

Рудаков Олег Борисович – д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732) 717617

Кудухова Инга Гайзовна – аспирант кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, 394006, Воронеж, тел. (4732) 717617

Рудакова Людмила Васильевна – к.х.н., доцент кафедры фармацевтической химии Воронежской государственной медицинской академии, Воронеж

Ферапонтов Николай Борисович – д.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры физической химии Московского государственного университета, Москва; тел. (495) 9394019

Rudakov Oleg B. – d.kh.n., professor, head of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh, e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

Kudukhova Inga G. – post-graduate student of the chair of chemistry Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh, e-mail: phanvinhthinh@gmail.com

Rudakova Lyudmila V. – k.kh.n., the senior lecturer of the chair of pharmaceutical chemistry of the Voronezh state medical academy, Voronezh

Ferapontov Nikolay B. – d.kh.n., leading researcher of the chair of physical chemistry of the Moscow state university, Moscow, e-mail: n.ferapontov@phys.chem.msu.ru

УДК 542.87:621.359.7:631.42

Исследование влияния сорбированных гумусовых веществ на структуру и электропроводность ионообменной мембраны МА-40

Ненахов Д.В., Котов В.В.

Воронежский государственный аграрный университет имени К.Д. Глинки, Воронеж

Черняева М.А.

Кубанский государственный университет, Краснодар

Поступила в редакцию 14.05.2010 г.

Аннотация

Исследованы особенности структуры и электропроводность ионообменной мембраны МА40, сорбирующей гумусовые вещества при электродиализе щелочных почвенных экстрактов. Показано некоторое снижение влагосодержания, удельной внутренней поверхности и повышение плотности сорбирующей органические вещества мембраны. Установлено, что основные структурные изменения проходят в её межгелевых. Выявлено снижение электропроводности мембраны, связанное с гидрофобизацией внутренней поверхности гумусовых веществ и удалением раствора из её межгелевых участков.

Ключевые слова: мембрана, гумусовые вещества, порометрия, электропроводность

Structural features and conductivity of ion-exchange membrane MA40 sorbed humic substances in alkaline soil extracts electro dialysis was researched. Slight decline of moisture and specific internal surface and increase of the density of membrane sorbed organic matter was shown. Found that basic structure changes goes in inter-gel intervals of that heterogeneous membrane. Reduce of conductivity of membrane associated with the inner surface of the water repellent, and removing the solution from its inter-gel sites.

Keywords: membrane, humic substances, pores-dimension, conductivity

Введение

Известно, что сорбция ионообменными материалами органических полиэлектролитов приводит к ухудшению (отравлению) или к улучшению (модифицированию) их свойств [1-3].

Ранее нами исследован процесс электромембранного разделения компонентов щелочных почвенных экстрактов электродиализом с ионообменными мембранами, проводимый с целью получения чистых препаратов гуминовых кислот [4]. Электродиализ проводился в аппарате с чередующимися мембранами МК40 и МА40 или МА41 в периодическом режиме с многократной повторностью опытов. Было выявлено различие между показателями процесса с использованием анионообменных мембран МА40 и МА41, предположительно заключающееся в различной сорбции этими мембранами гумусовых веществ. Показано преимущество использования в процессе мембраны МА40.

Представляет интерес оценить степень влияния сорбированных этой мембраной гумусовых веществ на ее структуру и электропроводность. В работе исследованы анионообменные мембраны МА-40 сорбировавшие гумусовые вещества в процессе электродиализа щелочных почвенных экстрактов.

Результаты и их обсуждение

Структурные особенности исходных и сорбированных анионы гумусовых кислот мембран МА-40 были исследованы методом контактной эталонной порометрии [5]. На рис.1 показано распределение пор мембран по величинам их радиусов.

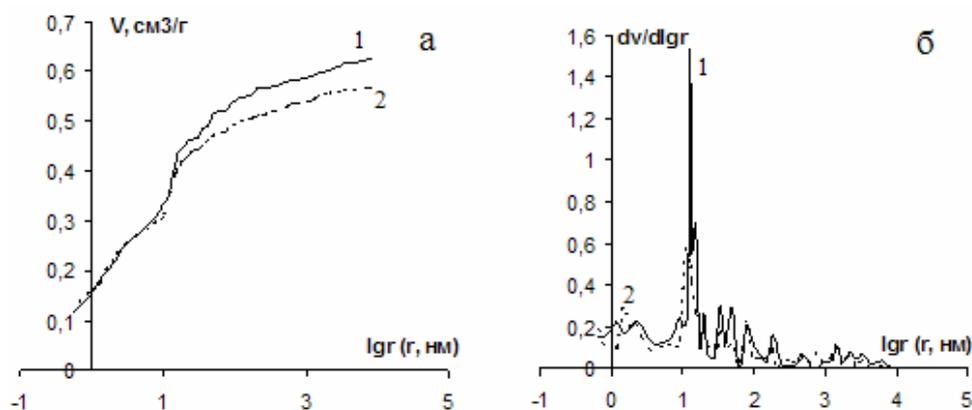


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения пор по величине радиусов в исходных (1) и сорбированных анионы гумусовых кислот (2) мембранах МА-40

Сопоставление полученных зависимостей для мембран, сорбировавших и не сорбировавших анионы гумусовых кислот, показывает, что сорбция проходит в основном в мезо- и макропорах радиусом более 10 нм, не затрагивая более мелкие, относящиеся к гелевым участкам ионообменного материала мембраны, и тем самым не изменяя основных токопроводящих её фрагментов.

В табл. 1 приведены некоторые показатели для мембраны сорбировавшей и не сорбировавшей гумусовые вещества, рассчитанные из данных порометрии по методике приведенной в работе [5].

Таблица 1. Данные расчета свойств мембраны из промотрических определений.

мембрана	V_0	ρ	S_1 (при $r > 1$ нм)	S_2 (при $r < 1$ нм)	S
исходная	0.62	1.09	182	323	505
сорбирующая гумусовые вещества	0.56	1.25	165	320	485

V_0 – относительный объем воды в мембране; ρ – плотность, г/см³; S – площадь внутренней поверхности пор в мембране, м²/г.

Полученные результаты подтверждают вышесказанные предположения. Относительный объем воды в мембране, сорбирующей гумусовые вещества, снижается на 6%, по сравнению с исходной. Расчет показывает, что плотность увеличивается в 1,14 раза, а общая внутренняя поверхность уменьшается в 1,04 раза. Обращает на себя внимание изменение внутренней поверхности для участков мембраны с радиусом пор больше и меньше 1 нм. Если для более крупных пор (r больше 1 нм), S_1 уменьшается со 182 до 165 м²/г, т.е. в 1,1 раза, то для мелких пор (S_2) эта величина практически не изменяется. Это еще раз подчеркивает неизменность состояния основных токопроводящих путей мембраны.

Данные по электропроводности мембран МА-40 сорбирующих и не сорбирующих анионы гумусовых кислот, полученные контактно-разностным методом [6], показаны на рис. 2.

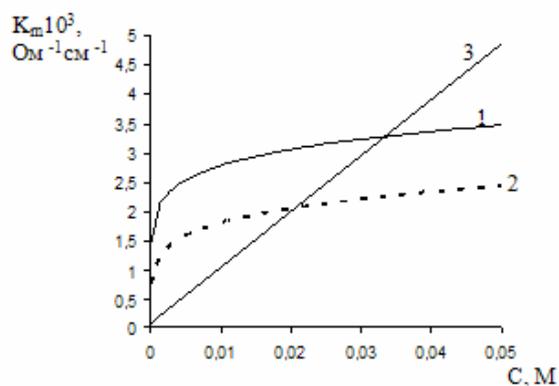


Рис. 2. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МА-40 не сорбирующих (1) и сорбирующих (2) анионы гумусовых кислот в растворе хлорида натрия (3)

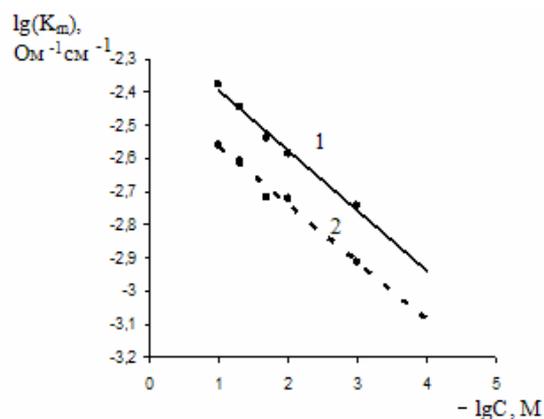


Рис. 3. Зависимость электропроводности мембраны МА-40 не сорбирующей (1) и сорбирующей (2) анионы гумусовых кислот от электропроводности равновесного раствора выраженные в билигарифмических координатах

По современным представлениям ионообменная мембрана являющаяся гетерогенной системой и состоит из нескольких фаз с различной проводимостью. Использование этих представлений позволило применить для описания зависимости электропроводящих свойств мембран от концентрации равновесного раствора электролита положения теории обобщенной проводимости [7], согласно которой свойства гетерогенной системы зависят от свойств составляющих её фаз и их взаимного расположения. В гетерогенных ионообменных мембранах можно выделить минимум три фазы: гелевые участки, инертное связующее и межгелевые промежутки, заполненные равновесным раствором.

В области разбавленных растворов электропроводность гелевых участков остается постоянной, т.к. эффект доннановской сорбции незначителен. Учитывая равенство нулю электропроводности инертного связующего, зависимость электропроводности ионообменного материала от концентрации равновесного раствора обусловлена только изменением электропроводности межгелевых промежутков.

Согласно теории обобщенной проводимости [7] достаточно просто можно определить объемные доли проводящих фаз в мембране по формуле:

$$f_2 = dlk_m / dlk,$$

где f_2 – объемная доля межгелевых промежутков; k_m и k – удельная электропроводность мембраны и равновесного раствора соответственно.

Значение f_2 может быть рассчитано из данных по зависимости электропроводности мембраны от электропроводности равновесного раствора выраженное в билигарифмических координатах (рис. 3).

Расчет показывает, что сорбция гумусовых веществ незначительно изменяет долю межгелевых участков мембраны (0,17 по сравнению с 0,18 у исходной мембраны). Полученные данные соответствуют известным литературным для типичных гетерогенных анионообменных мембран [8]. При этом у мембраны, сорбирующей гумусовые вещества, достаточно сильно снижается точка изоэлектропроводности (с 0,0346 до 0,0216, М, рис. 2). По-видимому, это происходит вследствие гидрофобизации поверхности межгелевых участков и вытеснения электролита из фазы мембраны.

Таким образом, сорбция гумусовых веществ анионообменной мембраной МА-40 при электродиализе щелочных почвенных экстрактов оказывает незначительное влияние на её структуру.

Список литературы

1. Перегончая О.В. Состояние воды в ионообменных мембранах сорбирующих полиэлектролиты / Перегончая О.В., Котов В.В., Соколова С.А. и др. // Журн. физич. химии. 2004. Т.78. № 7. С. 1289.
2. Котов В.В. О механизме взаимодействия и транспорта в системе органический противоион – ионообменник / Котов В.В., Селеменев В. Ф., Емельянов Д. Е. и др. // Журн. физ. химии.- 1987.- Т.51.- №8.- С. 2117-2120.
3. Славинская Г.В. Фульвокислоты природных вод / Славинская Г.В., Селеменев В.Ф. Воронеж: Воронеж. ун-т., 2001. – 165 с.
4. Котов В.В. Деминерализация щелочных почвенных экстрактов электродиализом с инертными и ионообменными мембранами / Котов В.В., Ненахов Д.В., Стекольников К.Е. и др. // Журн. прикл. химии. – 2009. Т. 82. Вып. 8. – С. 1277-1281.
5. Вольфович Ю.М. Исследование пористой структуры, гидрофильно-гидрофобных и сорбционных свойств волокнистых ионообменных мембран "поликон" и их влияния на ионную селективность / Вольфович Ю.М., Кононенко Н.А., Черняева М.А., Кардаш М.М., Шкабара А.И., Павлов А.В. // Серия. Критические технологии. Мембраны.- 2008.- № 3.- С. 35-40.
6. Шапошник В.А. Явления переноса в ионообменных мембранах / Шапошник А.В., Васильева В.И., Григорчук О.В. // М.: МФТИ, 2001. – 200 с.
7. Гнусин Н.П. Развитие принципа обобщенной проводимости к описанию явлений переноса в дисперсных системах / Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. и др. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. №6. С. 1518-1522.

8.Гнусин Н.П. Особенности электропроводности ионообменных материалов / Гнусин Н.П., Березина Н.П. // Журн. физ. химии. 1995. Т.69. №12. С.2129-2137.

Ненахов Дмитрий Владимирович – аспирант кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета имени К.Д. Глинки, Воронеж, тел.: (4732)53-76-78

Котов Владимир Васильевич – доктор химических наук, профессор кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета имени К.Д. Глинки, Воронеж, тел.: (4732)53-76-78

Черняева Мария Александровна - аспирант кафедры физической химии Кубанского государственного университета, Краснодар, тел.: (861)219-95-73

Nenahov Dmitriy V. – postgraduate student of chemistry department of Voronezh State Agricultural University, Voronezh, e-mail: dmitry-nen@mail.ru

Kotov Vladimir V. – doctor of chemical sciences, professor of chemistry department of Voronezh State Agricultural University, Voronezh

Chernyaeva Maria A. - postgraduate student of chemistry department of Kuban State University, Krasnodar, e-mail: marichernyaeva@mail.ru

УДК 541

Окрашенные вещества сахаросодержащих растворов сорго

Орос Г.Ю., Селеменев В.Ф., Крисилова Е.В., Корнеева Р.Н.,
Бунеева Н.М., Лукин А.Н., Зародин Г.С., Киселев Ю.И.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 14.05.2010 г.

Аннотация

Методом хроматографии на бумаге проведено разделение и качественное определение окрашенных веществ сахаросодержащих растворов сорго. Путем сравнения с модельными растворами установлено присутствие карамелей, меланоидинов и продуктов щелочного распада в сахаросодержащих растворах сорго.

Ключевые слова: окрашенных веществ, сорго, хроматография на бумаге, карамели, меланоидины, продукты щелочного гидролиза

Colorized substances of sweet sorgo solutions were separated and qualitative defined by the method of chromatography on a paper. By comparison with modelling solutions presence of caramelles, melanoidines and products of alkaline hydrolysis in sweet sorgo solutions is established.

Key words: Colorized substances, sorgo, chromatography on a paper, caramelles, melanoidines, products of alkaline hydrolysis

Введение

Сахар, полученный из сорго, по своему составу превосходит сахара, полученные из сахарной свеклы и тростника, т.к. содержит в своем составе помимо сахарозы еще фруктозу и глюкозу. Сироп сахарного сорго по содержанию биологически активных веществ близок к натуральному меду и может с успехом