



УДК 541.183

Сорбционное выделение анальгина на сульфокатионообменниках

Стоянова О.Ф., Шкутина И.В., Селеменев В.Ф.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 29.11.2011 г.

Аннотация

Рассмотрены некоторые закономерности сорбции анальгина на сульфокатионообменниках КУ-2-8 и MN-500. Рассчитаны значения эффективных коэффициентов диффузии. Получены изотермы сорбции анальгина на данных сорбентах. Проведена десорбция анальгина смесью 3%-го раствора аммиака в 70%-м этиловом спирте.

Ключевые слова: анальгин, сульфокатионообменник, коэффициент диффузии, сорбционное концентрирование, десорбция

Some regularities of the sorption of analgin on the sulphocation exchangers KU-2-8 and MN-500 were examined. The values of diffusion efficiency were calculated. The isotherms of analgin sorption on the given sorbents were obtained. The desorption of analgin by the 3 per cent ammonia solution in the 80 per cent ethyl alcohol was carried out.

Keywords: analgin, sulphocation exchanger, coefficient of diffusion, sorptional concentration, desorption

Введение

Анальгин [1- фенил - 2,3 - диметил - 4 - метиламинопиразолон - 5 - N-метансульфонат натрия моногидрат] относится к группе ненаркотических анальгетиков. Отравления анальгином часто встречаются в практике судебно-химических и химико-токсикологических исследований в Российской Федерации вследствие безрецептурного отпуска и низкой цены препарата [1-3].

При определении лекарственных соединений в биологических образцах в подавляющем большинстве случаев требуется предварительное выделение и очистка индивидуальных веществ. Применение сорбционного концентрирования на стадии пробоподготовки позволяет повысить специфичность процесса, обеспечивает высокое количественное извлечение исследуемого вещества, более глубокую очистку от эндогенного фона, чем жидкостная экстракция. Целью настоящей работы является исследование возможности процесса выделения анальгина из растворов с помощью сульфокатионообменников.

Эксперимент

В качестве объекта исследования в работе использовался аналгин фармакопейной чистоты. Сорбентами выступали сильнокислотный сульфокатионообменник КУ-2-8 и MN-500, представляющий собой сульфированный сетчатый сополимер полистирола, сшитого монохлордиметилловым эфиром. Для удаления органических и неорганических примесей, содержащихся в товарных продуктах, ионообменники подвергались кондиционированию [4].

Кинетические опыты проводили в статических условиях при периодическом перемешивании раствора методом ограниченного объема. Для этого навески воздушно-сухого сорбента массой 1,0 г помещали в конические колбы с притертой пробкой объемом 1000 мл и заливали раствором аналгина с концентрацией $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В качестве растворителя использовался раствор 0,1 М HCl. Через определенные промежутки времени отбирали пробы по 1,0 мл. Определение равновесной концентрации аналгина в водных растворах проводили спектрофотометрическим методом при $\lambda=258$ нм. Процесс считался завершенным, если с течением времени содержание вещества в растворе не изменялось.

Для получения изотерм сорбции использовали метод переменных концентраций. Концентрация растворов исследуемого вещества составляла $0,5 \cdot 10^{-3}$ – $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, pH 5,5. Соотношение раствор / сорбент было постоянным – 100:1. Сорбцию аналгина на ионообменниках проводили из водных растворов при температуре 20°C.

Десорбцию осуществляли в динамических условиях 3%-м раствором аммиака в 70%-м этиловом спирте, скорость пропускания раствора составляла 1мл/мин. Стандартное отклонение полученных результатов не превышало 0,05.

Обсуждение результатов

При разработке эффективных методов извлечения лекарственных препаратов из растворов необходимо находить условия реализации хорошей кинетики сорбции органических веществ на матрицах полимерных сорбентов. Проведенные исследования показали, что время установления равновесия при сорбции аналгина на MN-500 составляет 50 мин, а на КУ-2-8 – 70 мин (рис.1).

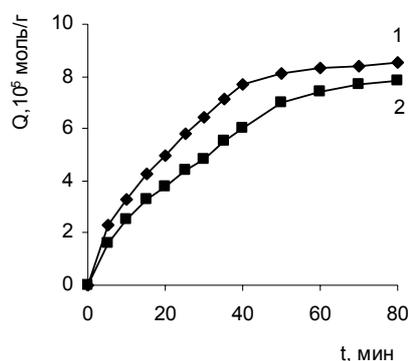


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции аналгина на MN-500 (1) и КУ-2-8 (2). Q – количество сорбированного аналгина, моль/г; t – время проведения процесса, мин

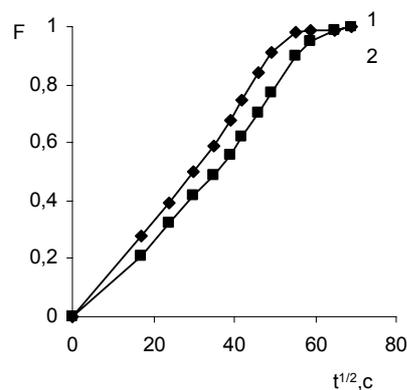


Рис. 2. Зависимость степени заполнения F от \sqrt{t} при сорбции аналгина на MN-500 (1) и КУ-2-8 (2). F – степень достижения равновесия за время t; t – время проведения процесса, с

Линейный характер зависимости степени заполнения носителей F от \sqrt{t} на начальном участке кривой позволяет сделать предположение о лимитировании процесса сорбции стадией внутренней диффузии (рис.2).

Эффективный коэффициент диффузии рассчитывали методом моментов [5]. При этом среднее время сорбции ($\bar{t}_{cp.}$) вычисляли методом графического интегрирования значения t , численно равного площади, ограниченной кинетической кривой, построенной в координатах $F-t$.

$$\bar{t}_{cp.} = \int_0^{\infty} t \left(\frac{dF}{dt} \right) dt = \int_0^{\infty} t dF, \quad (1)$$

где F – степень достижения равновесия за время t .

$$\bar{t}_{cp.} = \frac{r^2}{15D}, \quad (2)$$

где r – радиус зерна сорбента в набухшем состоянии (мкм), \bar{D} – эффективный коэффициент диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что лучшими кинетическими характеристиками обладает MN-500. Так, значение коэффициента диффузии для анальгина на сорбенте MN-500 оказалось больше, а среднее значение времени сорбции меньше, чем на КУ-2-8 (табл.). Результаты исследований показали, что эффективные коэффициенты внутренней диффузии для анальгина на сульфокатионообменниках согласуются со значениями коэффициентов диффузии подобных гетероциклических органических веществ на различных сорбентах [6].

Таблица 1. Кинетические параметры сорбции анальгина на сульфокатионообменниках

Сорбент	Среднее время сорбции, $\bar{t}_{cp.} \cdot 10^2$, с	Коэффициент диффузии, \bar{D} , $\text{см}^2/\text{с}$
КУ-2-8	18.15	$2.38 \cdot 10^{-7}$
MN-500	12.74	$8.15 \cdot 10^{-7}$

Представленные на рис.3 изотермы сорбции свидетельствуют о полислоном характере адсорбции анальгина на сорбентах. Вероятно, существенный вклад в энергию связывания вносит π - π взаимодействие ненасыщенных систем, т.е. ароматических колец сорбента с ароматическими структурными фрагментами сорбата. Поскольку изотермы сорбции были получены при значении рН 5,5, при котором анальгин существует преимущественно в виде катиона, то, очевидно, также протекает ионный обмен. Кроме того, возможно возникновение водородных связей между сульфокатионообменниками и анальгином.

При десорбции анальгина в качестве элюента применялась смесь 3%-го раствора аммиака в 70%-м этиловом спирте. При низких концентрациях этанола в элюенте наблюдалось наибольшее размывание передней и задней границ зоны десорбированного вещества. Постепенное увеличение концентрации спирта в элюирующем растворе приводило к значительному обострению границы хроматографических зон, десорбция возрастала, и при концентрации спирта 70% выход анальгина в элюате достигает 58% и 51% (рис.4). Данный результат можно

считать удовлетворительным, хотя полной десорбции не происходит, вероятно, из-за сильного гидрофобного взаимодействия сорбент-сорбат.

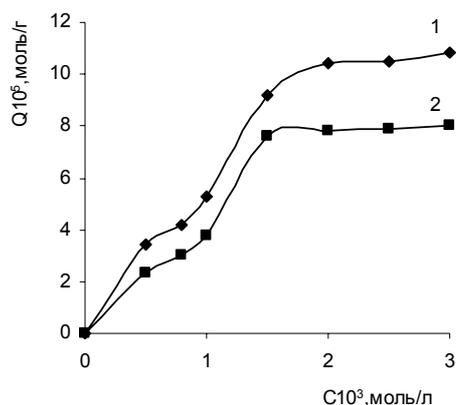


Рис. 3. Изотермы сорбции анальгина на MN-500 (1) и КУ-2-8 (2). c – концентрация равновесного раствора, моль/л

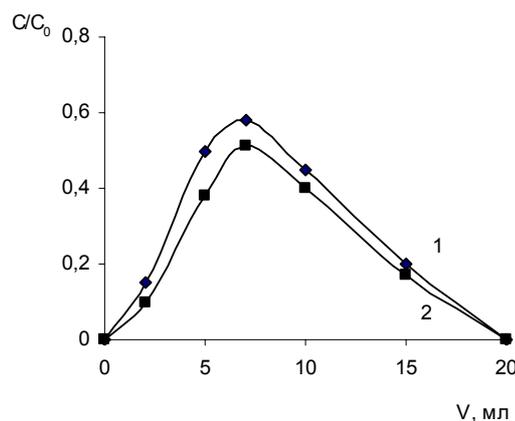


Рис. 4. Выходные кривые десорбции анальгина смесью 3%-го раствора аммиака в 70%-м этиловом спирте с MN-500 (1) и КУ-2-8 (2). V – объем пропущенного элюента, мл

Как показали опыты, дальнейшее повышение концентрации этилового спирта в элюенте не приводит к увеличению десорбции анальгина. Таким образом, исходя из экспериментальных данных, рекомендуется проводить десорбцию при сочетании статического (выдерживания сорбента и раствора анальгина в течение получаса) и динамического режимов.

Проведенные в работе исследования показали, что сульфокатионообменник MN-500 по кинетическим и сорбционным свойствам по отношению к анальгину превосходит КУ-2-8. Ранее также было отмечено, что сорбент MN-500 может применяться для сорбционного концентрирования ряда лекарственных веществ [7-9]. Полученные закономерности сорбции анальгина на рассматриваемых полимерах могут быть использованы при разработке аналитических методов выделения и концентрирования ксенобиотика из биологических жидкостей.

Список литературы

1. Стадиниченко Э.И., Чубенко В.А., Соловьева Е.В. Судебно-химическое определение анальгина // Фармация. - 1983. – №1. – С.82-83.
2. Фартушный А.Ф. Смертельные дозы и концентрации некоторых лекарственных веществ в биологических объектах // СМЭ. - 1999. – Т.29, №5. – С.16-19.
3. Токсикологическая химия. Метаболизм и анализ токсикантов / под ред. Н.И. Калетиной. – М : “ГЭОТАР-Медиа”, 2008. – 1015 с.
4. Селеменев В.Ф. и др. Практикум по ионному обмену. Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 2004. – 160 с.
5. Кокотов Ю.А., Золоторев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Сложные ионообменные системы. - Л : Химия, 1986. – 280 с.
6. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биотехнологии – Л. : Наука, 1979. – 286 с.

7. Гаркушина И.С. и др. Особенности взаимодействия эритромицина с сетчатыми полиэлектролитами различной структуры // Структура и динамика молекулярных систем. - 2003. – Вып. X, №2. – с. 202-204.

8. Филиппов О.А. и др. Сорбционное концентрирование органических соединений на гидрофобных сорбентах в динамических условиях // Журнал физической химии. – 2003. – Т.77, №6. – С.1088-1094.

9. Шкутина И.В. и др. Сорбционное концентрирование аминазина на неионогенных и ионогенных полимерах // Химико-фармацевтический журнал. – 2009. – Т.43, Вып.9. – С.50-52.

Стоянова Ольга Федоровна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Шкутина Ирина Викторовна – к.б.н., доцент кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Stoyanova Olga F. – Candidate of Chemistry, Assistant Professor, Department of Analytic chemistry, Voronezh State University, Voronezh; e-mail: common@chem.vsu.ru

Shkutina Irina V. – Candidate of Biology, Assistant Professor, Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Selemenev Vladimir F. – Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh