

УДК 543.053

В. І. Ткач – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії та хімічної технології харчових добавок і косметичних засобів Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет»;

О. В. Болотін – кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії та хімічної технології харчових добавок і косметичних засобів Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет»;

В. В. Нечипорук – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізичної хімії та екології хімічних виробництв Чернівецького національного університету

Математичне і комп'ютерне моделювання кінетики електроаналітичних реакцій при виділенні суми основ алкалоїдів методом електролізу

Роботу виконано у ДВНЗ УДХТУ

Проведено комплекс експериментальних досліджень та математичне моделювання основних хімічних та електрохімічних процесів, які відбуваються на катоді при виділенні алкалоїдів методом електролізу. Побудовано нову математичну модель нелінійної кінетики реакцій у таких умовах. Розвинено теорію впливу добавок індиферентних електролітів, при електрохімічному розкладанні яких виділяється декілька OH^- -іонів ($\beta > 1$), на швидкість катодного виділення алкалоїдів чистотілу. Результати математичного та комп'ютерного моделювання дали змогу з'ясувати вплив поверхневих електрохімічних стадій нелінійного «джерела» OH^- на умови виникнення і характер розвитку концентраційних структур, швидкість осадження AlkOH та вихід продукту. Установлено, що при $\beta > 1$ на поверхні катода існує просторовий масштаб («фундаментальна довжина»), що визначає розмір області, у якій відбувається метастабільна локалізація речовини і на асимптотичній стадії процесу виникає локалізована метастабільна дисипативна структура, що розвивається в режимі із загостренням. За допомогою обчислювального експерименту доведено, що саме наявність таких дисипативних структур, які утворюються завдяки додатковому «джерелу» OH^- , приведе до локального зростання швидкості виділення алкалоїдів на поверхні електрода.

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

Ткач В. И., Болотин А. В., Нечипорук В. В. Математическое и компьютерное моделирование кинетики электроаналитических реакций при выделении суммы оснований алкалоидов методом электролиза. Проведен комплекс экспериментальных исследований и математическое моделирование основных химических и электрохимических процессов, протекающих на катоде при выделении алкалоидов методом электролиза. Построена новая математическая модель нелинейной кинетики реакций в таких условиях. Развита теория влияния добавок индифферентных электролитов, при электрохимическом разложении которых выделяется несколько OH^- -ионов ($\beta > 1$), на скорость катодного выделения алкалоидов чистотела. Результаты математического и компьютерного моделирования позволили выяснить влияние поверхностных электрохимических стадий нелинейного «источника» OH^- на условия возникновения и характер развития концентрационных структур, скорость осаждения AlkOH и выход продукта. Установлено, что при $\beta > 1$ на поверхности катода существует пространственный масштаб («фундаментальная длина»), определяющий размер области, где имеет место метастабильная локализация вещества, и на асимптотической стадий процесса возникает локализованная метастабильная диссипативная структура, развивающаяся в режиме с обострением. С помощью вычислительного эксперимента доказано, что именно наличие таких диссипативных структур, которые образуются благодаря дополнительному «источнику» OH^- , приводит к локальному росту скорости выделения алкалоидов на поверхности электрода.

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

Tkach V. I., Bolotin A. V., Nechiporuk V. V. Mathematical and Computer Modeling of Kinetics of Electroanalytical Reactions Occurring During the Yielding of the Sum of Bases by Electrolysis. The complex of experimental researches and mathematical design of basic chemical and electrochemical processes which take place on a cathode during the selection of alkaloids by the method of electrolysis are conducted. The new mathematical model of nonlinear kinetics of reactions is built in such terms. Developed theory of influence of additions of indifferent

electrolytes at electrochemical decomposition of which a few are distinguished OH^- -ions ($\beta > 1$) on speed of cathode selection of alkaloids to the *Chelidonium majus*. The results of mathematical and computer design allowed to find out influence of the superficial electrochemical stages nonlinear «source» of OH^- on the terms of origin and character of development of concentration structures, speed of besieging of *AlkOH* and exit of product. Set, that at $\beta > 1$ on the surface of cathode exists spatial scale («fundamental length»), which determines size area, at which metastable localization of substance takes place and on asymptotic the stages of process there is a noncommunicative metastable dissipative structure which develops in the mode with intensifying. By means of calculable experiment it is well-proven that exactly presence of such dissipative structures which appear due to the additional «source» of OH^- lead to the local increase of speed of selection of alkaloids on the surface of electrode.

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

Постановка наукової проблеми та її значення. Останнім часом у медичній практиці все більшої популярності набувають лікарські засоби рослинного походження, які мають широкий спектр дії. Це пояснюється тим, що порівняно із синтетичними препаратами вони мають достатньо широку та м'яку терапевтичну дію, менш токсичні і відзначаються мінімальними побічними ефектами, що особливо важливо при лікуванні хронічних запальювальних захворювань та деяких хвороб, пов'язаних із порушенням обміну речовин.

Цікавість до вивчення алкалоїдів і встановлення їх хімічної будови пояснюється насамперед тим, що багато з них являють собою дуже цінні лікарські речовини. Для деяких із них досі не існує синтетичних замінників.

Одним із перспективних джерел таких засобів є рослина *чистотіл великий* (*Chelidonium majus* L.) сем. *Ranunculaceae*. Лікарська сировина цього виду має багатосторонню фармакологічну активність та широко застосовується в науковій і народній медицині в СНГ та за кордоном. Наведені дані про великий перелік показань до застосування препаратів чистотілу при важких хворобах тварин і людини свідчать про доцільність подальшого цілеспрямованого вивчення препаратів цієї рослини в умовах клінічної медицини, а також у дослідженнях біологічного й ветеринарного профілів. Препарати чистотілу викликають затримку росту злоякісних пухлин, володіють фунгістатичною, бактеріостатичною дією стосовно туберкульозної мікобактерії. При внутрішньому вживанні ця рослина викликає деяке уповільнення пульсу і знижує артеріальний тиск має жовчогінну властивість. Застосовується при стенокардії, гіпертонічній хворобі, при різних захворюваннях, що супроводжуються спазмом мускулатури; при раку шлунка діє як знеболююче, успішно використовується при хворобах печінки і жовчного міхура [7, 9, 10].

Для виділення алкалоїдів із рослинної сировини найчастіше використовують метод екстракції протитокком. Цей метод має ряд недоліків: застосування великої кількості токсичних органічних розчинників, довготривалість та складність процесу, труднощі з подальшим очищенням алкалоїдів від домішок.

Так, загальною проблемою і метою цієї роботи є розробка наукових основ й удосконалення економічно вигідної, простої та експресної методики отримання суми основ алкалоїдів *чистотілу великого* методом електролізу.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.

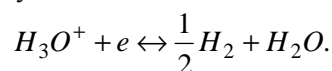
Теоретична частина. Через велику структурну різноманітність алкалоїдів не існує єдиного методу виділення їх із природної сировини. Більшість методів засновані на використанні того факту, що основи алкалоїдів, як правило, добре розчинні в органічних розчинниках і погано розчинні у воді, а солі – навпаки.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

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

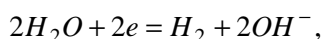


Причому на катоді будуть перебігати наступні електрохімічні реакції:

1. Реакція виділення водню за рахунок відновлення іонів гідроксонію:

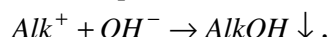


2. Відновлення молекул води за реакцією:



що супроводжується різким підйомом сили струму та зміною рН розчину біля катоду ($pH \rightarrow 14$).

Отже, на катоді замість іонів Alk^+ будуть відновлюватися молекули води. У цьому випадку два електрони, що надходять із катоду, реагують із двома молекулами води, утворюючи молекулу водню і два гідроксил-іони. Відновлений водень іде з розчину у виді бульбашок газу. Відновлення іонів H^+ компенсується міграцією в катоді катіонів Alk^+ і відходом із нього еквівалентної кількості іонів Cl^- . Біля катоду накопичуються іони Alk^+ і OH^- . У цьому випадку OH^- -іони є кінцевим продуктом електрохімічної реакції, і їх концентрація в поверхні електрода досягає декілька молів/л. У зв'язку із 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* дає змогу сформулювати основні закономірності цього процесу [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 в 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 було розроблено методику отримання основ алкалоїдів *чистотілу великого* методом електролізу [3] та детально досліджено явище впливу добавок індиферентних електролітів на швидкість виділення алкалоїдів.

Основні допущення і математична модель електроаналітичних процесів. Із використанням методів математичного та комп'ютерного 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, як і в роботі [3], було розглянуто таку кінетичну схему основних електроаналітичних реакцій:



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

Зазначимо, що наявність електрохімічних реакцій виду (2) перетворює досліджувану електрохімічну систему, згідно з термінологією [5, 6], у нелінійне середовище із сильно позитивним зворотнім зв’язком.

Досліджено вплив перебігу електрохімічних стадій вигляду (1) на просторово-часову еволюцію розподілу OH^- по поверхні катода, як і на швидкість осадження $AlkOH$ та вихід продукту. Для цього побудовано відповідне кінетичній схемі (1), (2) рівняння в часткових похідних, у якому «джерело» OH^- описано за допомогою функції $k_+ h^b$, а дисипативний член у вигляді дифузійного члену з коефіцієнтом поверхневої дифузії OH^- $D(h) = D_0 h^S$:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_0 h^S \frac{\partial h}{\partial x} \right) + k_+ h^b, \quad h(x, t) \geq 0, \quad h|_{t=t_0} = \begin{cases} h_0(x), & x \leq x_{f_0}, \\ 0, & x > x_{f_0}. \end{cases} \quad (3)$$

$$\frac{\partial h}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0; \quad x \in R^1, \quad t \in (t_0; T), \quad S > 0, \quad b > 1, \quad k_+, D_0 = const > 0.$$

Оскільки рівняння (3) одномірне, змінна x описує характерні розміри в електрохімічній системі, що розглядається, які визначаються лінійними розмірами катода. У цьому рівнянні «нелінійне джерело» відображає позитивний зворотний зв’язок, а коефіцієнт S є показником нелінійності дифузійного члена.

Дослідження рівняння (3) дуже зручно проводити після заміни змінних:

$$h' = h k_+^{1/(b-1)}, \quad t' = t, \quad x' = \left(k_+^{S/(b-1)} / D \right)^{1/2} x,$$

які перетворюють його до безрозмірного вигляду (в першому наближенні витратою OH^- нехтуємо):

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(h^S \frac{\partial h}{\partial x} \right) + h^b. \quad (4)$$

Крім того, разом із рівнянням (4) розглядалася так звана осереднена система, яка отримана за методом, що описано в роботах [1, 2], і визначає зміну із часом амплітуди $g(t)$ й напівширини $j(t)$ функції розподілу $h(x, t)$. Осереднена система є системою двох звичайних диференціальних рівнянь і має вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{dg}{dt} &= a_1 j^{-2} g^{S+1} + a_2 g^b, \\ \frac{dj}{dt} &= a_3 j^{-1} g^S + a_4 g^{b+1} j, \end{aligned} \quad (5)$$

де a_1, a_2, a_3, a_4 – деякі константи, що виникають при осереднюванні рівняння (4). При цьому повна поверхнева концентрація OH^- пропорційна добутку функцій $\Gamma(t) \sim g(t) * j(t)$.

Підкреслимо, що обмеження одновимірним випадком взагалі не є необхідним для застосування цього методу, а тільки робить його наочнішим при отриманні осередненої системи диференціальних рівнянь (5).

Нелінійне рівняння вигляду (4) дуже широко використовується в різних областях знань. Властивості його рішень досліджувалися багатьма вченими (див. наприклад, [1, 2, 5, 6]) для одновимірних та багатовимірних випадків. Було показано, що в нелінійному середовищі, яке описується рівнянням вигляду (4), процеси йдуть у режимі із загостренням (**with blow up**). За певних умов характерне явище локалізації та виникають локалізовані дисипативні структури, в інших випадках явище локалізації відсутнє, і ріст у режимі із 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 рішень рівняння (4) для модельного випадку нескінченно плоского катода з використанням розвинутого в роботах [1, 2] методу осереднення та результати чисельного моделювання для тривимірного випадку з урахуванням прилеглого тривимірного біелектродного простору показують, що при різних комбінаціях β та σ розвиток електрохімічної системи, у якій перебігають реакції типу (1), (2), може реалізуватися в трьох різних режимах:

1) $\beta < \sigma + 1$: рішення рівняння (4) 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 (4) зростає в режимі із загостренням, залишаючись локалізованим у 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 ступеневим законом за мірою наближення до моменту загострення, а рішення рівняння (4) зростає в режимі із загостренням, наближаючись до нескінченності лише в одній точці.

Наглядне уявлення про можливі шляхи розвитку електрохімічної системи дає фазова площина системи (див. рис. 1 і 2), де будь-яке рішення характеризується всього двома числами (координатами): амплітудою $g(t)$ значенням функції $h(x, t)$ в максимумі та значенням її напівширини $j(t)$.

На рис. 1 показано, як відбувається вихід простих початкових розподілів з одним максимумом на автотельний режим. Рішення, що відповідають різним початковим даним, представляють собою траєкторії на фазовій площині ($\varphi(t)$, $g(t)$). Стрілки вказують напрям руху точки вздовж траєкторій із плином часу. Траєкторія, що відповідає автотельним рішенням $A(t)$, зображена жирною лінією; вона описує зростання амплітуди та скорочення напівширини. Видно, що всі траєкторії із часом наближаються до автотельної траєкторії, тобто прагнуть вийти на автотельний закон розвитку.

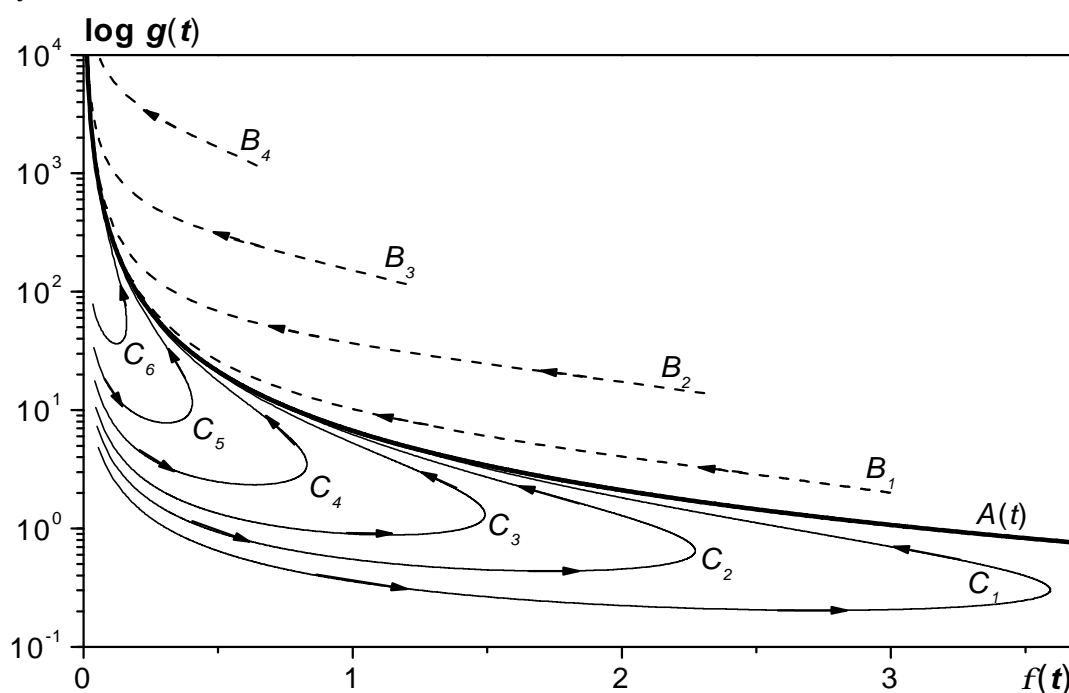


Рис. 1. Вихід різних початкових розподілів на автотельний режим. Формування циклів

Звернемо увагу, що еволюція початкових розподілів, розташованих нижче автомоделної кривої (підкритичні обурення), включає в себе дві стадії, тобто траєкторія, перш ніж вийти на автомоделний закон розвитку, описує цикл (див. траєкторії C_i):

Стадія 1: спочатку відбувається «розтікання» початкового обурення по простору, яке супроводжується зменшенням спочатку, а потім поступовим зростанням амплітуди (див. нижні гілки траєкторій C_i). Завершенням першої стадії можна вважати точку повороту траєкторії на фазовій площині: розтікання зупиняється, і розподіл локалізується в деякій області. При цьому, як видно з рис. 1, чим менша амплітуда початкового розподілу, тим ширша область розтікання. Це стадія повільного розвитку; тут переважають дифузійні і «відцентрові» процеси. На цій стадії може відбутися формування нових складних структур із фрагментів раніше «розвалених» структур або немонотонних початкових розподілів, а також об'єднання простих структур у складну.

Стадія 2: це стадія швидкого зростання; тут відбувається вихід рішення на автомоделний режим, для якого характерне випереджаюче зростання амплітуди в центрі розподілу і скорочення напівширини (див. верхні гілки траєкторій C_i). На цій стадії переважають кумулятивні й доцентрові процеси, периферія все більше «відстає» від центру. На фоні вибухового зростання відбувається накопичення «помилоч», що веде до посилення нестійкості. Зрештою, зростання збурень призводить до руйнування складних структур.

Якщо ж амплітуда і напівширина початкового розподілу такі, що точка знаходиться вище автомоделної траєкторії (надкритичне обурення), то розвиток відбувається за законом, близьким до автомоделного: напівширина скорочується, а амплітуда зростає, і рішення повільно наближається до автомоделної кривої (див. траєкторії B_i). Коротко зупинимось на тому, до чого призводить збільшення параметра D_0 в ході рішення. Для наглядної демонстрації розглянемо фазову площину системи з координатами $(\varphi(t), g(t))$, де $\varphi(t)$ – це напівширина одержуваного рішення, а $g(t)$ – його амплітуда. На рис. 2. зображені траєкторії, які позначені C_1 і C_2 , що відповідають рішенням системи при двох фіксованих значеннях D_0 і \tilde{D}_0 відповідно ($\tilde{D}_0 > D_0$). Тут же наведені траєкторії A_1 та A_2 відповідних автомоделних розв'язків рівняння для тих же значень D_0 та \tilde{D}_0 . Автомоделні криві описуються функцією виду $g = aj^{-2/(b-s-1)}$, де константа a визначається параметрами системи D_0 та k_+ .

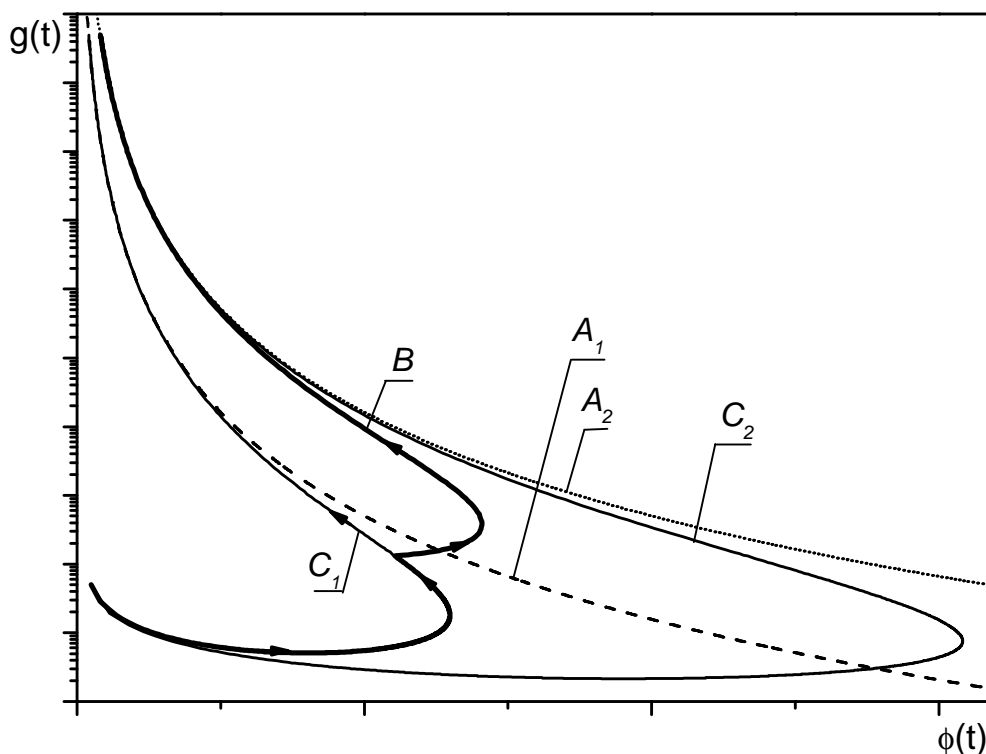


Рис. 2. Вихід рішення на автомоделний режим при стрибкоподібній зміні параметра D_0

При незмінних значеннях параметрів можна отримати тільки один цикл, що включає в себе стадію розтікання рішення і стадію швидкого зростання й виходу на автономний режим (див. вище). Нехай система знаходиться на стадії швидкого зростання амплітуди та скорочення напівширини профілю (верхня гілка траєкторії C_1); тоді різке збільшення параметра D_0 до значення \tilde{D}_0 може знову «переключити» систему на стадію розтікання профілю по простору (нижня гілка траєкторії B), тобто початку нового циклу, оскільки для нових значень параметрів співвідношення амплітуди і напівширини стає підкритичним. Через деякий час стадія розтікання закінчується, і рішення локалізується в області з новим характерним розміром. Потім знову починається стадія швидкого зростання рішення і скорочується область (верхня гілка траєкторії B); система прагне вийти на автономний режим, який відповідає новому значенню параметра \tilde{D}_0 .

Важливим частинним випадком є співвідношення $\sigma = 1$, $\beta = 2 = \sigma + 1$ (див. табл. 1, стадія 8). У цьому випадку можна розділити змінні x і t та побудувати автономне рішення рівняння (4):

$$h = g(t)F(x), \quad x = x/j(t),$$

$$g(t) = (T - t)^{-1}, \quad j(t) = 1 = \text{const}, \quad F(x) = \begin{cases} \frac{4}{3} \cos^2\left(\frac{\sqrt{2}}{4}x\right) & |x| \leq L_S; \\ 0, & |x| > L_S \end{cases}$$

$$L_S = p\sqrt{2}, \quad (6)$$

(L_S – «фундаментальна довжина», на якій локалізовано автономне рішення).

Важлива особливість цього рішення полягає в тому, що воно необмежено зростає за кінцевий час, залишаючись локалізованим на «*фундаментальній довжині*» (рис. 3). Поза межами цього відрізка рішення тотожно дорівнює нулю, тоді як у ньому прямує до нескінченності в кожній точці [1, 2].

Врахуємо тепер зменшення OH_s^- у стадії утворення корисного продукту $AlkOH$ (2), додавши до рівняння (4) лінійний член:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(h^s \frac{\partial h}{\partial x} \right) + h^b - eh, \quad (7)$$

де

$$e = k_- C_{Alk^+} > 0; \quad \frac{\partial h}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0; \quad x \in R^1; \quad t \in (t; T_0); \quad s > 0; \quad b > 0.$$

Це рівняння в загальному випадку не має інваріантно-групових рішень, але в частинному випадку $\beta = \sigma + 1$ таке рішення може бути побудовано. Зі співвідношень $\beta = \sigma + 1$ та $3\beta = \sigma + 5$ випливає, що $\beta = 2$, $\sigma = 1$ і, таким чином,

$$h = g(t)F(x), \quad x = x/j(t),$$

де

$$g(t) = I e [I + (1 - I) \exp(St)]^{-1}, \quad j(t) = 1 = \text{const},$$

$$F(x) = \begin{cases} \frac{4}{3} \cos^2\left(\frac{\sqrt{2}}{4}x\right) & |x| \leq L_S; \\ 0, & |x| > L_S \end{cases} \quad L_S = p\sqrt{2}.$$

Тут L_S – «фундаментальна довжина», на якій локалізовано автономне рішення, $I = \text{const}$ – стала розділення змінних. Тоді повна концентрація OH^- на поверхні катода дорівнює

$$\Gamma(t) = \int h(x, t) dx = gj \int F(x) dx = Ag(t), \quad (8)$$

тут

$$A = \int F(x) dx = \frac{4\sqrt{2}}{3} p.$$

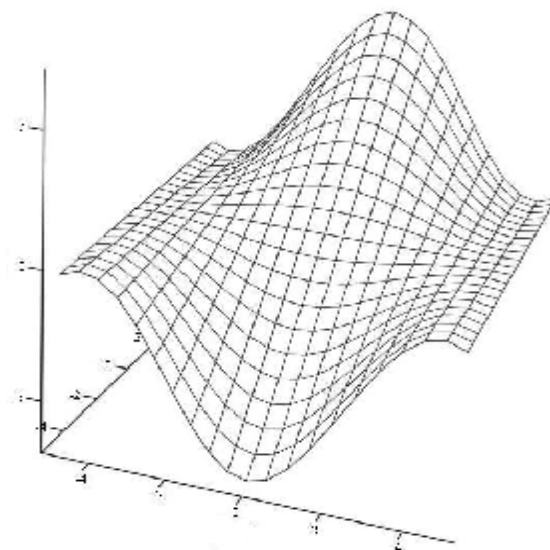


Рис. 3. Вплив електрохімічної стадії (1) на розподілення концентрації OH^- по поверхні катода, яка призводить до локалізованої дисипативної структури, що розвивається в режимі із загостренням

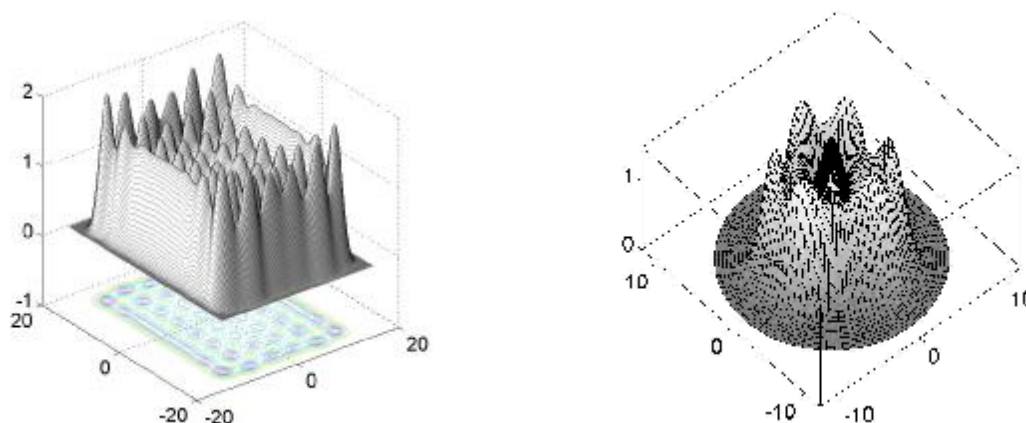


Рис. 4. Приклади концентраційних структур на поверхні катода, які отримані шляхом чисельного інтегрування математичної моделі (4) при різних співвідношеннях b та S

Розкладаючи вираз (8) у ряд поблизу:

$$T_0 = \frac{1}{se} [\ln I - \ln(I - 1)],$$

отримаємо

$$\Gamma(t) = \frac{C_0}{T_0 - t} + C \cdot e \left[\frac{1}{2} + O(T_0 - t) \right], \quad C_0 = \frac{4\sqrt{2}}{3} p. \quad (9)$$

Поблизу моменту загострення (при виконанні нерівності $T_0 - t < 1/e$) та при виконанні $\Gamma > \Gamma_{st} = (C_0 e)$ електрохімічна система розвивається практично так, як і за відсутності реакції, яка споживає OH^- , фундаментальна довжина не залежить від добутку констант швидкості гетерогенної реакції (2) та початкової концентрації C_{Alk^+} . Іншими словами, це означає, що рішення $h(x, t)$ залишається локалізованим у тій самій області поверхні катода, що й у відсутності члена eh . Але якщо умова $\Gamma > \Gamma_{st}$ не виконується, то зріст повної поверхневої концентрації не відбувається і рішення $h(x, t)$ прямує до нуля. Можна також припустити, що така поведінка системи зберігається і при невеликих відхиленнях b та S від співвідношення $\beta = \sigma + 1$.

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

Реально обмеження росту змінних відбудеться через 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, як і вихід корисного продукту $AlkOH$), зростуть за кінцевий час у декілька разів, що підтверджується відповідними експериментальними даними [3].

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

Отримані результати дали можливість знайти оптимальні умови для проведення найбільш кількісного виділення суми основ алкалоїдів із напарів: сила струму – 100 мА; час електролізу 15–20 хв із моменту включення струму; підвищення температури (\approx до 35–45 °С) 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.

Експериментальна частина. У колбу на 500 мл вносили 50 г сухого подрібненого чистотілу, заливали 400 мл 1–3 % соляної кислоти і ставили на водяну баню на 4–5 годин. Після напарювання гарячий розчин фільтрували і дистильованою водою доводили об'єм до 400 мл.

Солянокислі напари трави чистотілу підлягають електролізу на електродах з алюмінію (анод) і сталі (катод).

В електролітичну комірку із системою електродів: сталевим (катодом), із робочою поверхнею 21,76 см², та алюмінієвим (анодом), загорнутим у пергаментний папір для запобігання попадання іонів алюмінію в розчин, із робочою поверхнею 22,13 см², ємністю 100 мл заливали напар, підключали до джерела струму (сила струму в межах 100–120 мА); час проведення електролізу – 15–20 хв.

Основи алкалоїдів виділяються на катоді у вигляді кристалів. Сталевий електрод зачищали, промивали дистильованою водою та зважували. Алкалоїди, що утворювалися в процесі електролізу, промивали водою, висушували та визначали зміст речовини.

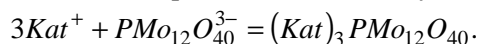
Масу алкалоїдів визначали за різницею маси електрода до та після електролізу:

$$m_{Alk} = m_2 - m_1$$

де m_{Alk} – маса алкалоїдів, що виділилися, г; m_2 – маса електрода після електролізу, г; m_1 – маса електрода до електролізу, г.

Аналітичний контроль суми алкалоїдів чистотілу. Загальний вміст суми алкалоїдів у кислотних напарах та ступінь чистоти алкалоїдів, які були виділені методом електролізу, проводили методом амперометричного титрування [4, 8].

Амперометричне титрування алкалоїдів розчинами ГПК базується на реакції:



У процесі амперометричного титрування після додавання окремої порції реактиву відмічали силу струму при напрузі, що відповідає величині граничного дифузійного струму. За цими даними будували криві амперометричного титрування в координатах сила струму – об'єм титранту та графічно знаходили точку еквівалентності.

Відомо, що на практиці ГПК (молібдофосфорну кислоту) широко використовують для визначення органічних речовин, які містять аміний азот [8].

Алкалоїди чистотілу містять у своїх структурних формулах п'ятичленний гетероцикл з атомами азоту, який має яскраво виражені протонакцепторні властивості. При взаємодії алкалоїдів із гетерополікислотами утворюються малорозчинні у воді осади з іоноасоціативним характером зв'язку, зі стехіометричним співвідношенням аніонів ГПК: алкалоїд, який дорівнює 1 : 3.

Виходячи з того, що між речовиною, яка визначається, і титрантом відбувається реакція утворення малорозчинної сполуки, а титрант є електроодноактивною речовиною, тому можливе амперо-

метричне титрування розчинів алкалоїдів водним розчином ГПК з індикацією точки еквівалентності по силі дифузійного струму електровідновленням аніона ГПК. При проведенні титрування на систему накладають напругу, яку обирають за результатами аналізу вольтамперних кривих відновлення ГПА.

Амперометричне титрування проводили таким чином: із напару брали аликвоту 10 мл, поміщали в електрохімічну комірку на 100 мл, додавали 1 мл фонового електроліту (0,01 М сульфат натрію Na_2SO_4). У комірку вносили систему електродів (електрод порівняння – насичений хлорсрібний напівелемент, робочий електрод – графітовий), потім задавали напругу +0,01 В і через 60–90 с фіксували значення «нулевого» струму. Титрували 10^{-2} М розчином молібдофосфорної кислоти (МФК) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ порціями по 0,5 мл. Фіксація величини сили граничного струму – через 10 с після кожного додавання титранта. Амперометричне титрування завершують після різкого збільшення граничного струму. Об'єм титранту, що пішов на титрування, визначають графічно по кривій амперометричного титрування.

Кількість алкалоїдів, що визначається, розраховується за формулою:

$$m = \frac{3 \cdot V_{\text{ГПК}} \cdot C_{\text{ГПК}} \cdot M}{1000},$$

де 3 – кількість молей алкалоїдів, що реагує з 1 молям МФК;

$V_{\text{ГПК}}$ – об'єм титранту, мл;

$C_{\text{ГПК}}$ – концентрація МФК, моль/л;

M – середня молекулярна маса алкалоїдів, г/моль.

Для розрахунку кількісного вмісту суми алкалоїдів у розчині фільтрату вважали, що середньо-молекулярна маса становить 349,75 г/моль (молекулярна маса різних алкалоїдів знаходиться в межах від 234 г/моль до 383 г/моль).

Амперометричне титрування показало, що метод кислотного напарювання дає змогу вилучити від 1,5 до 2,0 % алкалоїдів у вигляді солей залежно від ступеня подрібнювання рослинної сировини.

Висновки. У 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 електрода і вихід корисного продукту. На підставі отриманих результатів зроблено такі висновки:

1. Установлено, що методом електролізу найбільш повне виділення алкалоїдів із напарів спостерігається при використанні 1%-го розчину соляної кислоти, що пов'язано з менш інтенсивним виділенням водню, який веде до руйнування активної поверхні робочого електрода 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 до якої хімічна стадія виділення основ алкалоїдів здійснюється після стадії електрохімічного розкладання добавок індиферентних електролітів.

3. Створено математичну модель нелінійної динаміки електроаналітичних процесів (4), яка ґрунтується на використанні рівняння в часткових похідних із нелінійним «джерелом» $\text{OH}^- k_+ h^b$ та дисипативним членом $D(h) = D_0 h^s$. Одержана модель прогнозує можливість існування в певних умовах ($b > 1$) явища метастабільної локалізації OH^- на поверхні катода, яке приводить до зростання швидкості осадження та виходу продукту, що підтверджується за допомогою комп'ютерного аналізу моделей і узгоджується з експериментальними даними.

4. Із використанням чисельного моделювання побудовані профілі концентраційних структур, які утворюються на поверхні катода, завдяки виникненню дисипативних структур, що розвиваються в режимі із загостренням.

5. За допомогою якісного методу осереднення встановлено, що зміна константи швидкості стадії електрохімічного розкладання добавок електролітів не змінює якісну поведінку рішень математичної моделі та не впливає на еволюції електрохімічної системи. При зменшенні k_+ система прямує в бік збільшення $j(t)$, що фактично означає відхід від моменту загострення. Збільшення k_+ призведе до відповідного наближення до моменту загострення. Зміна параметра D_0 , навпаки, суттєво впливає на подальшу еволюцію фазових траєкторій. Збільшення D_0 означає зрушення рішень у бік осі g . Достатньо сильне збільшення D_0 може призвести систему на убиваючу частину фазової

траєкторії, як в «область загибелі», де рішення вбиває та прямує до стану термодинамічної рівноваги. Це означає (парадоксальний факт), що збільшення процесів взаємодії в системі (в електрохімічних системах – це інтенсифікація процесів перенесення шляхом перемішування розчину) призведе до гальмування розвитку метастабільної концентраційної структури до самої зупинки і навіть до зменшення значення концентрації OH^- у максимумі структури, що сприяє обсипанню основ алкалоїдів з електрода, у випадку коли дисипативний член набагато більший, ніж нелінійне «джерело» OH^-);

6. 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.

Список використаної літератури

1. Белавин В. А. Математическая модель демографических процессов с учетом пространственного распределения / В. А. Белавин, С. П. Капица, С. П. Курдюмов // Журн. вычислит. математики и мат. физики. – 1998. – Т. 38, № 6. – С. 885–902.
2. Белавин В. А. Режимы с обострением в демографической системе. Сценарий усиления нелинейности / В. А. Белавин, С. П. Курдюмов // Журн. вычислит. математики и мат. физики. – 2000. – Т. 40, № 2. – С. 238–251.
3. Болотін О. В. Моделювання кінетики та механізму електроаналітичних реакцій при виділенні суми основ алкалоїдів методом електролізу / О. В. Болотін, В. В. Нечипорук, В. І. Ткач // Вісн. Харк. нац. ун-ту. – 2011. – № 976. Хімія. – Вип. 20 (43). – С. 261–267.
4. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 2. / В. П. Васильев. – М. : Высш. шк., 1989. – С. 232–236.
5. Капица С. П. Синергетика и прогнозы будущего / С. П. Капица, С. П. Курдюмов, Г. Г. Малинецкий. – М. : Едиториал УРСС, 2003. – 288 с.
6. Малинецкий Г. Г. Хаос. Структуры. Вычислительный эксперимент: Введение в нелинейную динамику / Г. Г. Малинецкий. – М. : Едиториал УРСС, 2002. – 256 с.
7. Потопальский А. И. Препараты чистотела в биологии и медицине / А. И. Потопальский. – Киев : Наук. думка, 1992. – 237 с.
8. Ткач В. И. Гетерополианионы структуры Кеггина – аналитические реагенты на азотсодержащие органические вещества : дис. ... д-ра хим. наук / В. И. Ткач. – Днепропетровск : [б. и.], 1999. – 360 с.
9. Харченко М. С. Лекарственные растения и их применение / М. С. Харченко, А. И. Кара. – Киев : Здоров'я, 1984. – 544 с.
10. Харченко М. С. Лікарські рослини і їх застосування в народній медицині / М. С. Харченко, В. І. Сила, Л. Й. Володарський. – К. : Урожай, 1984. – 398 с.

Стаття надійшла до редколегії
04.04.2012 р.