} + 6H_2O + 4e \rightarrow 2NH_2OH + 6OH^-$	- 0,73
5.	$MoO_4^{2-} + 4H_2O + 6e \rightarrow Mo + 8OH^-$	- 1,05
6.	$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e \rightarrow W + 8OH^-$	- 1,05
7.	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$	- 0,9
8.	$ClO_3^- + H_2O + e \rightarrow ClO_2 \uparrow + 2OH^-$	- 0,45
9.	$SeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e \rightarrow Se + 6OH^-$	- 0,366

Для побудови базової математичної моделі було розглянуто наступну кінетичну схему основних електроаналітичних реакцій [4]:



На цій схемі V_+ та V_- позначають, відповідно, швидкість притоку OH^- , які утворюються при електрохімічному розкладанні добавок індиферентних електролітів (див. табл. 1) та швидкість зменшення OH^- при виділенні основ алкалоїдів на катоді (стадія 2); β – кількість OH^- , які утворюються в електрохімічній стадії (1) (табл. 1); η – поверхнева концентрація OH^- , яка є функцією просторових координат та часу; C_{Alk^+} – вихідна об’ємна концентрація алкалоїду у розчині; Θ – ступень заповнення поверхні катода $AlkOH$; k_+ – константа швидкості відповідної електрохімічної стадії (1); k_- – константа швидкості хімічної стадії (2).

Зазначимо, що наявність електрохімічних реакцій виду (1) перетворює досліджувану електрохімічну систему, згідно термінології [5, 6], в нелінійне середовище з сильно позитивним зворотнім зв’язком.

Нами досліджено вплив перебігу електрохімічних стадій вигляду (1) на просторово-часову еволюцію розподілу OH^- по поверхні катода, рівно як і на швидкість осадження $AlkOH$ та вихід продукту. Для цього побудовано відповідне кінетичної схеми (1), (2) рівняння у часткових похідних, в якому „джерело” OH^- описано за допомогою функції $k_+ \eta^\beta$, а дисипативний член у вигляді дифузійного члену з коефіцієнтом поверхневої дифузії OH^- , яке після заміни змінних за допомогою стандартних перетворень має наступний вигляд:

$$\eta_t = \nabla \cdot (\eta^\sigma \nabla \eta) + \eta^\beta, \quad (3)$$

Нелінійне рівняння вигляду (3) дуже широко використовується в різних областях знань. Властивості його рішень досліджувалися багатьма вченими (див, наприклад, [6–11]) для одномірних та багатомірних випадків. Було показано, що в нелінійному середовищі, що описується рівнянням вигляду (3), процеси ідуть у режимі з загостренням (**with blow up**). При певних умовах має місце явище локалізації, та виникають локалізовані дисипативні структури, в інших випадках явище локалізації відсутнє, і ріст у режимі з загостренням супроводжується розповсюдженням процесу на всю область. Характер еволюції початкового обурення (іншими словами тип режиму) визначається параметрами β та σ , тобто співвідношенням між дифузією та джерелом.

Дослідження якісної поведінки електроаналітичних процесів

Розглянемо з початку поведінку „точкової” системи, тобто коли $\nabla \cdot (\eta^\sigma \nabla \eta) = 0$. В цьому випадку замість рівняння (3) отримуємо:

$$\eta_t = \frac{d\eta}{dt} = \eta^\beta, \quad \eta(0) = \eta_0, \quad \beta > 1 \quad (4)$$

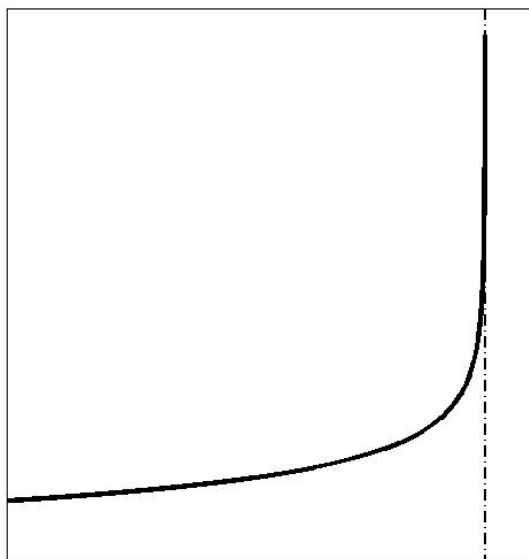
Тоді

$$\eta(t) = A(T_0 - t)^{\frac{-1}{\beta-1}},$$

де

$$A = (\beta - 1)^{\frac{-1}{\beta-1}}, \quad T_0 = \left(\eta_0 (\beta - 1)^{\frac{1}{\beta-1}} \right)^{-(\beta-1)}$$

Безпосереднє інтегрування рівняння (4) показує, що його рішення існує тільки до моменту T_0 , який має назву „час загострення”. Причому, сам момент загострення залежить від початкового значення змінної η . (Чим більше $\eta(0)$, тим менший час існування рішення). Поведінка рішень, при яких одна або декілька змінних величин за кінцевий час зростає до нескінченності, отримали назву **режимів з загостренням** (with blow up). Типовий вигляд функції $\eta(t)$ при різних початкових даних наведено на рис. 1.


Рис. 1. Режим з загостренням

У продовженні довгого моменту часу в системі як би „нічого ні відбувається”, але потім, поблизу моменту загострення, відбувається дуже швидкий, вибуховий ріст рішення.

Дослідження якісної поведінки рішень рівняння (3) для модельного випадку нескінченно плоского катода з використанням розвинуеного в роботах [7-11] методу осереднення, та результати чисельного моделювання для тривимірного випадку з урахуванням прилеглого тривимірного біляелектродного простору, показують, що при різних комбінаціях β та σ розвиток електрохімічної системи, в якій перебігають реакції типу (1), (2), може реалізуватися в трьох різних режимах:

1) $\beta < \sigma + 1$: рішення рівняння (3) прямує до нескінченності у всьому просторі при прагненні часу до моменту загострення;

2) $\beta = \sigma + 1$: поверхнева дифузія OH^- та інтенсивність джерела (електрохімічна стадія (1)) узгоджуються: рішення рівняння (3) зростає в режимі з загостренням, залишаючись локалізованим в кінцевій області простору, прямуючи до нескінченності в кожній точці цієї області;

3) $\beta > \sigma + 1$: інтенсивність джерела OH^- сильніше за дифузію: Ефективна область локалізації зменшується за ступиним законом по мірі наближення до моменту загострення, а рішення рівняння (3) зростає у режимі з загостренням, наближаючись до нескінченності лише у одній точці.

Таблиця 2. Вплив добавок індиферентних електролітів на вихід корисного продукту – суми основ алкалоїдів "Чистотілу великого"

С, М	KClO_3	PbSeO_3	Na_2SO_3	Na_2WO_4	Na_2MoO_4
0,1 М	Вихід збільшився у 1,3 раз	—	Вихід збільшився у 3,36 раз	—	—
0,01 М	Вихід збільшився у 1,24 раз	Вихід збільшився у 1,5 раз	Вихід збільшився у 3 раз	Вихід збільшився у 1,88 раз	Вихід збільшився у 1,8 раз
0,001 М	Вихід збільшився у 1,18 раз	Вихід збільшився у 1,55 раз	Вихід збільшився у 2,08 раз	Вихід збільшився у 2,22 раз	Вихід збільшився у 2,39 раз

Оскільки $V_- \propto \eta$, то в цьому інтервалі також повинні необмежено зростати швидкість осадження AlkOH , рівно як і вихід продукту.

Реально обмеження росту змінних відбудеться із-за витрати запасу початкової концентрації добавок в електрохімічних стадіях 1–8 (Табл. 1). Тому, завдяки вказаному обмеженню, замість необмеженого росту характерні величини процесу, що розглядається (концентрація OH^- на поверхні катода, швидкість осадження AlkOH на поверхні катода, рівно як і вихід корисного про-

дукту $AlkOH$), зростають за кінцевий час в декілька разів, що підтверджується відповідними експериментальними даними (див. Табл. 2 та рис. 2). Аналітичний моніторинг вмісту суми алкалоїдів “Чистотілу великого” на електроді та в білякатодному розчині проводили методом амперометричного титрування [1] з використанням в якості титранта 10^{-3} мол/літр розчину 12-молібдофосфатної гетерополікислоти (чутливість визначення -10^{-4} мол/літр суми алкалоїдів).

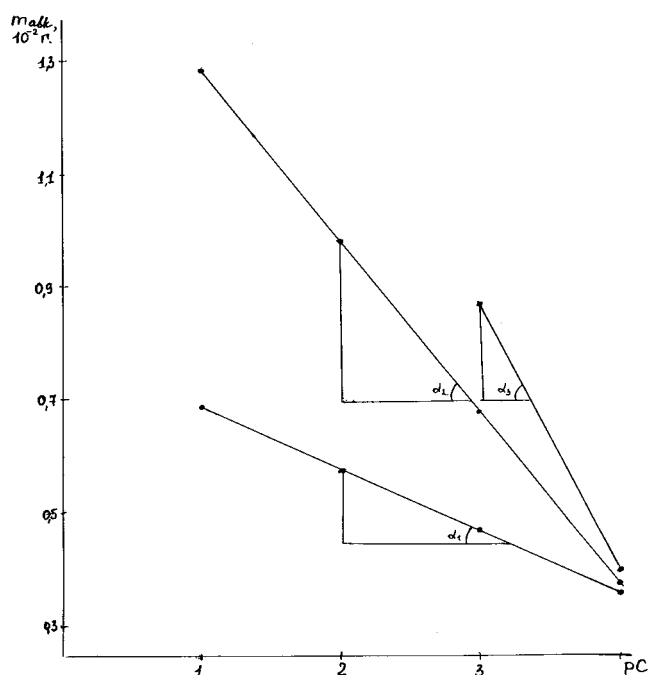


Рис. 2. Залежність виділення суми основ алкалоїдів від додавання добавок різної концентрації: 1 – додавання $KClO_3$, 2 – додавання Na_2SO_3 , 3 – додавання Na_2MoO_4 . Кути нахилу співвідносяться відповідно як 1:3:4.

При розкладанні $KClO_3$ виділяється два OH^- - іона ($\beta = 2$), при розкладанні Na_2SO_3 виділяється 6 OH^- - іонів ($\beta = 6$), а при розкладанні Na_2MoO_4 виділяється 8 OH^- - іонів. Це добре видно з рис. 2. Кути нахилу кривих співвідносяться відповідно як 1:3:4. Цей факт свідчить про те, що виділення основ алкалоїдів у комірці - саме наступна за електрохімічною хімічна реакція.

Отримані результати дозволили знайти оптимальні умови для проведення найбільш кількісного виділення суми основ алкалоїдів з напарів: сила струму – 100 мА; час електролізу 15 – 20 хв з моменту включення струму; підвищення температури (\approx до 35 -45°C) та додавання таких добавок, як хлорат калію, концентрацією 0,001 М, 0,01 М та 0,1 М, селеніт свинцю – 0,001 М, сульфат натрію – 0,001 М, 0,01 М та 0,1 М, вольфрамат натрію – 0,001 М та 0,01 М, молібдат натрію – 0,001 М та 0,01 М. При цьому, найбільш придатною з них є сульфат натрію.

Висновки

В роботі на прикладі конкретних електроаналітичних процесів, що відбуваються на катоді при отриманні алкалоїдів методом електролізу в системі електродів (сталевий, марки “ЕЯ” та алюмінієвий), здійснено дослідження умов виникнення явищ просторово - часової самоорганізації електрохімічної системи та її впливу на зростання швидкості виділення алкалоїдів на поверхні електроду та вихід корисного продукту. На підставі отриманих результатів зроблені наступні висновки:

1. Встановлено, що методом електролізу найбільш повне виділення алкалоїдів з напарів спостерігається при використанні 1%-го розчину соляної кислоти, що пов'язано із менш інтенсивним виділенням водню, який веде до руйнування активної поверхні робочого електроду і відповідно до опадання основ алкалоїдів;

2. Запропонована узагальнена реакційна схема хімічних та електрохімічних процесів утворення суми основ алкалоїдів „Чистотілу великого” з кислотних напарів на сталевому катоді під час електролізу, відповідно з якою хімічна стадія виділення основ алкалоїдів здійснюється після стадії електрохімічного розкладання добавок індиферентних електролітів;
3. Створено математичну модель нелінійної динаміки електроаналітичних процесів, яка ґрунтується на використанні рівняння у часткових похідних з нелінійним „джерелом” $\text{OH}^- k_+ \eta^\beta$, та дисипативним членом $D(\eta) = D_0 \eta^\sigma$. Одержана модель прогнозує можливість існування в певних умовах ($\beta > 1$) явища метастабільної локалізації OH^- на поверхні катода, яке приведе до зростання швидкості осадження та виходу продукту;
4. На основі результатів математичного моделювання було цілеспрямовано сплановано нові експериментальні дослідження, які підтвердили, що додавання індиферентного електроліту, потенціал розкладання якого знаходиться лівіше потенціалу розкладання води, збільшує вихід основ алкалоїдів;
5. Методом електролізу доцільно виділяти алкалоїди як для якісного, так і кількісного їхнього визначення.

Література

1. Степневская Я.В., Цыганок Л.П., Вакулич А.Н., Ткач В.И Выделение и идентификация и амперометрическое определение суммы алкалоидов в кислотных напарах «Чистотела большого» // Вопросы химии и химической технологии. 2001 - №3.- С.9 - 11.
2. Патент України Ткач В.І., Степневська Я.В. Спосіб отримання алкалоїдів із рослинної сировини *Chelidonium Majus L.* №54148, виданий 17.02.2003.
3. Степневська Я.В., Ковтун В.Н., Вакулич А.М., Ткач В.І. Електрокристалізація суми основ алкалоїдів із рослинної сировини *Chelidonium Majus L.* // Вопросы химии и химической технологии.-№2. - 2003.-С.24-28.
4. Бологін О.В., Нечипорук В.В., Ткач В.І. // Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток. Тези доповідей другої міжнародної науково-практичної конференції, м. Київ, 12 - 15 травня 2010 р. С. 8 – 10.
5. Малинецкий Г.Г. Хаос. Структуры. Вычислительный эксперимент: Введение в нелинейную динамику. – М.: Едиториал УРСС, 2002.
6. Капица С.П., Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г. Синергетика и прогнозы будущего. – М.: Едиториал УРСС, 2003.
7. Еленин Г.Г., Курдюмов С.П. Условия усложнения организации нелинейной диссипативной среды. Препринт № 106. М.: ИПМ АН СССР, 1977.
8. Самарский А.А., Галактионов В.А., Курдюмов С.П., Михайлов А. П. Режимы с обострением в задачах для квазилинейных параболических уравнений. М.: Наука, 1987.
9. Ахромеева Т.С., Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г., Самарский А.А. Нестационарные диссипативные структуры и диффузионный хаос. М.: Наука, 1992.
10. Галактионов В.А., Самарский А.А. // Матем. сб. 1983. Т. 121, № 2. С. 131 -155.
11. Самарский А.А., Змитренко Н.В., Курдюмов С.П., Михайлов А. П. // ДАН СССР. 1976, №. 227. С. 321- 324.

References

1. Stepnevskaya Ya.V., Cy'ganok L.P., Vakulich A.N., Tkach V.I // Voprosy' himii i himicheskoy tehnologii. 2001 - №3.- S.9 - 11. / [in Ukrainian].
2. Patent Ukraїni Tkach V.I', Stepnevs'ka Ya.V. Sposi'b otrimannya alkaloi'di'v i'z roslinnoi` sirovini CHElidonium Majus L. №54148, vidaniy 17.02.2003. / [in Ukrainian].
3. Stepnevs'ka Ya.V., Kovtun V.N., Vakuli'ch A.M., Tkach V.I'. // Voprosy' himii i himicheskoy tehnologii.-№2. - 2003.-S.24-28. / [in Ukrainian].

4. Boloti'n O.V., Nechyporuk V.V., Tkach V.I'. // Komp'yuterne modelyuvannya v hi'mi'i` ta tehnologi'yah i' staliy rozvitok. Tezi dopovi'dey drugoi` mi'jnarodnoi` naukovo-praktichnoi` konferenci'i`, m. Kii`v, 12 - 15 travnya 2010 r. S. 8 - 10. / [in Ukrainian].
5. Malineckiy G.G. Haos. Struktury'. Vy'chislitel'ny'y e`ksperiment: Vvedenie v nelineynuyu dinamiku. - M.: Editorial URSS, 2002. / [in Russian].
6. Kapica S.P., Kurdyumov S.P., Malineckiy G.G. Sinergetika i prognozy' budusch'ego. - M.: Editorial URSS, 2003. / [in Russian].
7. Elenin G.G., Kurdyumov S.P. Usloviya uslojneniya organizacii nelineynoy dissipativnoy sredi. Preprint № 106. M.: IPM AN SSSR, 1977. / [in Russian].
8. Samarskiy A.A., Galaktionov V.A., Kurdyumov S.P., Mihaylov A. P. Rejimy' s obostreniem v zadachah dlya kvazilineyny'h parabolicheskikh uravneniy. M.: Nauka, 1987. / [in Russian].
9. Ahromeeva T.S., Kurdyumov S.P., Malineckiy G.G., Samarskiy A.A. Nestacionarny'e dissipativny'e struktury' i diffuzionny'y haos. M.: Nauka, 1992. / [in Russian].
10. Galaktionov V.A., Samarskiy A.A. // Matem. sb. 1983. T. 121, № 2. S. 131 -155. / [in Russian].
11. Samarskiy A.A., Zmitrenko N.V., Kurdyumov S.P., Mihaylov A. P. // DAN SSSR. 1976, №. 227. S. 321- 324. / [in Russian].

Поступила в редакцию 1 июля 2011 г.

А. В. Болотин, В. В. Нечипорук, В. И. Ткач. Моделирование кинетики и механизма электроаналитических реакций при выделении суммы оснований алкалоидов методом электролиза.

Проведен комплекс экспериментальных исследований, математическое моделирование основных химических и электрохимических превращений, которые осуществляются на катоде, и развита теория влияния добавок индифферентных электролитов на скорость катодного выделения суммы оснований алкалоидов "Чистотела большого" этого процесса.

Ключевые слова: алкалоид, электролиз, нелинейная математическая модель, пространственно - временная самоорганизация, режимы с обострением.

O. V. Bolotin, V. V. Nechyporuk, V. I. Tkach. The modeling of kinetics and mechanism of electroanalytical reactions occurring during the yielding of the sum of bases by electrolysis.

We made the complex of experimental investigations, and the mathematical modeling of the principal chemical and electrochemical transformations occurring on the cathode and developed the theory of the effect of the addition of indifferent electrolysis on the velocity of cathodic yielding of the sum of bases of the alkaloids of Chelidonium majum for this process.

Key words: alkaloid, electrolysis, non-linear mathematical model, special and temporal self-organization, the blow-up modes.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).