



УДК 541

Определение полиароматических углеводородов в жиросодержащих продуктах питания с использованием селективной твердофазной экстракции

Проскурина Н.А., Даванков В.А., Ильин М.М., Ильин М.М. (мл.)

Учреждение Российской Академии Наук Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, 119991, Москва

Сычев К.С.

ЗАО «Найтек Инструментс», Москва

Поступила в редакцию 27.01.2009 г.

Аннотация

В работе показана принципиальная возможность селективного выделения полиароматических углеводородов из масел, жиров и жиросодержащих продуктов питания с помощью твердофазной экстракции (ТФЭ) на сверхсшитом полистирольном адсорбенте. Разработанная в работе оригинальная процедура ТФЭ позволяет уйти от стадии предварительного щелочного гидролиза жиров, что приводит к значительному увеличению производительности анализа и существенной экономии химических реагентов. Извлечение десяти тетра-, пента- и гексациклических ПАУ является практически количественным из образцов растительного масла, и изменяется от 50 до 95% для образцов копченой рыбы.

Ключевые слова: полиароматические углеводороды, твердофазная экстракция, сверхсшитый полистирол, высокоэффективная жидкостная хроматография

The study describes selective isolation of polyaromatic hydrocarbons from oils, fats and fat-containing food by means of solid-phase extraction (SPE) with a hypercrosslinked polystyrene adsorbent. The developed original SPE procedure allows eliminating the stage of preliminary alkaline hydrolysis of the fats. This leads to substantial increase in the productivity of analysis and essential economy of chemicals. The extraction of ten tetra-, penta- and hexacyclic PAHs from a vegetable oil is practically quantitative while their recoveries varied from 50 to 95% when extracting PAHs from smoked fish.

Keywords: polyaromatic hydrocarbons, solid-phase extraction, hypercrosslinked polystyrene, a high performance liquid chromatography

Введение

Полиароматические углеводороды (ПАУ) относятся к группе стойких органических загрязнителей (СОЗ). Они обладают ярко выраженными канцерогенными свойствами. Более 100 ПАУ найдены в природе, однако лишь 16 из них выделены как приоритетные загрязнители Американским агентством защиты

окружающей среды. Наибольшую опасность представляет бенз(а)пирен. Нормы предельно допустимой концентрации для бенз(а)пирена в различных объектах экологического контроля установлены и в Российской Федерации.

Одним из основных источников попадания соединений данной группы в организм человека являются продукты питания. В частности, это относится к пищевым жирам, в которых ПАУ хорошо растворяются и накапливаются, а также к копченым продуктам [1, 2]. В Российской Федерации содержание бенз(а)пирена в жировых, копченых мясных и рыбных продуктах нормируется на уровне 1 мкг/кг (установлено Санитарными правилами и нормами СанПин 2.3.2.560-96).

Основными методами аналитического определения полиароматических углеводородов являются обращено-фазовая ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием и ГХ с масс-селективным детектированием. Наибольшее распространение получил метод с применением ВЭЖХ, поскольку он обладает более высокой производительностью, как на стадии анализа, так и на стадии подготовки пробы.

В настоящее время в РФ принят ряд достаточно однотипных методик анализа ПАУ методом ВЭЖХ. Подготовка пробы состоит в щелочном гидролизе навески, экстракции ПАУ гексаном или циклогексаном из предварительно разбавленного водой щелочного гидролизата, концентрировании экстракта отгонкой растворителя на роторном испарителе и очистки сконцентрированного экстракта на стеклянной колонке, заполненной полярным адсорбентом.

Основным недостатком данных методик является высокая трудоемкость. Большое число стадий в процессе подготовки пробы увеличивает как суммарное время анализа, так и результирующую ошибку измерений. Все эти трудности связаны с невозможностью выделения ПАУ из матрицы – триглицеридов жирных кислот. Последние приходится разрушать жестким щелочным гидролизом до глицерида и натровых солей жирных кислот, которые уже практически не экстрагируются гексаном из водного гидролизата.

Упрощения процесса подготовки пробы можно добиться, исключив стадию щелочного гидролиза. Для этого необходимо найти альтернативный метод выделения ПАУ из жирорастворимой матрицы.

Известно, что некоторые адсорбенты для твердофазной экстракции [3] обладают способностью селективно удерживать ароматические соединения из неполярных сред за счет образования лабильных комплексов с переносом заряда π - π типа [4]. Одним из наиболее перспективных классов адсорбентов такого рода являются сверхсшитые полистиролы, которые обладают крайне высокой удельной поверхностью (до 1500 м²/г) и, соответственно, высокой адсорбционной емкостью [5].

В данной работе нами были разработаны и апробированы подходы с применением сверхсшитого полистирольного адсорбента Purosep200 (Purolite, UK) для селективного выделения ПАУ из различных продуктов питания, содержащих большое количество жиров. Для конечного определения ПАУ в готовых экстрактах использовался метод ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием.

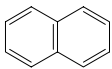
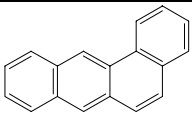
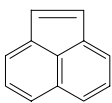
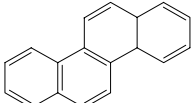
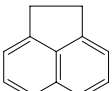
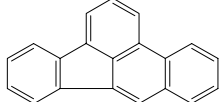
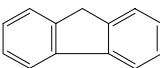
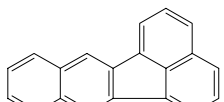
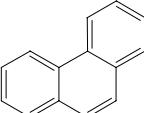
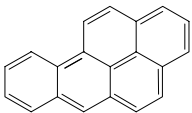
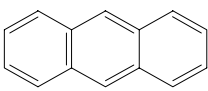
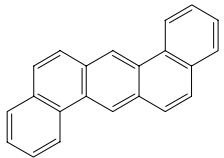
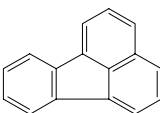
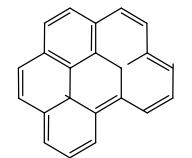
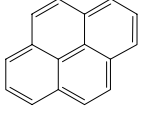
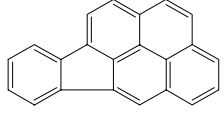
Эксперимент

Реагенты

Стандартная смесь полиядерных ароматических углеводородов (EPA 610M) фирмы Supelco (Bellefonte, PA, USA) состояла из раствора в смеси метанол-

метиленхлорид (1:1 об.) аценафтена (Ac)1000 мкг/мл, аценафтилена (Ap) 2000 мкг/мл, антрацена (Ant) 100 мкг/мл, бенз(*a*)антрацена (BaA) 100 мкг/мл, бенз(*b*)флуорантена (BbF) 200 мкг/мл, бенз(*k*)флуорантена (BkF) 100 мкг/мл, бенз(*ghi*)перилена (BghiP) 200 мкг/мл, бенз(*a*)пирена (BaP) 100 мкг/мл, хризена (Chr) 100 мкг/мл, дибенз(*a,h*)антрацена (DbahA) 200 мкг/мл, флуорантена (Fl) 200 мкг/мл, флуорена (F) 200 мкг/мл, индено(*123cd*)пирена (IP) 100 мкг/мл, нафталина (Na) 1000 мкг/мл, фенантрена (Phe) 100 мкг/мл и пирена (Pyr) 100 мкг/мл. Химические формулы соединений приведены в таблице 1. Стандартный раствор, содержащий 100 нг/мл BaP, был приготовлен разбавлением этой смеси ацетонитрилом и хранился при 4°C в темноте.

Таблица 1. Структурные формулы 16 приоритетных полиароматических углеводородов

№	Структурная формула	Название соединения	№	Структурная формула	Название соединения
1		Нафталин	9		Бенз(<i>a</i>)антрацен
2		Аценафтилен	10		Хризен
3		Аценафтен	11		Бенз(<i>b</i>)флуорантен
4		Флуорен	12		Бенз(<i>k</i>)флуорантен
5		Фенантрен	13		Бенз(<i>a</i>)пирен
6		Антрацен	14		Дибенз(<i>a,h</i>)антрацен
7		Флуорантен	15		Бензо(<i>ghi</i>)пирен
8		Пирен	16		Индено(<i>123cd</i>)пирен

Для ВЭЖХ использовали ацетонитрил (Acros) HPLC gradient grade, воду

Milli-Q. Для ТФЭ использовали гексан марки «осч», метиленхлорид марки «осч».

Картриджи для твердофазной экстракции (ТФЭ)

Для ТФЭ применяли полипропиленовые картриджи объемом 1 мл (БиоХимМакСТ, Россия) и стеклянные картриджи, также заполненные 1 мл сверхсшитого полистирола Purosep 200 (Puro-lite, UK) зерна 70-140 мкм. Стеклянные картриджи представляли собой стеклянные шприцы на 10 мл, в которые последовательно помещали: целлюлозный фильтр, 1 мл адсорбента, целлюлозный фильтр.

В начале каждой процедуры ТФЭ картриджи с адсорбентом (как новые, так и уже применявшиеся) кондиционировались 10 мл хлористого метилена и 5 мл гексана. Анализируемые образцы пропускали через картриджи под действием вакуума со скоростью около 2 мл/мин.

Картриджи использовались для анализов многократно. Специального исследования по установлению ресурса картриджа не проводилось, однако, последовательное проведение десяти анализов реальных проб на одном картридже не приводило к ухудшению степеней извлечения ПАУ.

Проведение твердофазной экстракции при анализе масел и жиров

Для проведения анализа 1 мл масла растворяли в 9 мл гексана марки «осч», 10 мл раствора пропускали через стеклянный картридж с 1 мл сверхсшитого полистирола Purosep 200, предварительно кондиционированный пропусканием 10 мл хлористого метилена и 5 мл гексана. Далее картридж промывали 10 мл гексана и сушили воздухом, нагнетаемым вакуумом, в течение 10 минут. Анализируемые ПАУ элюировали 3 мл метиленхлорида или смесями метиленхлорид-метанол различного состава. Растворитель испаряли под струей азота досуха, сухой остаток перерастворяли в 2 мл ацетонитрила.

Проведение твердофазной экстракции при анализе образцов копченой рыбы

Для проведения анализа к 1 грамму предварительно измельченного образца рыбы добавляли 10 мл гексана, смесь помещали в гомогенизатор на 5 минут и обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 10 мин. Процедуру экстракции гексаном повторяли 2 раза. Гексановый экстракт объединяли и упаривали на роторном испарителе до объема 10 мл.

Гексановый экстракт, упаренный до объема 10 мл, пропускали через стеклянный картридж с 1 мл сверхсшитого полистирола Purosep 200, предварительно кондиционированного пропусканием 10 мл хлористого метилена и 5 мл гексана. Далее картридж промывали 10 мл гексана и сушили воздухом, нагнетаемым вакуумом, в течение 10 минут. Адсорбированные ПАУ элюировали 3 мл метиленхлорида. Растворитель испаряли под струей азота досуха, сухой остаток перерастворяли в 2 мл ацетонитрила.

Проведение ВЭЖХ анализа

Анализ осуществлялся при помощи ВЭЖХ системы Agilent 1100 с флуориметрическим детектором. Разделение проводилось на обращенно-фазовой колонке 250x4.6 мм Wakosil 5 C18 AR (SGE Analytic Science, Australia). Подвижная фаза ацетонитрил-вода 85:15 (об.) подавалась со скоростью 1 мл/мин. Объем инжестируемой пробы составлял 20 мкл. Время анализа в выбранных условиях составляло 23 минуты.

Для оптимизации чувствительности определения во время анализа программируемо изменялись длины волн возбуждения и эмиссии по флуоресценции (табл. 2). Выбранная программа изменения условий детектирования позволяет максимизировать отклик по тетра-, пента- и гексациклическим ПАУ, в то время как сигналы от би- и трициклических ПАУ фактически не фиксируются. Хроматограмма стандартного раствора ПАУ с концентрацией 0.5 мкг/кг по бенз(*a*)пирену приведена на рис. 1.

Таблица 2. Режим программирования при использовании флуоресцентного детектора (усиление ФЭУ = 10)

Время, мин	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм
0.0	260	350
6.3	270	460
10.5	255	410
17.0	290	410
21.7	290	500

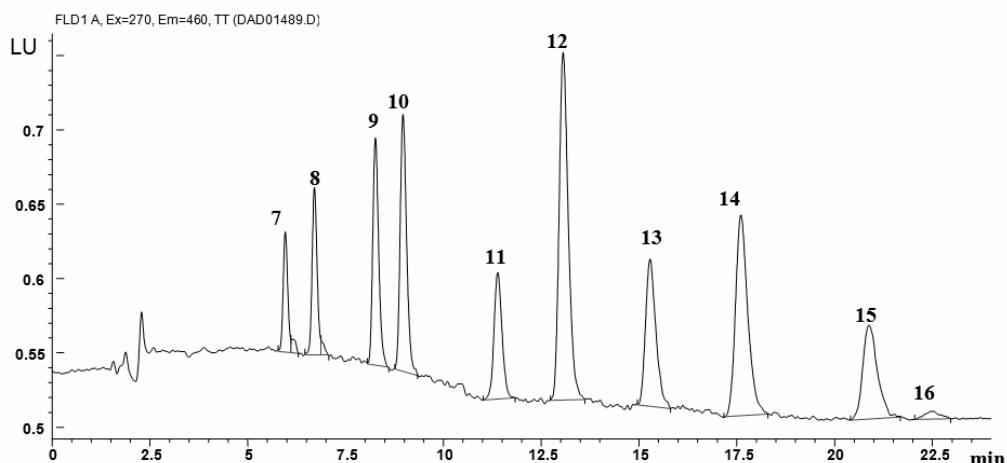


Рис. 1. Хроматограмма стандартной смеси ПАУ (в выбранных условиях детектирования): 7 – флуорантен, 8 - пирен, 9 - бенз(*a*)антрацен, 10 - хризен, 11 - бенз(*b*)флуорантен, 12 - бенз(*k*)флуорантен, 13 - бенз(*a*)пирен (0.5 нг/мл), 14 - дибенз(*a,h*)антрацен, 15 - бенз(*ghi*)перилен, 16 - индено(*1,2,3-cd*)пирен.

Результаты и обсуждение

Влияние материала картриджа на чистоту пробы

Начальный вариант методики включал пропускание образца в гексане через стандартный полипропиленовый картридж, заполненный 1 мл сверхсшитого полистирола Purosep 200. Однако, в этом случае в «холостом опыте» (включает все вышеописанные стадии подготовки пробы, но без образца) на конечной хроматограмме наблюдаются мешающие пики. Возможны две основные причины их появления: недостаточная степень очистки сорбционного материала или низкая устойчивость материала картриджа в используемых в работе растворителях. Чтобы устранить первую причину сорбент Purosep-200 промывали метиленхлоридом в аппарате Сокслета в течение 24 ч. Но, как показали эксперименты, дополнительная очистка сорбента не привела к устранению мешающих пиков. Добиться

практически чистой нулевой линии в «холостом опыте» позволила замена материала картриджа. Вместо стандартного полипропиленового картриджа мы использовали стеклянные шприцы (на 10 мл), в которые последовательно помещали: целлюлозный фильтр, 1 мл сверхсшитого полистирола Purosep 200, целлюлозный фильтр. Вся дальнейшая работа велась с использованием именно таких картриджей.

Влияние состава и объема элюирующей смеси на степень извлечения ПАУ

Для оптимизации процедуры ТФЭ на стадии десорбции ПАУ варьировали объем и состав элюирующей смеси, контролируя степени извлечения ПАУ из растительного масла. Определение степеней извлечения производилось методом добавки: стандартный раствор ПАУ, разбавленный до необходимого уровня гексаном, добавлялся непосредственно в образец масла.

Как видно из табл. 3, увеличение объема элюирующей смеси с двух до трех миллилитров дает существенное повышение степеней извлечения. Дальнейшее незначительное улучшение степеней извлечения наблюдается при замене чистого дихлорметана на смесь дихлорметан-метанол 95:5, что может объясняться вкладом остаточных полярных групп (в том числе остаточного катализатора) в структуре сорбента в удерживание ПАУ. Однако, уже для смеси дихлорметан-метанол 90:10 степени извлечения ПАУ оказываются ниже, чем для чистого дихлорметана, что находится в полном согласии с моделью удерживания ПАУ за счет π -взаимодействий: в этом случае дихлорметан обладает значительно большей элюирующей силой, чем метанол [6].

В дальнейшем во всех экспериментах ПАУ элюировали с картриджа 3 мл чистого дихлорметана, который обеспечивает практически для всех ПАУ степень извлечения более 90% (кроме IP – 80%).

Таблица 3. Зависимость степени извлечения ПАУ из образцов растительного масла от состава и объема элюирующей смеси. Значения степеней извлечения точно не определены в двух случаях для хризена и в одном случае для бенз(*a*)пирена из-за наложения мешающих пиков матрицы.

Вещество	Степень извлечения, %				
	Объем элюирующей смеси, мл				
	2		3		
	Содержание метанола в элюирующей смеси, %				
	0	5	10	0	5
Флуорантен	104	102	102	104	103
Пирен	100	101	100	102	103
Бенз(<i>a</i>)антрацен	72	97	90	95	100
Хризен	-	93	84	-	100
Бенз(<i>b</i>)флуорантен	68	87	78	94	94
Бенз(<i>k</i>)флуорантен	59	87	79	94	97
Бенз(<i>a</i>)пирен	-	87	79	94	94
Дибенз(<i>a,h</i>)антрацен	57	76	78	93	95
Бензо(<i>ghi</i>)пирен	58	73	71	92	90
Индено(<i>123cd</i>)пирен	48	72	70	79	88

Анализ образцов растительного масла

Для этого исследования был взят образец растительного (подсолнечного) масла. Подготовка пробы осуществлялась так, как описано в пункте 2.3. На рис. 2 приведена хроматограмма исходного масла, на рис. 3 – хроматограмма масла с добавленными ПАУ на уровне 0.5 нг/мл по бенз(*a*)пирену.

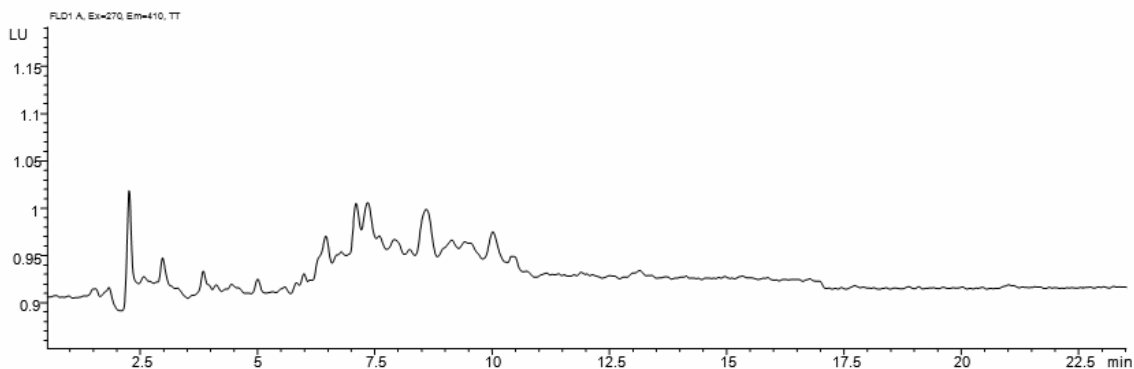


Рис. 2. Хроматограмма образца подсолнечного масла без добавления стандартов ПАУ

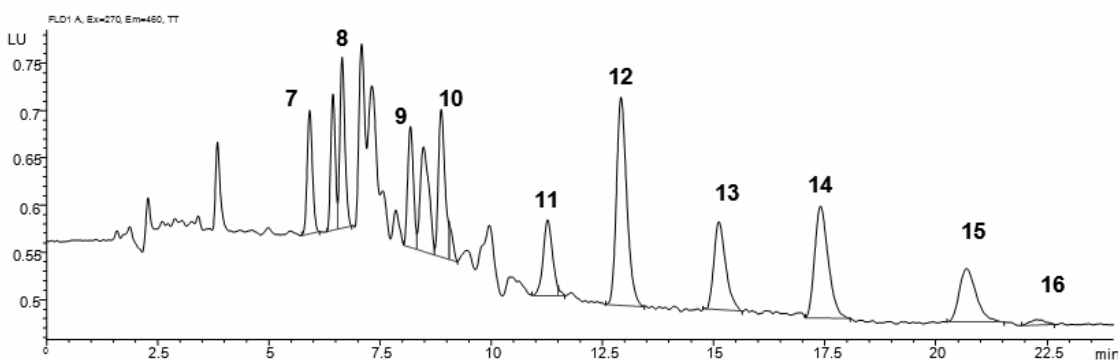


Рис. 3. Хроматограмма образца подсолнечного масла с добавлением стандартов ПАУ до уровня 0.5 нг/мл по бенз(*a*)пирену (13)

В исходном масле соединения 7-16 (см. табл. 1) найдены не были. Однако на хроматограмме масла в области элюирования соединений 7-11 присутствуют мешающие пики, которые, возможно, соответствуют подобным ПАУ соединениям. Следует отметить, что мешающие пики могут привести к ошибке определения ПАУ при их концентрации в масле ниже 0.3 нг/мл. Результаты по определению степеней извлечения ПАУ из масла приведены в табл. 3 (см. пункт 3.2.)

Анализ образцов копченой рыбы

Для этого исследования был взят образец консервов копченых шпрот. В навеску измельченной рыбы добавляли стандартный раствор ПАУ до концентрации 0.5 нг/мл по бенз(*a*)пирену. Навеску с добавкой стандартов обрабатывали гексаном и проводили твердофазную экстракцию ПАУ из гексановой вытяжки так, как описано в пункте 2.4. На рис. 4 показана хроматограмма экстракта рыбы без добавления ПАУ, на рис. 5 – с добавлением ПАУ.

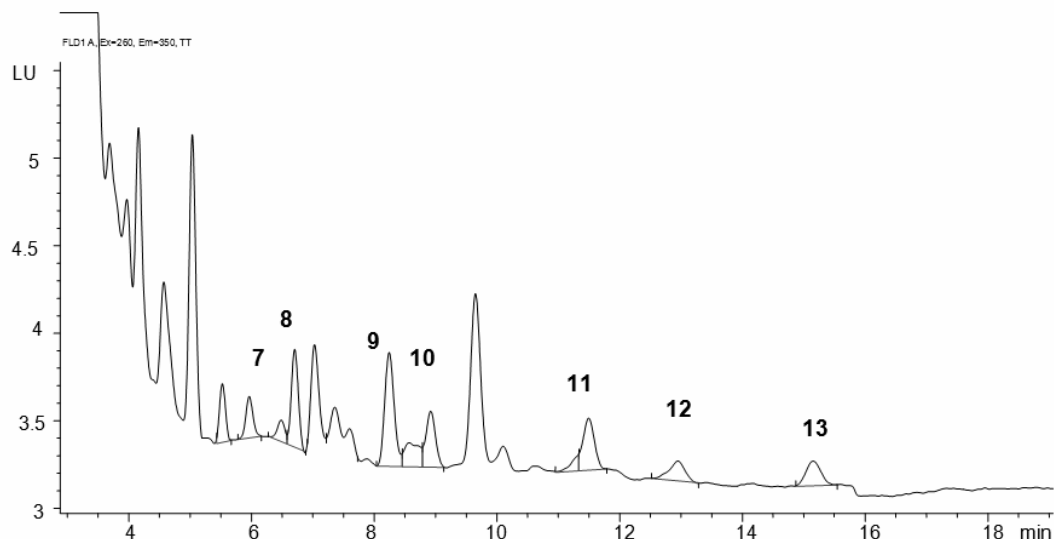


Рис. 4. Хроматограмма образца шпрот без добавления стандартов; содержание бенз(*a*)пирена (13) на уровне 0.3 мкг/кг

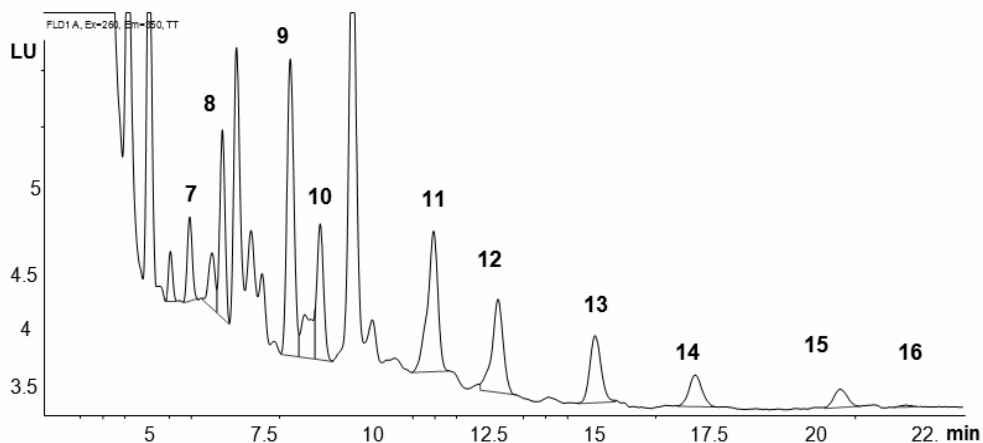


Рис. 5. Хроматограмма образца шпрот с добавлением стандартов на уровне 0.5 мкг/кг по бенз(*a*)пирену (13)

В исходном образце копченой рыбы обнаружен ряд ПАУ (7-13). Концентрация бенз(*a*)пирена в нем составляет около 0.3 мкг/кг, т. е. на уровне 30 % от ПДК.

Таблица 4. Степени извлечения ПАУ из образца копченой рыбы

Вещество	Степень извлечения, %
Флуорантен	-
Пирен	-
Бенз(<i>a</i>)антрацен	89,3
Хризен	-
Бенз(<i>b</i>)флуорантен	-
Бенз(<i>k</i>)флуорантен	95,4
Бенз(<i>a</i>)пирен	77,2
Дибенз(<i>a,h</i>)антрацен	64,3
Бенз(<i>ghi</i>)перилен	59,1
Индено(123 <i>cd</i>)пирен	~50

Результаты по определению степеней извлечения ПАУ из образца копченой рыбы приведены в табл. 4. Значения для четырех соединений (7, 8, 10, 11) не были определены с необходимой точностью по причине наложения мешающих пиков. Для бенз(*a*)антрацена и бенз(*k*)флуорантена извлечение близко к количественному, однако, начиная с бенз(*a*)пирена, степени извлечения начинают уменьшаться, достигая 50% для индено(*123cd*)пирена. Предположительно, подобное уменьшение степени извлечения может объясняться связыванием ПАУ с компонентами сложной матрицы, что затрудняет их переход в жидкую фазу на стадии экстракции навески гексаном.

Заключение

В работе показана принципиальная возможность селективного выделения полиароматических углеводородов из растворенных в гексане масел, жиров и жиродержащих продуктов питания с помощью ТФЭ на сверхсшитом полистирольном адсорбенте. ПАУ прочно адсорбируются на счет π -взаимодействий с сорбентом, тогда как триглицериды вымываются гексаном. Разработанная в работе оригинальная процедура твердофазной экстракции позволяет уйти от стадии гидролиза жиров в образце, что приводит к значительному ускорению анализа и существенной экономии химических реагентов. Извлечение десяти тетра-, пента- и гексациклических ПАУ является практически количественным из образцов растительного масла, и изменяется от 0.5 до 0.95 для образцов копченой рыбы.

Список литературы

1. A. Barranco, R. M. Alonso-Salces, A. Bakkali, L. A. Berrueta, B. Gallo, F. Vicente, M. Serobe. Solid-phase clean-up in the liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils. *J. Chromatography A*, 2003, V. 988, P. 33-40.
2. Sabrina Moret, Lanfranco S. Conte. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. *J. Chromatography A*, 2000, V.882, P. 245-253.
3. Сычев К.С., Даванков В.А. Материалы и методы пробоподготовки в хроматографии: твердофазное концентрирование и адсорбционная очистка / Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т.4. Вып.1. Стр. 5-28.
4. Sychov C.S., Ilyin M.M., Davankov V.A., Sochilina K.O. Elucidation of retention mechanisms on hypercrosslinked polystyrene used as column packing material for high-performance liquid chromatography. *J. Chromatography A*, 2004, V.1030, P. 17-24.
5. М.Р. Tsyurupa, V.A. Davankov. Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review. *Reactive & Functional Polimers*, 2006, V. 66, P. 768-779.
6. Сычев К.С. Применение сверхсшитого полистирола в высокоэффективной жидкостной хроматографии и твердофазной экстракции /Диссертационная работа на соискание ученой степени кандидата химических наук, Москва-2004.

Проскурина Наталья Александровна – аспирантка, инженер-исследователь лаборатории стереохимии сорбционных процессов, Москва, Россия, тел.: (495)135-93-75

Даванков Вадим Александрович – д.х.н., заведующий лабораторией стереохимии сорбционных процессов, г. Москва, Россия, тел.: (495)135-64-71

Ильин Михаил Михайлович - к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории стереохимии сорбционных процессов, г. Москва, Россия, тел.: (495)135-93-75

Ильин Михаил Михайлович - к.х.н., мл. научный сотрудник лаборатории стереохимии сорбционных процессов, г. Москва, Россия, тел.: (495)135-93-75

Сычев Константин Сергеевич - к.х.н., руководитель направления "Хроматография и элементный анализ", ЗАО Найтек Инструментс, г. Москва, Россия, тел.: (495) 661 06 81

Proskurina Natalia Al. –post-graduate student, Laboratory of Stereochemistry of Sorption Processes, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: proskurina_2005@mail.ru

Davankov Vadim Al. – Prof., Header of Laboratory of Stereochemistry of Sorption Processes, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: davank@ineos.ac.ru

Ilyin Mikhail M. - PhD, senior researcher, Laboratory of Stereochemistry of Sorption Processes, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: kotosok@yandex.ru

Ilyin Mikhail M. - PhD, junior researcher, Laboratory of Stereochemistry of Sorption Processes, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: kotosok@yandex.ru

Sychov Konstantin S. – PhD, Header of Chromatography and Element Analysis Department, Nytek Instruments, Moscow, Russia, e-mail: www.nytek.ru



УДК 543.48:544.015.5

Рейтинг растворителей для экстракционно-инструментальных методик определения фенола

Рудакова Л.В.

Воронежская государственная медицинская академия, Воронеж

Подолова Е.А., Рудаков О.Б.

Воронежский архитектурно-строительный университет

Поступила в редакцию 20.02.2009 г.

Аннотация

С помощью обобщенного критерия, включающего 8 частных критериев (стоимость, предельно допустимая концентрация, температура вспышки, самовоспламенения и кипения, давление пара над растворителем, предел прозрачности в УФ-свете, коэффициент распределения фенола) проведен рейтинг 200 индивидуальных и смешанных растворителей, испытанных в качестве экстрагентов фенола и его производных из водных и водно-солевых сред. Результаты исследования использованы при оптимизации спектрофотометрической методики контроля фенольного индекса и жидкостнохроматографического определения смесей фенолов в воде.

Ключевые слова: рейтинг растворителей, обобщенный критерий, жидкостная экстракция, подготовка пробы, химический анализ, ВЭЖХ

The general criterion includes 8 partial criterions: the cost, the most possible concentration, the temperature of the flash, the temperature of spontaneous combustions and of boiling, pressure pair on solvent, limit to transparency in UF-light, factor of the phenols sharing. By means of general criterion is organized rating of 200 individual and mixed solvents, which was tested as extraction agent of the phenols from water and water-saline solutions. The results of the study are used for optimization of spectrofotometric methods of the phenol index control and HPLC-determination of the phenols mixtures in water.

Keywords: rating of solvents, general criterion, liquid extraction, test preparing, chemical analysis, HPLC

Введение

В настоящее время имеется большая база данных по коэффициентам распределения фенолов между водной (водно-солевой) и органической фазой [1-5]. Однако этот массив информации не проанализирован с точки зрения целесообразности применения того или иного варианта жидкостно-жидкостной экстракции в современных инструментальных методиках определения фенолов.

Цель работы – выполнить и обсудить рейтинговую оценку 200 гидрофобных, гидрофобно-гидрофильных и гидрофильных индивидуальных и смешанных

растворителей, испытанных в качестве экстрагентов из водных или водно-солевых преимущественно растворов фенола и его производных.

Рейтинговые оценки растворителей для различных областей применения, в том числе для жидкостной хроматографии и жидкостно-жидкостной экстракции ранее уже обсуждались авторами этой статьи [6-10]. Вместе с тем принципы формирования этих рейтингов вызывают вопросы у аналитиков-практиков, поэтому во введении мы считаем целесообразным дать фундаментальные пояснения.

Критерий оптимальности - признак, на основании которого производится сравнительная оценка возможных решений (альтернатив) и выбор наилучшего. Содержание критерия оптимальности объективно обусловлено многими факторами: экономическими и техническими аспектами, масштабами решений (отрасль производства, отдельное предприятие, цеховая лаборатория или, скажем, конкретная аналитическая задача). Принцип оптимальности заимствован из математического программирования и теории управления. Он активно используется в экономической и инженерной науках. Однако настало время широкого внедрения этого принципа в практику химического анализа. Критерий оптимальности призван помочь обосновать решение. Практическая задача обоснования решения при выборе экстрагента для экстракционно-инструментальных методик определения фенолов заключается в необходимости выбора наилучшего варианта, обеспечивающего достижение вполне определённого, т. е. заданного результата при минимальном расходе ресурсов и максимальном обеспечении ряда граничных условий, предъявляемых к растворителям нормативами по технике безопасности лабораторных работ и правилами эксплуатации измерительного прибора [6-10]. В этом случае возникает необходимость в формировании критерия оптимальности, который облегчит сравнительную оценку альтернатив. В качестве такого критерия можно использовать величину, которая, как и отдельные показатели, измеряется в дискретной шкале. Для дискретной оценки используем не порядковую, а метрическую шкалу, которая в отличие от порядковой, допускает оценку "расстояния" между двумя соседними порядками (рангами), т. е. позволяет установить количественно, насколько одна альтернатива лучше другой.

Показатель, выраженный в метрической шкале, может представлять собой число, выражающее стоимость экстрагента в условных единицах, его физико-химические и эксплуатационные свойства, характеризующие пожарную и экологическую опасность, выраженные в характерных для них размерностях.

В экономической практике часто сравнивают альтернативы, различающиеся конечными результатами и затратами типа "лучше и дороже", "хуже и дешевле". Причём результаты характеризуются несколькими показателями. Задачи подобного типа называют задачами векторной оптимизации. При этом компонентами вектора являются показатели, характеризующие степень достижения отдельных целей.

Объективная необходимость сравнивать варианты по нескольким несоизмеримым показателям является основной причиной трудностей, которые нужно преодолеть при формировании критерия оптимальности. Нельзя считать лучшим вариант, при котором один показатель невозможно дальше увеличивать, не уменьшая значения хотя бы одного из остальных (так называемый оптимум или максимум по Вильфредо Парето). Коэффициент оптимальности должен быть таким, чтобы в общем случае можно было сравнивать варианты, когда один из показателей (одна из компонент вектора) возрастает, а другой уменьшается. Главным требованием, которому должен отвечать обобщенный критерий является возможность обеспечить оценку вариантов, исходя из поставленной цели.

Формирование критерия оптимальности — главный вопрос сравнительной оценки альтернатив. При этом основным методологическим принципом является системный подход к оценке возможных решений, сущность которого заключается в том, что целесообразность тех или иных изменений объекта определяется с учётом его взаимосвязей, исходя из интересов системы, составной частью которой является рассматриваемый объект. В нашем случае система — рабочее место оператора в лаборатории и измерительный прибор. Объект — экстрагент, применяемый на стадии пробоподготовки в экстракционно-инструментальной методике.

Конкретное содержание критерия оптимальности выбирали экспертным путем после рассмотрения общих целей и установления степени соответствия различных сочетаний значений показателей, характеризующих объект, целям, которые стоят перед системой. Применение обобщенного критерия облегчает обоснование выбора экстрагента, а также выявление преимуществ и недостатков альтернативных вариантов. Однако окончательный выбор осуществляется руководителем, ответственным за принятие решения.

Одним из часто используемых в экономических расчетах, и удобным для наших целей, является обобщенный критерий, рассчитываемый по формуле:

$$R_E = \sum_{i=1}^m a_i (x_i^s / x_i^w), \quad (1)$$

где R_E — значение критерия для s -го сольвента, a_i — коэффициент веса для i -го показателя, x_i^s — величина i -го показателя для s -го варианта сольвента, x_i^w — нормирующее значение для i -го показателя (свойства гипотетического растворителя, имеющего оптимальное значение i -го показателя), m — количество показателей. В качестве нормирующего значения для i -го параметра x_i^w в уравнении (1) на основе экспертного заключения взяли оптимальные значения, характерные для некоторых растворителей из анализируемой выборки.

Поскольку в многопараметрической векторной оптимизации одни критерии максимизируются, другие, наоборот, минимизируются, следует учитывать эти векторы. Перед частными критериями, которые максимизируются, в уравнении (1) ставится знак плюс, а перед минимизируемыми критериями — минус.

Таким образом, применение обобщенных критериев типа (1) позволяет легко и с помощью типового программного обеспечения проводить выборку растворителей из базы данных и количественно сопоставлять технические достоинства растворителей при заданных нормирующих значениях параметров и весовых коэффициентах.

Обсуждение результатов

При выборе растворителей, пригодных к применению в качестве экстрагентов фенолов для последующего массового анализа с помощью рутинных спектрофотометрических и жидкостнохроматографических методик, требуется выполнить целый набор граничных условий. Во-первых, растворитель должен иметь сравнительно невысокую стоимость, так как при жидкостно-жидкостной экстракции расход экстрагента достаточно велик. Растворитель должен быть прозрачен в диапазоне, близком к аналитическим длинам волн (в нашем случае 270-280 нм). Не маловажным фактором является химическая и пожарная безопасность экстрагента. Этот фактор можно охарактеризовать величинами предельно допустимой концентрации в воздухе рабочей зоны (ПДК), температурами вспышки

($T_{всп}$), самовоспламенения ($T_{свп}$) и кипения ($T_{кип}$), давлением пара над растворителем ($P_{пар}$) [10]. В качестве экстракционной способности можно взять экспериментальные данные по коэффициенту распределения фенола D между водным (водно-солевым) раствором и органическим растворителем.

За редким исключением компонентами экстрагентов служат легковоспламеняющиеся и весьма токсичные органические жидкости. С повышенной пожарной опасностью и химической вредностью экстрагентов аналитики вынуждены мириться из-за хорошей растворимости в них органических аналитов. Природа не создала «универсального» индивидуального растворителя, сочетающего в себе безвредность, хорошие технико-эксплуатационные свойства и высокую экстракционную способность. Поэтому для решения поставленной задачи оценивали не только индивидуальные, но и смешанные сольвенты, в том числе гидрофильные, которые образуют собственную органическую (насыщенную водой) фазу только при введении в водную фазу большого количества высаливателей.

Сопоставлять одновременно несколько параметров и оценивать преимущества или недостатки разных сольвентов сложно даже на качественном уровне. В данной работе использовали известный алгоритм поиска оптимального решения с помощью обобщенного критерия (1) [11], в который включили 8 наиболее значимых по нашему мнению параметров, приведенных в табл. 1. Чем ниже соответствующие температуры (вспышки, самовоспламенения и кипения), чем ниже ПДК и выше давление пара, тем более опасен экстрагент с точки зрения техники безопасности. Чем дешевле экстрагент, чем лучше он извлекает из водной (водно-солевой) фазы фенол, тем более пригоден для экстракции; чем он более прозрачен в УФ-свете, тем лучше для спектрофотометрического детектирования. Обобщенный критерий позволяет количественно сравнивать совокупность указанных параметров при выборе экстрагентов, проводить рейтинг их технико-эксплуатационных свойств.

Данные о свойствах индивидуальных растворителей взяли в работах [12-14]. Менее доступна информация о физико-химических свойствах смешанных сольвентов. Известно, что в целом они изменяются не аддитивно в зависимости от состава [14]. Зависимости могут быть с положительными и отрицательными отклонениями, с экстремумами, S-образной формы. Вместе с тем, при отсутствии химических реакций и сильных межмолекулярных взаимодействий между компонентами смешанного сольвента, эти отклонения, как правило, не превышают нескольких процентов. Поэтому в расчетах параметров бинарных растворителей приняли допущение, что в первом приближении они изменяются аддитивно от объемной доли компонентов. Например, давление пара рассчитывали по закону Дальтона, согласно которому общее давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений компонентов.

Коэффициенты веса a_i в уравнении (1) для частных критериев определяли с помощью 5-ти экспертов балльным методом, алгоритм которого подробно описан в [11].

Нами ставилась задача максимально адаптировать экстрагент к спектрофотометрическому и электрохимическому детектированию, как самостоятельным методам анализа, и как способам детектирования в гибридном методе – обращенно-фазовой ВЭЖХ с УФ и амперометрическим детектором. В нижних строках табл. 1 приведены граничные условия для частных параметров, лимитирующие область поиска оптимального решения, нормирующие значения x_i^w , векторы оптимизации и коэффициенты веса, найденные экспертным путем. Как видно из табл. 1, максимальный коэффициент веса a_i при поиске оптимального решения в выборе экстрагента к спектрофотометрической и хроматографической

методикам присвоен экстракционной способности ($a_i = 0,3$), т.е. значению коэффициента распределения фенола. Несколько ниже вес у стоимости растворителя ($a_i = 0,2$) и его прозрачности в УФ-свете ($a_i = 0,15$). Критерии безопасности, каждый по отдельности имеет небольшой вес, однако в сумме их вес равен весу экстракционной способности. При рейтинге растворителей для выделения и концентрирования фенола на стадии экстракционной пробоподготовки в нормально-фазовой ВЭЖХ (табл. 2) векторы оптимизации и коэффициенты веса всех параметров оставили такими же, как и для варианта обращенно-фазовой ВЭЖХ, однако сделали менее жесткими граничные условия по стоимости и порогу прозрачности, иначе практически не осталось бы подходящей выборки растворителей для обсуждения результатов. При оценке экстрагентов для электрохимических методов детектирования обнулили коэффициент веса прозрачности растворителя в УФ свете и перераспределили его в пользу стоимости и экстракционной способности (табл.3).

Таблица 1. Свойства и рейтинг растворителей для жидкостно-жидкостной экстракции фенола из водно-солевых сред для пробоподготовки в обращенно-фазовой ВЭЖХ

Экстрагент	Стоимость, у.е./кг	ПДК ₃ , мг/м ³	T _{всп} , °C	T _{свп} , °C	P _{пар} , мм рт. ст.	T _{кип} , °C	Предел в УФ, нм	D	Рейтинг R _E
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Вода:ИПС (0,3:0,7)	23	1000	18	475	21	87	205	790	50,6
Вода:ИПС (0,28:0,72)	23	1000	18	470	21	86	205	760	50,5
Вода:ИПС (0,24:0,76)	23	1000	16	460	22	86	205	720	50,5
Вода:ИПС (0,2:0,8)	24	1000	15	450	26	86	205	690	50,5
Вода:АН (0,42:0,68)	35	50	35	530	65	95	195	1370	50,5
Диацетоновый спирт	2	100	64	643	54	169	250	610	50,4
Вода:ИПС (0,4:0,6)	22	1000	20	460	20	88	205	590	50,4
Вода:ИПС (0,16:0,84)	24	1000	14	420	26	84	205	650	50,4
Вода:ИПС (0,17:0,87)	24	1000	13	410	28	84	205	630	50,4
Вода:ИПС (0,1:0,9)	24	1000	13	410	28	84	205	630	50,4
Вода:АН (0,16:0,84)	37	38	18	510	74	92	195	1340	50,4
Вода:АН (0,13:0,87)	37	35	17	510	76	90	195	1300	50,3
Вода:АН (0,1:0,9)	38	30	15	500	80	87	195	1100	50,2
Вода:ТБС (0,4:0,6)	32	190	11	540	31	90	215	730	50,1
Вода:АН (0,07:0,93)	38	25	12	500	82	85	195	950	50,1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Вода:ТБС (0,3:0,7)	35	170	13	510	36	89	215	690	50,1
Вода:АН (0,06:0,94)	39	20	10	500	85	83	195	890	50,1
Вода:ДО (0,36:0,64)	37	40	20	400	20	100	200	640	50,0
Вода:ТБС (0,24:0,76)	36	150	14	500	36	86	215	600	50,0
ЭА:ИПС (0,2:0,8)	34	800	8	405	40	90	230	250	50,0
Вода:ТБС (0,1:0,9)	39	120	15	490	37	86	215	590	50,0
Вода:ДО (0,25:0,75)	40	35	15	370	21	100	220	630	49,9
ЭА:ИПС (0,3:0,7)	35	700	5	415	45	95	230	265	49,9
Вода:ДО (0,4:0,6)	36	20	10	350	23	101	220	515	49,9
Вода:ДО (0,22:0,78)	41	23	12	350	22	100	220	580	49,9
ЭА:ИПС (0,4:0,6)	39	600	4	425	50	100	230	280	49,9
Вода:ДО (0,13:0,87)	43	23	10	330	23	100	220	550	49,8
ЭА:ИПС (0,5:0,5)	42	500	1	435	55	104	230	290	49,8
Вода:ДО (0,04:0,96)	46	20	7	310	25	100	220	515	49,8
ЭА:ИПС (0,6:0,4)	46	400	0	445	60	110	230	295	49,7
ЭА:ИПС (0,7:0,3)	49	300	-2	455	63	115	230	300	49,7
Граничные условия	<50	>5	>-20	>200	<100	>70	<250	>250	
Норма, x_i^w	20	300	25	440	45	100	230	500	
Вектор оптимизации	min	max	max	max	min	max	min	max	
Коэффициент веса, a_i	0,2	0,1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,15	0,3	

Примечание: АН – ацетонитрил, ДО – 1,4-диоксан, ИПС – изопропанол, ТБС – трет-бутиловый спирт, ЭА – этилацетат. ПДК воды условно приняли для возможности проведения количественных расчетов равной 1000 мг/м³

Все расчеты проводили с помощью разработанной в табличном процессоре MS Excel XP рабочей книге. Чтобы отсеять заведомо неприемлемые свойства, в базе данных производили выборку растворителей по граничным условиям, используя опцию автофильтра. Граничные условия устанавливали также экспертным путем. В табл. 1 даны итоги расчетов обобщенного критерия для растворителей с максимально высокими значениями R_E для обращенно-фазового варианта ВЭЖХ. Выяснилось, что при подборе наилучшего ассортимента экстрагентов первостепенное значение имеет даже не величина обобщенного критерия, а граничные условия. В результате отсева мы получили в качестве оптимальных

экстрагентов смеси изопропанола, ацетонитрила и диоксана с водой, «работающие» только в присутствии высаливателей. В числе оптимальных экстрагентов особо хочется выделить азеотропную смесь ацетонитрила с водой, которая легко возвращается на повторное использование простой перегонкой. Смеси этилацетата и изопропилового спирта могут использоваться не только в обращенно-, но и в нормально-фазовом варианте ВЭЖХ на стадии пробоподготовки.

Таблица 2. Свойства и рейтинг растворителей для жидкостно-жидкостной экстракции фенола из водно-солевых сред для пробоподготовки в нормально-фазовой ВЭЖХ

Экстрагент	Стоимость, у.е./кг	ПДК, мг/м ³	T _{всп} , °C	T _{свп} , °C	P _{пар} , мм рт. ст.	T _{кип} , °C	Предел в УФ, нм	D	Рейтинг
ГК:ИПС 0,1:0,9	26	900	5	390	37	80	200	620	0,30
ГК:ИПС (0,2:0,8)	27	850	3	380	40	79	200	640	0,27
ГК:ИПС (0,3:0,7)	27	750	-3	370	55	78	200	680	0,23
ГК:ИПС (0,4:0,6)	28	700	-4	350	65	76	200	700	0,19
ГК:ИПС (0,5:0,5)	29	650	-5	331	77	76	200	730	0,17
ГК:ИПС (0,6:0,4)	30	550	-6	300	73	71	200	680	0,09
ГК:ИПС (0,7:0,3)	31	500	-11	270	72	68	200	500	-0,06
ГК:ИПС (0,8:0,2)	32	450	-15	265	70	60	200	310	-0,21
2-Бутанол	23	150	24	400	18	100	220	300	-0,07
ЭА	60	100	-9	470	74	126	256	683	-0,36
Бутилацетат	60	100	-9	470	18	100	256	590	-0,37
ЭА:БС 0,3:0,7	38	60	14	450	20	120	256	300	-0,29
ЭА:БС 0,4:0,6	41	80	11	450	35	120	256	350	-0,31
ЭА:БС 0,5:0,5	44	105	10	450	39	120	256	380	-0,32
ЭА:БС 0,6:0,4	47	135	5	450	45	120	256	390	-0,35
ЭА:БС 0,7:0,3	50	150	0	450	50	120	256	400	-0,38
ЭА:БС 0,8:0,2	53	185	-2	450	60	120	256	380	-0,43
ЭА:БС 0,9:0,1	56	195	-7	450	70	120	256	340	-0,50
Граничные условия	≤60	>5	>-20	>200	<100	>70	≤250	>250	
Коэффициент веса, a _i	0,2	0,1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,15	0,3	

Примечание: ГК – гексан, БС – 1-бутанол, ИПС – изопропанол, ЭА – этилацетат

Как видно из табл. 2 в рейтинг гидрофобных и гидрофобно-гидрофильных экстрагентов, пригодных для УФ детектирования фенола в пробе не попали различные кетоны, их смеси с разбавителем, ароматические и галогенпроизводные углеводородов, лактоны и лактамы и прочие, испытанные ранее Коренманом Я.И. с соавторами в качестве экстрагентов [1-4]. В качестве основных причин является высокая стоимость растворителей при умеренной экстракционной способности и

сравнительно большой оптической плотности, уменьшающей чувствительность определения фенолов.

Таблица 3. Свойства и рейтинг растворителей для жидкостно-жидкостной экстракции фенола из водно-солевых сред для пробоподготовки в обращенно-фазовой ВЭЖХ с амперометрическим детектором

Экстрагент	Стоимость, у.е./кг	ПДК ₃ , мг/м ³	T _{всп} , °C	T _{свп} , °C	P _{пар} , мм рт. ст.	T _{кип} , °C	Предел в УФ, нм	D	Рейтинг
Вода:ИПС (0,24:0,76)	23,3	1000	16	460	22	86	205	720	50,5
Вода:ИПС (0,2:0,8)	23,5	1000	15	450	26	86	205	690	50,5
Вода:АН (0,42:0,68)	35,1	50	35	530	65	95	195	1370	50,5
Вода:ИПС(0,4:0,6)	22,4	1000	20	460	20	88	205	590	50,4
Вода:ИПС (0,16:0,84)	23,7	1000	13,9	420	26	84	205	650	50,4
Вода:ИПС (0,17:0,87)	23,9	1000	12,5	410	28	84	205	630	50,4
Вода:ИПС (0,1:0,9)	23,9	1000	12,5	410	28	84	205	630	50,4
Вода:АН (0,16:0,84)	36,5	38	18	510	74	92	195	1340	50,4
Вода:АН (0,13:0,87)	37,1	35	17	510	76	90	195	1300	50,3
Вода:АН (0,1:0,9)	37,7	30	15	500	80	87	195	1100	50,2
Вода:ТБС (0,4:0,6)	32,4	190	11	540	31	90	215	730	50,1
Вода:АН (0,07:0,93)	38,5	25	12	500	82	85	195	950	50,1
Вода:ТБС (0,3:0,7)	34,6	170	12,5	510	36	89	215	690	50,1
Вода:АН (0,06:0,94)	38,6	20	10	500	85	83	195	890	50,1
В:ДО (0,36:0,64)	36,8	40	20	400	20	100	200	640	50,0
В:ТБС (0,24:0,76)	35,9	150	14	500	36	86	215	600	50,0
Вода:ТБС (0,1:0,9)	39,0	120	15	490	37	86	215	590	50,0
Вода:ДО (0,25:0,75)	39,8	35	15	370	21	100	220	630	49,9
Вода:ДО (0,4:0,6)	35,7	20	10	350	23	101	220	515	49,9
Вода:ДО (0,22:0,78)	40,7	23	12	350	22	100	220	580	49,9
Вода:ДО (0,13:0,87)	43,1	23	10	330	23	100	220	550	49,8
Вода:ДО (0,04:0,96)	45,6	20	7	310	25	100	220	515	49,8
Коэффициент веса, a_i	0,25	0,15	0,05	0,05	0,05	0,05	0	0,35	

В целом, рейтинг этих растворителей на 2 порядка хуже по величине R_E . Этот рейтинг привел к «закрытию». Из него можно заключить, что применение гидрофобных и гидрофобно-гидрофильных экстрагентов, а также нормально-фазовой ВЭЖХ в массовых анализах фенола и его производных не целесообразно.

Что касается экстрагентов для пробоподготовки к электрохимическим методам детектирования, отметим, что наибольший рейтинг получили практически те же гидрофильные растворители, что и растворители для обращенно-фазовой

ВЭЖХ (табл. 3), это смеси ацетонитрила, изопропанола и диоксана с водой. Для электрохимических детекторов важна электропроводность растворителей, их смешиваемость с буферными растворами и растворами некоторых солей.

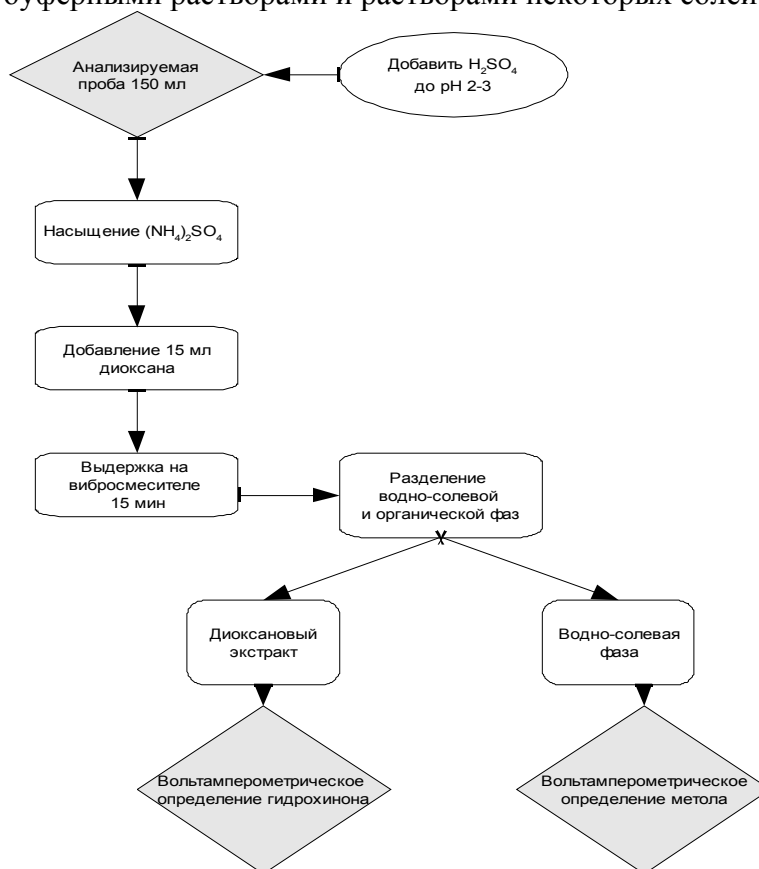


Рис.1. Блок-схема вольтамперометрического определения гидрохинона и метола в сточных водах

Экстракционные системы на основе ацетонитрила, диоксана и изопропанола успешно испытаны в стадии пробоподготовки в усовершенствованных методиках, в которых состав экстракционной системы максимально приближен к рабочему составу растворителей, применяемых в качестве раствора пробы или в качестве подвижной фазы в ВЭЖХ. На рис.1 приведена блок-схема вольтамерометрического определения гидрохинона и метола, в котором в основе экстракционной системы использовали диоксан. А в табл.4 даны итоги проверки правильности данной методики.

Таблица 4. Результаты вольтамперометрического определения метола и гидрохинона, $n=5$, $P=0,95$, $F_{\text{табл}}=6,4$, $F_{\text{эсп}}=5,2$

Введено, мг/л		Найдено, мг/л	
метол	гидрохинон	метол	гидрохинон
1,00	1,00	$0,98 \pm 0,08$	$1,03 \pm 0,08$
0,10	0,10	$0,09 \pm 0,007$	$0,11 \pm 0,008$
0,01	0,01	$0,01 \pm 0,001$	$0,01 \pm 0,001$

На рис.2 приведена схема обращенно-фазового ВЭЖХ определения двухатомных фенолов в воде. Достоверность полученных результатов также проверяли методом «введено-найденно». Суммарная неучтенная систематическая

погрешность составляла 1,25 % при $n=5$; $P=0,95$; $t_{табл} = 2,78$; $F_{табл} = 6.4$. Результаты хроматографического определения гидрохинона, резорцина и пирокатехина в 2-х модельных водных пробах приведены в табл. 5

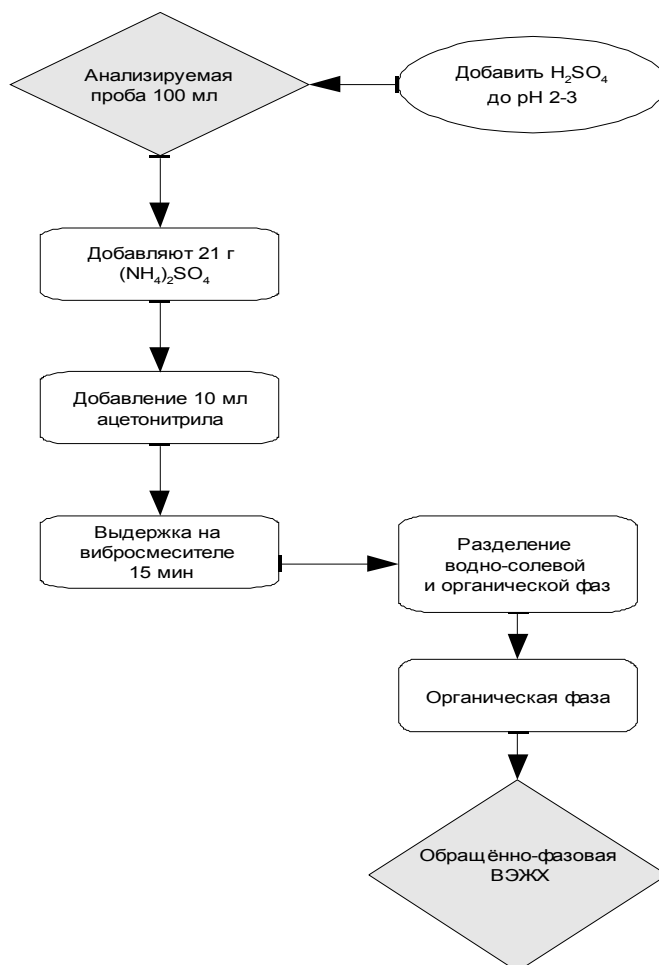


Рис.2. Блок-схема экстракционно-хроматографического определения фенола в водных пробах

Таблица 5. Результаты определения двухатомных фенолов в воде ($n=5$, $P=0,95$)

Введено, мг/л			Найдено, мг/л			S_r
гидрохинон	резорцин	пирокатехин	гидрохинон	резорцин	пирокатехин	
1,023	1,015	0,996	1,009±0,081	1,007±0,082	1,002±0,052	0,070
0,105	0,098	0,102	0,097±0,008	0,103±0,017	0,105±0,016	0,015

Ацетонитрил успешно применен в экстракции фенолов из строительных отделочных материалов рулонного и плиточного типа для последующего определения фенольного индекса спектрофотометрическим методом и определения смеси низших фенолов и фенольных антиоксидантов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ (рис.3)

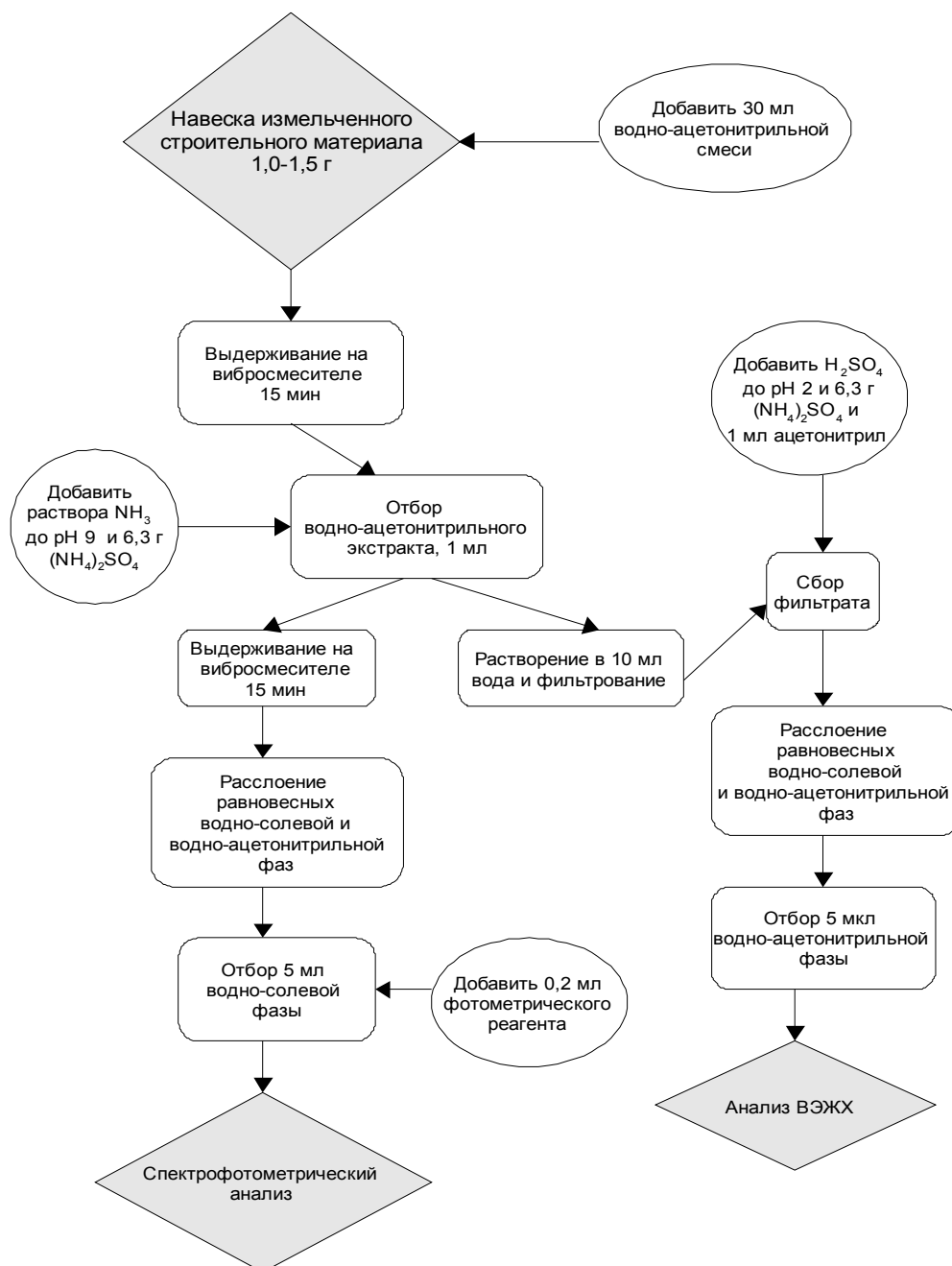


Рис.3. Единая блок-схема анализа строительных и отделочных материалов по спектрофотометрической и хроматографической методикам

Найдено применение и изопропанольным экстракционным системам. Была выдвинута рабочая гипотеза, заключающаяся в том, что при введении в растительные масла водно-изопропанольного раствора NH_3 фенолы переходят в ионную форму и мигрируют из масляной в изопропанольную фазу. Затем при подкислении и действии высаливателя можно получить изопропанольный экстракт молекулярных фенолов (рис.4). Идея реализована в методике ВЭЖХ определения фенолов в гидрофобных жидкостях (рис.5).

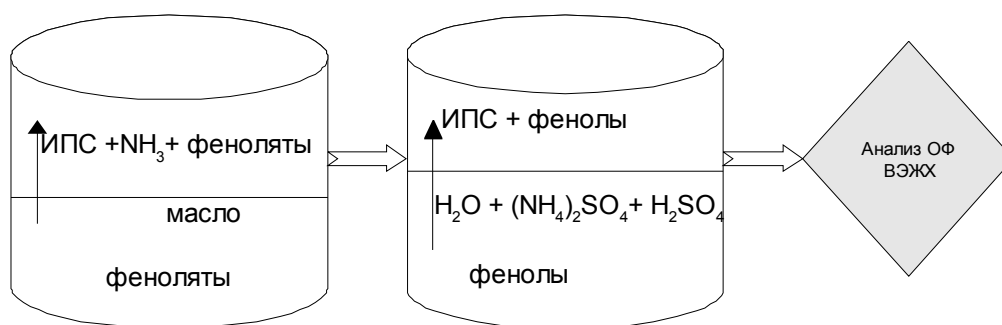


Рис. 4. Схема двойной жидкостной экстракции фенолов изопропанолом из гидрофобной жидкости

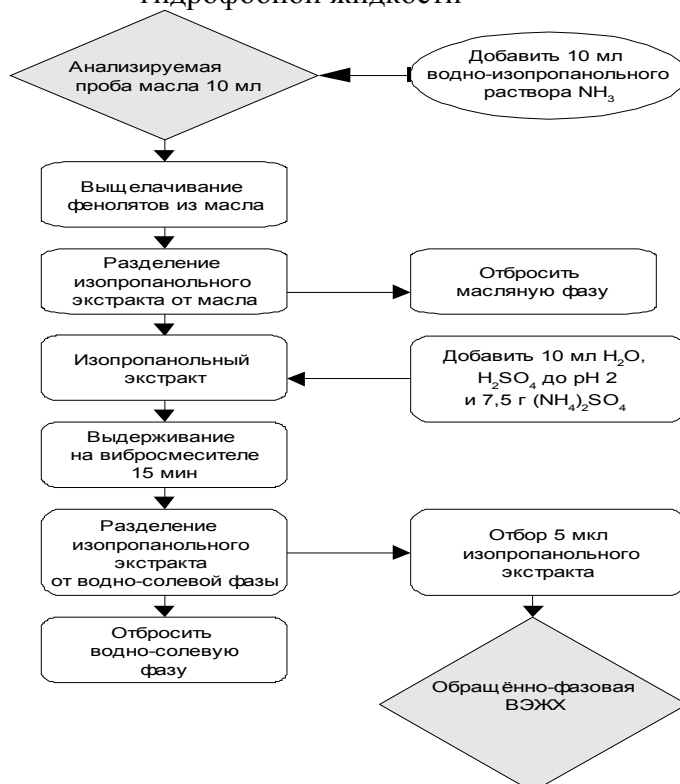


Рис. 5. Блок-схема методики определения фенольных соединений в растительных и трансформаторном маслах с помощью обращенно-фазовой ВЭЖХ

Таблица 6. Результаты определения фенола, крезолов, *о-трет*-бутилфенола и ионола в модельных смесях, введенных в растительное масло

Введено, мг/л	Найдено, мг/л				W, %
	фенол	сумма неразделенных крезолов	<i>о-трет</i> -бутилфенол	ионол	
фенол, <i>о</i> -, <i>м</i> - и <i>п</i> -крезол, <i>о-трет</i> -бутилфенол, ионол					
1,00	1,05±0,05	3,07±0,07	0,98±0,04	0,97±0,03	4,8
0,10	0,09±0,007	0,29± 0,008	0,11±0,006	0,09±0,004	7,7

В табл. 6. приведены итоги проверки методики, представленной на схеме в рис.5 на правильность. Следует отметить, что метод обращенно-фазовой ВЭЖХ мало селективен для ароматических *o*-, *m*- и *n*-изомеров, поэтому он позволяет определить только сумму крезолов, но этот метод достаточно селективен, чтобы определить содержание низших фенолов в присутствии фенольных антиоксидантов типа ионола, агидола-2 и др.

Таким образом, многопараметрическая оптимизационная процедура на количественно формализованном уровне показала, что для рутинных аналитических задач предпочтение следует отдавать смешанным с водой гидрофильным растворителям.

Список литературы

1. Коренман Я.И. Экстракция фенолов.-Горький: Волго-Вятское изд-во, 1973. 216 с.
2. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений: Справ. Воронеж: Изд-во ВорГУ, 1992. 336 с.
3. Суханов П.Т., Коренман Я.И. Концентрирование и определение фенолов. Воронеж: Из-во ВорГТА., 2005. 260 с.
4. Коренман Я.И., Ермолаева Т.Н., Подолина Е.А. Извлечение фенола и его гомологов бинарными смесями кетонов из водных растворов//Журн. прикладной химии. 1993. Т.66, вып.10. С. 2300-2304.
5. Рудаков О.Б., Подолина Е.А., Хорохордина Е.А., Харитоновна Л.А. Влияние состава бинарных растворителей на экстракцию фенолов из водных сред// Журн. физич. химии. 2007. Т.81, №12. С. 2278-2283.
6. Рудакова Л.В., Савушкин Р.В., Селеменев В.Ф., Хрипушин В.В. Экстракционно-спектрофотометрическое определение аскорбиновой и никотиновой кислот//Вестник ВорГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2008. №1, С.45-49.
7. Рудаков О.Б., Селеменев В. Ф., Рудакова Л.В. Количественные критерии выбора оптимальных растворителей для ВЭЖХ//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1998. Вып. 23. С. 251-258.
8. Рудаков О.Б., Хрипушин В. В., Селеменев В.Ф., Коновалов В.В. Рейтинг растворителей для микроколоночной ВЭЖХ//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1999. Вып. 24. С. 45-47.
9. Рудаков О.Б., Хрипушин В.В., Селеменев В.Ф., Бочарова О. Н., Рудакова Л.В. Рейтинг растворителей для ВЭЖХ с рефрактометрическим детектированием//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1998. Вып. 24. С. 82-85.
10. Рудаков О.Б., Беляев Д.С., Паринов Д.Б., Рудакова Л.В. Обобщенный критерий химической и пожарной безопасности сольвентов// Пожарная безопасность. 2005. №6, С.81-85
11. Курицкий Б.Я. Поиск оптимальных решений средствами Excel 7.0. - СПб.: ВНУ-Санкт-Петербург, 1997. 384 с.
12. Химия. Большой энциклопедический словарь. М.: Большая Российская Энциклопедия. 1998. 792 с.
13. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - Л.: Химия. 1991. - 432 с.
14. Рудаков О.Б. Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии. – Воронеж: Изд-во ВорГУ, 2003. 300 с.

Рудакова Людмила Васильевна - к.х.н., доцент кафедры фармацевтической химии и клинической фармации Воронежской государственной медицинской академии им. Н.Н. Бурденко, Воронеж, тел. (4732) 20-81-85

Подолкина Елена Алексеевна - к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732) 36-93-50

Рудаков Олег Борисович - д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Воронежского архитектурно-строительного университета, Воронеж

Rudakova Lyudmila V. - k.kh.n., assistant professor of the chair of pharmaceutical chemistry and clinical pharmacy of Voronezh state medical academy, Voronezh, e-mail: robi@vmail.ru

Podolina Elena A. - k.kh.n., assistant professor of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh

Rudakov Oleg B. - d.kh.n., professor, head of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh



УДК 661.183.2 66.081.3

Новые технологии получения активных углей из реактопластов

Мухин В.М., Зубова И.Д., Гурьянов В.В.,
Курилкин А.А., Гостев В.С.

ОАО «Электростальское Научно-Производственное Объединение «Неорганика», Электросталь

Поступила в редакцию 28.01.2009 г.

Аннотация

В работе исследованы процессы получения активных углей из полимерного сырья - текстолита и сополимера фурфурола. При этом установлено, что получаемые активные угли характеризуются высокой прочностью (88-98%) и развитым объемом (0,43-0,45 см³/г) тонких микропор. Показано, что полученные активные угли превосходят промышленные углеродные адсорбенты по сорбции низкомолекулярных газов (CO₂, SO₂) и растворителей в 2-3 раза.

Ключевые слова: реактопласты, активация, карбонизация, активный уголь, пористая структура, адсорбционная активность

In the work the processes for receiving activated carbons from such polymeric raw material as textolyte and copolymer of phurphurol are investigated. It is established that received activated carbons are characterized by high abrasion resistance (88-98%) and a developed volume of thin micropores (0,43-0,45 cm³/g). Received activated carbons is shown to better than commercial carbon adsorbents by sorption of low molecular gases (CO₂, SO₂) and solvents in 2-3 times.

Keywords: reactoplastics, carbonization, activated carbon, porous structure, adsorption activity

Введение

Изменение климата на планете, связанное с загрязнением атмосферы, в значительной мере обусловлено выбросом парниковых и других газов и паров предприятиями промышленности. При этом конкретные источники выброса углекислого газа, диоксида серы, окислов азота, углеводородов и других токсикантов, как правило, имеют большую единичную мощность от десятков тысяч до миллиона м³/ч (например, ТЭЦ или цементные заводы).

Одним из эффективных методов очистки отходящего воздуха от таких газов являются углеадсорбционные технологии. С учётом того, что аппараты адсорбционной газоочистки таких выбросов являются крупногабаритными и предполагают использование больших слоев адсорбента (1-3 м), к прочности активных углей предъявляются особые требования. С другой стороны, основные парниковые газы (CO₂, SO₂, NO_x, CH) имеют малые размеры молекул. Следовательно, применяемые углеродные адсорбенты (активные угли) должны обладать развитой структурой тонких микропор. Причем объем потребления

активных углей (АУ) для этих целей в России может достигать 1-2 тыс. тонн в год [1].

Выпускаемые в настоящее время отечественной промышленностью АУ имеют ряд недостатков для их эффективного использования в данной области адсорбционной техники (см. табл. 1) [2].

Таблица 1. Характеристика качества промышленных активных углей

Марка АУ	Производитель	Характеристика
типа АГ, АР	ОАО «Сорбент» (г. Пермь)	Низкая прочность Высокая зольность
типа БАУ	— " —	Низкая прочность Крупные микропоры
типа БАУ	Мелкие производители (до 50 т/год)	Тоже
типа СКТ	ОАО «ЭХМЗ» (г. Электросталь)	Низкая прочность Высокая зольность
типа АБГ	ОАО «Карбоника-Ф» (г. Красноярск)	Низкая активность Высокая зольность

Перспективным сырьём для получения высокопрочных тонкопористых углеродных адсорбентов являются терморезактивные полимеры, в частности, фенолформальдегидные смолы и продукты их переработки (текстолит), а также сополимеры фурфурола. Причём последний, являясь продуктом переработки древесины, производился в СССР десятками тысяч тонн и его производство в нужных для решения сегодняшних задач объёмах может быть восстановлено уже через год [3].

Эксперимент, обсуждение результатов

Поэтому в качестве исходного сырья мы использовали:

- отходы производства текстолита (тканенаполненная пластмасса) ООО «Токем» (г. Кемерово);
- фурфурол, производство которого на основе различных видов растительного сырья налажено на ОАО «Биохимик» (г. Киров).

Технология получения АУ на основе отходов текстолита заключалась в карбонизации отходов (обрезки длиной 0,5-0,7 м) в печи УВП-5м со скоростью подъёма температуры 5-8 °С/мин до конечной температуры 450 °С и изотермической выдержки при конечной температуре в течение 30-40 мин с последующим охлаждением карбонизата и его дроблением до зёрен размером 0,5-2,5 мм.

Получение сферических гранул сорбента ФАС осуществляется в результате жидкостного формования сополимера фурфурола и эпоксидной смолы (2-3 %) на основе принципиально нового процесса совмещения стадий осмоления мономера, формования смеси в сферический продукт (размер 0,5-2,5 мм) и отверждения гранул. Технологическая схема получения активного угля ФАС приведена на рис. 1.

Активацию зёрен ПФТ и сферических зёрен ФАС осуществляли во вращающейся печи ЭПВ-300 смесью водяного пара и углекислого газа в соотношении 3:1 при температуре 850-900°С до обгара 40-50%, что соответствовало развитию суммарной пористости в адсорбентах на уровне 0,85-1,00 см³/г.

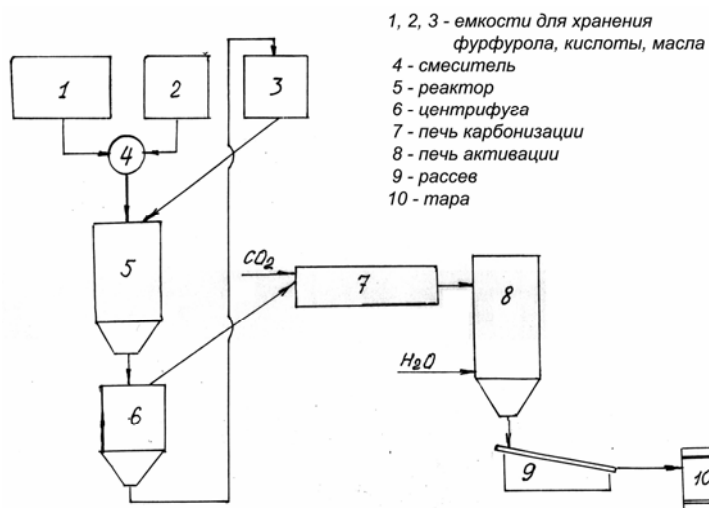


Рис.1. Технологическая схема получения активного угля ФАС

Характеристика физико-химических показателей активных углей ПФТ и ФАС в сравнении с серийными АУ приведена в табл. 2.

Таблица 2. Физико-химические показатели активных углей

Марка АУ	Прочность		Содержание золы, %	Объем пор, см ³ /г	
	на истирание, %	на раздавливание, кг/см ²		общий	микро
ФАС	98,4	7000	< 0,5	0,85	0,45
ПФТ	88,0	1200	3,8	0,87	0,43
АГ-3	72-75	200	12-16	0,80	0,25
СКТ-3	70-72	150	18-20	0,80	0,37-0,40

Как следует из данных табл. 2, активные угли на основе реактопластов марок ФАС и ПФТ существенно превосходят серийно выпускаемые углеродные адсорбенты АГ-3 (на основе каменного угля) и СКТ-3 (на основе торфа) по своим прочностным свойствам и низкому содержанию золы при значительно большем развитии объема сорбирующих микропор.

Для выявления основной функции сорбентов в целях решения вышеназванных задач на вакуумно-адсорбционных весах Мак-Бена были измерены изотермы адсорбции паров бензола при 20 °С, из которых были рассчитаны по уравнению Дубинина-Стекли (Д-С) параметры микропор, приведенные в табл. 3.

Как следует из данных табл. 3, новые активные угли ФАС и ПФТ обладают преимущественно тонкими микропорами, о чём свидетельствует константа x_0 , характеризующая размер наиболее представленных микропор.

Таблица 3. Параметры микропор активных углей

Марка АУ	Объем пор, см ³ /г		Параметры микропор по уравнению Д-С		
	суммарный	микро	W_0^o , см ³ /г	x_0 , нм	δ , нм
ПФТ	0,87	0,43	0,44	0,45	0,02
ФАС	0,85	0,45	0,46	0,42	0,01
АГ-3	0,80	0,25	0,25	0,62	0,04
СКТ-3	0,80	0,38	0,40	0,48	0,001

Таким образом, исходя из результатов анализа физико-химических показателей и параметров микропористой структуры, приведённых в табл. 2 и 3, можно предполагать о хороших адсорбционных свойствах углей ФАС и ПФТ по низкомолекулярным газам и парам.

Исследование адсорбции углекислого (CO_2) и сернистого (SO_2) газов на активных углях проводили на типовой динамической адсорбционной установке [4], основным элементом которой являлась стеклянная адсорбционная колонка диаметром 25 мм и высотой 0,5 м. При изучении адсорбции CO_2 и SO_2 систему испарителя отключали и включали подачу очищенного воздуха для разбавления, а соответствующий газ дозировали из баллона.

Результаты исследования адсорбционной способности АУ по низкомолекулярным газам приведены в табл. 4.

Таблица 4. Адсорбционная активность АУ по низкомолекулярным газам

Марка АУ	Адсорбционная активность, г/100 г	
	по CO_2	по SO_2
ПФТ	15	25
ФАС	12	21
АГ-3	4	8
СКТ-3	8	12

Примечание: концентрация $\text{SO}_2 = 0,4 \%$ об.; концентрация $\text{CO}_2 = 10 \%$ об.; температура – $20 \text{ }^\circ\text{C}$; скорость потока – 6 м/мин.

Как следует из данной таблицы, полученные активные угли имеют развитый объем тонких микропор и обладают высокой адсорбционной способностью по CO_2 и SO_2 , а также высокой прочностью, что позволяет эффективно применять их в адсорбционных аппаратах при использовании больших слоев для очистки от парниковых газов.

Не меньшую опасность для атмосферы представляют также растворители, особенно используемые в производстве вязкозных волокон (растворитель сероуглерод – CS_2) и ацетатных волокон (растворитель ацетон – $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_3$), т.к. проходящие через технологические процессы и выбрасываемые в атмосферу объёмы технологического воздуха составляют здесь миллионы $\text{м}^3/\text{сутки}$. Поэтому, получив такие высокопрочные сорбенты с высокой динамической активностью по низкомолекулярным газам, было естественным оценить их адсорбционные свойства и по низкомолекулярным растворителям CS_2 (М.в. 76,14) и $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_3$ (М.в. 58,05). В табл. 5 приведены результаты по исследованию реализуемой адсорбционной активности АУ по сероуглероду и ацетону, полученные в НИИОГАЗ (г. Дзержинск) на лабораторной установке рекуперации растворителей.

Таблица 5. Реализуемая адсорбционная активность АУ по низкомолекулярным растворителям

Марка АУ	Адсорбционная активность, г/100 г	
	по сероуглероду	по ацетону
ФАС	10,5	16,8
ПФТ	7,4	14,3
АГ-3	2,6	5,9
СКТ-3	4,0	7,3

Примечание: $C_{\text{CS}_2} = 1 \text{ г/м}^3$; $C_{\text{CH}_3\text{--CO--CH}_3} = 10 \text{ г/м}^3$; $\varphi_{\text{возд}} = 70 \%$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Как видно из данных табл. 5, активные угли на основе реактопластов ФАС и ПФТ имеют реализуемую адсорбционную емкость по ацетону и сероуглероду в 2,0-2,5 раза выше, чем у выпускаемых в настоящее время сорбентов.

Заключение

Разработаны две новые технологии получения высокопрочных активных углей из отходов реактопластов, имеющих низкую зольность и развитый объем тонких (0,44-0,46 нм) микропор, причём новые активные угли показали высокую адсорбционную способность по низкомолекулярным парниковым газам CO₂ и SO₂ и большую реализуемую адсорбционную емкость при рекуперации низкомолекулярных растворителей CS₂ и ацетону.

Высокие эксплуатационные свойства углей ФАС и ПФТ, прежде всего высокая чистота (содержание золы 0,5-3,0 %) и сверхвысокая прочность (у ФАС до 7 т/см²) позволит создать технологический прорыв в ряде новых областей техники (производство суперконденсаторов, особо чистых веществ, ядерных технологиях и переработке жидких радиоактивных отходов), а также здравоохранении и медицинской технике.

Скорейшая реализация в промышленных масштабах разработанных технологий позволит решить актуальные задачи защиты атмосферы от вредных выбросов и обеспечит благоприятную окружающую среду во многих промышленных регионах России.

Список литературы

1. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. Под общ. ред. А.В.Тарасова. М.: Металлургия. 2000. С.103-144.
2. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Каталог/Под общ. ред. В.М.Мухина. М.: Издательский дом «Руда и металлы». 2003. С. 18-128.
3. Оробченко Е.В., Прянишникова Н.Ю. Фурановые смолы. Киев: Гостехиздат УССР. 1963. 168 с.
4. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия. 1984. С.171.

Мухин Виктор Михайлович – д.т.н., проф., начальник лаборатории активных углей в ОАО «ЭНПО «Неорганика»

Зубова Инна Дмитриевна – к.х.н., вед. научный сотрудник в ОАО «ЭНПО «Неорганика»

Гурьянов Василий Васильевич - д.х.н., ведущий научный сотрудник ОАО «ЭНПО «Неорганика»

Курилкин Александр Александрович – мл. научный сотрудник ОАО «ЭНПО «Неорганика»

Гостев Валерий Семёнович – к.х.н., генеральный директор ОАО «МедЭко», Нижний Новгород

Mukhin Victor M. – doctor of science, prof., chief of laboratory of active carbons PC “ENPO” Neorganika”, e-mail: neorg.el@mail.ru

Zubova Inna D. – Ph.D., senior scientific researcher PC “ENPO” Neorganika”

Gur'yanov Vasilii V. - doctor of science, senior scientific researcher PC “ENPO” Neorganika”

Kurilkin Alexandr A. – junior scientific researcher PC “ENPO” Neorganika”

Gostev Valery S. – General Manager of JSC “MedEco”, CTS, Nizhny Novgorod, e-mail: office@med-eko.ru



УДК 541.13:541.183.12

Спектральные свойства флуктуаций концентрационного поля в стратифицированных электромембранных системах с катионообменной мембраной МК-40

Васильева В.И., Жильцова А.В., Малыхин М.Д., Григорчук О.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Богатикова Т.С.

ОАО «Электросигнал», Воронеж

Поступила в редакцию 19.03.2009 г.

Аннотация

Определены закономерности изменения спектрального состава и статистических характеристик частотного шума колебаний интерференционной полосы. Показано влияние плотности тока и положения электромембранной системы в гравитационном поле на частотный состав и спектральную плотность мощности шума. Выявлено, что в суммарный шум электромембранной системы вносят вклады процессы различной природы.

Ключевые слова: концентрационное поле, лазерная интерферометрия, электромембранные системы, фликкер-шумовая спектроскопия.

The laws of spectral structure changes and changes of statistical characteristics of interference fringing fluctuations are defined. Influence of current density and electromembrane systems position in a gravitational field on frequency structure and spectral density of noise capacity is shown. It is revealed that the total noise of electromembrane systems contribute to noise processes of the various nature.

Keywords: concentration field, laser interferometry, electromembranes systems, flicker-noise spectroscopy

Введение

В последнее время всё чаще предпринимаются попытки придания информационной значимости флуктуациям измеряемых электрохимических характеристик электромембранных систем. Предполагается, что в генерацию шумов дают вклад диффузионные процессы в самой мембране и у поверхности мембран-раствор, формирование области пространственного заряда у поверхности мембраны [1,2], химические реакции в мембране и на ее поверхности [3-5], процессы формирования диссипативных структур в примембранных слоях раствора [6-7], а также конвективные явления перемешивания раствора на границе с мембраной, возникающие вследствие гравитационных [4, 8-11] или электрических сил [12-15].

В работе [8] были обнаружены так называемые фликкер (*flicker*)-шумы, возникающие в электромембранных системах при плотностях тока, превышающих предельную диффузионную величину. В электромембранных системах с анионообменными мембранами идентифицировался частотно независимый «белый» шум [3-5], указывающий на протекание процесса гетеролитической диссоциации воды. Обычно для идентификации шумов различной природы частотная зависимость флуктуаций представлялась в виде характеристического наклона $n = \Delta[\lg \tilde{P}_i(f)]/\Delta \lg f$, где f , Гц – частота; \tilde{P}_i , 1/Гц – плотность спектра флуктуаций. Если плотность спектра шумов не зависела от частоты («белые» шумы), то они характеризовали процесс диссоциации воды на межфазной границе. Фликкер-шумы, величина n которых зависела от частоты (как правило, $n = 1 - 2$), характеризовали конвекцию вблизи межфазной границы. Методология анализа флуктуационной динамики электрического потенциала в электромембранных системах с использованием фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) разработана С.Ф. Тимашёвым [16-18].

В данной работе для интерпретации явлений переноса в электромембранных системах при сверхинтенсивных токовых режимах был определён спектральный состав флуктуаций концентрационного поля с использованием Фурье- и Вейвлет-анализа, что способствовало более глубокому пониманию механизма протекающих процессов.

Эксперимент

Электромембранная система. Эксперименты были проведены в электродиализаторе, разделенном на семь секций чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами. Для исследований были взяты отечественные серийные гетерогенные катионообменная мембрана марки МК-40 и анионообменная мембрана марки МА-40 производства ОАО «Щекиноазот». Высота мембранного канала L составляла $4,2 \cdot 10^{-2}$ м, ширина $2,4 \cdot 10^{-2}$ м, межмембранное расстояние h $2,0 \cdot 10^{-3}$ м. Раствор хлорида натрия концентрации 10^{-2} М подавался в канал со скоростью $1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с, что соответствовала ламинарному режиму течения. Электродиализ проводили в гальваностатическом режиме

Исследуемая секция 4 состояла из однотипных мембран МК-40, имеющих одинаковые электро- и теплофизические характеристики, что позволило рассматривать мембрану со стороны катода как индивидуальную. Так как у исследуемой мембраны происходило обессоливание, а у мембраны со стороны анода – концентрирование, то концентрационных изменений в середине мембранного канала не происходило. В связи с этим градиенты концентрации и температуры должны быть локализованы у межфазных границ. Вращая ячейку, можно было задать любой угол между исследуемой мембраной и направлением гравитационного поля Земли. В первом случае ток был направлен таким образом, что противоионы двигались вверх и обеднённый диффузионный слой находился под мембраной (менее плотные слои раствора находились над более плотными). При этом векторное произведение $\nabla \rho \cdot g = 0$ и электромембранная система находилась в состоянии устойчивой концентрационно-температурной стратификации, то есть конвективные потоки не возникали при любой величине градиентов концентрации и (или) температуры. В случае неустойчивой стратификации обессоливание раствора происходило над горизонтально расположенной мембраной (более плотные слои располагались над менее плотными) и в системе при определённых условиях могли

возникать самопроизвольные вторичные (сопряжённые) конвективные течения. При малых величинах градиента плотности силы вязкости препятствовали возникновению конвекции, которая могла развиваться только при превышении градиентом плотности определенного критического значения.

Локально-распределительный динамический анализ растворов. Исследование концентрационного поля в растворе на границе с мембраной проводили методом лазерной интерферометрии с использованием интерферометрической установки типа Маха-Цендера [19]. Полученные интерферограммы были представлены в виде отдельных фотографий и видеосюжетов. Изменение концентрации ΔC , связанное с изменением показателя преломления раствора Δn , выражалось через относительное смещение интерференционных полос S :

$$S = \frac{\Delta n \cdot l}{\lambda}; \quad S = \gamma \cdot \Delta C \cdot l, \quad (1)$$

где l – толщина оптической ячейки по направлению прохождения света, λ – длина волны монохроматического источника света, γ – коэффициент чувствительности определения, который определялся при предварительной градуировке интерферометра. В работе использовались величины смещения интерференционных полос $S = \Delta y / b$, нормированные на расстояние между максимумами оптической плотности двух соседних полос b , так как абсолютные смещения Δy различны для разных плоскостей наблюдения.

При проведении лазерно-интерферометрического динамического анализа результаты измерений флуктуаций интерференционных полос записывали в виде временных рядов длиной $(2-3) \cdot 10^3$ отсчётов. Для этого интерференционная картина регистрировалась видеокамерой с частотой дискретизации 15 Гц, которая затем была представлена в цифровом виде. Соответствующая максимальная наблюдаемая частота (частота Найквиста) составляла 7,5 Гц.

Для оцифровки результатов использовали программное обеспечение, основанное на регистрации изменения интенсивности цвета в локальных точках и представлении информации в цифровом виде. Процедура оцифровки состояла из двух этапов: 1 – формирование графического изображения, в котором отражается динамика изменения положений максимумов интенсивности нескольких интерференционных полос; 2 – оцифровка графических изображений. Разбиение процедуры оцифровки видеоизображений на два этапа позволяло контролировать корректность оцифровки видеофайла, и при необходимости вносить необходимые изменения. Преимущество данного типа программы заключается в возможности одновременного цифрового описания флуктуаций нескольких интерференционных полос в произвольной точке пространства.

Методы изучения спектрального состава флуктуаций концентрационного поля. Трудности в измерении шумов ЭМС, обусловленные слабой амплитудой сигнала и невозможностью различить ложный шум и случайный сигнал, требуют применения специальных методов измерения спектральной плотности шума.

Фурье-анализ флуктуаций концентрационного поля. Традиционно применяемый при исследовании шумов Фурье-анализ [20, с.477] хорошо приспособлен для описания стационарных процессов, характеризуемых гладкими функциями. Получаемые в результате преобразования коэффициенты Фурье поддаются достаточно простой физической интерпретации – преобразование Фурье представляет исходный сигнал в виде суммы синусоид с различной частотой и

амплитудой, величина коэффициентов отражает относительный вклад соответствующей частотной компоненты в анализируемый сигнал.

Первичные данные, представляющие собой функцию времени, после обработки с помощью быстрого преобразования Фурье были получены в виде набора частот. Для оценки энергетического вклада различных частотных компонент был использован Фурье-спектр мощности, который для сигналов, имеющих шумовую природу с непрерывным спектром, содержащим широкий набор частотных компонент, состоит из участков вида $P \sim f^{-n}$, являющихся линейными функциями в двойных логарифмических координатах с коэффициентом наклона n . Коэффициент n отражает относительный вклад в исходный сигнал различных частот. При $n = 0$ («белый» шум) сигнал содержит преимущественно высокочастотные компоненты, при $n = 3$ – низкочастотные.

Вейвлет-анализ временного ряда флуктуаций интерференционных полос. Изучение механизма возникновения флуктуаций в реальных системах требует исследования поведения сигнала с различным временным разрешением, выделения и классификации особых точек сигнала, изучения динамики изменения характеристик нестационарных сигналов. Вейвлет-анализ состоит в разложении временной зависимости сигнала в ряд по базису солитоноподобных функций, хорошо локализованных как во времени, так и в частотном пространстве [21].

В отличие от преобразования Фурье, локализуя частоты, но не дающего временного разрешения процесса, Вейвлет-преобразование, обладающее самонастраивающимся подвижным частотно-временным окном, одинаково хорошо выявляет как низкочастотные, так и высокочастотные характеристики сигнала на разных временных масштабах. Вейвлет-анализ позволяет различить крупномасштабную составляющую сигнала, даже если она представлена всего одним периодом.

При расчёте спектров мощности использовали универсальный статистический пакет для анализа временных рядов. Вейвлет-преобразование временного ряда флуктуаций интерференционной полосы осуществляли с помощью программного комплекса Wavelet Toolbox (Complex Continuous Wavelet 1-D), входящего в систему Matlab. В качестве базисных функций использовались вейвлеты семейства D.O.G. (производные функции Гаусса).

После выполнения расчетов Фурье- и Вейвлет-преобразования, производилось определение основных спектральных характеристик флуктуаций концентрационного поля. При помощи спектра определялись наклоны его участков, имеющих линейный характер в двойных логарифмических координатах. С использованием скалограмм определялись характерные частоты по положению максимумов или точек перегиба на вейвлетном спектре энергии.

Проведённые преобразования позволили исследовать структуру шумов, возникающих в растворе на границе с мембраной при высокоинтенсивных токовых режимах.

Обсуждение результатов

Флуктуационная динамика концентрационного поля. Одним из источников шумов в электрохимических системах является конвективная неустойчивость. При неустойчивой стратификации концентрационное распределение в растворе на границе с мембраной носило стационарный характер в

интервале токов до $1,5 i_{lim1}$, где i_{lim1} – ток, соответствующий первому изменению наклона вольтамперной кривой для исследуемой мембраны. Затем практически одновременно с осцилляциями потенциала возникали взаимосвязанные с ними флуктуации интерференционных полос. Расположение мембранной системы в гравитационном поле Земли при устойчивой стратификации не предполагало развития конвективной неустойчивости на межфазной границе, однако, как и в случае неустойчивой стратификации, при полуторократном превышении величины предельного диффузионного тока была визуализирована конвективная неустойчивость, появление флуктуаций потенциала и возникновение нестационарного колебательного концентрационного профиля в растворе на границе с мембраной.

Мгновенное изменение приповерхностной концентрации, выражающееся в смещении интерференционной полосы в растворе на границе с мембраной относительно средней величины \bar{S} , принимало как положительные, так и отрицательные значения (рис.1). В результате проведённых исследований было установлено, что с ростом плотности тока увеличивались размеры области конвективной неустойчивости, частота и амплитуда колебаний интерференционной полосы.

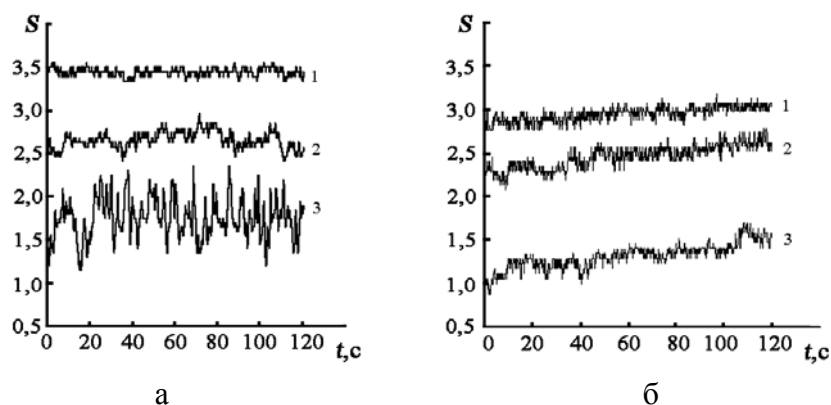


Рис. 1. Смещение интерференционной полосы во времени в растворе на границе с катионообменной мембраной МК-40 при неустойчивой (а) и устойчивой (б) стратификации в канале из однотипных мембран при $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2}$ М, $V=1,34 \cdot 10^{-3}$ м/с ($Re=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3}$ м, $y=2,7 \cdot 10^{-2}$ м (0,64L). Плотности тока : а – $3,5i_{lim1}$ (1), $4,7i_{lim1}$ (2), $12,2i_{lim1}$ (3); б – $2,3i_{lim1}$ (1), $4,5i_{lim1}$ (2), $12,3i_{lim1}$ (3)

Значения амплитуды и средней частоты колебаний интерференционных полос, вызванных появлением мелкомасштабных конвективных вихрей при незначительном превышении предельной плотности тока практически совпадали для устойчивой и неустойчивой стратификации системы. Однако, при токах, превышающих предельную диффузионную величину в 7-10 раз, амплитуда и период колебаний были значительно выше при неустойчивой стратификации системы (рис.2). Для устойчивой стратификации зависимость частоты колебаний концентрационного поля от плотности тока имела вид кривой насыщения. Уменьшение частоты колебаний для неустойчивой стратификации при пятикратном превышении предельного диффузионного тока свидетельствовало о различии между механизмами, дающими вклад в формирование шума при различном положении ЭМС в гравитационном поле.

Экспериментальные данные по средней частоте колебаний не противоречат результатам, полученным при хронопотенциометрическом изучении системы с

гомогенной анионообменной мембраной в растворе 10^{-1} М хлорида натрия в случае наихудших условий для развития гравитационной конвекции Н.Д.Письменской и соавторами [13, 14], выявившими флуктуации потенциала с периодом около 3-4 с. При благоприятных условиях развития гравитационной конвекции были зарегистрированы низкочастотные осцилляции потенциала с низкой амплитудой и периодом колебаний 7-8 с для вертикального положения мембраны [13], а в случае нахождения обеднённого диффузионного слоя над мембраной период равнялся 30 с [14]. Сходные результаты флуктуаций потенциала были получены Г.Р.Весслером [22] для горизонтального положения электродной системы. Однако в электромембранной системе амплитуда колебаний интерференционной полосы имела более высокие значения при неустойчивой стратификации.

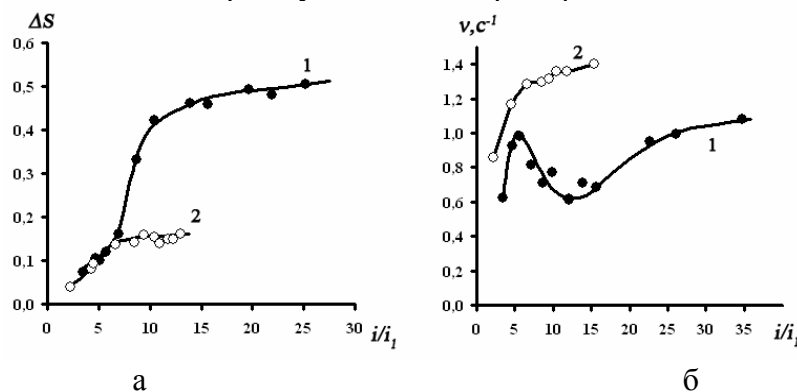


Рис. 2. Амплитуда (а) и средняя частота (б) колебаний интерференционной полосы в растворе на границе с катионообменной мембраной МК-40 при неустойчивой (1) и устойчивой (2) стратификации; $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2}$ М, $V=1,34 \cdot 10^{-3}$ м³/с ($Re=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3}$ м, $y=2,7 \cdot 10^{-2}$ м (0,64L)

Спектральный состав и статистические характеристики флуктуаций концентрационного поля. Результаты экспериментов, представленные на рис. 2, определили лишь некоторую среднюю частоту наблюдаемых колебаний интерференционной полосы. Анализ Фурье позволил сделать заключение о частотном составе шума, усреднённого по всему времени записи колебательного процесса. Проведённые исследования показали, что спектральная плотность $P(f)$, где f – частота, расчёт которой проводился на основе операции быстрого преобразования Фурье временного ряда флуктуаций интерференционной полосы, имела характерную «фликкер-шумовую» зависимость вида $P(f) \sim f^{-n}$. Было установлено, что спектр шума зависел от величины плотности тока и положения электромембранной системы в гравитационном поле. На рис.3 спектральная плотность шума нормирована на своё максимальное значение в области низких частот.

При малых токах в области низких частот спектральная плотность оказалась слабо зависящей от частоты, что выражалось в наличии практически горизонтального участка спектра, характерного для «белого» шума. По мере увеличения плотности тока спектры приобретали вид, частотная зависимость которого определялась

$$P(f) = P(0) \frac{1}{1 + (2\pi T_0 f)^{n_1}}, \quad (2)$$

где $P(0)$, T_0 и n_1 – феноменологические параметры, которые вводятся для описания спектров мощности при обработке экспериментально полученных временных рядов

и используются для построения физических или химических моделей изучаемой системы.

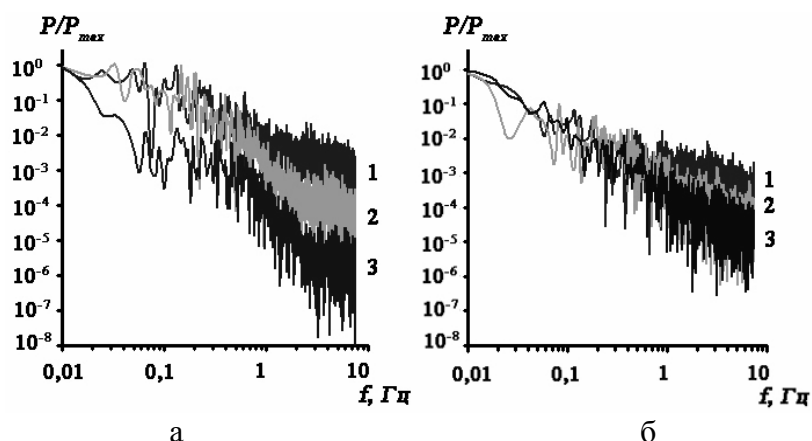


Рис. 3. Спектры мощности флуктуаций интерференционной полосы у поверхности катионообменной мембраны МК-40 в растворе хлорида натрия при неустойчивой (а) и устойчивой (б) стратификации; $C_0(\text{NaCl}) = 10^{-2}\text{M}$, $V = 1,34 \cdot 10^{-3}\text{м/с}$ ($Re=2$), $h = 2,0 \cdot 10^{-3}\text{м}$, $y = 2,7 \cdot 10^{-2}\text{м}$ (0,64L). Плотности тока: а – $3,3i_{lim1}(1)$, $8,7i_{lim1}(2)$, $22,6i_{lim1}(3)$; б – $2,3i_{lim1}(1)$, $8,5i_{lim1}(2)$, $12,3i_{lim1}(3)$

В случае неустойчивой стратификации высокочастотные участки спектров аппроксимировались прямой с тангенсами угла отрицательного наклона n_1 , равного 1,4 для плотности тока $3,3i_{lim1}$, 2,5 для плотности тока $8,7i_{lim1}$ и 3,0 – для $14,0i_{lim1}$ соответственно. Увеличение плотности тока приводило к возрастанию показателя степени n в выражении (2) до предельного значения $n_1=3,0$ (рис.4 а.). Возможность возрастания n до измеренных предельных значений при увеличении плотности тока в электромембранной системе подтверждают данные по анализу флуктуаций интенсивности светорассеяния с характерной для фликкер-шума частотной зависимостью $P(f) \sim f^{-n}$, где $n \sim 1,0$ [23], флуктуаций мембранного потенциала с $n \sim 1-2$ [5, 24], 1,8 [11] и 3,0 [6]. В рамках концепции ФШС максимальное значение $n_1=3,0$ для показателя степени в спектре мощности шума указывает на наличие процесса диффузии, ускоренной по сравнению с молекулярной диффузией [17, с.86].

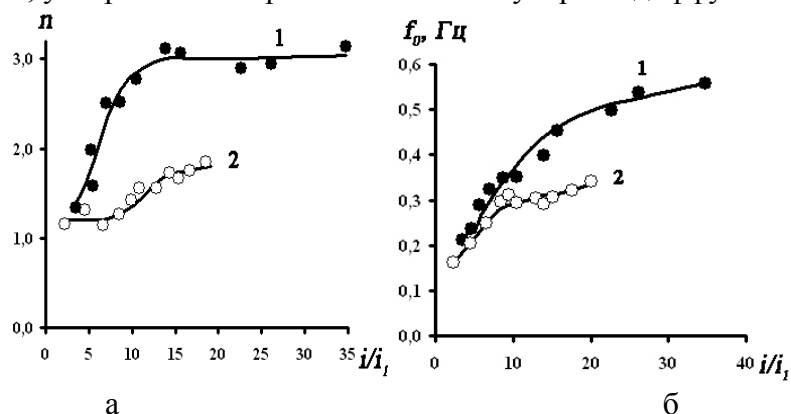


Рис. 4. Зависимость параметра n (а) и характерной частоты спектра f_0 (б) от плотности тока при неустойчивой (1) и устойчивой (2) стратификации электромембранной системы катионообменная мембрана МК-40 – 10^{-2}M раствор хлорида натрия, $V = 1,34 \cdot 10^{-3}\text{м/с}$ ($Re=2$), $h = 2,0 \cdot 10^{-3}\text{м}$, $y = 2,7 \cdot 10^{-2}\text{м}$ (0,64L)

В отличие от идеализированных спектров был зафиксирован постепенный переход от участка с $n=0$ к участку спектра с $n \neq 0$. Точки пересечения

экстраполированных участков спектра – горизонтального и наклонного, определяли характеристические частоты f_0 , разграничивающие частотные диапазоны, в которых имели место изменения в условиях массопереноса или появление новых факторов, влияющих на характеристики диффузионного слоя – толщину и поверхностную концентрацию. При неустойчивой стратификации системы с увеличением плотности тока характерная частота спектра в выражении (2) $f_0=1/(2\pi T_0)$ сдвигалась в сторону высоких частот и достигала максимального значения 0,55 Гц при плотности тока, превышающей предельную диффузионную величину в двадцать раз (рис.4 б.).

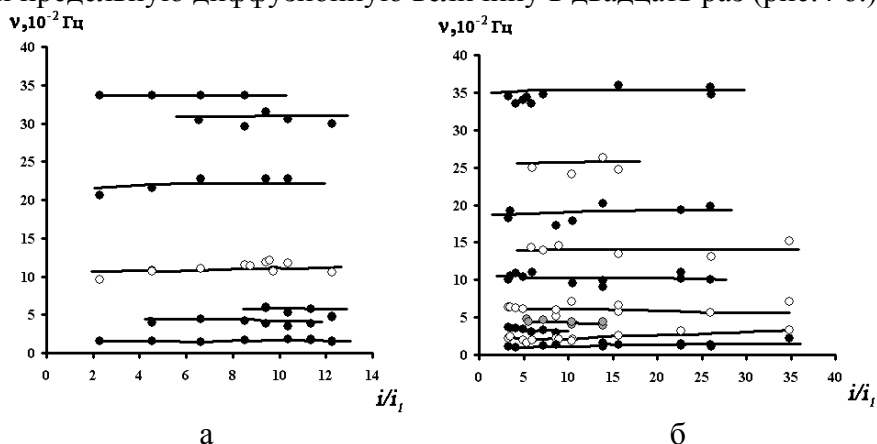


Рис. 5. Частотная составляющая спектра, полученная методом Вейвлет-преобразования колебаний интерференционной полосы при устойчивой (а) и неустойчивой (б) стратификации электромембранной системы катионообменная мембрана МК-40 – 10^{-2} М раствор хлорида натрия, $V = 1,34 \cdot 10^{-3}$ м/с ($Re=2$), $h = 2,0 \cdot 10^{-3}$ м, $y = 2,7 \cdot 10^{-2}$ м (0,64L)

Анализ частотных составляющих шума в электромембранной системе, проведенный методом Вейвлет-анализа, выявил, что пространственная ориентация ЭМС, соответствующая устойчивой стратификации, значительно упрощает флуктуационные спектры (рис. 5.). Важной особенностью наблюдаемых спектров являлось наличие низкочастотных колебаний в области 10^{-2} - 10^{-1} Гц и их фиксированное положение при монотонном изменении плотности тока. В работах С.Ф.Тимашёва и соавторов [6, 7, 16, 17, 25] было показано, что частота оборотов вихрей в стационарном состоянии у поверхности вертикально ориентированной катионообменной мембраны в системе без протока раствора находилась в области 0,1-0,4 Гц (период 2,5-10 с).

Природа и механизм колебательного характера концентрационного поля. Визуализация гидродинамических явлений на границе мембрана-раствор методом лазерной интерферометрии и анализ флуктуационных зависимостей концентрационного поля позволили сделать заключение о характере гидродинамических потоков в растворе на границе с мембраной. Установленные низкочастотные составляющие шума 10^{-2} - 10^{-1} Гц соответствуют конвективному характеру колебательной неустойчивости.

Теоретические и экспериментальные оценки характерной частоты конвективной колебательной неустойчивости тока диффузии в электродных системах подтверждают низкочастотный характер колебаний $(0,1-20) \cdot 10^{-2}$ Гц [26]. Р.С. Александров и др. [27] отмечали, что колебательная конвективная неустойчивость электролита в межэлектродном пространстве отличается характеристиками диффузионной частоты 10^{-4} - 10^{-1} Гц. Физически это означает, что возникающие колебания можно рассматривать как колебания внутренних волн.

Следует отметить, что в электродных системах средняя частота нерегулярных колебаний предельного тока диффузии, связанных с турбулентным характером потока раствора вблизи поверхности электрода, составляла 1,0-2,5 Гц и примерно на два порядка превышала частоту конвективной колебательной неустойчивости [28, с.433]. По мнению Н.Я. Пивоварова частотный спектр генерируемого шума в электромембранных системах определяют характерные размеры волн на эквипотенциальной поверхности в растворе, вызываемые локальными турбулентными вихрями на поверхности гетерогенных мембран [29, с.84].

Возрастание показателя степени n_1 в спектре мощности шума интерференционной полосы отражало постепенный переход характера движения жидкости от ламинарного к предельно турбулизованному по мере увеличения плотности тока. Согласно [30, 31], частотная зависимость $\sim f^{-3}$ отвечает теоретически обоснованным и экспериментально обнаруженным закономерностям для плотности пульсаций предельного диффузионного тока электрохимической реакции при хаотическом объёмном турбулентном перемешивании раствора электролита. При неустойчивой стратификации после десятикратного превышения предельного диффузионного тока имело место снижение абсолютной спектральной плотности и смещение спектра в область высоких частот при сохранении близкого к трём значения тангенса угла наклона его высокочастотного участка. Возрастание f_0 (рис. 4б.) при увеличении плотности тока дополнительно указывало на хаотизацию динамики системы [6,7,32].

Результаты исследования шумов в электромембранных системах при различной ориентации относительно гравитационного поля Земли позволили выявить характер процесса, дающий основной вклад в регистрируемые флуктуации. На границе мембрана-раствор могут реализоваться два вида конвекции: гравитационная и электроконвекция. Градиенты концентрации и температуры порождают архимедову силу всплытия, вызывающую гравитационную конвекцию. Электроконвекция развивается вследствие взаимодействия внешнего электрического поля с пространственным зарядом, локализованным внутри диффузионного слоя при токах выше предельной диффузионной величины. Зафиксированные флуктуации интерференционных полос и потенциала в случае устойчивой стратификации составленного из однотипных мембран канала наиболее вероятно связаны с электроконвекцией, развитие которой не зависит от ориентации мембраны в гравитационном поле.

Различия, проявившиеся в спектре мощности шума при различной стратификации электромембранной системы, носили качественный и количественный характер. До пятикратного превышения предельного диффузионного тока степень коррелированности в последовательности элементарных событий была практически одной и той же как для устойчивой, так и неустойчивой стратификации, так как характеризовалась близкими значениями параметра n_1 . Дальнейшее увеличение плотности тока приводило к более значительному возрастанию параметра n_1 в случае неустойчивой стратификации. При семикратном превышении предельного диффузионного тока устойчивой стратификации системы соответствовала зависимость $P(f) \sim f^{-1,3}$, а для неустойчивой стратификации $P(f) \sim f^{-1,9}$. При этом в случае неустойчивой стратификации при $i=7i_{lim1}$ в спектре появились два линейных участка с разными значениями тангенса угла наклона и два уровня значений $P(0)$, что демонстрировало различия между механизмами, дававшими вклад в формирование шума при различной стратификации электромембранной системы.

С точки зрения общей методологии ФШС появление двух и более уровней в изменении зависимости $P(f)$ обуславливает учёт разномасштабных нерегулярностей в изменении динамической переменной. Большой разброс в нерегулярностях измеряемых флуктуаций сигнала может вызывать микрогетерогенность поверхности [33], однако в таком случае следовало бы ожидать появления двухступенчатой формы соответствующих кривых при любой ориентации электромембранной системы. Очевидно, в случае неустойчивой стратификации инициировался дополнительный механизм формирования вторичных конвективных течений – термогравитационная конвекция. Экспериментальным доказательством вклада гравитационной конвекции явился более значительный разогрев раствора на границе с мембраной при $i > 5i_{lim1}$ для устойчивой стратификации системы по сравнению с неустойчивой [15]. Появление дополнительного механизма привело к предельно турбулизованному режиму ($n_1=3,0$) раствора в примембранной области, в то время как при устойчивой стратификации степень коррелированности в последовательности элементарных событий была незначительно выше, чем это формально соответствует «фииковской» диффузии, для которой $n = 2,0$ [17, с.86].

Заключение

Результаты определения спектрального состава флуктуаций концентрационного поля с использованием Фурье- и Вейвлет-анализа при различной стратификации ЭМС выявили конвективную природу неустойчивости в растворе на границе с мембраной и постепенный переход характера движения жидкости от ламинарного к турбулентному по мере увеличения тока. Экспериментально обнаруженные флуктуации интерференционных полос при устойчивой стратификации ЭМС свидетельствовали об электроконвективном механизме колебательного характера концентрационного поля. Появление двух уровней в зависимости плотности спектра флуктуаций интерференционной полосы $P(f)$ и более значительное возрастание параметра $n = \Delta[\lg \tilde{P}_i(f)]/\Delta \lg f$, где f , Гц – частота; для неустойчивой стратификации при $i > 7i_{lim1}$ демонстрировало появление дополнительного механизма, дававшего вклад в формирование шума и вторичных конвективных течений, и отвечало закономерностям при хаотическом объёмном турбулентном перемешивании раствора. Выявленные различия при устойчивой и неустойчивой концентрационно-температурной стратификации электромембранной системы были обусловлены дополнительным вкладом гравитационной конвекции.

Список литературы

1. Rubinstein I. Mechanism for electrodiffusional instability in concentration polarization// J. Chem. Soc. Faraday Trans. Par II. 1981. Vol. 77. № 8. P. 1595-1609.
2. Rubinstein I., Shtilman L. Voltage against current curves of cation exchange membranes// J. Chem. Soc. Faraday II. 1979. Vol. 75. P. 231-246.
3. Stern S.H., Green M.E. Noise generated during sodium and hydrogen ion transport across a cation exchange membrane// J. Phys. Chem. 1973. Vol. 77. № 12. P. 1567-1572.
4. Fang Y., Li Q., Green M.E. Noise spectra of sodium and hydrogen ion transport at a cation membrane-solution interface// J. Colloid Interface Sci. 1982. Vol. 88. № 1. P.214-220.

5. Fang Y., Li Q., Green M.E. Noise spectra of transport at anion membrane – solution interface// J. Colloid. Interface Sci. 1982. Vol. 86. № 1. P.185-190.

6. Будников Е.Ю., Максимычев А.В., Колюбин А.В., Тимашев С.Ф. Пространственно-временные корреляции в диссипативной структуре, возникающей в электрохимической системе с катионообменной мембраной// Электрохимия. 2001. Т.37. № 1. С.95-103.

7. Максимычев А.В., Будников Е.Ю., Колюбин А.В., Тимашёв С.Ф. Пространственно-временные корреляции в диссипативной структуре, возникающей в электрохимической системе с катионообменной мембраной// Наука Кубани. 2000. Т. 5(1). №12. С. 57-58.

8. Lifson S., Gavish B., Reich S. Flicker-noise of ion selective membranes and turbulent convection in the depleted layer// Biophys. Struct. Mech. 1978. Vol. 4. № 1. P.53-65.

9. Gavish B., S. Lifson Membrane polarization at high current densities// J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1979. Vol. 75. P.463-472.

10. Тимашев С.Ф., Григорьев В.В., Будников Е.Ю. Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе флуктуационной динамики электрического потенциала в электромембранной системе при «запредельной» плотности тока// Журн. физ. химии. 2002. Т.76. №3. С.554-561.

11. Колюбин А.В., Максимычев А.В., Тимашев С.Ф. Использование фликкер-шумовой спектроскопии для изучения механизма запредельного тока в системе с катионообменной мембраной// Электрохимия. 1996. Т.32. № 2. С.227-234.

12. Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линдер К. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования «запредельного» тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной// Электрохимия. 2002. Т.38, № 8. С. 956-967.

13. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Белова Е.И., Лопаткова Г.Ю., Систа Ф., Пурсели Ж., Ларше К. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах// Электрохимия. 2007. Т.43. № 3. С.325-345.

14. Письменская Н.Д. Сопряженные эффекты концентрационной поляризации в электродиализе разбавленных растворов : дис. ... д-ра хим. наук : 02. 00. 05 : защищена 26.10.04. Краснодар. 2004. 405с.

15. Васильева В.И., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Григорчук О.В., Ботова Т.С. Колебательная неустойчивость стратифицированных электромембранных систем при высокоинтенсивных токовых режимах// Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. №3. С. 359-379.

16. Тимашев С.Ф. Информационная значимость хаотических сигналов: фликкер-шумовая спектроскопия и её приложения// Электрохимия. 2006. Т.42. №5. С.480-524.

17. Тимашев С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия : информация в хаотических сигналах. М. : ФИЗМАТЛИТ. 2007. 248с.

18. Тимашев С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе хаотических временных рядов динамических переменных и проблема отношения «сигнал – шум»// Электрохимия. 2003. Т.39. № 2. С.156-169.

19. Васильева В.И., Шапошник В.А, Григорчук О.В., Малыгин М.Д. Лазерная интерферометрия в исследовании кинетики электродиализа// Электрохимия. 2002. Т. 38. №8. С. 949-955.

20. Кельнер Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмер Г.М. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. М. : Мир. 2004. Т.2. 728с.

21. Астафьева Н.М. Вейвлет-анализ: основы теории и примеры применения// Успехи физ. наук. 1996. Т.166. №11. С.1146-1170.

22. Весслер Г.Р., Крылов В.С., Шварц П., Линде Х. Оптическое и электрохимическое изучение диссипативных структур в растворах электролитов// Электрохимия. 1986. Т.22. № 5. С.623-628.
23. Li Q., Fang Y., Green M.E. Turbulent light scattering fluctuation spectra near a cation electro dialysis membrane// J. Colloid and Interface Sci. 1983. Vol.91. №2. P. 412-417.
24. Green M.F., Yafusso M.A study of the noise generated during ion transport across membranes// J. Phys. Chem. 1968. Vol.72. P.4072-4078.
25. Будников Е.Ю., Максимычев А.В., Коллюбин А.В., Меркин В.Г., Тимашев С.Ф. Вейвлет-анализ в приложении к исследованию природы запредельного тока в электрохимической системе с катионообменной мембраной// Журн. физ. химии. 1999. Т.73. №2. С.198-213.
26. Давыдов А.Д., Шалдаев В.С., Малофеева А.Н. Влияние естественной конвекции на анодное растворение горизонтально расположенного вольфрамового электрода// Электрохимия. 2000. Т.36. № 12. С.1500-1503.
27. Александров Р.С., Григин А.П., Давыдов А.Д. Критическое время возникновения конвективной неустойчивости в электрохимической системе// Электрохимия. 2001. Т. 37. №2. С. 1424-1430.
28. Феттер К. Электрохимическая кинетика: пер. с нем.; под ред. Я.М. Колотыркина. – М. : Химия. 1967. 848 с.
29. Пивоваров Н.Я. Гетерогенные ионообменные мембраны в электродиализных процессах. Владивосток: Дальнаука. 2001. 112 с.
30. Графов Б.М., Мартемьянов С.А., Некрасов Л.Н. Турбулентный диффузионный слой в электрохимических системах. М.: Наука. 1990. 294 с.
31. Графов Б.М., Хомченко Т.Н., Некрасов Л.Н., Алексеев В.Н., Мартемьянов С.А. Автомодельность турбулентного электрохимического $1/f^3$ – шума// Электрохимия. 1999. Т.35. № 6. С.762-767.
32. Максимычев А.В. Неравновесность и динамические явления в мембранных системах: дис. ... д-ра физ-мат. наук : 05. 17. 18 : защищена 09.06.2000. Москва. 2000. 203с.
33. Пархутик В.П., Тимашёв С.Ф. Информационная сущность шума : новые данные по электрохимии кремния// Электрохимия. 2000. Т.36. № 11 С. 1378-1394.

Васильева Вера Ивановна – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-88-28

Жильцова Анна Владимировна – студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Малыхин Михаил Дмитриевич – к.х.н., докторант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-88-28

Григорчук Ольга Викторовна – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-88-28

Богатикова Татьяна Сергеевна – инженер отдела №250 ЦЗЛ ОАО «Электросигнал», Воронеж

Vasil'eva Vera I. – Dr. Sci. Chem., associate professor of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: roshim@roshim.vrn.ru

Zhiltsova Anna V. – student of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: Zhiltsova-Ann@mail.ru

Malykhyn Mikhail D. – competitor for science degree of Dr. Sci. Chem. of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Grigorochuk Olga V. – Dr. Sci. Chem., professor of chemical faculty, Voronezh State University

Bogatikova Tatyana S. – engineer of the department № 250 of the central factory open joint stock corporation «Electrosignal»



УДК 543.183.123.7

Структурно-групповой анализ карбоксильного катионообменника

Нечаева Л.С., Бутырская Е.В., Шапошник В.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 8.09.2008 г.

Аннотация

С использованием программы Gaussian 03 выполнен неэмпирический расчет структуры и ИК спектра элементарного звена набухшего карбоксильного катионита КВ – 4 в Na^+ - форме. Расчеты проводились методом гибридного функционала плотности B3LYP/6-31++G(d,p), показавшего хорошее согласие с экспериментом при расчете ИК спектра мономера уксусной кислоты. Рассчитанный ИК спектр катионообменника с гидраторазделенной ионной парой хорошо согласуется с экспериментальным, что свидетельствует о наличии молекул воды между фиксированным и подвижным ионами исследуемой системы.

Ключевые слова: структурно-групповой анализ, карбоксильный катионообменник, Gaussian 03, ИК спектр

With use of the program Gaussian 03 the notempirical account of structure and IR spectrum of an elementary link of swollen carboxylic cation-exchanger KB - 4 in Na^+ - form is executed. The accounts were carried out by a method hybrid functional of density B3LYP/6-31++G(d, p), shown the good consent with experiment at account IR spectrum a monomeasure of an acetic acid. Designed IR spectrum cation-exchanger with the hydrate-separated ion pair will well be coordinated with experimental, that testifies to presence of molecules of water between the fixed and mobile ions of researched system.

Keywords: structural - group analysis, carboxylic cation-exchanger, Gaussian 03, IR spectrum

Введение

Вопрос о гидратации ионов в ионообменниках является принципиальным для теории ионного обмена и многократно обсуждался в литературе. Авторы [1], используя полуэмпирический подход на основе молекулярной энергетики, сделали вывод о возможности существования контактных ионных пар, гидратноразделенных пар и промежуточных между ними состояний и показали, что по мере гидратации ионита увеличивается вероятность диссоциации ионной пары. В случае контактной ионной пары имеет место сильное электростатическое взаимодействие между противоположными ионами, препятствующее как протеканию ионного обмена, так и транспорту противоположных ионов в ионообменных мембранах при наложении на них градиента электрического потенциала. При наличии диссоциации молекулы воды, разделяющие фиксированный и подвижный ионы, ослабляют кулоновское взаимодействие между ними как в результате увеличения расстояния, так и за счет

увеличения диэлектрической проницаемости. Именно диссоциация ионных пар обуславливает такие свойства ионита как ионная проводимость и селективная проницаемость [2]. Наиболее изучен вопрос гидратации ионов в сульфокатионообменниках на основе полистиролдивинилбензольной матрицы в формах ионов щелочных металлов [3]. Ряд авторов полагает, что в набухших системах катион отделен от сульфогруппы молекулами воды только для литиевой и натриевой форм, а катионы K^+ , Rb^+ , Cs^+ образуют с сульфогруппой контактную пару [3], другая группа атомов считает, что гидраторазделенная ионная пара имеет место и для крупных катионов [4-6].

Информация о состоянии ионов в этих системах и их гидратной воды может быть получена с использованием компьютерного моделирования, однако такой подход требует применения методов, обеспечивающих высокую точность расчета ИК спектров. Такая возможность появилась только в последнее время благодаря совершенствованию квантово-механических методов, учитывающих электронную корреляцию: теория возмущений Меллера—Плессета [7], различные варианты теории функционала плотности [8] и методы конфигурационного взаимодействия [9].

В настоящей работе расчет ИК спектров всех исследуемых систем выполнен с использованием программы Gaussian 03 [10].

Теоретическая часть

Выбор метода и базиса расчета

Для выбора наилучшего метода и базиса расчета частот колебаний карбоксильного катионообменника КБ-4 выполнено компьютерное моделирование ИК спектра мономера уксусной кислоты с использованием следующих методов: HF/6-31G(d,p), HF/6-31++G(d,p), HF/6-311G(d,p), HF/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-31++G(d,p), B3LYP/6-311G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p), MP3/6-31G(d,p), MP3/6-31++G(d,p), MP3/6-311G(d,p) и MP3/6-311++G(d,p).

В данном случае при анализе ионообменников наиболее важной является область колебаний карбоксильной группы. Для всех исследованных методов было рассчитано отношение колебательных частот $\nu_{C-O} / \nu_{C=O}$ молекулы CH_3COOH .

В табл. 1 приведено сравнение рассчитанных разными методами и базисами отношений $\nu_{C-O} / \nu_{C=O}$ с отношением частот, полученных в эксперименте для мономера уксусной кислоты [11].

Как следует из таблицы 1, наиболее хорошее согласование отношений рассчитанных частот валентных колебаний карбоксильной группы с экспериментом наблюдается для методов MP3 и B3LYP в базисе 6-31++G(d,p) (выделено жирным шрифтом в таблице 1).

Помимо этого ранее установлено [12], что данные методы и базис являются наилучшими для расчета ИК спектра катионов щелочных металлов, гидратированных двумя молекулами воды. Поскольку метод MP3 требует большего машинного времени расчета, в данной работе для вычислений структуры и ИК спектров карбоксильного катионообменника КБ-4 использован метод B3LYP/6-31++G(d,p).

Для ответа на вопрос о диссоциации ионной пары в исследуемом ионообменнике было выбрано несколько различных начальных фрагментов для

компьютерного моделирования, рассчитаны их ИК спектры и рекомендована структура, ИК спектр которой наиболее хорошо совпадает с экспериментальным.

Таблица 1. Рассчитанные значения $\nu_{C-O} / \nu_{C=O}$ для мономера уксусной кислоты.

метод	базис	$\nu_{C-O} / \nu_{C=O}$
HF	6-31G(d,p)	0.6603
	6-31++G(d,p)	0.6654
	6-311G(d,p)	0.6652
	6-311++G(d,p)	0.6688
B3LYP	6-31G(d,p)	0.6556
	6-31++G(d,p)	0.6611
	6-311G(d,p)	0.6587
	6-311++G(d,p)	0.6625
MP3	6-31G(d,p)	0.6557
	6-31++G(d,p)	0.6611
	6-311G(d,p)	0.6573
	6-311++G(d,p)	0.6452
Экспериментальное отношение		0.6611 [11]

Стартовые структуры карбоксильного катионообменника в натриевой форме

Для исследования структуры ионной пары выполнен расчет ИК спектра фрагментов катионообменника КБ-4 в Na^+ - форме с различным предполагаемым окружением фиксированного иона.

Для анализа выбрана область частот колебаний ионизированной карбоксильной группы $-\text{COO}^-$ и исследовано несколько вариантов структур с контактной и гидраторазделенной ионной парой, содержащих различное количество молекул воды.

В качестве стартовых фрагментов катионообменника с низким влагосодержанием использовались следующие системы:

1. структура с контактной ионной парой без молекул воды $(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-\text{Na}^+$;
2. структура с контактной парой с тремя молекулами воды $(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_3$.

ИК спектр катионообменника с высоким влагосодержанием рассчитан с использованием метода РСМ (модель поляризационного континуума Tomasi), встроенного в Gaussian 03 [13] и позволяющего учесть эффекты гидратации. Согласно этой модели растворитель рассматривается как континуум с диэлектрической проницаемостью ϵ . Растворенное вещество помещается в полость, определяющуюся набором сфер, центры которых находятся на атомах растворенного вещества, а радиусы определяются атомными радиусами Ван-дер-Ваальса.

В настоящей работе в полость, находящуюся в растворителе (воде), помещались следующие структуры:

3. структура с контактной ионной парой без молекул воды $(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-\text{Na}^+$ (рис.1,а);

4. структура с гидраторазделенной ионной парой $(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-(\text{H}_2\text{O})\text{Na}^+$ (между группой $-\text{COO}^-$ и ионом Na^+ одна молекула воды) (рис1,б);

5. структура с гидраторазделенной ионной парой $(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-$, в которой катион Na^+ отделен от карбоксильной группы большим количеством молекул воды и не влияет на частоту ее колебаний.

Репрезентативные фрагменты катионообменника с контактной и гидраторазделенной ионными парами с учетом гидратации представлены на рисунке 1.

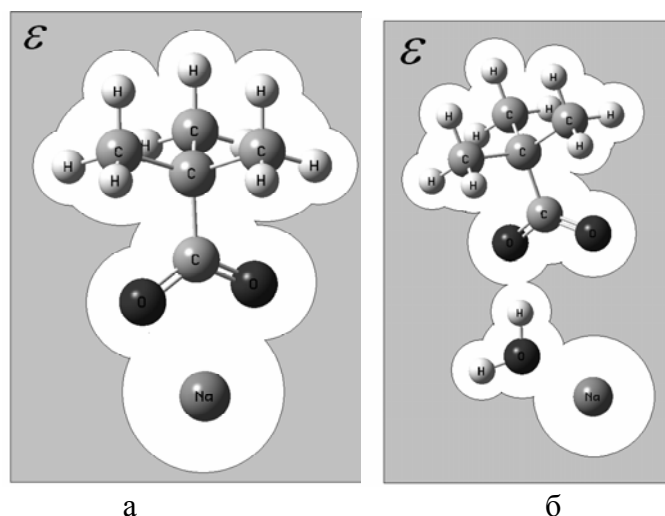


Рис.1. Репрезентативные фрагменты: а) контактная ионная пара, б) гидраторазделенная ионная пара.

При расчете данных систем использовался метод РСМ

Обсуждение результатов

Так как рекомендуемые масштабирующие множители не всегда обеспечивают хорошее согласование рассчитанных спектров с экспериментальными, в данной работе для выбора структуры катионообменника, ИК спектр которой наиболее близок к экспериментальному, эти множители не применялись, а рассматривались отношения рассчитанных частот валентных симметричных колебаний карбоксильной группы $-\text{COO}^-$ к асимметричным ν_s/ν_{as} . Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Отношения рассчитанных частот валентных симметричных колебаний карбоксильной группы $-\text{COO}^-$ к асимметричным.

№	Структура	ν_s / ν_{as}
1	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-\text{Na}^+$	0,9196
2	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_3$	0,9310
3	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-\text{Na}^{+*}$	0,9318
4	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-(\text{H}_2\text{O})\text{Na}^{+*}$	0,8817
5	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^{-*}$	0,8865
Экспериментальные отношения		0,8757 - 0,8871 [14]
		0.8653 [15]

Примечание: * для учета растворителя при расчете использовалась модель поляризационного континуума Tomasi

Рассчитанные значения ν_s/ν_{as} последних двух структур таблицы 2, соответствующие гидраторазделенным ионным парам исследованного ионообменника, хорошо согласуются с экспериментальными отношениями.

Значения ν_s / ν_{as} первых трех структур, соответствующих контактной ионной паре, согласуются с экспериментом неудовлетворительно. Это можно объяснить более сильным влиянием поля катиона Na^+ на карбоксильную группу в случае контактной ионной пары.

Сравнение отношений рассчитанных частот стартовых структур катионообменника КБ-4 с экспериментальными значениями приводит к заключению, что в данном катионите ион Na^+ отделен от фиксированной карбоксильной группы молекулами воды.

На следующем этапе проведена оптимизация репрезентативных фрагментов карбоксильного катионообменника с 6 и 10 молекулами воды. При этом эффекты гидратации учитывались не по теории РСМ, а введением в начальную структуру молекул воды.

Следует заметить, что когда в качестве исходной структуры выбирается модель с контактной ионной парой ($\text{R}-\text{COO}^-\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$), процесс оптимизации приводит к тому, что молекулы воды внедряются между фиксированными и подвижными ионами, то есть к диссоциации ионной пары. При оптимизации исходных фрагментов катионита КБ-4 в Na^+ - форме с $n = 6, 10$ (без учета растворителя) получены гидраторазделенные ионные пары (рис.2).

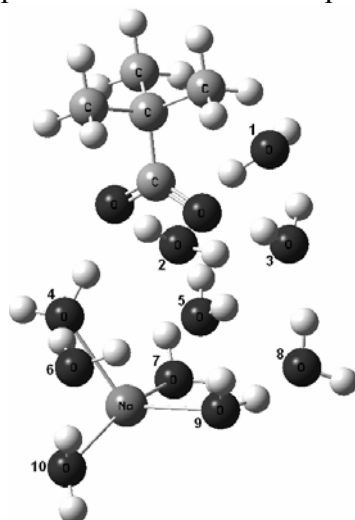


Рис. 2. Оптимизированная структура репрезентативного фрагмента карбоксильного катионита КБ – 4 в натриевой форме с десятью молекулами воды

Расстояния, характеризующие гидратацию катиона Na^+ в оптимизированной структуре с 10 молекулами воды, приведены в таблице 3.

Таблица 3. Расстояния катион натрия – кислород первой и второй гидратной воды

Na^+ - О первой воды	структура	Na^+ - $\text{O}_{(9)}$	Na^+ - $\text{O}_{(10)}$	Na^+ - $\text{O}_{(7)}$	Na^+ - $\text{O}_{(4)}$
	расстояние, Å	2.298	2.306	2.308	2.354
Na^+ - О второй воды	структура	Na^+ - $\text{O}_{(6)}$	Na^+ - $\text{O}_{(8)}$	Na^+ - $\text{O}_{(5)}$	Na^+ - $\text{O}_{(2)}$
	расстояние, Å	3.347	3.924	3.938	4.124

Ион натрия содержит 4 молекулы воды в первой гидратной сфере и 4 молекулы воды во второй гидратной сфере. Расстояние катион натрия – кислород первой гидратной воды меньше экспериментального расстояния Na^+ - О (2,38 – 2,40Å) для катиона Na^+ , гидратированного в объеме воды [16].

Заключение

Таким образом, на основании проведенного исследования различных репрезентативных фрагментов катионита КБ-4 в натриевой форме можно сделать вывод о том, что в набухших карбоксильных катионообменниках имеют место гидраторазделенные ионные пары.

Список литературы

1. Mauritz K.A. Review and critical analyses of theories of aggregation in ionomers. // *JMS – Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1988. V. C28. P. 65.
2. Заболоцкий, В.И., Никоненко, В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука. 1996. 392 с.
3. Зеленковский В.М., Безъязычная Т.В., Солдатов В.С. Квантово-химическое моделирование взаимодействий между соседними функциональными группами в катионитах. // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 2004. Т. 46. №10. С. 1759-1764.
4. Quezado S., Kwak J.C.T., Falk M. An infra-red study water - ion interaction of perfluorosulfonat (Nafion) membranes // *Can. J. Chem.* 1984. V. 62. P. 958.
5. Бутырская Е.В., Шапошник В.А. Неэмпирический расчет структуры и функций сульфокатионообменников. // *Журнал структурной химии.* 2003. Т. 44. №6. С. 1146-1151.
6. Бутырская Е.В., Шапошник В.А., Бутырский А.М., Меркулова Ю.Д., Рожкова А.Г., Карпов С.И. Интерпретация батохромного и гипсохромного сдвига колебательных частот катионообменника. // *Журнал аналитической химии.* 2007. Т. 62. №10. С. 1034-1039.
7. Moller C., Plesset M.S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. // *Phys. Rev.* 1934. V. 46. №7. P. 618-622.
8. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // *Успехи физ. наук.* 2002. Т. 172. №3. С. 336-348.
9. Krishnan R., Schlegel H.B., Pople J.A. Derivative studies in configuration – interaction theory. // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. №8. P. 4654-4655.
10. Frish M. J.; Trucks G. W.; Schlegel H. B.; Scuseria G. E.; Robb M. A.; Cheeseman J. R.; Zakrzewski V. G.; Montgomery J. A.; Stratmann R. E.; Burant J. C.; Dapprich S.; Millam J. M.; Daniels A. D.; Kudin K. N.; Strain M. C.; Farkas O.; Tomasi J.; Barone V.; Cossi M.; Cammi R.; Mennucci B.; Pomelli C.; Adamo C.; Clifford S.; Ochterski J.; Petersson G. A.; Ayala P. Y.; Cui Q.; Morokuma K.; Malick D. K.; Rabuck A. D.; Raghavachari K.; Foresman J. B.; Cioslowski J.; Ortiz J. V.; Stefanov B. B.; Liu G.; Liashenko A.; Piskorz P.; Komaromi I.; Gomperts R.; Martin R. L.; Fox D. J.; Keith T.; Al-Laham M. A.; Peng C. Y.; Nanayakkara A.; Gonzalez C.; Challacombe M.; Gill P. M. W.; Johnson B. G.; Chen W.; Wong M. W.; Andres J. L.; Head-Gordon M., Re-plogle E. S. Pople, J. A. *Gaussian 03.* Gaussian Inc.: Pittsburg, PA, 2003.
11. Andre B., Genin F., Quiles F. Ab initio study of the vibrational properties of acetic acid monomers and dimers. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. P. 5020-5029.
12. Нечаева, Л.С., Бутырская, Е.В. Квантово-химический расчет ИК спектров гидратированных катионов. // *Вестник ВГУ. Серия: химия, биология, фармация.* 2007. №2. С. 39-47.

13. Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frisch M.J. Solvent effects. Influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron correlation on ab initio reaction field calculations // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. №40. P. 16098-16104.

14. Мелешко, В.П., Углянская, В.А., Завьялова, Т.А. Ифракрасные спектры поглощения ионитов. Воронеж: Изд-во ВГУ. 1972. 80 с.

15. Салдадзе К.М., Копылова В.Д., Меквабишвили Т.В., Мачхошвили Р.И. Изучение комплексообразования при сорбции ионов некоторых переходных металлов карбоксильными катионитами КБ-2 и КБ-4. // Координационная химия. 1976. Т. 2. Вып. 3. С. 382-385.

16. Kim J., Lee S., Cho S. J., Mhin B. J., Kim K. S. Structures, energetics, and spectra of aqua-sodium(I): thermodynamic effects and nonadditive interactions. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 839-849.

Нечаева Людмила Станиславовна - аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Бутырская Елена Васильевна - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Шапошник Владимир Алексеевич - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Nechaeva Ludmila S. - Research student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University; e-mail: lsnechaeva06@yandex.ru

Butyrskaya Elena V. - Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, e-mail: bev5105@yandex.ru

Shaposhnik Vladimir A. - Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, e-mail: sh@sh.vrn.ru



УДК 54–386:577.125.53

Подбор оптимальных условий разделения фосфолипидных комплексов, полученных из семян подсолнечника

Сикорская А.С., Назарова А.А., Селеменев В.Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 10.12.2009 г.

Аннотация

Подобраны оптимальные параметры разделения фосфолипидов, полученных из семян подсолнечника различными способами, методом тонкослойной хроматографии на примере стандартного образца лецитина, состоящего из 7 компонентов.

Ключевые слова: семена подсолнечника, фосфолипиды, тонкослойная хроматография, лецитин.

Optimum parameters of division of phospholipids received from sunflower seeds are picked up. The method of thin layer chromatography (TLC) was used on the standard Lecithin consisting of 7 components.

Keywords: Sunflower seeds, phospholipids, TLC method, Lecithin

Введение

В настоящее время существует множество методов анализа, при помощи которых можно определить качественный и количественный состав фосфолипидных комплексов (ФЛК) из различных источников. Однако практически все эти методы требуют достаточно сложного приборного оформления. Отдельно стоит метод тонкослойной хроматографии (ТСХ), который позволяет быстро и без особых затрат определить состав фосфолипидных комплексов. К достоинствам этого метода следует отнести простоту выполнения, экспрессность и доступность реактивов и оборудования. Недостатком этого метода является невысокая точность при определении количественного состава, что, однако, можно исправить путем обработки данных специальной программой на ПК.

В нашей работе была поставлена цель выбрать оптимальные параметры определения фосфолипидов (ФЛ), выделенных из семян подсолнечника, при исследовании фосфолипидного комплекса методом ТСХ.

В опубликованных ранее работах [1] оптимальной для разделения фосфолипидов была признана система хлороформ - ацетон - метанол - уксусная кислота - вода в соотношении 12:6:3:3:1. Однако в условиях разделения фосфолипидных комплексов, полученных из семян подсолнечника, такая система

оказалась неэффективной. Это объясняется тем, что, помимо целевых компонентов, в таких комплексах содержатся и другие вещества, присутствие которых сильно ухудшает картину разделения. Поэтому была проведена работа по подбору оптимальной системы для разделения и определения ФЛ.

Эксперимент

Элюенты для анализа методом ТСХ готовились смешиванием компонентов в указанных соотношениях (табл.1) непосредственно перед использованием. В процессе приготовления смешанных элюентов нужно обратить внимание на точную дозировку компонентов, поскольку даже небольшие изменения состава смеси могут привести к изменению величины R_f .

Таблица 1. Полярность различных элюирующих систем, используемых для разделения фосфолипидов

№	Системы	Соотношение растворителей	Полярность
1	хлороформ-ацетон-метанол-уксусная кислота-вода	8 : 4 : 2 : 2 : 1	5,33
2	хлороформ-метанол	19,5 : 7,5	4,94
3	хлороформ-метанол	19 : 9	5,04
4	хлороформ-метанол-вода	19,5 : 7,5 : 0,5	5,01
5	хлороформ-метанол-уксусная кислота	19,5 : 7,5 : 0,5	4,96
6	хлороформ-метанол-уксусная кислота-вода	50 : 25 : 8 : 4	5,35

На первом этапе работы для выбора системы нами был взят стандартный образец лецитина фирмы ICN Biomedical. Лецитин, выделенный из соевых бобов, по существу представляет собой смесь ФЛ, основным компонентом которой являются фосфатидилхолин (21%), фосфатидилэтаноламин (23%) и фосфатидилинозитол (19%). Кроме того, в состав лецитина входят лизофосфатидилхолин, лизофосфатидилэтаноламин, фосфатидилсерин.

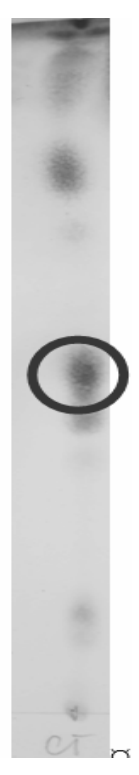




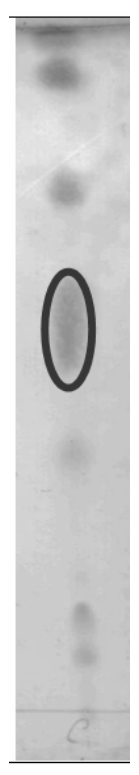
Для анализа использовались пластины марки Sorbfil. После нанесения проб стандартного образца концентрацией 5 мг/мл пластины помещались в камеру, насыщенную парами элюента. После поднятия фронта растворителя на 8 см пластины извлекались и просушивались. В качестве проявителя использовали 5%-ный спиртовой раствор фосфорномолибденовой кислоты (ФМК) и 1%-ный раствор нингидрина. Далее полученные хроматограммы были отсканированы на сканере Canon MP 180 и обработаны компьютерной программой Sorbfil TLC Videodensitometer.

Обсуждение результатов

В качестве определяемого вещества был выбран фосфатидилхолин, так как он является одним из основных компонентов фосфолипидного комплекса и присутствует в любых экстрактах или ФЛК, полученных из подсолнечного масла.

Хроматограммы разделения представлены в табл. 2 (на хроматограммах обозначены зоны основного компонента фосфолипидных комплексов - фосфатидилхолина).

Таблица 2. Хроматограммы стандартного вещества лецитина в различных системах

№	1	2	3	4	5	6
Состав	Хлороформ-ацетон-метанол-укс.к-та-вода (8:4:2:2:1)	Хлороформ-метанол (19,5: 7,5)	Хлороформ-метанол (19:9)	Хлороформ-метанол-вода (19,5: 7,5:0,5)	Хлороформ-метанол-укс. к-та (19,5: 7,5:0,5)	Хлороформ-метанол-укс. к-та-вода (50:25:8:4)
Хроматограммы						

Как видно из рисунков, размещенных в табл. 2, системы №№ 2, 3, 5 не подходят для разделения фосфолипидов, так как многие компоненты, особенно фосфатидилхолин, остаются в нижней части хроматограммы и плохо разделяются. Однако для выбора системы растворителей, наиболее подходящей для анализа фосфолипидов, был проведен расчет параметров хроматографирования, характеризующих эффективность разделения.

Положение каждой зоны характеризуется величиной R_f – относительной скоростью перемещения компонента, которую определяют как отношение расстояния, пройденного веществом от точки нанесения пробы до центра зоны (Z_x), к расстоянию, пройденному элюентом от стартовой линии до линии фронта (Z_f):

$$R_f = \frac{Z_x}{Z_f}. \quad (1)$$

Величина R_f является индивидуальной характеристикой соединения, хроматографируемого в данном растворителе, и изменяется от 0 до 1.

Из определения подвижности компонента следует выражение для измерения фактора удерживания K :

$$K = \frac{1 - R_f}{R_f}, \quad (2)$$

где величина $(1 - R_f)$ пропорциональна количеству растворенного вещества в неподвижной фазе, а величина R_f пропорциональна количеству растворенного вещества в подвижной фазе.

Эффективность процесса хроматографирования характеризует высота, эквивалентная теоретической тарелке (H) и число теоретических тарелок (N).

Высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ), можно рассчитать как отношение дисперсии пятна к длине пути, пройденного пятном:

$$H = \frac{\sigma_x^2}{Z_x}, \quad (3)$$

где σ_x – стандартное отклонение дисперсии пятна.

Число теоретических тарелок рассчитывается как отношение длины пути, пройденного растворителем от линии старта до линии фронта, к ВЭТТ:

$$N = \frac{Z_f}{H}. \quad (4)$$

Расчитанные параметры приведены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры хроматографирования, характеризующие эффективность различных систем при определении фосфатидилхолина

№	Система	R_f	K	H , мм	N
1	Хлороформ – ацетон – метанол – уксусная кислота – вода (8:4:2:2:1)	0,49	1,04	0,10	830,00
2	Хлороформ – метанол (19,5:7,5)	0,24	3,17	0,50	150,00
3	Хлороформ – метанол (19:9)	0,25	3,00	0,45	175,56
4	Хлороформ – метанол – вода (19,5:7,5:0,5)	0,21	3,76	0,42	169,05
5	Хлороформ – метанол -уксусная кислота (19,5:7,5:0,5)	0,43	1,33	0,24	366,67
6	Хлороформ – метанол -уксусная кислота - вода (50:25:8:4)	0,56	0,79	0,22	463,64

Из данных табл. 3 видно, что самые высокие значения числа теоретических тарелок, а, следовательно, и самые низкие значения ВЭТТ наблюдаются в системах № 1 и 6. В системе №1 не все компоненты лецитина разделяются (в данном образце содержится 7 компонентов). Следовательно, для определения качественного состава ФЛК данная система непригодна, так как не позволяет определить все фосфолипиды. Из всего вышесказанного видно, что оптимальной системой для определения фосфолипидов является система № 6.

Далее был проведен качественный анализ фосфолипидов, входящих в ФЛК. Предварительно нами были получены значения относительной скорости перемещения различных фосфолипидов в выбранной нами системе растворителей,

которые затем сравнивались с данными, приведенными в литературе. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4. Значения R_f различных фосфолипидов

ФЛ	R_f	
	лит.[2]	практ.
Лизофосфатидилхолин (ЛФХ)	0,10	0,14
Лизофосфатидилэтаноламин (ЛФЭА)	0,22	0,20
Фосфатидилинозитол (ФИ)	0,31	0,31
Фосфатидилхолин (ФХ)	0,55	0,54
Фосфатидилсерин (ФС)	0,66	0,67
Фосфатидилэтаноламин (ФЭА)	0,83	0,83
Примеси нейтральных липидов	-	0,95 – 1,00

Из данных табл.4 видно, что практически все фосфолипиды имеют значения R_f , сходные с данными из литературы. Исключение составляет только лизофосфатидилхолин, у которого разница в R_f между литературными и практическими результатами составляет 0,4. Однако это можно объяснить неполной идентичностью условий хроматографирования. Как известно, относительная скорость перемещения фосфолипидов очень чувствительна к малейшим изменениям полярности системы и соотношения компонентов. Именно этим причинам мы приписываем различие в R_f , обнаруженное нами. Кроме того, в данной области на хроматограмме находится только один фосфолипид, имеющий значения R_f ниже 0,15, а все остальные липиды имеют R_f больше 0,20. Следовательно, веществом на полученной нами хроматограмме с R_f 0,14 является лизофосфатидилхолин.

Все пластины обрабатывались двумя реагентами – ФМК и нингидрином. Как известно [3], нингидрин проявляет аминокислоты и фосфолипиды. Результаты обработки пластин нингидрином подтверждают полученные нами результаты: на таких пластинах ясно были видны пятна розового цвета, принадлежащие фосфатидилэтаноламину, и неяркие пятна желтого цвета, соответствующие фосфатидилсерину.

Таким образом, в результате проведенных исследований мы подобрали параметры разделения фосфолипидных комплексов, полученных из семян подсолнечника. Данная методика будет в дальнейшем применяться для экспресс-анализа фосфолипидного состава как непосредственно семян, так и отходов, получаемых в процессе отжима масла.

Список литературы

1. Сафонова Е.Ф. Выбор оптимальных параметров разделения фосфолипидов в тонком слое сорбента / Е.Ф. Сафонова [и др.] // Химико-фармацевтический журн. 2002. Т.36. №4. С.41-43.
2. Арутунян Н.С., Корнена Е.П. Фосфолипиды растительных масел. М.: Агропромиздат, 1986. С. 3-105.
3. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. В 2-х т. / Под ред. В.Г. Березкина. / Т. 1 / Пер. с англ. Под ред. Д.Н. Соколова, М.И. Яновского. М.: Мир, 1981. 616 с.

4. Кейтс М. Техника липидологии / Пер. с англ. Под ред. В.А. Вавера. М.: Мир, 1975. 322 с.

5. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии. М., 1988. С. 31-85.

Сикорская Анна Сергеевна – бакалавр каф. аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Назарова Александра Александровна – ассистент каф. аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Селеменев Владимир Федорович – заведующий кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Sikorskaya Anna S. – the bachelor of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: mablen@yandex.ru

Nazarova Alexandra A. – ass. of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: march_rabbit@list.ru

Selemenev Vladimir F. – professor, head of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: common@chem.vsu.ru



УДК 544.726; 544.77

Кинетика восстановительной сорбции молекулярного кислорода нанокompозитами серебро-сульфокатионообменник КУ-23

Пешков С.В., Кравченко Т.А., Конев Д.В.,
Киприянова Е.С., Чепкова С.П.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 26.11.2008 г.

Аннотация

Показано, что скорость восстановительной сорбции молекулярного кислорода из воды нанокompозитом серебро-ионообменник КУ-23 существенно ниже по сравнению с композитом, содержащим дисперсную медь, и протекает со значительным кинетическим торможением. Определение параметров процесса посредством решения обратной кинетической задачи позволило установить, что причинами этого является уменьшение константы скорости реакции взаимодействия серебра с кислородом при практически неизменном коэффициенте внутренней диффузии молекулярного кислорода. В уравнения математической модели, описывающей восстановительную сорбцию кислорода нанокompозитом, введена функция гранулометрического распределения частиц серебра по размерам. Вид функции распределения определяет положение кинетической кривой восстановительной сорбции кислорода. Расчетным путем определен переход от кинетического к внутридиффузионному контролю в зависимости от размера частиц серебра.

Ключевые слова: кислород, нанокompозиты, серебро.

We have worked out that the rate of the reducing sorption of oxygen from water by silver-cation exchanger CU-23 nanocomposites is essential low in comparison with the copper-containing composites. The process occurs with considerable kinetic inhibition. The definition of the process parameters by means of the solving inverse problem has allowed to identify that the reasons of low rate of the process are the decreasing the constant of the reaction of silver with oxygen under the sensibly constant coefficient of internal diffusion of molecular oxygen. We have added the distribution function of silver particles size to the equation of the mathematical model which describes the reducing sorption of oxygen by nanocomposites. The form of the distribution function determines the position of kinetic curve of reducing sorption of oxygen. With the help of calculations the change from kinetic control to pore-diffusion control has been determined against the silver particles size.

Keywords: Oxygen, nanocomposites, silver

Введение

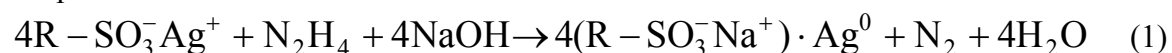
В нанокompозитах металл-ионообменник дисперсный металл равномерно распределен по пористой ионообменной матрице. Такие материалы, называемые электроноионообменниками (ЭИ), интересны благодаря повышенной активности

диспергированного металла [1-4], а также сочетанию электроно- (редокс-) и ионообменных свойств, что сделало их эффективными сорбентами для удаления растворенного кислорода в процессе водоподготовки. При этом описание макрокинетики сорбционных процессов проводится с учетом диффузионного переноса и химического взаимодействия активных центров сорбента с реагентом [5,6]. В частности, в [7] рассматривается математическая модель ионообменного процесса, включающего в себя быструю гомогенную химическую реакцию и контролирующую диффузионную стадию. Кинетическое описание усложняется при рассмотрении процессов с участием дисперсных частиц металлов разных размеров и форм, стабилизированных носителем [8]. Общая скорость процесса, включающего в себя гетерогенную реакцию и диффузию, будет определяться как природой металла, так и его дисперсностью. Например, в [9] охарактеризовано влияние размера частиц платины на кинетику электровосстановления кислорода и показано, что скорость процесса является размернозависимой для частиц размером 0.05 - 5 мкм. В [10,11] установлена зависимость скорости восстановительной сорбции кислорода медьсодержащим ЭИ от степени дисперсности меди. Процесс контролируется стадией внутренней диффузии молекулярного кислорода. С изменением природы металлического компонента будет меняться вклад кинетической стадии в общую скорость сорбции. Процесс может протекать в диффузионно-кинетическом или кинетическом режимах, для которых важны размерные факторы. При математическом описании поведения наноконпозитов металл-ионообменник с широким распределением частиц металла по размерам представляется необходимым учет не только среднего размера частиц, как это было сделано ранее [12], но и функции их распределения по размерам.

Целью настоящей работы является исследование кинетики восстановительной сорбции кислорода наноконпозитом серебро-сульфокатионообменник КУ-23 с учетом вида функции распределения частиц серебра по размерам.

Эксперимент

В настоящей работе исследовались серебросодержащие наноконпозиты, полученные химическим осаждением [13] серебра в макропористый сульфокатионообменник КУ-23 15/100. Последний предварительно подвергался фракционированию, последовательному окислительно-восстановительному и кислотнo-основному кондиционированию и переводился ионным обменом в серебряную форму. В качестве восстановителя использовался щелочной раствор гидразина:



Восстановление проводилось в статических условиях для исключения влияния градиента концентрации восстановителя по высоте колонны на свойства получаемого материала. Количество осажденного серебра определялось химическим анализом [14].

Определение среднего размера серебряных частиц и характера их распределения по размерам проводилось посредством статистической обработки микрофотографий срезов зерен, полученных на электронном микроскопе SEM jeol 840 с увеличением 10000^x [15], а также рентгенографически [16] по уширению пиков образца в сравнении с компактным серебром. Исследование распределения

концентрации серебра вдоль радиуса зерна проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа срезов зерен нанокompозита [17]. Перед приготовлением срезов высушенные под вакуумом зерна закреплялись на свинцовой подложке токопроводящим графитсодержащим клеем.

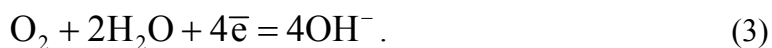
Скорость поглощения кислорода серебросодержащим ЭИ измерялась газометрическим методом [10]. Все эксперименты проводили при $T=293\text{K}$ и атмосферном давлении. Зная количество серебра в фазе ионообменника, рассчитывалась степень завершенности сорбционного процесса:

$$\alpha = \frac{Q(t)}{Q_{\max}}, \quad (2)$$

где $Q(t)$ – количество поглощенного кислорода к моменту времени t ; Q_{\max} – максимальное количество кислорода, которое может быть поглощено в данных условиях.

Для нахождения константы скорости взаимодействия серебросодержащего ЭИ с кислородом определялись эффективные кинетические порядки по ионам H^+ и молекулам O_2 в реакции дисперсного серебра с кислородом. Порядок по ионам H^+ определялся посредством снятия катодных потенциодинамических кривых восстановления кислорода на вращающемся дисковом серебряном электроде с электрохимически осажденными на него дисперсными частицами серебра в растворах H_2SO_4 с pH 0.25 – 2 при постоянной концентрации кислорода $p(\text{O}_2)=1\text{атм}$. Ионная сила всех растворов H_2SO_4 поддерживалась постоянной посредством введения фона Na_2SO_4 . Порядок по O_2 определялся аналогичным методом в растворе H_2SO_4 с фиксированной концентрацией ($\text{pH}=1$). Концентрация кислорода в растворе задавалась посредством пропускания через него газовой смеси кислорода и аргона известного состава. Эксперименты проводились при скоростях вращения электрода в интервале от 240 до 2100 об/мин и скорости развертки потенциала 0.002 В/с. Для расчета порядков реакции анализировались тафелевские участки потенциодинамических кривых при скорости вращения электрода 2100 об/мин, когда контролирующей стадией является перенос заряда.

Независимое экспериментальное определение коэффициента диффузии молекулярного кислорода в зерне нанокompозита $\text{Ag}^0\text{-КУ-23}$ проводилось электрохимическим методом [18], ранее апробированным на системе макропористый сульфокатионообменник КУ-23 – водный раствор молекулярного кислорода. В настоящей работе регистрация хроноамперограмм в системе срез зерна нанокompозита $\text{Ag}^0\text{-КУ-23}$ (Na^+ -форма) – 0,1М раствор Na_2SO_4 проводилась при потенциале -0,5 В, когда реализуется предельный диффузионный режим восстановления кислорода:



Устранение влияния начального распределения кислорода в зерне проводилось временным отключением поляризации при достижении регистрируемым током стационарных значений (время паузы $t_{\text{паузы}} = 20$ с).

Результаты эксперимента

Использование в качестве восстановителя раствора гидразина позволило получить композиты, содержащие частицы серебра различного размера преимущественно сферической формы (рис.1). На основании микрофотографий участков срезов зерен ЭИ, расположенных на различном расстоянии от центра зерна, было установлено, что

распределение частиц серебра по размерам близко к нормальному и в радиальном направлении меняется незначительно, т.е. данную величину можно характеризовать усредненной функцией распределения для всего зерна (рис.2). В исследуемом композитном материале согласно данным микроскопического анализа преобладают серебряные частицы с радиусом 70-200 нм. Рентгенографическим анализом выявлены серебряные частицы радиусом 2-3 нм. Завышенный размер отдельных частиц, видимых микроскопически, свидетельствует о том, что они состоят из набора нанокристаллов серебра с труднораспознаваемыми границами раздела [19].

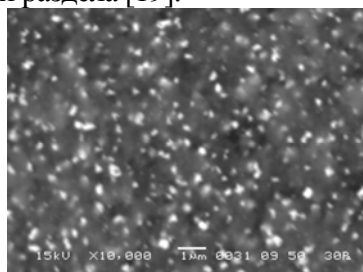


Рис. 1. Микрофотография среза зерна нанокompозита $Ag^0 \cdot КУ-23$

Локальным рентгеноспектральным микроанализом, измеряя относительное содержание серебра в различных точках поверхности кругового сечения зерна, установлено увеличение содержания серебра при переходе от центра зерна к его поверхности. Об этом свидетельствуют зависимости приведенной концентрации серебра от относительного радиуса зерна ЭИ (рис.3).

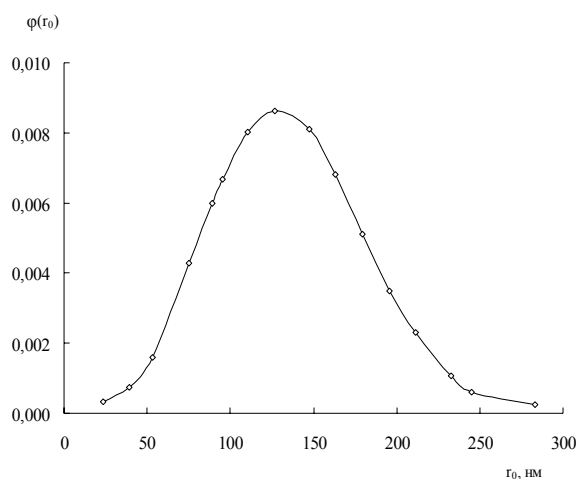


Рис. 2. Функция гранулометрического распределения частиц серебра $\varphi(r_0)$ в КУ-23, рассчитанная на основании микрофотографий среза зерна

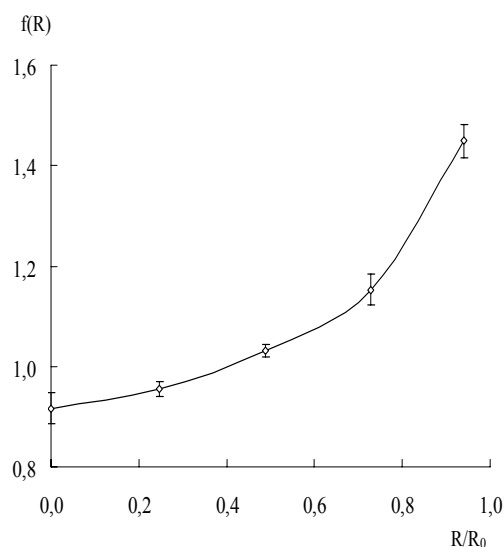
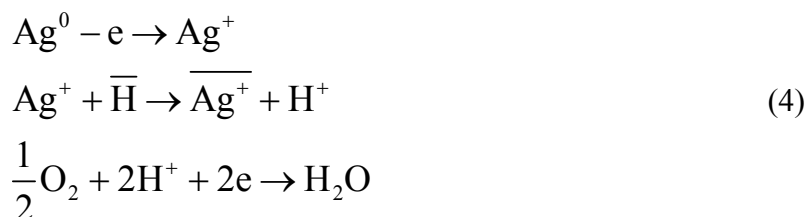


Рис. 3. Зависимость относительного содержания серебра от радиуса R зерна ЭИ по данным локального микроанализа

По данным химического анализа установлено, что взаимодействие серебросодержащего нанокompозита в H^+ -ионной форме с кислородом протекает с образованием растворимых продуктов окисления по схеме:



Это позволяет исключить из рассмотрения дополнительные диффузионные ограничения, вносимые образованием на поверхности частиц серебра оксидных пленок. При выявлении лимитирующей стадии процесса, включающего окислительно-восстановительную реакцию с предшествующей диффузией кислорода по порам, отчетливо проявляется влияние природы металла на общую скорость. Из сравнения кинетических кривых восстановительной сорбции кислорода на медьсодержащем композите [10] с серебросодержащим (рис.4) видно, что при переходе к менее активному металлу – серебру скорость поглощения кислорода существенно снижается. Возрастает вклад химической реакции.

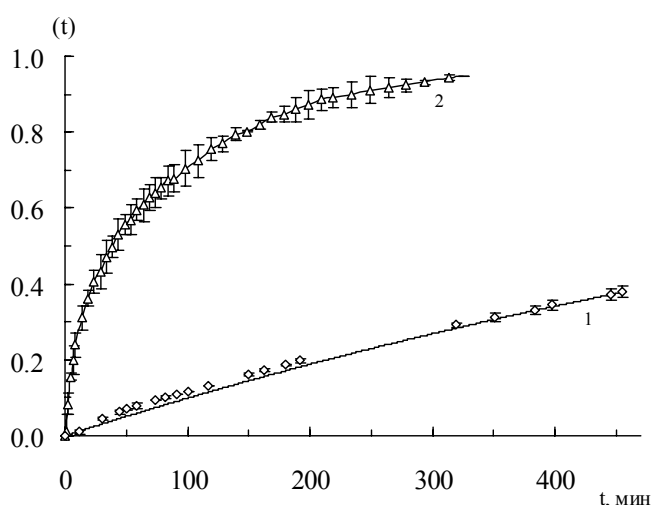


Рис. 4. Кинетические кривые для степени восстановительной сорбции α молекулярного кислорода из воды нанокompозитами $\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$ (1) и $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}$ (2) в H^+ -ионной форме. Скорость перемешивания раствора 220 об/мин, концентрация кислорода $1,26 \text{ моль/м}^3$, объем композита 1 мл

Точки – экспериментальные значения, кривые – расчетные данные по системе уравнений (10).

Порядки химической реакции по O_2 и H^+ позволяют определить потенциодинамические кривые восстановления кислорода на дисперсных серебряных частицах, электрохимически осажденных на компактный электрод. Как видно из рис.5 они имеют характерный излом, отвечающий переходу от электрохимического (а) к диффузионному (б) контролю. Из зависимостей плотности катодного тока i_k для области (а) от давления кислорода $p(\text{O}_2)$ и рН (рис.6) выявлено, что порядок по ионам водорода в исследованном диапазоне рН отличен для образцов компактного серебра и дисперсных серебряных частиц с микроскопически фиксируемым размером 90-120 нм и равен 0 и 0.50 ± 0.01 соответственно, а по кислороду – 1.0 ± 0.1 . Таким образом, лимитирующей при малых токах является стадия переноса заряда, т. е. присоединение первого электрона к молекуле кислорода, происходящее с участием иона H^+ на дисперсном серебре [10,20].

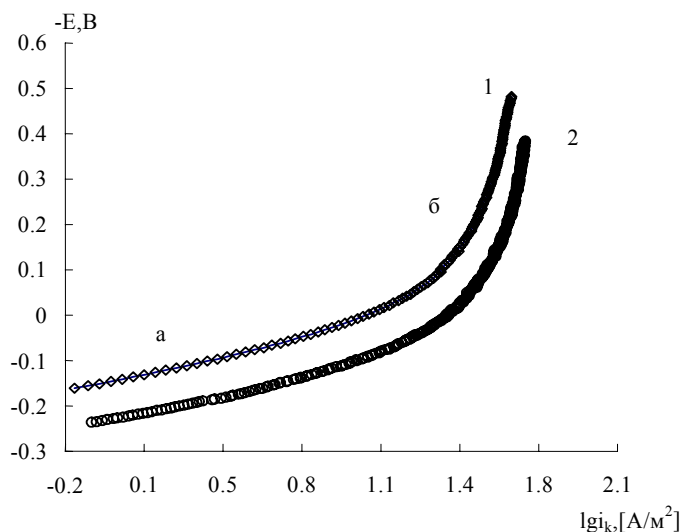


Рис. 5. Потенциодинамические кривые потенциал–логарифм плотности тока для компактного Ag^0 электрода (1) и дисперсных частиц Ag^0 (2) в растворе H_2SO_4 ($\text{pH}=1,2$), насыщенном кислородом. Скорость вращения электрода 2100 об/мин, скорость развертки потенциала 0,002 В/с. а – стадия переноса заряда, б – стадия диффузии O_2 .

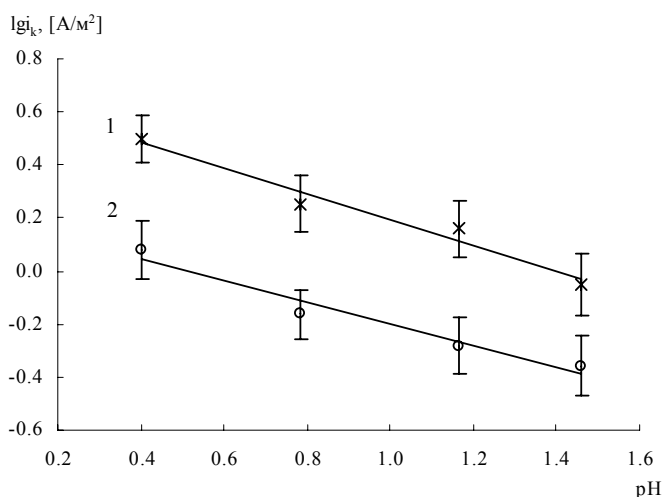


Рис. 6 Зависимость от pH раствора плотности катодного тока i_k электровосстановления молекулярного кислорода на дисперсном серебре, электроосажденном на компактный серебряный электрод в растворе H_2SO_4 . 1 – $E=0.07\text{В}$, $m=0.51$; 2 – $E=0.12\text{В}$, $m=0.49$

Обсуждение результатов

Резкое снижение скорости восстановительной сорбции кислорода серебросодержащим нанокомпозитом по сравнению с $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}$ может быть вызвано как уменьшением диффузионной проницаемости материала, поскольку при переходе от Cu^0 к Ag^0 увеличивается доля порового объема, занимаемая металлом, от 3% до 8%, так и замедленным взаимодействием кислорода с частицами серебра. Последнее, в свою очередь, может наблюдаться, во-первых, в результате снижения удельной скорости окисления

серебра по сравнению с медью, а во-вторых, в результате изменения дисперсности металла при переходе от меди к серебру и связанного с этим различия площади реакционной поверхности.

Микроскопически зафиксировано, что растворение серебра в ионообменнике в сравнении с медью происходит без образования фронта реакции (рис. 7). Данное обстоятельство свидетельствует о соизмеримых вкладах окислительно-восстановительной реакции и диффузионного переноса, в отличие от медьсодержащего композита, который окисляется в диффузионном режиме. Расчетное распределение концентрации кислорода в Cu^0 - и Ag^0 -содержащих композитах через 30 минут после начала процесса (рис.8) также показывает, что дисперсное серебро окисляется по всему зерну ионообменника, то есть вклад диффузионного торможения в общую скорость восстановления кислорода существенно ниже за счет более инертного по отношению к кислороду серебра. Поэтому при математическом моделировании процесса восстановления кислорода серебросодержащим нанокompозитом параметры, характеризующие реакцию, должны быть учтены более детально.

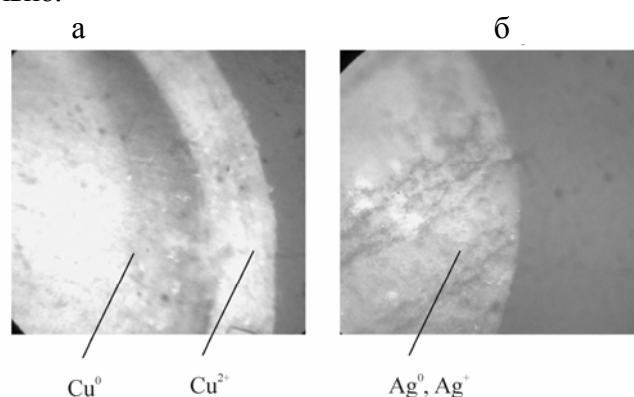


Рис. 7. Микрофотографии срезов зерен композитов $\text{Cu}^0\cdot\text{KY-23}$ (а) и $\text{Ag}^0\cdot\text{KY-23}$ (б), окисленных на 40%.

В настоящей работе для нахождения основных характеристик восстановительной сорбции кислорода применялась математическая модель [12], рассматривающая металлический компонент как совокупность распределенных по зерну сферических частиц и позволяющая разделить вклады вышеперечисленных факторов в величину наблюдаемого снижения скорости сорбции кислорода серебросодержащим образцом.

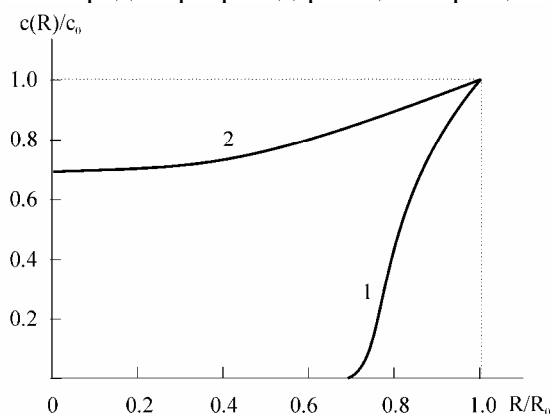


Рис. 8. Расчетные по системе уравнений (10) теоретической модели концентрационные профили кислорода в зернах нанокompозита $\text{Cu}^0\cdot\text{KY-23}$ (1) и $\text{Ag}^0\cdot\text{KY-23}$ (2) в H^+ -ионной форме через 30 мин после начала сорбционного процесса; $C_0 = 1.26$ моль/ м^3 , $R_0 = 4.8 \cdot 10^{-4}$ м

С учетом [21-23], где показано, что характеристика дисперсной системы на основании среднего размера частиц является недостаточно точной, в ранее предложенные уравнения модели вводилась усредненная функция гранулометрического распределения серебряных частиц по размерам:

$$\varphi(r_0) = \frac{dN(r_0)}{N_0 dr_0}, \quad (5)$$

в которой $N(r_0)$ – количество частиц радиуса r_0 , N_0 – общее количество частиц в образце.

Как и в [12], полагали, что сток O_2 на поверхности частиц серебра в элементарном объеме пористой среды зерна происходит по отдельным стадиям (4), объединенным в общее уравнение:



и определяется соотношением:

$$-\frac{dv_{O_2}}{dt} = k'S_{Ag} c_{H^+}^n \cdot c_{O_2}^m, \quad (7)$$

где v_{O_2} – число моль реагирующего кислорода, k' – константа скорости реакции (6); n и m – формальные кинетические порядки. Площадь серебряных частиц S_{Ag} , заключенных в объеме пористой среды $V_{пс}$, с учетом их распределения по размерам в начальный момент времени выражается:

$$S_{Ag}(t=0) = 4\pi\rho f(R)V_{пс} \int_{r_0^{\min}}^{r_0^{\max}} r_0^2 \varphi(r_0) dr_0, \quad (8)$$

где $f(R)$ – функция радиального распределения частиц серебра по зерну, ρ – среднее количество частиц металла в единице объема ЭИ. Последняя величина рассчитывается на основании известных величин емкости ЭИ по металлу ε и молярного объема V_m (табл.1), а также экспериментально найденной по микрофотографиям кривой гранулометрического распределения:

$$\rho = \frac{\varepsilon \cdot V_m}{\frac{16}{9} \pi^2 \int_{r_0^{\min}}^{r_0^{\max}} r_0^3 \varphi(r_0) dr_0}. \quad (9)$$

Используя те же допущения и ход рассуждений, что и в [12], окончательно система уравнений, описывающая восстановительную сорбцию кислорода серебросодержащим ЭИ с учетом функции гранулометрического распределения частиц серебра по размерам примет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega \frac{\partial c}{\partial t} = \bar{D} \nabla^2 c - 4p^{1-n} K f(R) c \left(\frac{3(M - \bar{\delta}(t)e)}{4\omega R_0^3} \right)^n c^m \int_{r_0^{\min}}^{r_0^{\max}} r(R, t)^2 \varphi(r_0) dr_0, \\ r(R, t) = r_0 - \frac{4}{z} V_m K \int_0^t \left(\frac{3(M - \bar{\delta}(t)e)}{4p\omega R_0^3} \right)^n c(R, t)^m dt, \quad r_0 \in [r_0^{\min}, r_0^{\max}] \\ \alpha = 1 - \frac{3}{R_0^3 \int_{r_0^{\min}}^{r_0^{\max}} r_0^3 \varphi(r_0) dr_0} \int_0^{R_0} \int_{r_0^{\min}}^{r_0^{\max}} f(R) R^2 \cdot r(R, t)^3 \varphi(r_0) dr dR. \end{array} \right. \quad (10)$$

Здесь ω – порозность материала, \bar{D} – коэффициент внутренней диффузии кислорода, K – константа скорости химической реакции, ε – емкость по металлу, μ – ионообменная емкость, z – число электронов в (6). Условия однозначности для системы (10) определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} c(R_0, 0) = 0, c(R, 0) = 0; c(R_0, t) = c_0, \bar{D} dc(0, t)/dR = 0, \\ r(R, 0) = r_0, r_0 \in [r_0^{\min}, r_0^{\max}]; \alpha(0) = 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Результаты численного решения поставленной задачи в виде зависимостей степени завершенности сорбционного процесса α от времени t для различного вида функций при постоянных других параметрах были получены используя конечно-разностный метод [24], ранее апробированный в [12]. Из рис.9 видно, что влияние вида функции гранулометрического распределения частиц серебра на скорость восстановления O_2 довольно существенно и его учет в кинетических уравнениях представляется оправданным.

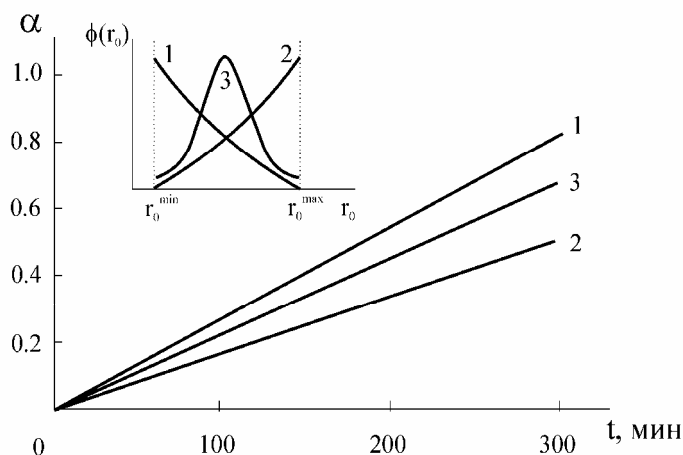


Рис. 9. Влияние вида функции гранулометрического распределения частиц серебра на зависимость степени завершенности процесса восстановительной сорбции кислорода от времени. На вставке представлен вид функции гранулометрического распределения

Обработка экспериментальной кинетической кривой восстановительной сорбции O_2 серебросодержащим нанокомпозитом с целью нахождения эффективного коэффициента диффузии \bar{D} и константы скорости редокс реакции K проводилась с учетом найденных значений кинетических порядков по ионам H^+ и молекулам O_2 , функции радиального распределения серебра по зерну $f(R)$ и измеренных экспериментально параметрах ЭИ (табл.1). Основываясь на экспериментально полученном для изучаемого композита нормальном законе распределения частиц серебра по размерам (рис.2), расчет \bar{D} и K проводился с учетом среднего радиуса $r_0=130$ нм, характерного для большинства микроскопически наблюдаемых частиц.

Таблица 1. Параметры серебросодержащего ЭИ, синтезированного гидразином

R_0 , мм	$\varepsilon \cdot 10^6$, моль/1 зерно ЭИ	$\mu \cdot 10^7$, моль/1 зерно ЭИ	C_{O_2} , моль/м ³	$V_m \cdot 10^5$ м ³ /моль	ω
0.48 ± 0.03	0.514 ± 0.09	8.5 ± 0.5	1.26	1.029	0.36 ± 0.15

Рассчитанная величина константы скорости реакции восстановления кислорода нанокомпозитом $Ag^0 \cdot KU-23$ (табл.2) ниже, чем для медьсодержащего [11],

что согласуется с данными о скорости саморастворения металлов [25]. Математическая модель удовлетворительно описывает экспериментальные результаты (рис.4) и позволяет оценивать влияние размера частиц металла на скорость реакции восстановления кислорода.

По полученным в электрохимическом эксперименте кинетическим зависимостям тока восстановления кислорода на поверхности графитовой пасты под срезом зерна нанокompозита определен коэффициент диффузии \bar{D} молекулярного кислорода в зерне. Эта величина близка к аналогичному параметру серебросодержащего нанокompозита, найденного из решения обратной кинетической задачи (табл.2).

Таблица 2. Значения эффективного коэффициента диффузии кислорода \bar{D} и константы скорости реакции K для нанокompозитов металл-ионообменник

Нанокompозит	$\bar{D}, \text{м}^2/\text{с}$		$K, \text{м}^{2.5}/(\text{с} \cdot \text{моль}^{0.5})$
	Расчет по системе уравнений (10)	Электрохимический эксперимент	
$\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}$	$5.50 \cdot 10^{-10}$	$7.20 \cdot 10^{-10}$	$2.47 \cdot 10^{-10}$
$\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}$	$5.72 \cdot 10^{-10}$	–	$4.43 \cdot 10^{-7}$

$\lg t_{0,85}, \text{мин}$

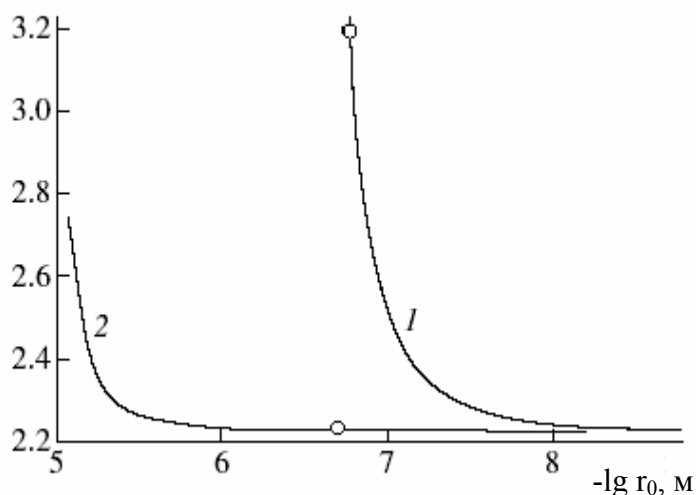


Рис. 10 Расчетная зависимость времени достижения степени завершенности сорбционного процесса $\alpha=0,85$ от среднего начального радиуса r_0 частиц серебра (1) и меди (2) в композитах. Точки – экспериментальные данные, кривые – расчетные зависимости по системе уравнений (10)

Расчеты по модели позволяют прогнозировать, что при характеристическом радиусе частиц серебра порядка 5 нм и сохранении постоянства прочих параметров восстановительная сорбция кислорода серебросодержащим нанокompозитом перейдет из кинетической во внутридиффузионную область лимитирования и станет равна скорости для медьсодержащего с радиусом частиц меди 210 нм. Об этом свидетельствует расчетная зависимость (рис.10) времени достижения степени завершенности сорбционного процесса на 85% нанокompозитов от среднего радиуса частицы металла в ионообменнике. Таким образом, переход от внутридиффузионного контроля к кинетической стадии для нанокompозитов

определяется природой металлической частицы, а размер металлической частицы обуславливает тип контролирующей стадии.

Работа выполнена при финансировании Российским фондом фундаментальных исследований (грант 08-03-00194).

Список литературы

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Издат. МГУ, 2003. 288 с.
3. Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А. Синтез ультрадисперсных переходных металлов в иммобилизованных микрореакторах // Журн. структурной химии. 2004. Т.45. С.178.
4. Кравченко Т.А., Николаев Н.И. Кинетика и динамика процессов в редокситах. М.: Химия, 1982. 144 с.
5. Kravchenko T.A., Aristov I.V. Kinetics and Dynamics of Redox Sorption / in Ion Exchange. Edit. D. Muraviev, V. Gorshkov, A. Warshawsky. New York-Basel: M. Dekker, 2000. 905 p. (P.691-764).
6. Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Росс. хим. журн. 2002. Т. 46. №5. С.64.
7. Schmuckler G. Kinetics of moving-boundary ion-exchange processes // React. Polym. 1984. Vol.2. №1-2. P.103.
8. Т.И. Шабатина, Дж. Масцетти, Дж.С. Огден, Г.Б. Сергеев Кримохимические конкурентные реакции атомов, кластеров и наноразмерных частиц переходных металлов // Успехи химии, 2007. Т.76. №12. С.1202.
9. C.Shengli, A. Kucernak Electrocatalysis under conditions of high mass transport rate: Oxygen reduction on single submicrometer-sized Pt particles supported on carbon // J. Phys. Chem. 2004. V.108. №10. P.3262.
10. Конев Д.В., Кравченко Т.А., Калиничев А.И. и др. Кинетика восстановления молекулярного кислорода из воды ультрадисперсной медью в ионообменной матрице. // Журн. физ. химии. 2006. Т.80. №8. С.1486.
11. Конев Д.В., Фертиков В.В., Кравченко Т.А. Обратная задача кинетики редокс-сорбции с учетом размера ультрадисперсных частиц металла в электроноионообменнике // Журн. физ. химии. 2008. Т.82. №8. С.1533.
12. Конев Д.В., Кравченко Т.А., Калиничев А.И. и др. Математическое описание редокс-сорбции молекулярного кислорода с учетом дисперсности металла в электроноионообменнике // Журн. физ. химии. 2007. Т.81. №2. С.320.
13. Химическое осаждение металлов / под ред. Свиридова В.В. Минск: Уни-верситетское, 1987. 270 с.
14. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 264 с.
15. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М.: Издат. Академии наук, 1960. 275 с.
16. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Металлургия, 1988. 370 с.
17. Кольнер В.Д., Зильберман А.Г. Практика микронзондовых методов исследования металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 216 с.

18. Конев Д.В., Кравченко Т.А., Калиничев А.И. и др. Определение коэффициента диффузии молекулярного кислорода в макропористом сульфокатионообменнике // Журн. физ. химии. 2008. Т.82. №3. С.538.
19. Плясова Л.М., Молина И.Ю., Черепанова С.В. и др. Дисперсные электролитические осадки платины и палладия субмикронных толщин на поликристаллических подложках: рентгеновская дифрактометрия и микроскопия. // Электрохимия. 2002. Т.38. №10. С.1236.
20. Chang C.C., Wen T.C., Tien H.J. Kinetics of oxygen reduction at oxide-derived Pd electrodes in alkaline solution // Electrochimica Acta. 1997. Vol.42. №4. P. 557.
21. Мошинский А.И. Массовое растворение полидисперсного ансамбля частиц в проточной системе // Коллоид. журн. 2004. Т.66. №6. С.793.
22. Серебрякова Н.В., Урюпина О.Я., Ролдугин В.И. Формирование бимодального ансамбля наночастиц серебра в растворах полимеров // Коллоид. журн. 2005. Т.67. №1. С.87.
23. Кравченко Т.А., Цивадзе А.Ю., Калиничев и др. Наноконпозиты металл-ионообменник в процессах окислительно-восстановительной сорбции // ДАН, 2008. Т.419, №6, С.778.
24. Турчак Л.И. Основы численных методов М.: Наука, 1987. 302 с.
25. Волкова Л.Е., Тутукина Н.М., Маршаков И.К., Крейзер И.В. Аномальное растворение меди и серебра при катодной поляризации в кислых средах // Вестник ВГУ. 2005. №2. С.43.

Пешков Сергей Владимирович – аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (0732) 208-538

Кравченко Тамара Александровна – д.х.н., профессор кафедры физической химии Воронежский государственный университет, тел. (0732) 208-538

Конев Дмитрий Владимирович – к.х.н., ассистент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, тел. (0732) 208-538

Киприянова Елена Сергеевна – аспирантка кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, тел. (0732) 208-538

Чепкова Светлана Павловна – студентка кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, тел. (0732) 208-538

Peshkov Sergey V. – post-graduated student of physical chemistry department, Voronezh State University, e-mail: peshkov@lib.vsu.ru

Kravchenko Tamara A. – doctor of chemical science, professor of physical chemistry department, Voronezh State University, e-mail: krav@chem.vsu.ru

Konev Dmitrii V. - candidate of chemical science, assistant of physical chemistry department, Voronezh State University

Kipriyanova Elena S. – post-graduated student of physical chemistry department, Voronezh State University, e-mail: elenakipr@yandex.ru

Chepkova Svetlana P. – student of physical chemistry department, Voronezh State University, e-mail: tssvetik@gmail.com



УДК 541.64:678.01

Сорбционные процессы с периодическим изменением полярности целлюлозосодержащей поверхности композитов

Глазков С.С.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 18.12.2009 г.

Аннотация

Выявлены особенности сорбции различных по природе олигомерных и полимерных соединений при многослойном нанесении их на поверхность целлюлозосодержащих сорбентов. Установлено послойное чередование поверхностей с преимущественным гидрофильным или гидрофобным характером. Наиболее выраженный характер данное явление наблюдается для поли- или олигомерных соединений содержащих полярные функциональные группы. Показаны перспективы использования данного явления для создания композиционных материалов с прогнозируемыми свойствами при эксплуатации в различных условиях.

Ключевые слова: химия твердого тела, адсорбция, ПАВ, целлюлозосодержащие сорбенты, олигомерные и полимерные соединения, гидрофильная и гидрофобная поверхность, составляющие свободной поверхностной энергии, свободная энергия адгезии, адгезионный контакт,

Features sorption various by the nature low-molecular polymers and polymeric connections are revealed at their multilayered drawing on a surface cellulose sorbents. Level-by-level alternation of surfaces with primary hydrophilic or waterproof character is established. The most expressed character the given phenomenon is observed for highly- or low-molecular connections containing polar functional groups. Prospects of use of the given phenomenon for creation of composite materials with predicted properties are shown at operation in various conditions.

Keywords: chemistry of a firm body, adsorption, superficially active substances, cellulose sorbents, low-molecular polymer and polymeric connections, hydrophilic and a waterproof surface, components of free superficial energy, free energy of adhesion, adhesive contact

Введение

Наиболее изучены процессы адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ), для которых установлено последовательное чередование гидрофильных и гидрофобных слоев на поверхности различных сорбентов [1]. Причем характер последнего слоя зависит как от природы сорбента, так и в первую очередь от концентрации раствора ПАВ и времени контакта с сорбентом.

Наблюдаются подобные явления и в хроматографических процессах, в частности газо-жидкостной, когда жидкую фазу, например

полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА), наносят на носитель – диатомитовый кирпич, при определенной концентрации раствора и времени, обеспечивающие необходимую концентрацию функциональных групп [2].

Известны приемы и рекомендации использования некоторых растворных клеев, в основном органической природы, когда требуется перед контактом склеиваемых поверхностей нанести один грунтовочный слой и после подсушки второй [3].

В случае с ПАВ процесс хорошо изучен и дифильность молекулы ПАВ дает наглядное представление механизма образования чередующихся слоев с различной фильностью. В остальных приведенных выше примерах он не так очевиден. Но главное в данном всеобщем для многих процессов явлении недостаточно изучен и обоснован энергетический аспект данного явления с позиций дисперсионных и кислотно-основных взаимодействий на межфазовой поверхности контакта.

В настоящей работе предпринята попытка на основе выше отмеченных позиций и с использованием метода Ван-Осс-Гуда (VOG) [4] или метода тестовых жидкостей развить представления о механизме чередования слоев поли – и олигосоединений с различной полярностью на поверхности древесины различных пород. В качестве тестовых жидкостей использованы одна неполярная (дийодметан) и две полярных (вода и формамид) с известными справочными данными по неполярной (Лившица – Ван – дер – Ваальсовой) и полярной (кислотно-основной) компонентам свободной поверхностной энергии (СПЭ).

Эксперимент

Использованы экспериментальные древесные образцы с размерами $20 \times 20 \times 30$ мм, которые приняты в деревообработке за стандартные.

Равновесное состояние в процессе адсорбции определялось по изменению прироста массы древесного образца и по изменению концентрации полимерного вещества в растворе. Данный контроль осуществлялся гравиметрическим методом.

При повторной пропитке образцов древесины раствором пентафталевой смолы (ПФС) было обнаружено резкое повышение полярности модифицированной поверхности в 2, 4 и 7 раз для дуба, сосны и березы соответственно. Для проверки данного явления был проведен эксперимент по многослойному нанесению модификатора с различной полярностью на поверхности различных пород древесины. Наряду с ранее использованными веществами для модификации древесины парафином, воском и пентафталевой смолой (ПФС) было использовано высокомолекулярное соединение – поливинилацетат (ПВА). Сравнительные физико-химические характеристики модификаторов органической природы сведены в таблице 1.

Как следует из таблицы 1 в ряду использованных модификаторов – парафин, воск, ПФС и ПВА происходит последовательный рост молекулярной массы веществ и соответственно степени полимеризации (n). Причем при переходе от ПФС к ПВА увеличение молекулярной массы происходит более, чем в 10 раз. В указанной последовательности происходит закономерное повышение температуры плавления и размягчения, а также увеличение плотности. Последнее вероятно определяется как ростом молекулярной массы, так и свободносочлененным характером основной цепи, содержащей в большом количестве полярные функциональные группы, способные к межмолекулярной ассоциации.

Таблица 1. Сравнительные физико-химические характеристики модификаторов

Название	Структурная формула	M_n	n	$d_{15}^{0C_3}$ кг/м ³	$T_{пл}/T_{размяг.}$ ⁰ C
Парафин	$CH_3 - [CH_2]_n - CH_3$	300-400	16-33	880-930	45-65/
Воск	$C_{15}H_{31} - \overset{O}{\parallel} C - O - C_{31}H_{63}$	690	-	945	70-85/
ПФС	$H - \left[O - CH_2 - \overset{CH_2-OH}{\underset{CH_2-OH}{ }} C - CH_2 - O - \overset{O}{\parallel} C - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{O}{\parallel} C \right]_n - OH$	1500-5000	5-15	920-990	95/30
ПВА	$-\left[CH_2 - \overset{H}{\underset{O}{ }} C \right]_n - CH_3$	10-150т.	17-58	1050-1190	180/35-50

Парафин и воск в необходимом количестве расплавляли в термостойком химическом стакане и доводили температуру расплава до 150÷160 °С на электроплитке. Погружали стандартные образцы древесины (20×20×30 мм) в расплав и засекали время. Образцы выдерживали в расплаве при данной температуре до тех пор, пока не существенно замедлится или прекратится совсем выделение из образцов паро-газовых пузырьков. Затем давали некоторое время для впитывания модификатора в поры древесины после выключения нагрева и некоторого остывания расплава. Все операции по пропитке проводили в лабораторном вытяжном шкафу.

В случае ПФС для пропитки использован раствор смолы в органическом растворителе с концентрацией смолы 50 % масс. (растворитель смешанной природы – на основе ацетатов, ароматических углеводородов и ацетонов). ПВА применялся в виде водной дисперсии с концентрацией полимера не ниже 50 % масс. Раствор с ПФС нагревали до 70÷80 °С. При этом нашел эффективное применение технологический прием интенсификации пропитки путем предварительного прогрева древесных образцов в термошкафу при 105 °С и быстрого перемещения их в более холодный пропитывающий раствор.

Обсуждение результатов

Результаты анализа поверхностных характеристик исходных пород древесины (сорбентов) и модификаторов в соответствии с методикой тестовых жидкостей (VOG) представлены в таблице 2.

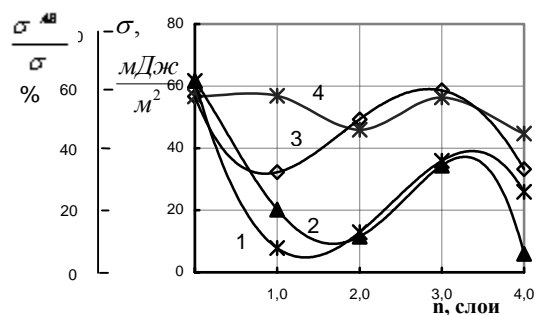
Как видно (таблица 2) все исследуемые образцы пород достаточно полярные, то есть доля кислотно-основной компоненты (σ^{AB}/σ) на их поверхности составляет от 17 до 60 %. Причем если для материала из дуба и сосны значения этой величины крайне близки (16,67 и 17,13 соответственно), то древесина березы по полярности превышает первые две породы более чем в 3,5 раза. Данный факт, вероятно, связан особенностью структуры материала березы, для которой в отличие от сосны и дуба удельное содержание целлюлозы, не заблокированной лигнином, смолами терпенового ряда, танинами и т.д. максимально. Таким образом, можно утверждать, что полярность древесного сорбента в основном определяется содержанием целлюлозы и ее доступностью для контакта как с тестовыми жидкостями, так и модификаторами. Для последних также наблюдается существенная разница в

полярной компоненте свободной поверхностной энергии (СПЭ). Видно (таблица 2), что воск и парафин, наименее полярные вещества. Тем не менее, значение доли полярной компоненты для парафина почти в 12 раз превышает аналогичный показатель для воска, что противоречит функциональному составу (таблица 1). Данное несоответствие может быть связано с предысторией парафина, способного к окислению кислородом воздуха при хранении и, особенно в процессе высокотемпературной обработки древесных образцов. Максимальной полярностью характеризуется поливинилацетат (ПВА) с некоторым преимуществом перед пентафталевой смолой (ПФС), что в целом согласуется со структурными, функциональными и молекулярно-массовыми характеристиками данных соединений (таблица 1).

Таблица 2. Энергетические характеристики поверхности древесины при нанесении модификатора с различной полярностью

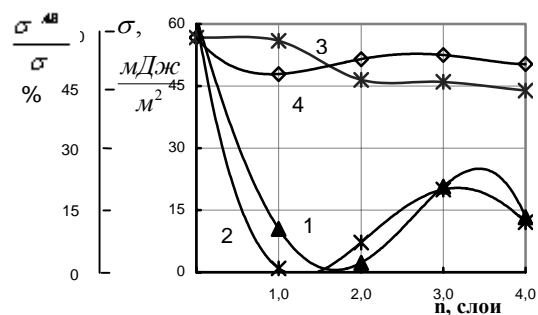
Материал	σ^{LW} , мДж/м ²	σ^- , мДж/м ²	σ^+ , мДж/м ²	σ^{AB} , мДж/м ²	σ , мДж/м ²	$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$, %
Парафин	30,30	1,07	0,61	1,62	31,92	5,06
Воск	24,56	4,62	0,0006	0,11	24,67	0,44
ПФС	39,61	22,87	0,48	6,63	46,24	14,30
ПВА	44,2	55,8	0,61	11,7	55,9	20,9
Береза	21,76	38,22	7,99	34,94	56,70	61,62
Дуб	41,56	30,24	0,57	8,32	49,88	16,67
Сосна	41,09	19,94	0,90	8,49	49,58	17,13

Статистически обработанные результаты эксперимента по изучению энергетических поверхностных характеристик обработанных образцов природных композитов (образцы березы, дуба и сосны) представлены на рисунке 1. Согласно выше отмеченным свойствам используемых модификаторов (таблица 2) наиболее четко выраженная периодичность изменения гидрофобно-гидрофильного состояния модифицированной поверхности наблюдается у ПФС и ПВА (рисунок 1 б, г, е). Необходимо отметить, что отличие в свойствах и этих близких по полярности соединений метод тестовых жидкостей, основанный на теории краевого угла смачивания, достаточно удовлетворительно фиксирует. Это наглядно проявляется в характере кривых для поверхностного натяжения (σ) и доли полярной компоненты (σ^{AB}/σ). В частности для ПФС происходит либо запаздывание процесса гидрофобизации как в случае с березовым композитом, либо процесс идет в противофазе с процессом сорбции ПВА. Воск и парафин проявляют свою способность к гидрофобизации в соответствии с указанными особенностями в их полярности и молекулярной массе. Это хорошо проявляется в ходе кривых для всех природных сорбентов (рисунок 1 а, в, д). При отсутствии четкого послыонного эффекта, происходит постепенное уменьшение полярности сорбента, которая на последнем слое принимает величину, соответствующую исходному модификатору.



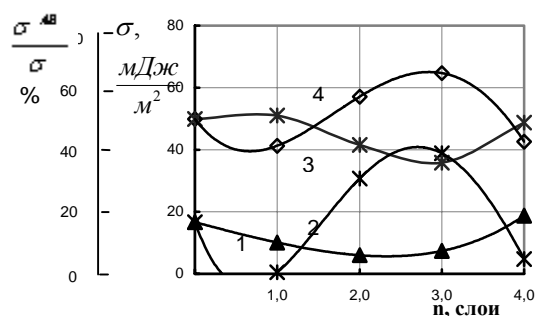
а) береза

$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$: 1 – парафин; 2 – воск; σ : 3 – парафин; 4 – воск



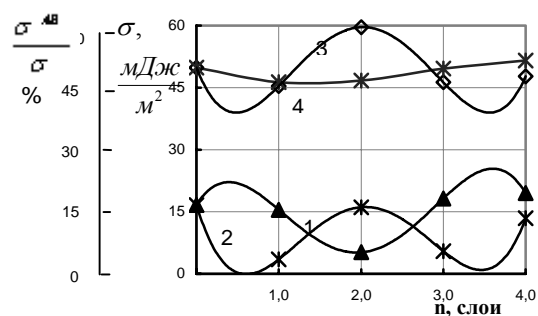
б) береза

$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$: 1 – ПФС; 2 – ПВА; σ : 3 – ПФС; 4 – ПВА



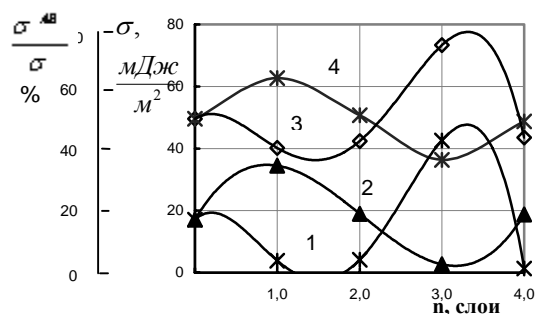
в) дуб

$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$: 1 – парафин; 2 – воск; σ : 3 – парафин; 4 – воск



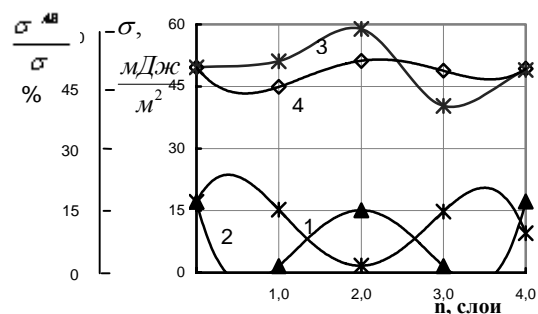
г) дуб

$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$: 1 – ПФС; 2 – ПВА; σ : 3 – ПФС; 4 – ПВА



д) сосна

$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$: 1 – парафин; 2 – воск; σ : 3 – парафин; 4 – воск



е) сосна

$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$: 1 – ПФС; 2 – ПВА; σ : 3 – ПФС; 4 – ПВА

Рис. 1. Зависимость полярности ($\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$, %) и СПЭ ($\sigma, \frac{МДж}{М^2}$)

модифицированной поверхности древесины различных пород от количества слоев модификатора

Рассмотрим на примере соснового композита с ПВА, как наиболее распространенный случай применения в практике, термодинамическую устойчивость, совместимость, которая по нашему мнению способна прогнозировать

прочность соединения на фазовой границе и в композите в целом. Для этого воспользуемся данными, представленными в таблице 3.

Таблица 3. Составляющие СПЭ соснового композита при послойном нанесении ПВА

Количество слоев	θ^0			σ^{LW} мДж/м ²	σ^- мДж/м ²	σ^+ мДж/м ²	σ^{AB} мДж/м ²	σ мДж/м ²	$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$ %
	МИ	Аq	ФА						
1 слой	8	68	47	50,3	12,1	0,014	0,84	51,1	1,6
2 слой	10	20	35	50,0	63,9	0,308	8,88	58,91	15,07
3 слой	40	28	40	39,6	59,5	0,002	0,7	40,3	1,6
4 слой	38	56	36	40,6	19,3	0,9	8,5	49,0	17,2

Примечание: θ^0 - краевой угол смачивания; МИ, Аq, ФА – названия тестовых жидкостей, соответственно дийодметан, вода, формамид.

Согласно [4], изменение свободной энергии адгезии (или работы адгезии, но в нашем случае удобнее пользоваться термином энергии) определяется разностью между возникшей межфазовой свободной поверхностной энергией (СПЭ или поверхностным натяжением) и СПЭ контактирующих фаз для двухфазной системы:

$$\Delta G_{ij}^a = \sigma_{ij} - \sigma_i - \sigma_j = -W_{ij}^a = -2(\sqrt{\sigma_i^{LW} \sigma_j^{LW}} + \sqrt{\sigma_i^+ \sigma_j^-} + \sqrt{\sigma_i^- \sigma_j^+}). \quad (1)$$

В соответствии с теорией Лившица и кислотно-основной теорией члены в правой части уравнения можно представить в виде суммы двух компонент: неполярной или Лившица Ван-дер-Ваальсовой (LW) и полярной или кислотно-основной (AB или “+” и “-“)

$$\sigma_i = \sigma_i^{LW} + 2\sqrt{\sigma_i^+ \sigma_i^-}, \quad \sigma_j = \sigma_j^{LW} + 2\sqrt{\sigma_j^+ \sigma_j^-}, \quad \sigma_{ij} = \sigma_{ij}^{LW} + \sigma_{ij}^{AB},$$

(2) где

$$\sigma_{ij}^{LW} = \sigma_i^{LW} + \sigma_j^{LW} - 2\sqrt{\sigma_i^{LW} \sigma_j^{LW}} = (\sqrt{\sigma_i^{LW}} - \sqrt{\sigma_j^{LW}})^2$$

$$\sigma_{ij}^{AB} = 2(\sqrt{\sigma_i^+ \sigma_i^-} + \sqrt{\sigma_j^+ \sigma_j^-} - \sqrt{\sigma_i^+ \sigma_j^-} - \sqrt{\sigma_i^- \sigma_j^+}) = 2(\sqrt{\sigma_i^+} - \sqrt{\sigma_j^+})(\sqrt{\sigma_i^-} - \sqrt{\sigma_j^-}) \quad (3)$$

Воспользуемся уравнениями (1)-(3) для рассмотрения и анализа прочности соединения двухфазной системы при различном соотношении компонентов СПЭ контактирующих поверхностей сосны, обработанных различным количеством слоев ПВА (таблица 3).

Результаты расчетов сведем в таблицу 4

Данные представленные в таблице 4 позволяют осуществить прогноз прочности и устойчивости систем целлюлозосодержащих композитов, отдельные компоненты (фазы) которых соединены посредством различного количества слоев модификатора (аппрета). Вполне закономерно наблюдается аналогичная периодичность изменения свободной межфазной энергии адгезии (ΔG_{ij}^a) в соответствии с изменением доли полярной компоненты СПЭ (σ^{AB}/σ) представленной в таблице 3. Нулевые значения величины межфазовой дисперсионной составляющей (σ_{ij}^{LW}) объясняется модельным равенством

$\sigma_j^{LW} = \sigma_i^{LW}$, так как в данном случае $j = i$. Полярная межфазовая компонента не совсем отчетливо, но согласуется с величинами свободной энергии адгезии (СЭА), то есть если в трех и четырехслойном покрытии отмечено закономерное соответствие большего уменьшения СЭА с меньшим содержанием полярной межфазовой компоненты. В одно и двухслойном покрытии тенденция обратная, что вероятно определяется отсутствием четкой зависимости в периодичности для основной составляющей полярной компоненты. В то же время для кислотной составляющей эта зависимость настолько сильна, что их величины для соседних слоев отличаются от двух до трех порядков (от 22 до 450 раз).

Таблица 4. Термодинамические характеристики двухкомпонентной системы в зависимости от слоев ПВА

Количество слоев модификатора на каждой поверхности	ΔG_{ij}^a , мДж/м ²	W_{ij}^a , мДж/м ²	σ_{ij}^{LW} , мДж/м ²	σ_{ij}^{AB} , мДж/м ²
1 + 1	- 102,3	102,3	0	22,6
2 + 2	- 117,8	117,8	0	110,7
3 + 3	- 80,6	80,6	0	117,6
4 + 4	- 97,9	97,9	0	23,7

Таким образом, изменения величин хорошо коррелирует с отмеченными зависимостями изменения величин поверхностного натяжения контактирующей поверхности (фазы) и кислотной составляющей полярной компоненты (таблица 3). При этом можно говорить, что данный метод может служить мощным средством изучения физико-химических процессов на межфазной поверхности контакта и выполнять функцию прогноза при создании новых и совершенствовании существующих композиционных материалов и изделий.

Заключение

Анализ полученных результатов свидетельствует о возможности целенаправленного регулирования энергетических параметров поверхности природных композитов методом адсорбции на их поверхности различных по полярности олигомерных и полимерных соединений. Установлен периодический характер изменения полярности сорбента в зависимости от количества наносимых слоев модификатора. Предложен экспериментально-расчетный способ количественной оценки уровня межфазового контакта, способный регулировать адгезионный контакт на межфазной границе и выполнять функцию прогноза.

Список литературы

1. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
2. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 318 с.

3. Шилдз Дж. Клеящие материалы: Справочник. Пер. с англ./ Пер. Ю.А. Гаращенко и др.; Под ред. В.П. Батизата. М: Машиностроение, 1980. – 368 с.

4. Good R. J. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review / R. J. Good // Contact Angle, Wettability and Adhesion. Ed. K.L. Mittal. VSP, Utrecht, The Netherlands. – 1993. – P. 3 – 36.

Глазков Сергей Сергеевич - к.т.н., доцент кафедры химии Воронежского архитектурно-строительного университета, Воронеж

Glazkov Sergey S. - c.th.n., docent of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh, e-mail: glazkov@mail.ru



УДК 543.544:577.122

Влияние температуры на динамические характеристики сорбции пролина и гидроксипролина Н-сульфокатионообменником КУ-2х8

Котова Д.Л., Крысанова Т.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Давыдова Е.Г.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Поступила в редакцию 20.02.2009 г.

Аннотация

Исследована динамика индивидуальной сорбции иминокислот (пролина, гидроксипролина) при температурах 295, 285 и 278 К на Н-сульфокатионообменнике КУ-2х8. Показано влияние температуры, структуры и характера гидратации иминокислот на закономерности сорбции пролина и гидроксипролина в динамических условиях.

Ключевые слова: динамика, сорбция, иминокислота

The dynamics of individual Sorption of imino acids (proline, hydroxyproline) is investigated at temperatures 295, 285 and 278 to on KU-2x8 Sulfocation Exchanger in the H Form. The influence of temperature, structure and character of hydration of imino acids on law of Sorption of Proline and Hydroxyproline in dynamic conditions is shown.

Keywords: The dynamic, the Sorption, Imino Acid

Введение

Эффективность динамических ионообменных процессов выделения и разделения веществ определяется следующими равновесными факторами: типом и формой изотермы обмена, величиной коэффициента избирательности и его зависимостью от состава системы [1]. Однако равновесные условия не являются достаточными для реализации таких процессов на практике, так как неравновесные факторы действуют на границы зон размывающим образом [2]. Механизм непосредственного переноса ионов в гетерогенной системе «ионообменник – раствор» довольно сложен и определяется совокупностью факторов: в растворе - его вязкостью и скоростью пропускания, подвижностью противоионов в растворе и геометрией поверхности ионообменника; в фазе ионита - структурой и эластичностью полимерной матрицы, размерами гидратированных ионов и набухаемостью сорбента, типом функциональных групп, природой и зарядом обменивающихся ионов, температурой, составом и концентрацией внешнего

раствора [2,3]. Таким образом, представляет интерес исследование закономерностей сорбции аминокислот в динамике и выявление условий выделения и разделения пролина и гидроксипролина на сульфокатионообменнике КУ-2х8.

Эксперимент

Изучение динамики сорбции пролина и гидроксипролина на Н-сульфокатионообменнике КУ-2х8 проводили на колонке диаметром 0,75 см с неподвижным слоем катионообменника (раствор пропусклся сверху вниз), при скорости пропускания 1,5 см³/мин при температурах 295, 285 и 278 К [4]. Объем слоя ионообменника составлял 5,0 см³, диаметр зерен 0,50 - 0,63 мм. Обменная емкость катионообменника, определенная по ионам натрия, равна 4,95 ммоль/г. Сорбцию цвиттерлитов проводили при температуре 295,285 и 278 К и рН исследуемых водных растворов пролина (Pro) - 6,40, гидроксипролина (Hupro) - 5,90, что отвечает области их существования преимущественно в виде биполярных ионов. Объем пропущенного раствора - 500 см³.

Через колонку пропускали растворы пролина и гидроксипролина с концентрацией 10,0 ммоль/дм³ и 3,0 ммоль/дм³ соответственно. Процесс продолжали до тех пор, пока концентрация цвиттерлитов в фильтрате не оставалась постоянной. Спектрофотометрическое определение пролина и гидроксипролина в растворе проводили на спектрофотометре СФ – 56 при аналитической длине волны $\lambda_{Pro} = 191$ нм, $\lambda_{Hupro} = 193$ нм ($S_{r Pro} = 3,0 \cdot 10^{-6}$, $S_{r Hupro} = 1,2 \cdot 10^{-5}$) [5,6].

Обсуждение результатов

Полученные выходные кривые сорбции пролина и гидроксипролина при температурах 295,285 и 278 К представлены на рис.1. Сорбционный фронт ионов аминокислот представляет собой традиционную форму «волны». Наблюдаемый вид выходных кривых при 295 К для Pro и Hupro характеризуется резким ростом c/c_0 на начальном участке и замедлением по мере заполнения ионообменника аминокислотой.

Обострение фронта сорбции на начальном участке кривой может быть связано с механизмом взаимодействия аминокислоты с катионообменником, реализующимся, как за счет электростатических сил, так и образования водородных связей, дисперсионных и гидрофобных взаимодействий [1,7]. Размывание конечного участка сорбционного фронта, вероятно, обусловлено замедлением диффузии аминокислоты внутри зерна ионообменника из-за образования ассоциатов и уменьшения объема гранул сорбента при увеличении количества аминокислоты в ионообменнике [3,8].

Все нестационарные кинетические процессы при приближении к равновесию постепенно замедляются, предельная величина замечаемой скорости определяется чувствительностью эксперимента и его возможной длительностью [2,9,10]. Поэтому приближение концентрации аминокислот на выходе из колонки к концентрации раствора, поступающего в колонку, не означает полного насыщения ионообменника аминокислотой. Установлено, что динамическая обменная емкость “до проскока” для пролина и гидроксипролина составляет соответственно - 1,70 и 1,12 ммоль/г, полная обменная емкость – 3,37 и 2,14 ммоль/г. При этом степень использования ионообменника для пролина равна 62,8%, для гидроксипролина - 60,1 %.

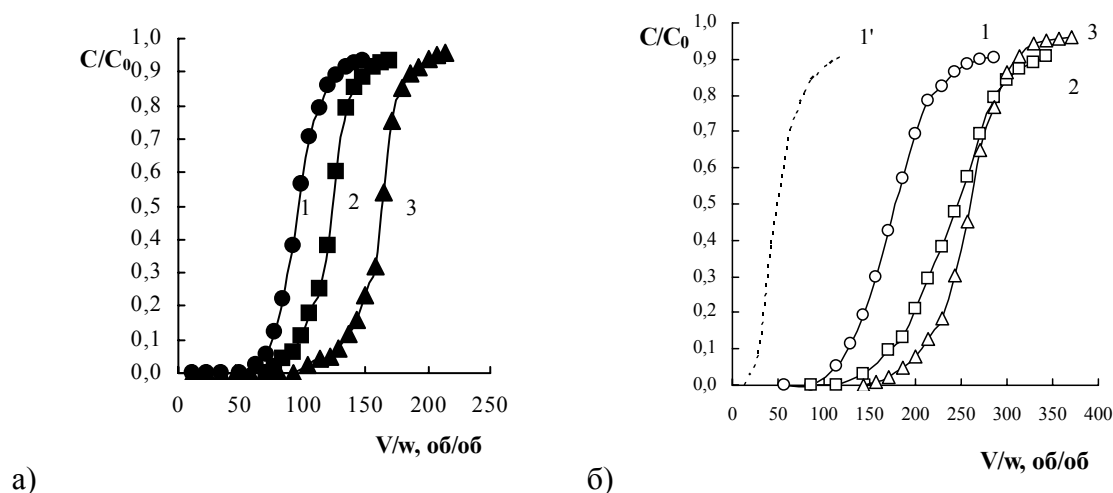


Рис. 1. Выходные кривые сорбции пролина (а) и гидроксипролина (б) из растворов с $C_{\text{Pro}} = 10,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (рН=6,4); $C_{\text{Hypro}} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (1-3); $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (1'), рН=5,9. 1 – 295 К; 2 – 285 К; 3 – 278 К

Для установления механизма сорбции и кинетических характеристик использовали уравнение выходной кривой для случая стационарного фронта сорбции, охватывающее все области кинетики [11-13]:

$$W_{\text{эксн}} = \frac{KE}{(1+\theta)c_0} - \frac{Ur_0^2}{12\bar{D}}(-\varphi)(\theta, \eta, F), \quad (1)$$

где $W_{\text{эксн}}$ - объем раствора, очищенного до заданного проскока аминокислоты в фильтрат, см³; K - коэффициент избирательности; E - полная обменная емкость колонки, ммоль/г; U - скорость потока, см³/с; \bar{D} - коэффициент диффузии аминокислоты в зерне ионита, см²/с; $F = c/c_0$ - концентрационное отношение (c и c_0 - текущая и исходная концентрации аминокислоты, ммоль/дм³); r_0 - радиус зерна сорбента, см; $\eta = 4K / Bi [1+\theta]$, (η - критерий подобия по совокупности определяющих параметров процесса); Bi - критерий, показывающий соотношение вкладов внутренней и внешней диффузии в кинетику обмена; φ - функция, определяемая системой уравнений:

$$\varphi(\theta, \eta, F) = \ln \frac{f(1-f)}{1+\theta(1-f)} - \frac{1+\eta}{\theta} \ln \frac{f^{1+\theta}}{1-f} + 1 - \eta + \frac{1+\theta}{\theta} \ln(1+\theta), \quad (2)$$

$$F = f - \frac{\theta}{1+\eta} \frac{f(1-f)}{1+\theta(1-f)}, \quad 0 < f < 1, \quad (3)$$

где f - степень отработанности поверхности зерен ионита для сечения колонки x (x - расстояние от входа в слой колонки); $\theta = (K-1)n_0$ - критерий подобия, характеризующий крутизну приведенной изотермы обмена; n_0 - мольная доля иона в растворе. Уравнение (1) описывает выходную кривую сорбции в системе, включающей высокоионизированный ионит в моноионной форме и раствор произвольной концентрации, содержащий любую комбинацию противоионов, подлежащих удалению.

Для однокомпонентной системы (мольная доля иона в растворе $n_0=1$; $\theta=K-1$, $\eta=4/Bi$) уравнение (1) принимает вид:

$$W_{\text{эксп}} = \frac{E}{c_0} - \frac{ur_0^2}{12D}(-\phi)(\theta, \eta, F), \quad (4)$$

т.е. является уравнением прямой в координатах $W_{\text{эксп}} - \phi$. Величина $E/c_0 = W_0$ – отрезок, отсекаемый на оси ординат данной прямой. При этом W_0 – объем очищенного раствора в гипотетическом случае при отсутствии кинетических затруднений процесса.

Диффузионный критерий Bi определяли с помощью графических построений выходной кривой в координатах $W_{\text{эксп}} - \phi$ путем перебора вариантов значения Bi , в соответствии с внешними параметрами и формой выходных кривых, при котором выполняется условие линейности указанной зависимости (рис.2). В таблице 1 представлены данные расчета параметра ϕ для сорбции пролина ($K=5$) при 295 К при разных значениях Bi и $c/c_0=0,05-0,95$.

Размытый фронт сорбции иминокислот при завершении процесса и рассчитанные критерии Bi , составляющие для пролина – 50 и для гидроксипролина – 40, свидетельствуют о преобладании внутридиффузионного вклада в механизм кинетики сорбции.

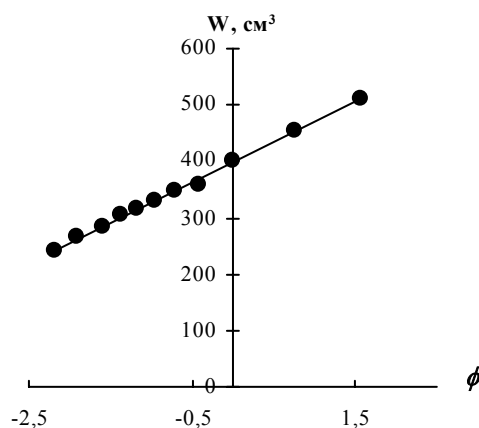


Рис. 2. Графическое вычисление критерия Bi по выходной кривой сорбции пролина Н-сульфокатионообменником КУ-2х8 при 295 К ($C_{\text{про}} = 10,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³)

Таблица 1. Параметр ϕ при $K=5$ разных Bi и $c/c_0 = 0,05 - 0,95$ при сорбции пролина

Bi	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
5	-4,2	-3,3	-2,3	-1,7	-1,2	-0,8	-0,3	0,2	0,8	1,7	2,7
10	-3,1	-2,5	-1,9	-1,8	-1,2	-0,9	-0,5	-0,2	0,3	1,2	2,1
20	-2,5	-2,1	-1,7	-1,4	-1,6	-0,9	-0,6	-0,3	0,1	0,9	1,8
30	-2,3	-2,0	-1,6	-1,4	-1,2	-0,9	-0,9	-0,4	0,1	0,8	1,7
40	-2,5	-2,0	-1,6	-1,4	-1,2	-1,0	-0,7	-0,4	0	0,8	1,6
50	-2,2	-1,9	-1,6	-1,4	-1,2	-1,0	-0,7	-0,4	0	0,8	1,6
80	-2,1	-1,9	-1,6	-1,4	-1,2	-1,0	-0,8	-0,5	0	0,7	1,5
100	-2,0	-1,8	-1,6	-1,3	-1,1	-0,9	-0,7	-0,5	0	0,6	1,4

Из линейной зависимости $W_{\text{эксп}} - \phi$ определены значения коэффициентов диффузии иминокислот при $T=295$ К. Величина \bar{D} составила $1,18 \cdot 10^{-7}$ и $9,89 \cdot 10^{-8}$ см²/с соответственно для пролина и гидроксипролина. Большая гидрофильность гидроксипролина [14] способствует увеличению количества молекул воды в

координационной сфере, а также, большей вероятности образования ассоциатов иминокислоты, что обуславливает меньшую подвижность по сравнению с пролином.

Уменьшение температуры процесса от 295 до 278 К проявляется в изменении механизма кинетики сорбции аминокислот в сторону внешнедиффузионного контроля, что подтверждает уменьшение величины критерия Био (табл.1). Вероятно, происходит замедление процесса диффузии и в поверхностном диффузионном слое жидкости, и в зерне ионообменника. Величины коэффициентов диффузии внутри зерна при 285 К составляют $\bar{D}_{\text{pro}}^{285}=8,49 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, $\bar{D}_{\text{Hypro}}^{285}=7,14 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. С понижением температуры тепловая часть колебательной энергии уменьшается, замедляется скорость протекания раствора, что способствует увеличению толщины “пленки” [15]. Наблюдается некоторое уменьшение концентрации раствора. Указанные факторы способствуют замедлению процессов диффузии в нернстовском слое, прилегающем к зерну, особенно на начальном этапе процесса, что влечет возрастание внешнедиффузионного вклада в механизм кинетики ионного обмена. Процесс сорбции пролина при 278 К характеризуется критерием $Bi = 8$ величиной коэффициента диффузии $8,55 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, для гидроксипролина – $Bi = 6$, $\bar{D}_{\text{Hypro}}^{278}=1,89 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

Таким образом, с понижением температуры для обеих иминокислот отмечается размывание фронта сорбции в начале процесса, то есть увеличение роли “пленочной” кинетики. Конечный этап сорбции в основном характеризуется заострением выходной кривой. Следует отметить увеличение сорбционной способности для обеих иминокислот с понижением температуры. Наблюдается увеличение степени использования ионообменника до 70,0% в случае пролина и до 65,6% для гидроксипролина. Процесс сорбции гидроксипролина характеризуется меньшими значениями коэффициента диффузии, что, вероятно, обусловлено большей гидрофильностью иминокислоты.

Список литературы

1. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. – Л.: Наука, 1986. – 225 с.
2. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. – Л.: Наука, 1970. – 366 с.
3. Котова Д.Л. Структурно - обусловленные межчастичные взаимодействия при сорбции аминокислот на сшитом катионообменнике : автореф. дисс. ... д-ра. хим. наук. – Воронеж, 2004. – 40 с.
4. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. – М.: Химия, 1976. – 208 с.
5. Бернштейн Н.Я., Каминский Ю.А. Спектрофотометрический анализ в физической химии. – Л.: Химия, 1986. – 186 с.
6. Давыдова Е.Г., Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Селеменев В.Ф. Спектрофотометрическое определение пролина в водном растворе // Журнал аналит. химии. – 2005. – Т.60, №8. – С.802.
7. Котова Д.Л., Рожнова О.И., Селеменев В.Ф., Бейлина Д.С. Термодинамические характеристики сорбции цистеина на сульфокатионите КУ-2-8 // Журн. физич. химии. – 2001. – Т.75, №7. – С.1292.
8. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. – М.: Изд-во Иностран. лит., 1962. – 490 с.

9. Самсонов Г.В. Термодинамические, кинетические и динамические особенности ионного обмена с участием ионов органических веществ / Ионный обмен. – М., 1981. – С. 126.

10. Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. – М.: Химия, 1966. – 416 с.

11. Гатман А.И. Математическая модель смешанно-диффузионной динамики ионообменной сорбции // Журн. физ. химии. – 1995. – Т. 69, № 10. – С. 1816.

12. Славинская Г.В., Селеменев В.Ф., Хохлова О.Н., Кондрина О.Ю. Расчет выходной кривой динамической сорбции триптофана высокоосновным анионитом // Журн. физ. химии. – 2004. – Т. 78, № 8. – С. 1475.

13. Практикум по ионному обмену: учеб. пособие / Селеменев В.Ф. и др. – Воронеж : ВГУ, 2004. – 160 с.

14. Головина Е.А., Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Давыдова Е.Г., Селеменев В.Ф. Особенности взаимодействия молекул воды с кристаллами пролина и оксипролина // Журнал физич. химии. – 2005. – Т.79, №2. – С.258.

15. Гельферих, Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. Гельферих. – М. : Изд-во иностр. лит., 1962. – 490 с.

Котова Диана Липатьевна - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (4732)208-932

Давыдова Екатерина Геннадьевна - к.х.н., ассистент кафедры неорганической химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж, тел. (4732)553-887

Крысанова Татьяна Анатольевна - к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, г. Воронеж, тел. (4732)208-932

Kotova Diana L. - the professor of department of analytical chemistry the Voronezh State University, Voronezh, e-mail: kris_SL_TN@mail.ru

Davydova Ekaterina G. - the Assistant of department of inorganic chemistry, the Voronezh State Technological Academy, Voronezh, e-mail: davkat@mail.ru

Krysanova Tatyana A. - the senior lecturer of department of analytical chemistry, the Voronezh State University, Voronezh



УДК 541.183.123.8

Влияние ионной формы полиамфолита АНКБ-2 на иммобилизацию ферментов

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

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 29.01.2009 г.

Аннотация

Рассмотрена иммобилизация α -амилазы на амфотерном полиэлектролите АНКБ-2 в разных ионных формах. Методом сканирующей растровой электронной микроскопии исследована поверхность носителей. Определена каталитическая активность гетерогенных биокатализаторов. Показано, что наибольшую активность проявляют ферменты (глюкоамилаза, инулаза, амилаза), иммобилизованные на кислотной форме сорбента АНКБ-2.

Ключевые слова: α -амилаза, полиамфолит, адсорбционная иммобилизация, сканирующая растровая электронная микроскопия, каталитическая активность

Immobilization of α -amylase on the amphoteric polyelectrolyte ANKB-2 in various ion-forms was considered. By applying the method of scanning electronic microscopy the surfaces of the carries were investigated. The catalytic activity of heterogeneous biocatalysts was defined. It was stated that the upper-most activity is shown by the enzymes (such as glucoamylase, inylase, amylase) which are immobilized on acid form sorbent ANKB-2.

Keywords: α -amylase, polyampholyte, adsorptional immobilization, scanning electronic microscopy, catalytic activity

Введение

Основой для создания принципиально новых биотехнологических процессов, альтернативных традиционным химическим производствам, могут служить гетерогенные биокатализаторы на основе иммобилизованных ферментов. Среди различных типов носителей, используемых для иммобилизации ферментов, одними из наиболее перспективных с технологической точки зрения служат ионообменные материалы. Достоинствами таких сорбентов являются: доступность, легкость регенерации, возможность многократного использования, инертность матрицы по отношению к микробной флоре. Наиболее изученными сорбентами, применяемыми для иммобилизации α -амилазы, являются карбоксильные ионообменники [1,2]. Настоящая работа посвящена исследованию процесса адсорбции гидролитического фермента амилазы на амфотерном комплексобразующем ионообменнике АНКБ-2.

Эксперимент

В работе исследован гидролитический фермент α -амилаза *oryzae*. В качестве носителя для иммобилизации α -амилазы был использован аминокарбоксильный полиэлектролит АНКБ-2 [3]. Подготовку ионообменника к иммобилизации осуществляли путем кондиционирования и переводом ионообменника в нужную ионную форму [4].

Иммобилизацию α -амилазы проводили адсорбционным методом в статических условиях при температуре 293 К. Соотношение раствор / сорбент было постоянным и составляло 20 мл / 0,2 г. Для поддержания определенного значения рН среды использовали ацетатный (CH_3COOH , CH_3COONa) буфер. Десорбция белка в буферные растворы составляла не более 5%. Общее количество белка в нативных ферментных препаратах определяли методом Лоури, в иммобилизованных ферментах – модифицированным методом Лоури [5]. Стандартное отклонение полученных результатов не превышало величину 0,01.

Каталитическую активность α -амилазы определяли фотометрическим методом [6]. Изменение содержания воды в ионообменниках контролировали гравиметрическим методом.

В работе для изучения поверхности сорбентов использовался сканирующий электронный микроскоп JSM-6380LV. Данный микроскоп – низковакуумная модификация (LV) электронного микроскопа JSM-6380, сочетающая в себе возможности работы как в стандартном, так и в LV режимах. Низковакуумный режим работы позволяет исследовать образцы без напыления токопроводящим слоем, в том числе биологические и полимерные материалы.

При подготовке образцов ионообменников для исследований на сканирующем электронном микроскопе они наносились на металлическую подложку с использованием токопроводящего клея. Поскольку гранульный сорбент, используемый в работе, является диэлектриком, на поверхность наносили напылением тонкую пленку электропроводника – золота. Исследования поверхности ионообменников проводили в глубоком вакууме при напряжении электронного пучка 20 кВ [7,8].

Обсуждение результатов

Проведенные исследования по адсорбционной иммобилизации α -амилазы на ионообменнике АНКБ-2 показали, что изотермы сорбции имеют S-образный вид и удовлетворительно описываются уравнением Фрейндлиха (рис.1). Первый адсорбционный слой формируется преимущественно за счет электростатических взаимодействий между носителем и ферментом. После окончания формирования мономолекулярного слоя сорбата получается модифицированный молекулами α -амилазы сорбент. Точка перегиба на кривой сорбции соответствует завершению образования монослоя. Последующая иммобилизация происходит уже за счет взаимодействия молекул α -амилазы друг с другом, которая может осуществляться в результате контакта как гидрофобных, так и гидрофильных частей молекул. Это приводит к образованию на поверхности сорбента полимолекулярных слоев за счет ассоциации молекул сорбата друг с другом.

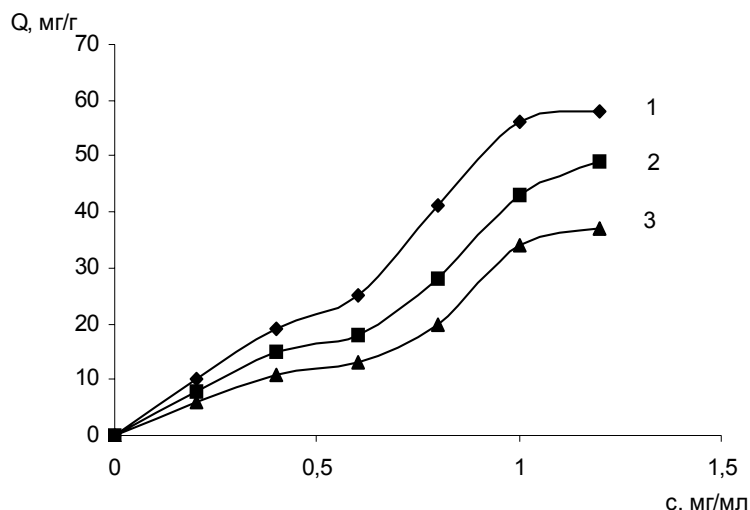
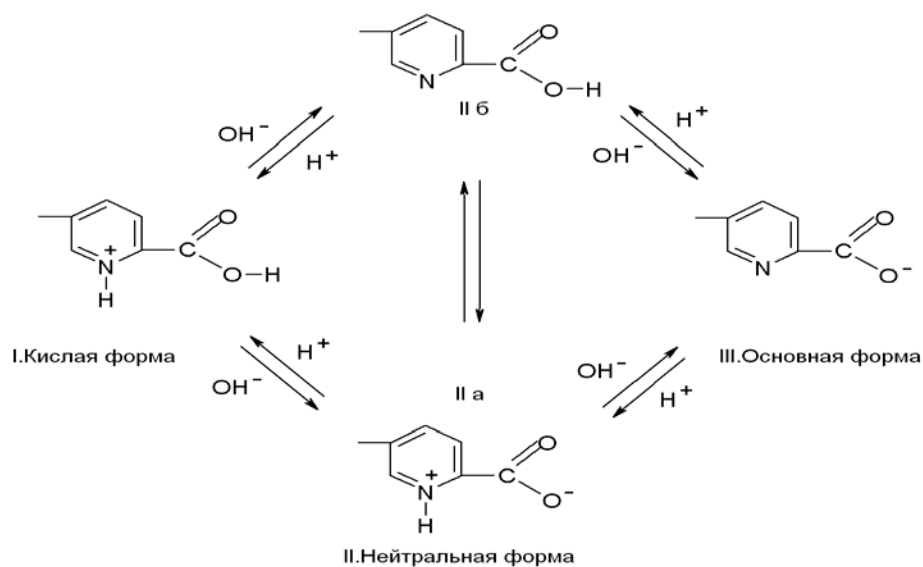


Рис. 1. Изотермы сорбции амилазы на АНКБ-2 при pH 4,7:
1 – H-Cl, 2 – Na-OH, 3 – H-OH.

Q – количество сорбированной амилазы, мг/г; c – исходная концентрация белка в растворе, мг/мл.

Амфотерный ионообменник АНКБ-2 может существовать в кислотной (H-Cl), нейтральной (H-OH) и основной форме (Na-OH), которые представлены на нижеприведенной схеме.



Формы существования полиамфолита АНКБ-2 в растворе в зависимости от кислотности среды

Для гранульного полиамфолита АНКБ-2 лучшей сорбционной способностью по отношению к α -амилазе обладает H-Cl-форма. Данный факт, вероятно, объясняется перезарядкой ионов при сорбции белка ионообменником. В соответствии с этим предположением дипольный ион превращается в катион и вступает во взаимодействие с отрицательно заряженной карбоксильной группой сорбента. Таким образом, исчезает электростатическое отталкивание, которое имеет место в том случае, когда цвиттер-ион приближается к отрицательно заряженному носителю.

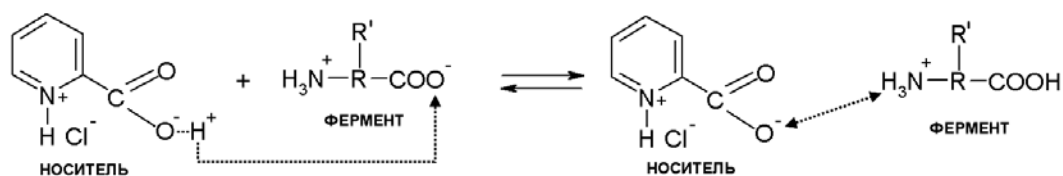


Схема перезарядки ионов при сорбции α -амилазы ионообменником АНКБ-2 в Н-Сl-форме

Минимальной емкостью по отношению к α -амилазе обладает Н-ОН-форма АНКБ-2. НОН-форма полиамфолита АНКБ-2 может существовать в незаряженной форме и в форме внутренней соли при переходе протона от карбоксильной группы к гетероатому азота. При этом сорбция в обоих случаях за счёт ионогенных взаимодействий будет затруднена.

Вышеописанный механизм сорбции фермента подтверждают исследования поверхности сорбента с помощью растровой электронной микроскопии. Как видно из рис. 2,3, при сорбции фермента из раствора с концентрацией (0,4 мг/мл) на полиамфолите АНКБ-2 в Na-ОН-форме формирование мономолекулярного слоя приводит лишь к незначительному изменению структуры поверхности сорбента. Однако, уже здесь можно увидеть, как слой фермента «загораживает» первоначальный вид поверхности полиамфолита. При сорбции фермента из раствора с максимальной концентрацией (1,2 мг/мл) вид поверхности носителя полностью изменяется за счёт образования на ней в ходе взаимодействий сорбат–сорбат ровной полимолекулярной пленки α -амилазы, полностью скрывающей все поры ионообменника. Наиболее существенные изменения поверхности сорбента при сорбции α -амилазы можно наблюдать для полиамфолита АНКБ-2 в Н-Сl-форме.

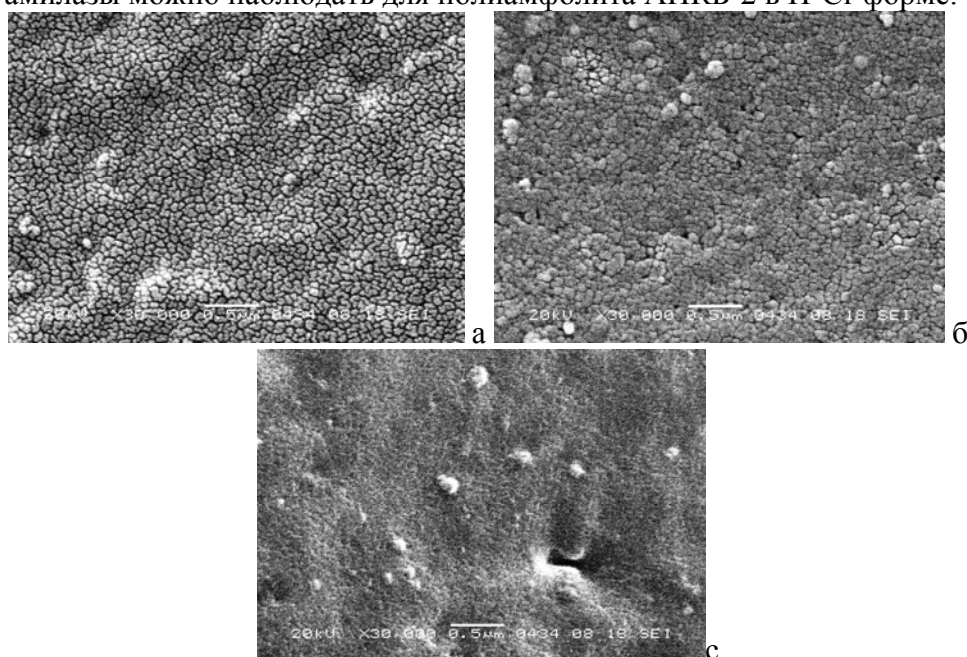


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности полиамфолита АНКБ-2 в Na-ОН-форме (увеличение $\times 30000$): а – чистый сорбент; б – после сорбции из раствора с $c=0,4$ мг/мл; с – после сорбции из раствора с $c=1,2$ мг/мл)

Одновременно с опытами по сорбции был проведен гравиметрический контроль содержания воды в сорбентах (рис.4). Адсорбция белка на полиамфолите

приводит к существенной дегидратации носителя, что свидетельствует об упрочении связи амилаза-сорбент.

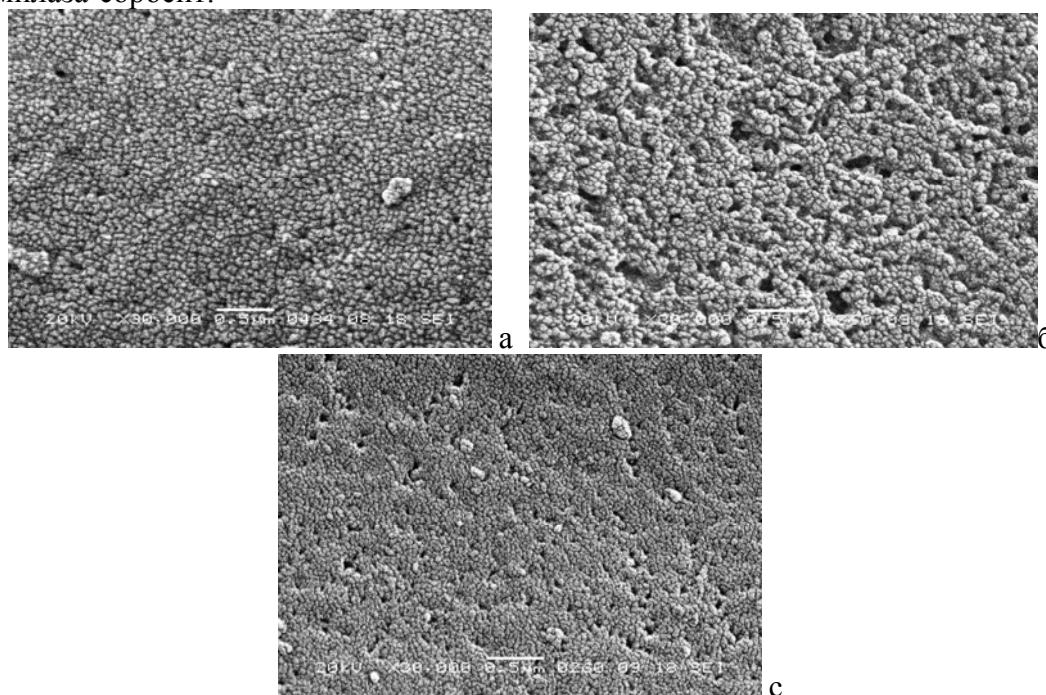


Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхности полиамфолита АНКБ-2 в Н-Сl-форме (увеличение $\times 30000$): а – чистый сорбент; б – после сорбции из раствора с $c=0,4$ мг/мл; с – после сорбции из раствора с $c=1,2$ мг/мл)

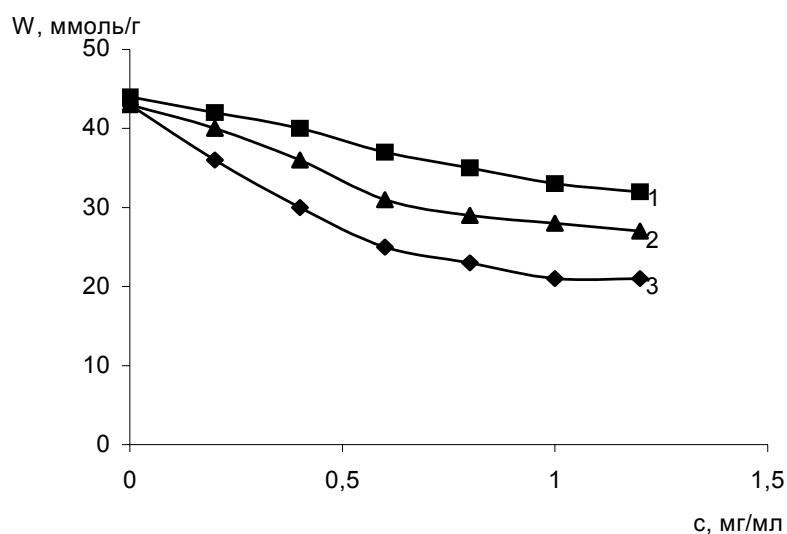


Рис. 4. Изменение содержания воды в ионообменниках при сорбции амилазы: 1 – Н-ОН, 2 – Na-ОН, 3 – Н-Сl. W – количество воды в сорбенте, ммоль/г; с – исходная концентрация белка в растворе, мг/м л

Основными стабилизирующими факторами иммобилизованных ферментов считаются защита от действия микроорганизмов, недоступность ферментов для действия ингибиторов и непосредственное влияние матрицы на конформацию белковой молекулы. Однако при иммобилизации каталитическая активность ферментов, как правило, может существенно снижаться. Потеря каталитических свойств может происходить как в результате неспецифической ассоциации в

адсорбционных слоях и образования неактивных олигомеров, так и вследствие изменения структуры белковых глобул при взаимодействии с носителем.

Было установлено, что иммобилизованная α -амилаза проявляет максимальную каталитическую активность в диапазоне значений pH субстрата 4,7–5,0, и на всех исследуемых носителях сохраняется довольно высокая активность α -амилазы (табл.). Для α -амилазы, иммобилизованной на H-Cl форме ионообменника, активность составляла 75% и являлась максимальной из всех форм.

Ранее нами были проведены исследования по адсорбционной иммобилизации глюкоамилазы и инулазы на полиэлектролите АНКБ-2 (табл.) [9,10].

Таблица. Иммобилизация карбогидраз адсорбционным методом на АНКБ-2

Фермент	Форма ионообменника	Количество иммобилизованной амилазы, мг/г	Процент сохранения активности, %
Амилаза	H-Cl	58	75
	H-OH	37	57
	Na-OH	49	61
Глюкоамилаза	H-Cl	6,8	79
	H-OH	3,2	40
	Na-OH	5,3	58
Инулаза	H-Cl	6,4	63
	H-OH	2,3	36
	Na-OH	4,5	47

Таким образом, сравнивая значения сорбционной способности и каталитической активности карбогидраз, иммобилизованных на различных формах полиамфолита, следует отметить, что для иммобилизации амилолитических ферментов предпочтительно использовать кислотно-хлоридную форму ионообменника АНКБ-2.

Список литературы

1. Киселева Е.М., Миргородская О.А., Момот Н.Н., Москвичев Б.В., Самсонов Г.В. Изучение сорбции бактериальной α -амилазы на карбоксильных катионитах // Прикладная биохимия и микробиология. 1978. Т.14. № 5. С. 730 -734.
 2. Потехина Т.С. Изучение взаимодействия α -амилаз с катионитами различной структуры // Прикладная биохимия и микробиология. 1987. Т. 23. № 5. С. 579-583.
 3. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы) // М. : Химия. 1980. 336 с.
 4. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов и др. Практикум по ионному обмену. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. у-та, 2004. 160 с.
 5. Chibata I. Industrial application of immobilized enzyme system // Pure and Appl. Chem. 1978. Vol. 50. N 7. P. 667— 675.
 6. ГОСТ Р 51228-98 (ИСО 3983-77) от 15.12.98. №447. Зерно и зерновые продукты. Фотометрический метод определения активности α -амилазы.
 7. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М : Мир. 2003. 684 с.
- Бушнев Л.С., Колобов Ю.Р., Мышляев М.М. Основы электронной микроскопии : учебное пособие. Томск : Изд-во Том. ун-та. 1990. 218 с.

9. Шкутина И.В., Стоянова О.Ф., Селеменев В.Ф., Григорьева Г.А. Адсорбционная иммобилизация глюкоамилазы на амфотерных полиэлектролитах. Журнал физической химии. 2001. Т.75. №11. С.2008 - 2010.

10. Стоянова О.Ф., Шкутина И.В., Селеменев В.Ф., Меркулова Ю.Д. Гетерогенные катализаторы на основе амфотерных ионообменников // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т.4. №5. С.667-671.

Шкутина Ирина Викторовна – к.б.н., доц. кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Стоянова Ольга Федоровна – к.х.н., доц. кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-98-32

Лунина Вероника Викторовна – магистрант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Shkutina Irina V. – Assistant Professor, Candidate of Biological Science, Department of analytic chemistry, Voronezh State University

Stoyanova Olga F. - Assistant Professor Candidate of Chemical Science, Department of analytic chemistry, Voronezh State University

Lunina Veronica V. – Master of Chemistry, Department of analytic chemistry, Voronezh State University



УДК 66.082' 087.97:546.32

Концентрирование и разделение продуктов электродиализной переработки морской воды ионообменным двухтемпературным методом с использованием природного цеолита

Гоциридзе Р.С., Испирян А.Г., Лория Л.И.,
Мепаришвили Н.А., Бериашвили Ц.А.

*Научно-исследовательский институт мембранной технологии
при Батумском государственном университете им. Шота Руставели, Батуми*

Поступила в редакцию 28.05.2008 г.

Аннотация

В работе предложен и исследован процесс концентрирования и разделения компонентов из морской воды комбинированным сорбционно-мембранным методом без использования вспомогательных реагентов. Предварительная переработка морской воды проводится методом электродиализа с получением концентрата, частично обогащенного по калию. Дальнейшее разделение компонентов с получением обогащенного по калию по отношению к кальцию раствора проводится на природном цеолите - клиноптилолите, двухтемпературным ионообменным методом. Процесс позволяет добиться большего накопления целевого компонента в одной ступени по сравнению с двухтемпературной схемой переработки исходной морской воды. В перспективе, он может быть использован при получении насыщенных калием искусственных почвенных субстратов - зеопоник.

A combined sorption-membrane reagent-less process is proposed and studied in the presented work for separation and concentration of seawater components. Preliminary treatment of seawater is carried out by electro-dialysis in which a concentrate partially enriched with potassium is produced. Further separation of components with the production of potassium-enriched solution is achieved with natural zeolite-clinoptilolite by the use of dual-temperature ion exchange technique. The developed process, compared to the dual-temperature scheme of rough seawater processing, allows more effective collection of target component within one step of sorption treatment. Prospectively, the process can be applied for production of artificial soils (zeoponics) saturated with potassium nutrient

Введение

В последние десятилетия значительное внимание исследователей уделяется поиску новых технологий получения калийсодержащих продуктов из нетрадиционного сырья, что связано с острым дефицитом калийных минеральных удобрений [1]. Для ряда прибрежных регионов, где сосредоточены большие запасы природного цеолита-клиноптилолита, селективного к иону калия, довольно привлекательны сорбционные технологии для производства калийных удобрений из

морской воды. Одним из перспективных направлений в решении такой задачи является использование экологически безопасных двухтемпературных методов концентрирования и разделения компонентов морской воды на клиноптилолите без использования вспомогательных химических реагентов для регенерации сорбента на различных ступенях накопления калия [2,3]. Созданию научных основ для такой технологии и исследованию физико-химических закономерностей двухтемпературного разделения на клиноптилолите посвящены работы [4-6]. В работе [7] представлены результаты экспериментов по концентрированию и разделению компонентов из реальной воды Черного моря с использованием клиноптилолитов месторождений Тедзами и Дзегви. Отличительной особенностью воды Черного моря, по сравнению с другими морями океанического состава, является практически в два раза более низкое содержание компонентов, в том числе, иона калия. Это может привести к дополнительным издержкам при реализации двухтемпературной ионообменной технологии из-за необходимости перерабатывать большие объемы исходной воды, в особенности, нагретой морской воды. Для решения этой проблемы в данной работе впервые сделана попытка использования комбинированного сорбционно-мембранного способа.

Эксперимент

В работе использовали природный гранулированный туф месторождения Тедзами (Грузия) с содержанием клиноптилолита (Кл) 89%. Химический состав использованного материала приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав использованных цеолитных материалов (% , масс.)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	Si/Al
59.80	12.30	3.60	1.60	5.70	2.00	1.30	0.13	13.00	4.29

Гранулированный материал рассеивали на ситах и выделяли рабочую фракцию со средним размером гранул 1.0 мм.

В опытах использовали морскую воду, взятую в акватории г.Батуми.

Эксперименты по электродиализу проводили на модельной электродиализной установке принципиальная схема которой представлена на Рис. 1. Установка содержала 6 рабочих камер, ограниченных сильноокислотной катионитной мембраной МК-40 и сильноосновной анионитной мембраной МА-40. Толщина прокладок в камерах дилуирования и концентрирования составляла 0.9 мм. Диализатный тракт работал в прямоточном режиме, концентратный – в циркуляционном режиме. Исходная морская вода подавалась в оба тракта. Промывка последовательно соединенных электродных камер осуществлялась морской водой.

Расходы по рабочим трактам находились в пределах 60 – 70 л/ч. Процесс концентрирования проводился при заданном напряжении $U = 1$ Вольт на ячейку (общее напряжение = 30 в.), периодически проводилась смена полярностей электродов и гидравлических потоков с целью предотвращения отложения осадков в камерах электродиализатора. Сила тока в зависимости от температуры составляла от 3,8 до 6,2 А.

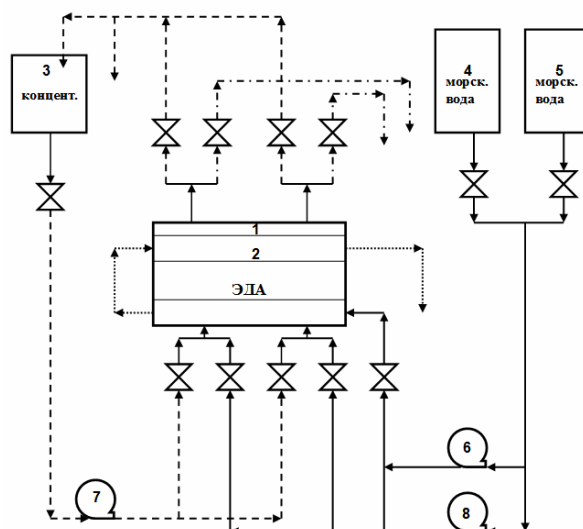


Рис. 1. Принципиальная схема электродиализной установки. 1,2 - камеры концентрирования и дилуирования электродиализного аппарата (ЭДА); 3-5 - емкости; 6-8 насосы

Для определения полной обменной емкости клиноптилолита его в отдельной колонке переводили сначала в аммонийную форму обработкой 10 колоночными объемами горячего (50°C) раствора NH_4Cl с концентрацией 50 г/л. Сорбент затем отмывали деионизованной водой и переводили в Na-форму 10 объемами раствора хлорида натрия с концентрацией 50 г/л. Измеренное значение полной обменной емкости Na-формы клиноптилолита было равным $\bar{c}_{\Sigma} = 2.04$ мг-экв/г.

Рабочие эксперименты по ионному обмену проводили в динамических условиях с использованием лабораторной ионообменной установки, показанной на рис.2. В колонку загружался природный клиноптилолит в количестве 200 г.

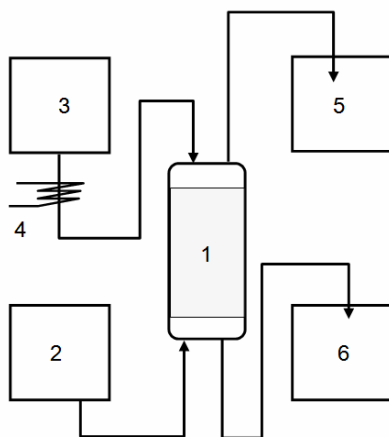


Рис. 2. Схема ионообменной установки.

1 - термостатируемая ионообменная колонка; 2- ёмкость с электродиализным концентратом; 3- ёмкость для морской воды; 4 - нагреватель; 5,6 - емкости для сбора фильтратов.

В ёмкость 1 заливали концентрат, полученный переработкой морской воды методом электродиализа. Концентрат при температуре 20°C и скорости потока 0.4 л/ч подавали на колонку в направлении снизу-вверх, фильтрат собирали в ёмкости 3.

Для проведения десорбции калия (через ту же колонку исходную морская вода при температуре 65°C со скоростью $0,3$ л/час. Для поддержания необходимой температуры на стадиях сорбции и десорбции использовался термостат. Периодически отбирали пробы выходящих из колонки растворов для проведения анализов.

Определение содержания ионов калия и натрия в растворах производили с использованием пламенного фотометра модели PFP7 фирмы JENWAY. Определение содержания ионов кальция и магния проводили комплексонометрическим титрованием в аммиачной и сильнощелочной средах с использованием в качестве индикаторов, соответственно, эриохрома черного и мурексида.

Результаты и их обсуждение

В таблице 2 приведены составы исходной морской воды, и рабочего раствора - концентрата, полученного электродиализной переработкой.

Таблица 2. Составы исходной морской воды и рабочего раствора для сорбции калия на клиноптилолите

Компонент	Na^+ г/л	Mg^{2+} г/л	Ca^{2+} г/л	K^+ г/л	Cl^- г/л	SO_4^{2-} г/л
Исх. М. В.	6.8	0.75	0.24	0.23	10.7	1.47
Концентрат	15.25	0,97	0.40	0.88	34,8	2.8

Как видно из таблицы, компоненты морской воды концентрируются с различными коэффициентами. При увеличении суммарного солесодержания в 2.25 раза, содержание иона калия увеличивается в 3.8 раз..

Цель дальнейшей переработки данного концентрата состоит в разделении ионов калия и кальция, для чего удобно использование двухтемпературного сорбционного метода. На рис. 3 показаны выходные кривые сорбции концентрата на клиноптилолите при пониженной температуре. Как видно из этих кривых, ионы калия и кальция ведут себя противоположным образом: при сорбции калия наблюдается десорбция кальция. Ионы натрия практически не сорбируются, наблюдается также слабая десорбция ионов магния.

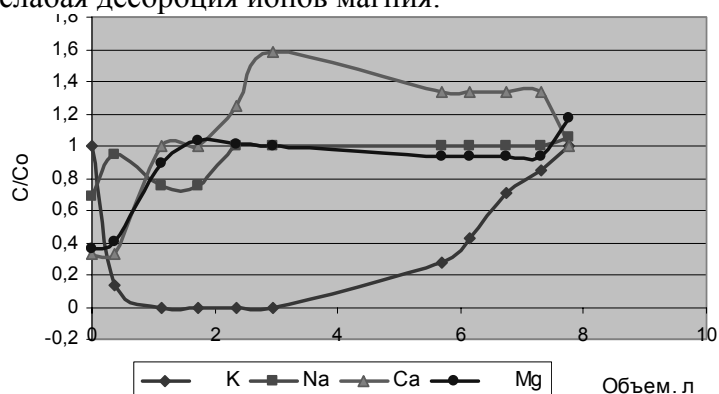


Рис. 3. Выходные кривые сорбции компонентов из электродиализного концентрата переработки морской воды на клиноптилолите

На рис. 4 представлена кривая накопления калия в зависимости от времени проведения сорбционного процесса. Максимальная концентрация калия в клиноптилолите, соответствующая выходу на равновесие между составами концентрата и ионообменника, равна 2.8% по массе, что почти в три раза превышает возможности накопления обменного калия на клиноптилолите из исходной морской воды.

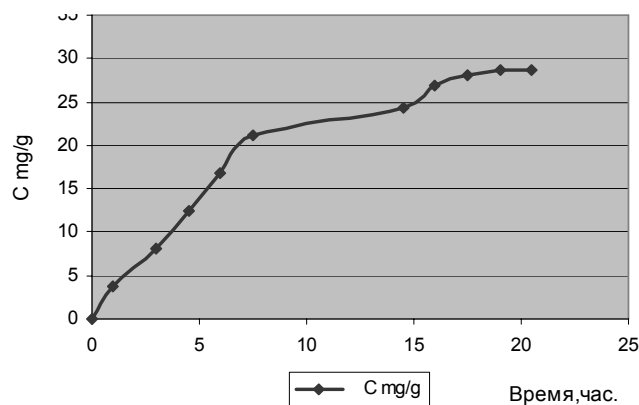


Рис. 4. Концентрация иона калия в фазе клиноптилолита в зависимости от времени сорбции из электродиализного концентрата

На рис. 5 представлены выходные кривые десорбции калия и сорбции кальция и магния при обработке обогащенного цеолита подогретой морской водой. Как видно, противоположный характер поведения иона калия и двухзарядных ионов сохраняется и в этом процессе.

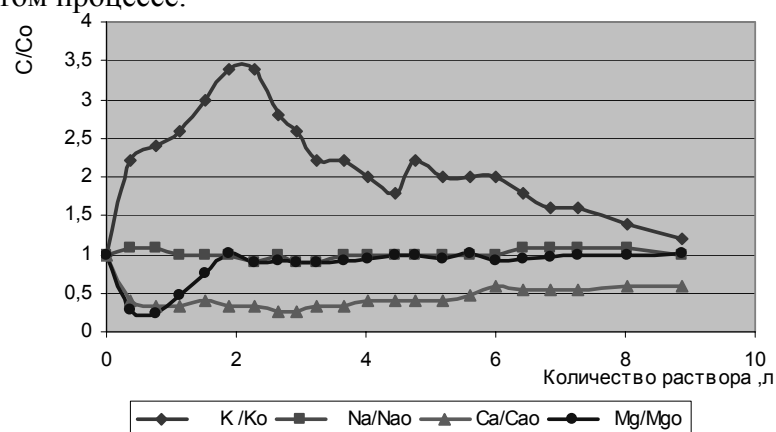


Рис. 5. Концентрации ионов металлов в выходящих из колонны растворах при обработке обогащенного клиноптилолита горячей морской водой

Концентрация иона натрия в выходящем растворе практически не изменяется в ходе ионообменного процесса. Для практических процессов разделения нецелесообразно доводить до равновесия процесс десорбции калия. Например, как видно из представленных данных, обработка обогащенного клиноптилолита 20 колонными объемами горячей морской воды приводит к получению раствора-концентрата с разделенными компонентами: при общей минерализация 17 г/л, соответствующей суммарному солесодержанию в морской воде, средняя концентрация иона калия - 0.6 г/л, а иона кальция - 0.1 г/л. Такой раствор по своему составу более чем в 3 раза обогащен по калию, по сравнению с растворами, получаемыми в аналогичном двухтемпературном ионообменном процессе переработки морской воды [7]. Дальнейшее концентрирование и разделение

компонентов с использованием полученного концентрата может быть проведено с использованием меньшего количества ступеней в двухтемпературном каскаде.

Работа выполнена при поддержке Международного Научно-Технического Центра (МНТЦ), проект G-1302.

Список литературы

1. Khamizov R.Kh., Muraviev D.N., Warshavsky A. Recovery of valuable mineral components from seawater by ion-exchange and sorption methods//in Ion Exchange and Solvent Extraction/ed. J.A.Marinsky and Y.Marcus. 1995. N.-Y., V.12. P.93-148.
2. Хамизов Р.Х., Мелихов С.А., Новикова В.А., Скочыра В.В. Патент РФ 2006495.1994.
3. Бериашвили Ц.А., Хамизов Р. Х., Сидамонидзе Ш. И. Патент Грузии U 802 06.01.2001г.
4. Бутенко Т.Ю, . Хамизов Р.Х., Бронов Л.В., Вебер М.Л. Сравнительное изучение ионообменных свойств природных цеолитов// Деп. ВИНТИ 7.02.89. N 811-B89, 1989.С.1-26.
5. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gavlina O.T., Gorshkov V.I. Dual-temperature reagent-less ion-exchange separations of alkali metal salts on zeolites// Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 65. P.257-265.,
6. Бериашвили Ц.А., Хеладзе Т.А., Такаишвили Н.В., Думбадзе Н.П., Сидамонидзе Ш.И. Равновесие обмена ионов на природном клиноптилолите Дзегви в бинарных системах// Сорбционные и хроматографические процессы. 2008, Т. 8..Вып. 5 , С. 875-880.
7. Окуджава Н.Г., Бериашвили Ц. А., Мамукашвили Н.Ш. Получение обогащенного калием природного цеолита двухтемпературным ионообменным методом с использованием морской воды// Сорбционные и хроматографические процессы. 2008, Т. ..Вып. , С.

Гоциридзе Рауль Семенович - д.х.н., директор, ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского института мембранной технологии при Батумском государственном университете им. Шота Руставели, Батуми, тел. (8995 888222) 73634

Испирян Анна Георгиевна - научный сотрудник Научно-исследовательского института мембранной технологии при Батумском государственном университете им. Шота Руставели, Батуми, тел. (8995 888222) 74186

Лория Любовь Ивановна - научный сотрудник Научно-исследовательского института мембранной технологии при Батумском государственном университете им. Шота Руставели, Батуми, тел. (8995 888222) 50585

Gotsiridze Raul S. - Doctor of Chemical Sciences Batumi Shota Rustaveli State University as director of Scientific - Research Institute of Membrane Technology as well as leading scientific employee of the same institute, email: membrana_batumi@mail.ru

Ispirian Anna G. - Batumi Shota Rustaveli State University research associate of Scientific - Research Institute of Membrane Technology, e-mail: aniai@bk.ru

Loria Luba I. - Batumi Shota Rustaveli State University research associate of Scientific - Research Institute of Membrane Technology

Мепаришвили Нуну Акакиевна -- научный сотрудник, Научно-исследовательский института мембранной технологии при Батумском государственном университете им. Шота Руставели, Батуми, тел. (8995 888222) 50585

Беруашвили Цира .Алексеевна - д.б.н., ведущий научный сотрудник, Тбилисского Государственного Университета им. Ив. Джавахишвили, Батуми, тел. (8 995 32) 91 36 26

Meperishvili Nunu A. - Batumi Shota Rustaveli State University research associate of Scientific - Research Institute of Membrane Technology

Beruashvili Tsira A. - Doctor of Biological Sciences Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Faculty of Precise and Natural Sciences, Direction of Physical and Analytical Chemistry, e-mail: apw@inbox.ru



УДК.664.292: 633.854.78

Сорбция красящих веществ из растворов пектина активированным углем

Халецкий А.В., Котов В.В., Лукин А.Л.

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

Поступила в редакцию 19.03.2009 г.

Аннотация

Исследован процесс осветления растворов пектина, полученных кислотной экстракцией из корзинок подсолнечника щавелевой кислотой, на активированном угле марки БАУ-А. Выявлена возможность достижения степени осветления растворов более 80%. Установлен факт соосаждения меланоидинов и оксалата кальция. Сорбционная очистка позволяет получать пектин с полигалактуроновой составляющей 75%.

Ключевые слова: сорбция, пектин, активированный уголь

The article focuses on the process of lightening of pectin solution which is the result of acid extraction from sunflower heads with help of sorrel acid and activated carbon (type BAU-A). The experiment shows that it is possible to achieve lightening level of such solutions at over 80%. Also, it is found that melanoidines and calcium oxalates are also precipitated. Sorption helps to get 75% of poligalacturon acid in pectin.

Keywords: activated carbon, sorption

Введение

Получение новых продуктов функционального назначения является одним из приоритетных направлений в области здравоохранения и здорового питания населения. Одним из таких продуктов является важнейший природный детоксикант пектин. Одно из главных свойств пектина – способность вступать в реакции комплексообразования с ионами тяжелых металлов, что способствует их выведению из животных организмов, предотвращая блокирование действия ферментов [1]. Суточная потребность человека в пектине составляет 2-4 г.

Пектиновые вещества содержатся в растительных клетках, где выполняют роль структурирующего агента, а также регулируют водный режим растений. По химическому строению пектиновые вещества представляют собой гетерополисахариды, в которых главная цепь поли-β-галактуроновой кислоты связана с боковыми, образованными различными пенто- и гексозанами. Извлечение пектина из растительного сырья проводится кислотным гидролизом, в процессе которого отщепляются боковые цепи, а далее поли-β-галактуроновая кислота осаждается из экстрактов этанолом или хлоридом кальция [2]. Полученный продукт содержит различные примеси, одна из которых - красящие вещества меланоидины,

ухудшающие качество и товарный вид пектина. Поэтому необходимым этапом при его получении является стадия очистки от красящих веществ.

Меланоидины представляют собой сложные соединения, образующиеся в процессе переработки растительного сырья из низкомолекулярных соединений (аминокислот, углеводов, фенолов). При соприкосновении с воздухом они подвергаются биохимическому окислению с участием ферментов [3]. Образование меланоидинов всегда проходит при нагревании. Достоверных сведений о структуре этих веществ не имеется, однако известно, что их молекулы содержат карбоксильные, карбонильные, фенольные, спиртовые и аминогруппы.

Для очистки продуктов переработки растительного сырья от красящих веществ наиболее эффективно применение сорбционных методов. Так, в сахарной промышленности используются анионообменные смолы пористой структуры [3], позволяющие практически полностью сорбировать меланоидины из водных растворов. Ионный обмен для сорбции примесей используется также и в технологии получения пектина [4,5], однако данные о сорбции красящих веществ при этом практически отсутствуют. Нет также достоверных данных об использовании в тех же целях активированных углей. Между тем, несмотря на гидрофильную природу меланоидинов, их молекулы, наряду с высокой молекулярной массой, обладают достаточно большой углеводородной частью, что позволяет предположить определенное сродство к гидрофобной матрице активированного угля.

Целью работы является установление закономерностей процесса очистки экстрактов пектина, полученных из корзинок подсолнечника, активированным углем БАУ-А.

Эксперимент

Пектин выделялся из высушенных и измельченных до 2-5 мм корзинок подсолнечника сорта «Лакомка» экстракцией 0,5 %-ным раствором щавелевой кислоты при температуре 75⁰ С, гидромодуле 1:15 в течение 2,5 часов. Далее экстракт отфильтровывался и подвергался осветлению на активированном угле БАУ-А (ГОСТ 6217-74).

Очистка экстракта пектина проводилась в колонке с активированным углем. Высота загрузки угля в колонке составляла 15 см, а масса сорбента 160 г. Пектинсодержащий раствор объемом 500 мл подавался сверху со скоростью 5 мл/мин. Фильтрат собирался и снова пропусклся через колонку. Количество циклов сорбции равнялось пяти. Светопоглощение растворов измерялось на фотоэлектроколориметре КФК-2 при длинах волн 490 и 540 нм, а содержание пектина - гравиметрически осаждением 96 %-ным этанолом с последующим высушиванием при 100⁰ С. Степень осветления растворов R, % рассчитывалась по формуле:

$$R = \frac{D_0 - D_i}{D_0} \cdot 100 \quad (1)$$

где D_0 и D_i — оптическая плотность соответственно исходного и очищенного растворов. Суммарное количество сорбированного пектина и примесе N (%) рассчитывалось по уравнению:

$$N = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

где C_0 и C_i — концентрации сухого вещества в исходном и очищенном растворах соответственно.

Аналитические характеристики пектина определялись по стандартной методике алкали - и ацидиметрическим кондуктометрическим титрованием [2].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны результаты сорбции красящих веществ (кривая 1) на активированном угле.

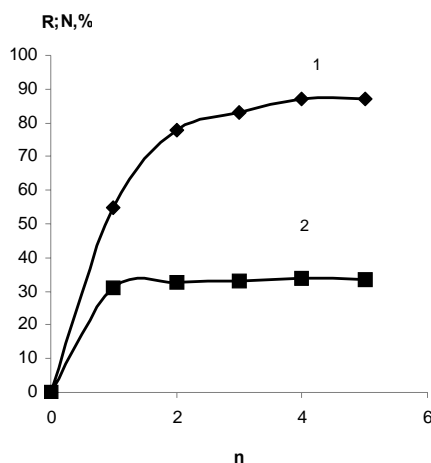


Рис. 1. Зависимость степени осветления R (1) пектинового экстракта и количества сорбированных сухих веществ N (2) от числа циклов сорбции n

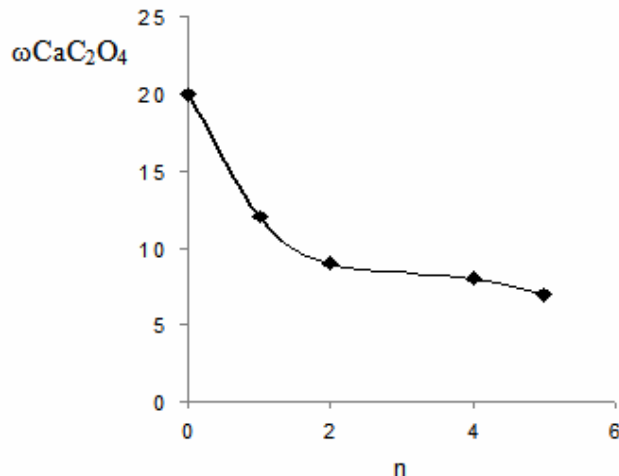


Рис. 2. Зависимость содержания оксалата кальция ($\omega_{CaC_2O_4}$) в пектине от числа циклов сорбционной очистки (n) на активированном угле

Зависимость степени осветления раствора от числа циклов сорбции имеет достаточно резкий наклон на первых стадиях процесса и практически параллельный оси абсцисс участок на последующих. Предельная сорбция красящих веществ составляет 86 % от их начальной концентрации. Статистическая обработка данных показала достаточно высокую точность и воспроизводимость результатов сорбционной очистки. Относительное стандартное отклонение составило 8,2-8,8 % при низких и 2,9-3,4 % при высоких степенях осветления растворов. Причиной достаточно высокой степени очистки экстрактов от красящих веществ является

проявление дисперсионных взаимодействий углеводородных частей меланоидинов с активными центрами сорбента.

Обращает на себя внимание то, что наряду с красящими веществами проходит уменьшение массы в растворе сухих веществ (рис.1, кривая 2). При этом основное ее снижение проходит в начале процесса, а затем практически не изменяется. Причиной этого может служить образование на поверхности новых активных центров, представляющих собой гидрофильные участки сорбируемых меланоидинов, что приводит к сосаждению как меланоидинов, так и пектина. Кроме того, уменьшение массы веществ в очищаемом растворе может быть связано с сорбцией, наряду с меланоидинами, веществ белкового характера, которые присутствуют в экстрактах. В дальнейшем, когда практически полностью достигается максимальная сорбция красящих веществ, дополнительная сорбция пектина прекращается.

Одним из компонентов экстракта, получаемого при извлечении пектина из растительного сырья щавелевой кислотой, является оксалат кальция, образующийся при разрушении кальций-пектатных мостиков протопектина [2]. Представляет интерес оценить распределение этого продукта в сорбционном процессе и содержание его в очищенном пектине.

На рис .2 показано изменение содержания оксалата кальция в пектине в процессе сорбционной очистки, определенное методом перманганатометрического титрования [6]. Резкое снижение содержания оксалата кальция в пектине на начальной стадии процесса указывает на сосаждение его с меланоидинами и другими примесями. Полное удаление его из пектина не достигается, однако содержание этой примеси составляет менее 10 %. Подтверждением эффективности сорбционной очистки пектина от примесей различного характера является повышение в очищенном пектине величины так называемой полиуронидной составляющей — массовой доли суммы свободной и этерифицированной полигалактуроновой кислоты в пектине. В неочищенном пектине этот показатель составляет 62,2%, а в очищенном на активированном угле — 75%.

Полученные результаты (рис. 1;2) позволяют сделать вывод, что в данных условиях вполне достаточным является два цикла сорбции красящих веществ при очистке пектина от примесей. Увеличение числа циклов сорбции существенно не влияет на показатели процесса и является нецелесообразным.

Заключение

1. При исследовании процесса сорбционной очистки растворов подсолнечного пектина на активированном угле БАУ-А выявлена возможность их осветления до степени выше 80 %.

2. Сорбционная очистка растворов пектина активированным углем БАУ-А вызывает сосаждение меланоидинов, оксалата кальция и других примесей на угле.

3. В результате сорбционной очистки может быть получен пектин с содержанием полигалактуроновой составляющей 75%.

Список литературы

1. Лукин А.Л., Котов В.В., Мязин Н.Г. Свекловичный пектин: от поля до конечного продукта./ Лукин А.Л. - Воронеж: Истоки.,2005. – 176 с.

2. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов./ Донченко Л.В - М.: ДеЛи, 2000. – 256 с.

3. Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б., Славинская Г.В., Дроздова Н.В. Пигменты пищевых производств/ В.Ф.Селеменев [и др.]. - М.: ДеЛи принт, 2008. – 246 с.

4. Архипова Т.Н. Применение ионообменных смол для очистки гидролизата пектина. / Архипова Т.Н. //Агротехника и селекция садовых культур. Сб. науч. трудов. Новосибирск, 1983. С.88-97.

5. Лукин А.Л., Славгородский С.В., Котов В.В., Науменко Л.Ф. Ионитная очистка свековичного пектина// Сорбционные и хроматографические процессы. 2005.Т.5. Вып.3. С.326-332.

6. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Учебное пособие. /Под ред. Ю.А.Золотова. - М.: Высшая школа, 2001. -463 с.

Халецкий Александр Викторович - аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им К.Д.Глинки, Воронеж, тел. 8(4732) 537215

Котов Владимир Васильевич – д.х.н., проф. Кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им К.Д.Глинки, Воронеж, тел. 8(4732) 537678

Лукин Алексей Леонидович – д.с.х.н, проф., зав.кафедрой биохимии и микробиологии, Воронежский государственный аграрный университет им К.Д.Глинки, Воронеж

Khaletsky Aleksander V. - postgraduate research student, Voronezh state agricultural university named after K.D.Glinka, Voronezh, e-mail: halvgau@rambler.ru

Kotov Vladimir V. - doctor of Chemical science, professor, Voronezh state agricultural university named after K.D.Glinka, Voronezh

Lukin Aleksey L. - doctor of agronomy science, professor, head of Biochemistry and microbiology department, Voronezh state agricultural university named after K.D.Glinka, Voronezh, e-mail: A.L.Loukine@vsau.ru



УДК 544.545.+615

Гель универсального назначения – сефадекс LH-20 в разделении и очистке гуминовых кислот и гуминоподобных веществ

Сухих А.С., Кузнецов П.В.

ГОУ ВПО «Кемеровская государственная медицинская академия», Кемерово

Поступила в редакцию 26.02.2009 г.

Аннотация

Методом геля-проникающей хроматографии, с последовательным использованием полисахаридных носителей различного типа, исследованы особенности хроматографирования гуминовых кислот и гумно-подобных веществ, выделенных из природных объектов различающихся по генезису образования. Суммой методов спектрального анализа (ЯМР C^{13} , ИК, ЭПР) определены сравнительные параметры исходных гуминовых кислот и гуминоподобных веществ, а так же их хроматографических фракций.

Ключевые слова: Сефадекс LH-20, сефадекс G-100, жидкостная хроматография, гуминовые кислоты, гуминоподобные вещества

The method gel - penetrating of a chromatography, with consecutive use polycarbohydrates carriers of various type, investigates features chromatography humic and the humic - like substances allocated from natural objects differing on genesis of formation. The sum of methods of the spectral analysis (NMR C^{13} , FT-infrared, EPR) are determined comparative parameters initial humic acids and humic - like substances, and as them chromatographic fractions.

Keywords: Sephadex LH-20, Sephadex G-100, liquid chromatography, humic acids, humic - like substances

Введение

Известно, что сефадекс LH-20 (СФ-20) гель универсального назначения, представляет собой декстрановый эпоксимодифицированный адсорбент, который обладает как липофильными, так и гидрофильными свойствами. Он также характеризуется высокой стабильностью в кислых и щелочных средах, что в совокупности и обуславливает его широкое применение в химии природных соединений [1]. Так, СФ-20 находит исключительно широкое применение для разделения, выделения и очистки дубильных веществ и их аналогов, флавоноидов, антибиотиков, фенольных соединений и др. [2]. Однако в химии гуминовых веществ (ГВ) для исследования основных типов ГВ: фульвокислот, гуминовых кислот (ФК, ГК), судя по ряду обзорных работ [3,4] его практически не использовали.

Подчеркнём, что и сегодня, по нашему мнению, поиск новых хроматографических материалов для выделения и очистки ключевых компонентов

ГВ достаточно актуален. Так, в последние годы для выделения ГВ помимо, ставших классическими ионообменных смол (Amberlit, XAD) и сефадексов (G-25, G-75 и др.), стали использоваться и носители типа DAX-8, сочетающие в себе ионообменные и эксклюзионные свойства [5]. В целом исследование ГК, как классическими хроматографическими методами (гель-проникающая, ионообменная хроматографии), так и вариантами аффинной хроматографии (металлохелатная, гидрофобная) [6,7], в том числе и в разнообразных вариантах тандемных хроматографических схем, находятся всё ещё в стадии становления. В настоящей работе проведено сравнительное изучение оригинальной схемы очистки ГК и ГПВ для ряда природных объектов: гуMAT натрия фирмы «Aldrich» (ГМН), ГПВ чаги (так называемая гуминоподобная чаговая кислота (ГЧК)) и ГК, выделенная из лечебной грязи курорта Ши́ра (ГКШ). Получены сравнительные физико-химические характеристики выделенных хроматографических образцов (СНН-элементный анализ, ИК-, ЯМР C^{13} , ЭПР – спектры).

Эксперимент

В настоящей работе были исследованы ГК (экстрагированы натрия гидроксидом и очищенные 3-х кратным переосаждением хлористоводородной кислотой до pH 1-2), субстанции которых (ГМН, ГЧК, ГКШ) далее хроматографировались по схеме на рис.1. В качестве хроматографических полисахаридных матриц применяли: сефадекс G – 100 (Pharmacia, Швеция), сефадекс LH – 20 (Pharmacia, Швеция) Объем геля адсорбента 30 ± 1 мл, скорость элюирования – 0,1-0,15 мл/мин (2) и 0,5-0,6 мл/мин (3). Объем собираемых фракций: 1-1,2 мл. Детектирование фракций проводили при длине волны $\lambda=260$ нм. В качестве элюента применяли бидистиллированную воду. Выделенные на 3-ем этапе (рис. 1.), I и II ключевые фракции охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-, ЯМР C^{13} – спектрами, а так же данными ЭПР – активности.

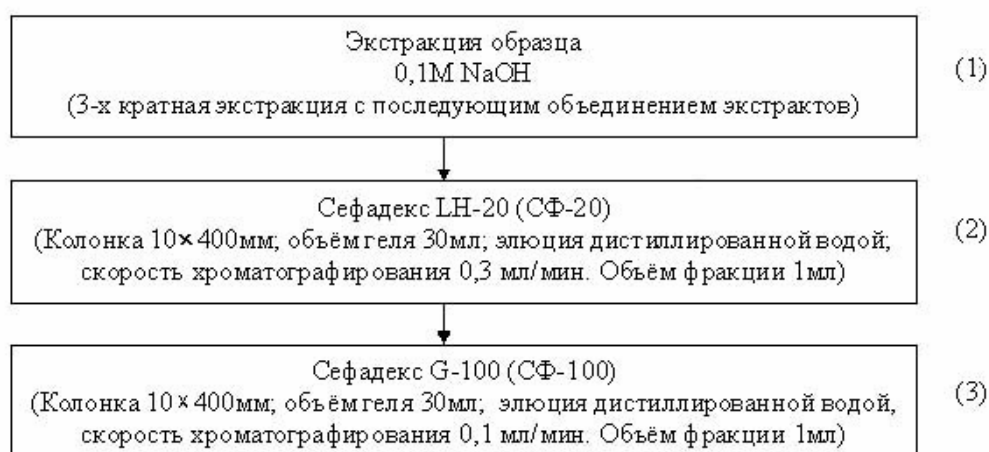


Рис. 1. Схема тандемного хроматографирования изученных образцов ГК с использованием СФ-20 и СФ-100

Обсуждение результатов

На основании экспериментальных хроматографических данных исследования на СФ-20, можно сделать общий вывод, что на стадии (2), практически для всех образцов, получен единственный хроматографический пик в зоне 8-16 фракции. Наряду с ним наблюдается и минорный пик, элюция которого несколько отличается – см. рис.2. (в зоне 15-20 фракции у ГКШ, в зоне 21-25 фракции у ГМН, и в зоне 25-30 фракции у ГКЧ).

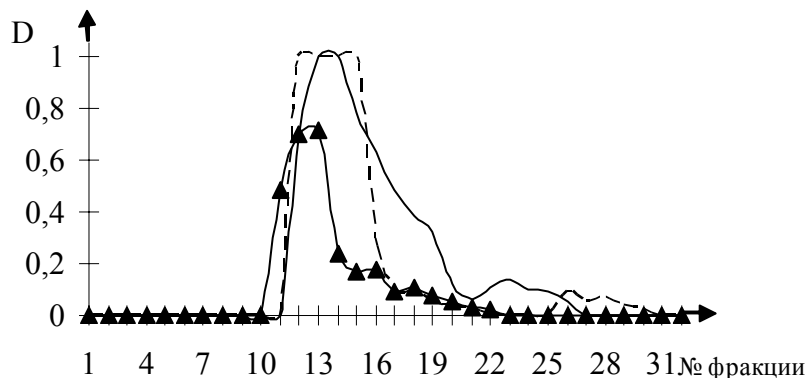


Рис. 2. Хроматограмма исследуемых образцов на СФ-20, где: ГМН (—), ГЧК (-▲-), ГКШ(---).

Интересно, что сегодня механизмы хроматографического разделения многих природных соединений на СФ-20 до сих пор окончательно не выяснены. Так, по данным [8], многие соединения разделяются на СФ-20, видимо, по общей полярности. Известно так же, что гель СФ-20 с изменением температуры претерпевает эффект Детермана-Ламберта, (резкое изменение пористости структуры геля); при этом он часто вступает в сильные взаимодействия с растворёнными веществами, вплоть до протекания возможных адсорбционных процессов [9]. В случае с ГК, которые, по данным [10], обладают не только переменной молекулярной массой, но и вероятно различными по полярности супрамолекулярными структурами (СМС) [3], эти эффекты могут усиливаться. Поэтому, показанный нами экспериментальный факт их относительно быстрого выхода на СФ-20 практически одним хроматографическим пиком (в достаточно узкой зоне фракций) вполне можно объяснить изменением СМС хроматографируемых ГК. Однако, можно считать, что эти кажущиеся изменения СМС ГК реализуется все-таки и за счёт молекулярной модификации их достаточно липофильной поверхностью самого адсорбента СФ-20. Так, недавно в работе [11] было доказано, что под влиянием микродобавок ГК происходит не только более глубокое окисление и гидролиз крахмала (в шликтующих композициях), но и почти полное разрушение отдельных коллоидных частиц в структуре крахмального геля.

После рехроматографии основных «высокомолекулярных» пиков исследуемых образцов на СФ-100, (в условиях классической гель-проникающей хроматографии) получено чёткое разделение их на ключевые I и II хроматографические фракции (рис. 3).

Как видно из рис. 3, существует некоторое различие по скорости выхода фракций, в зависимости от исходного образца. Этому способствует и процесс деионизации на стадии хроматографирования на СФ-20 водных растворов исследуемых веществ (ГМН, ГЧК, ГКШ), которые при существенном изменении ионного фона могут изменять СМС [3]. Поэтому, в условиях гель-проникающей

хроматографии (на стадии сефадекса G-100) режим разделения определяется не только молекулярным размером хроматографируемых веществ но, видимо, и общей полярностью (СМС) молекулы ГК или ГПВ. Следовательно, можно считать, что при предварительном использовании СФ-20 происходит модификация СМС молекулы исследуемых образцов ГК, фиксируемая в условиях гель-проникающей хроматографии на сефадексе G-100.

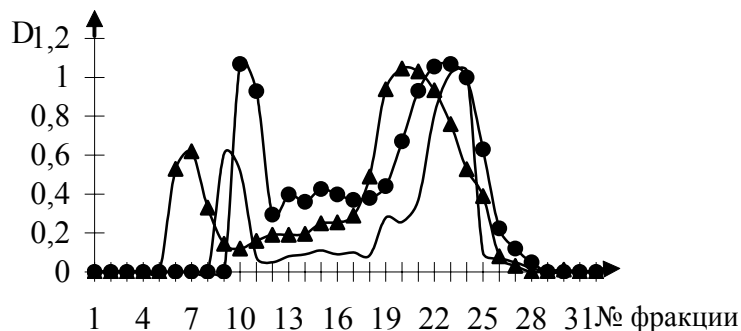


Рис. 3. Хроматограмма исследуемых образцов на СФ-100, где: ГМН (-▲-), ГЧК (-●-), ГКШ(-)

Таким образом, полученные нами пиковые I и II фракции исследуемых образцов: ГМН, ГЧК и ГКШ должны существенно различаться, на наш взгляд, именно по общей полярности молекул (или СМС).

ИК-спектры изученных образцов (выделены щелочной экстракцией) и их хроматографических фракций были получены и интерпретированы в условиях работы [12]. Как видно из спектральных характеристик (рис.4), все изученные образцы имеют подобные литературным данным [12]) структурные характеристики молекулы, зависящие от их фрагментно-группового состава. Действительно, спектральные характеристики ИК-спектров I и II фракций очень близки с образцами ГК, изученными в работе [5], которые зафиксированы после их хроматографирования на смоле DAX-8 и определяются авторами статьи как гидрофильные (не сорбируемые на этом типе сорбента) и гидрофобные (сорбируемые) фракции. Так, в сравнении с данными работы [5] пик I (ГКШ) может быть охарактеризован (по типу ИК-спектров) как более гидрофильный, чем пик II. Для ГМН пик I более гидрофобен, чем пик II, так как имеет в зоне $2950-2800\text{см}^{-1}$ сильно выраженные колебания алифатического фрагмента. Однако, повышенной гидрофобностью (колебания в зоне $2950-2800\text{см}^{-1}$) видимо характеризуется и пик I ГКШ, в отличие от пика II ГКШ; хотя в целом оценить их гидрофильно – гидрофобный баланс только по данным ИК-спектров затруднительно. С другой стороны, по данным ИК-спектров (рис. 4.), только для вариантов А,В,С образца ГКШ четко регистрируется так называемая полисахаридная зона ($1065-1030\text{см}^{-1}$) [12], но которая практически отсутствует у варианта D этого же образца.

Спектры в УФ- области у полученных хроматографических фракций полностью соответствуют известным литературным данным [12].

Характерной особенностью СНЭ-элементного анализа исследуемых образцов и их хроматографических фракций, является распределение отношений водорода/углерода (H/C) и азота/углерода (N/C) представленное в таблице 1.

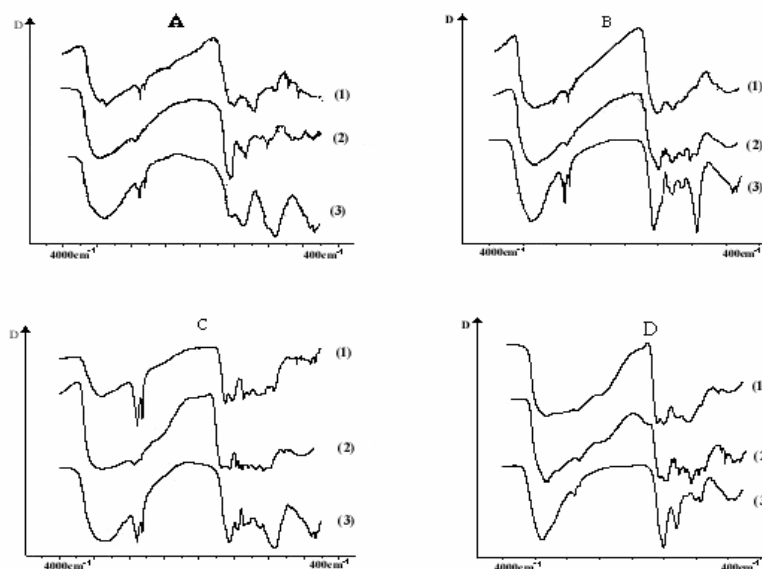


Рис. 4. ИК-спектры образцов ГМН(1); ГЧК(2); ГКШ(3) в нативном виде (А);
хроматографированных на СФ-20 (В); СФ-100, пик I (С);
СФ-100, пик II (D) в диапазоне 4000-400см⁻¹

Таблица 1. Результаты определения С,N,H -элементов в образцах и их хроматографических фракциях

Образец*	%С	%Н	%N	H/C	N/C
ГК фирмы Aldrich (ГМН)					
I	42,625	3,63	0,57	1,015	0,011
II	36,095	2,415	0,75	0,797	0,017
III	54,785	5,123	2,77	1,115	0,043
IV	50,246	3,125	1,72	0,742	0,029
ГК лечебной грязи (ГКШ)					
I	37,46	4,685	3,705	1,490	0,084
II	33,455	4,76	3,05	1,695	0,078
III	41,885	5,725	3,64	1,520	0,074
IV	30,456	2,993	2,865	1,171	0,08
Гуминоподобная чаговая кислота (ГЧЧ)					
I	34,765	3,075	0,2	1,054	0,004
II	47,285	3,915	0,36	0,986	0,006
III	53,345	4,83	1,8	1,078	0,028
IV	45,37	3,775	0,565	0,991	0,0106

* I-натив; II-после СФ-20; III - пик I после G-100; IV- пик II после G-100

Из данных таблицы 1 видно, что у первых хроматографических фракций (после СФ-100) с возрастанием размера молекулы наблюдается увеличение содержания азота, находящегося в аминогруппах у исследуемых фракций. Такое увеличение азота отмечается так же в высокомолекулярных фракциях ГК что, по-видимому, связано с наличием более длинных пептидных фрагментов [13].

Для всех изученных здесь образцов, отношения Н/С и N/C хорошо коррелируют, демонстрируя ассоциацию между этими двумя параметрами (рис. 5.). Точки атомных отношений образуют четкое регионарное расположение и находятся в зависимости от структурных особенностей исследуемых образцов ГК.

Так, значения координат образца ГКШ и его хроматографических фракций, имеют наиболее высокие значения N/C (рис. 5. зона 3) и расположены дистанционно над линией диагонали. С другой стороны, зоны соответствующие ГМН и ГКЧ (рис. 5. зона 1 и 2) находящиеся в одной области, показывают самые низкие атомные отношения N/C. Особенности такого «регионарного» распределения можно объяснить спецификой генезиса образования, учитывая, что ГМН получен из бурого угля. Так, по теории образования углей это продукт анаэробного превращения древесины. С другой стороны ГКЧ – продукт грибкового разрушения лигнина.

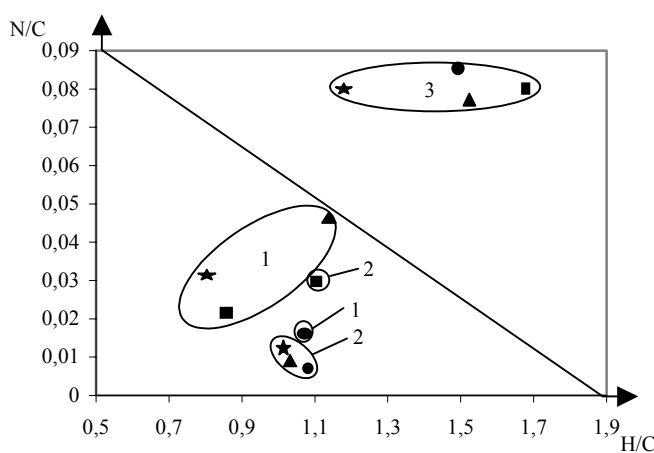


Рис. 5. Отношения атомов Н/С к N/C у нативных образцов и хроматографических фракций ГМН (1), ГКЧ (2), ГКШ (3), где: ●-натив; ▲-после СФ-20; ■-после СФ-100, пик I; ★ - после СФ-100, пик II

Спектры ЯМР C^{13} и обработка результатов были получены в условиях работы [14]. Характерной особенностью спектров ЯМР C^{13} для всех исследуемых образцов является отсутствие индивидуальных пиков и наличие суперпозиции большого числа сигналов, что согласно литературных источников характерно для ГК [15].

Как видно из рис. 6, у всех исследуемых образцов, в полном соответствии с литературными данными [16], определяется наличие основных структурных фрагментов молекулы ГК, а именно: наличие алифатического углерода (АЛУ); условно обозначаемого «полисахаридный» углерод (ПСУ), который охватывает кислородсодержащие алифатические и гетероциклические соединения; ароматического углерода (АРУ); и карбоксильно-карбонильного углерода (КАУ).

Для нативных образцов (рис. 6А) характерны следующие особенности. Так, образец ГМН характеризует самое низкое содержание ПСУ и относительно высокое содержание АРУ. Образец ГКШ характеризует относительно высокое содержание АЛУ и самое низкое содержание АРУ и КАУ. Для образца ГКЧ характерны некоторые «средние» параметры указанных фрагментов. Специфические изменения происходящие с образцами после хроматографирования на СФ-20 (рис. 6Б) следующие: образец ГМН характеризует увеличение содержания АРУ и ПСУ и существенное (около 8-10%) уменьшение АЛУ и КАУ. Иные изменения происходят

у образца ГКШ. Так, у него значительно (в два раза) увеличивается содержание АЛУ и достаточно резко снижено содержание АРУ и ПСУ. В наименьшей степени изменились углеродные отношения образца ГКЧ. Однако, после на СФ-20 для него характерно незначительное увеличение АЛУ и уменьшение АРУ. Хроматографические пики, полученные при фракционировании с использованием СФ-100, обнаружили следующую закономерность. Так, хроматографические пики (I) (рис. 6В) исследуемых образцов характеризуются относительно высоким содержанием АЛУ где: $ГКШ > ГЧ > ГМН$. Чётко видна (см. рис. 6В) и закономерность изменения АРУ, где: $ГМН \gg ГЧ > ГКШ$. Наконец, пик (I) образца ГКЧ имеет самый слабый сигнал КАУ. С другой стороны, хроматографический пик (II) (рис. 6Г), в целом, характеризует заметно низкое содержание АЛУ и достаточно высокое содержание АРУ и КАУ, особенно в образце ГМН. Интересно, что показатель КАУ пика (II) ГКШ тоже заметно увеличился.

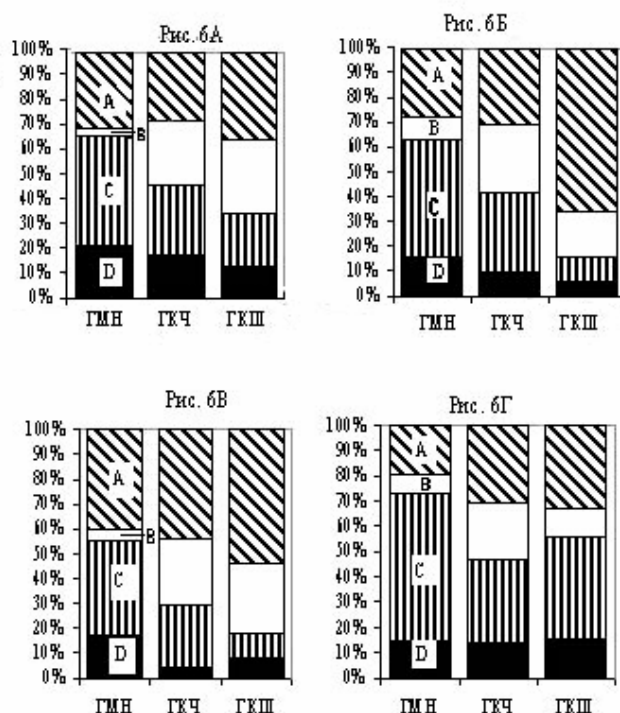


Рис. 6. Содержание атомов углерода в структурных фрагментах нативных образцов и хроматографических фракций ГМН, ГЧ, ГКШ по данным ЯМР C^{13} (относительная интенсивность % отношений), где область: А- углерод алифатический (65-0 м.д.); В- углерод полисахаридных структур (110-65 м.д.); С- углерод ароматический (160-110 м.д.); D- углерод карбоксильный (200-160 м.д.)

Фундаментальное свойство ГК – их электронный парамагнетизм [16]. Отмечено, что парамагнитная активность, под которой понимается концентрация свободных радикалов, в наибольшей степени может характеризовать общий уровень биохимической активности и биотермодинамической устойчивости ГК [17]. Для получения информации о ЭПР активности у фракций ГК, выделенных на СФ-100, снимали ЭПР- спектры в режиме работы [14]. По данным ЭПР – активности пиковых фракций, представленных в таблице 2, видно, что наибольшая интенсивность присутствует у образца ГКШ II, далее в порядке убывания ЭПР активности расположены в ряд: ГКШ I, ГМН I, ГМН II, ГЧ I, ГЧ II.

Таблица 2. ЭПР - активность I и II хроматографических фракций после СФ-100

<i>Образец</i>	Поле линии эталона, Гс	Поле образца, Гс	g-фактор линии эталона	g-фактор образца	DI	DI/нав, Инт.ед./мг
ГМН I	3437,173	3484,865	2,02983	2,00224	6,88350	1,7650
ГМН II	3437,155	3484,847	2,02983	2,00205	5,64000	1,20000
ГЧК I	3437,35	3484,02	2,02983	2,00264	3,09800	1,06828
ГЧК II	3437,33	3484,51	2,02983	2,00235	5,28200	0,88033
ГКШ I	3437,08	3485,39	2,02983	2,00170	3,84800	1,24129
ГКШ II	3437,13	3485,02	2,02983	2,00194	9,09800	3,36963

Заключение

В целом можно заключить, что тандемный хроматографический вариант выделения ключевых фракций I и II изученных образцов, различных по общей полярности молекул, может являться альтернативой способу разделения, описанному в работе [7], благодаря своей простоте и доступности. В перспективе после накопления, полученные ключевые фракции I и II могут быть изучены различными вариантами классической аффинной хроматографии [19].

Список литературы

1. Микеш О. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам Кн. I. / М.: Мир, 1982. 400с.
2. Теслов Л.С., Кузнецов П.В., Энгельман Е.В Полимерные адсорбенты аффинного типа в исследовании физиологически активных веществ XVII. Разделение флавоноидов и некоторых родственных соединений методом неклассической аффинной хроматографии. // Растительные ресурсы. 2001. Вып.4. –С.130-140.
3. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science // Advances in agronomy, -2002. V.75. P. 57-134.
4. Janoš P. Separation methods in the chemistry of humic substances (Review) // J. Chromatography A. - 2003. V. 983. P. 1–18.
5. Peuravuori J., Monteiro A., Eglite L., et all. Comparative study for separation of aquatic humic –type organic constituents by DAX-8, PVP and DEAE sorbing solids and tangential ultrafiltration: elemental composition, size-exclusion chromatography, UV-vis and FT-IR // Talanta. 2005. V. 65. N.2. P. 408-422.
6. Милановский Е.Ю. Амфифильные компоненты гумусовых веществ почв // Почвоведение. -2000. -№6. -С. 706-715
7. Burba P., Jakubowski B., Kuckuk R. et all. Characterization of aquatic humic substances and their metal complexes by immobilized metal-chelate affinity chromatography on iron (III) – loaded ion exchangers // Fresenius J. Anal. Chem. -2000. V. 368. P. 689-696.
8. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. М.: Высш. Школа, 1974. С.74-75.

9. Дейл З., Мацек К., Янак Я. Жидкостная колоночная хроматография / М.: Мир, 1978. С. 259-270.
10. Perminova I.V. Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation. // Environ. Sci. technol. 2003. P.2477-2485.
11. Вашурина И.Ю., Кочкина Н.Е., Калинин Ю.А. Влияние торфяных гумусовых кислот на структуру крахмальных шликтующих гелей //ЖПХ. 2006. Т. 79. Вып.2. С.322-325.
12. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере /. М.: Наука, 1993. 237 с.
13. Алябина Г.А., Жигунов А.В., Шурухина С.И. Использование метода геле-хроматографии в изучении гуминовых веществ почвы (обзор)// Почвоведение. 1975. №9.- С. 55-62.
14. Юдина Н.В., Тихова В.И. Структурные особенности гуминовых кислот торфов, выделенных разными способами // Химия растительного сырья. –2003. -№1. С. 93-96.
15. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореф. докт. дис. М., 2000. 56с.
16. Чуков С.Н., Талашкина В.Д., Надпорожская М.А. Физиологическая активность ростовых стимуляторов и гуминовых кислот почв // Почвоведение. 1995. №2. С.169-174.
17. Елин Е.С. Фенольные соединения в биосфере //Новосибирск. СО РАН. 2001. 392с.
18. Кузнецов П.В. Эпоксидированные адсорбенты аффинного типа в исследовании физиологически активных веществ. Кемерово. Кузбассвузиздат, 2002. 104с.

Сухих Андрей Сергеевич – к.фарм.н., ст.научный сотрудник Центральной научно-Исследовательской лаборатории (ЦНИЛ) Кемеровской государственной медицинской академии, Кемерово, тел. (3842) 38-04-16

Кузнецов Петр Васильевич – д.фарм.н., проф., зав.кафедрой фармацевтической и токсикологической химии ГОУ ВПО КемГМА, Кемерово, тел. (3842) 52-96-00

Sukhikh Andrey S. - The candidate of pharmaceutical sciences, the senior scientific employee of Central Scientifically research laboratory state medical academy Kemerovo, Kemerovo, Voroshilova 22a street, KemSMA, e-mail: Suhih_as@list.ru

Kuznetsov Petr V. - The doctor of pharmaceutical sciences, the professor managing faculty of pharmaceutical and toxicological chemistry state medical academy Kemerovo, Kemerovo, e-mail: diss@kemsma.ru



УДК 547.28:541.183.2

Особенности сорбции этаналья полифункциональным анионообменником

Воронюк И.В., Елисеева Т.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 25.01.2009 г.

Аннотация

Установлены особенности сорбции этаналья полифункциональным слабоосновным анионообменником РА 511 в статических и динамических условиях. Методом потенциометрического титрования определены кажущиеся константы диссоциации функциональных групп исследуемого ионита.

Ключевые слова: анионообменник, хемосорбция, этаналь, потенциометрическое титрование

The peculiarities of ethanale sorption by polyfunctional weak basic anion-exchange resin in static and dynamic conditions are revealed. Apparent dissociation constants of functional groups are determined by the method of potentiometric titration.

Keywords: anion-exchange resin, chemisorption, ethanale, potentiometric titration

Введение

Рынок производства различных лекарственных форм на водно-спиртовой основе постоянно расширяется, и, следовательно, возрастают требования к их качеству. На этапе изготовления таких фармацевтических препаратов, как настойки, экстракты и т.п., необходимо особое внимание уделять качеству исходных продуктов. Так, настойки готовят на основе биологически активных веществ и водно-этанольных растворов с процентным содержанием этилового спирта от 40 до 70 %. Одной из распространенных нежелательных примесей в спирте является этаналь, поэтому остается актуальной проблема извлечения данного продукта из водно-спиртовых растворов на фармацевтических производствах.

Целью настоящей работы является исследование особенностей сорбции этаналья из водно-спиртовых растворов на полифункциональном анионообменнике РА 511.

Теоретическая часть

Анионообменные полимерные сорбенты традиционно используются для выделения из растворов минеральных ионов или органических электролитов.

Механизм сорбции таких веществ обусловлен, в основном, ионным обменом. В настоящей работе исследована возможность сорбции на ионообменниках таких неионизированных органических соединений, как карбонильные. Сорбция веществ данного класса не может происходить за счет обменного механизма, а доля необменной физической сорбции сравнительно мала. В работах [1,2] было установлено, что извлечение альдегидов на слабоосновных анионообменниках происходит за счет химической сорбции.

Ранее [3] были исследованы особенности поглощения этанала из водно-этанольных растворов на монофункциональном ионообменнике Д 309, где в качестве ионогенной группы выступал первичных амин. В настоящей работе рассмотрен процесс сорбции альдегида на слабоосновном анионообменнике с полиаминами в качестве функциональных групп.

Эксперимент

Объектом исследования был выбран слабоосновный анионообменник РА 511, физико-химические характеристики которого представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики ионообменника РА 511

Матрица	Функциональные группы	Полная обменная емкость по минеральным ионам, ммоль/г _{сух}	Влагосодержание, %
полиакриловая	≡ N, =NH, -NH ₂	7,12	49

Методом потенциометрического титрования установлен характер функциональных групп ионообменника. Кривые титрования снимали методом многих навесок [4].

Процесс поглощения этанала анионообменником изучали в статических и динамических условиях.

Кинетические кривые сорбции на исследуемом ионите получали методом ограниченного объема в статических условиях [5]. Навеску анионообменника РА 511 в ОН-форме приводили в контакт с 200 см³ водно-спиртового раствора этанала. Исходная концентрация раствора альдегида составила 8·10⁻³ моль/дм³. Через определенные промежутки времени из раствора отбирали пробу (аликвота не превышала 0,5 % от всего объема раствора) и определяли содержание этанала фотоколориметрическим методом [6]. Контроль количества сорбированного альдегида устанавливали по разности концентрации растворов в начальный момент времени и после контакта с ионообменником.

Для исследования сорбции этанала в динамических условиях применяли стеклянные колонки диаметром 0,83 см с неподвижным слоем анионообменника (раствор пропускать сверху вниз) [7]. Объем загрузки смолы составил 10 см³. Концентрация исходного водно-спиртового раствора этанала – 1·10⁻³ моль/дм³. Через колонку пропускали раствор со скоростью 1,1 см³/мин, отбирая фракции фильтрата по 100,0 см³. Процесс продолжали до тех пор, пока концентрация этанала в фильтрате не оставалась постоянной.

Для подтверждения механизма сорбции были получены ИК-спектры для анионообменника РА 511 в ОН– и альдегидной формах. Спектры записывали на приборе VERTEX-70 в интервале частот 4000–400 см⁻¹ в режиме пропускания. Образцы готовили в виде таблеток с бромидом калия [8].

Обсуждение результатов

Характер функциональных групп исследуемого сорбента был определен методом потенциометрического титрования (рис.1)

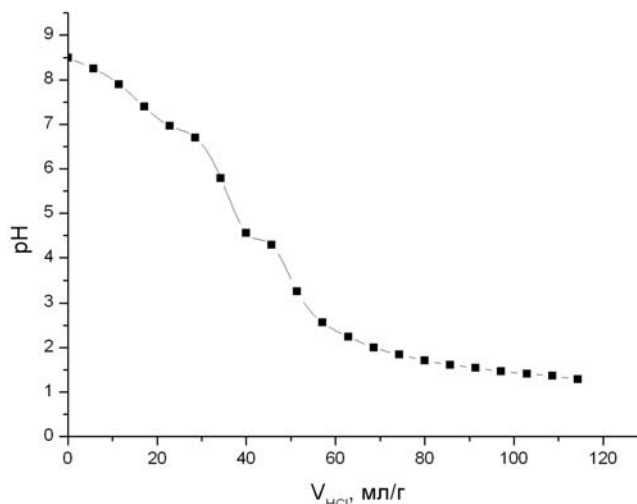


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования анионообменника РА 511

Константы основности анионита рассчитаны по уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$$pK_i = pH \pm n \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}, \quad (1)$$

где K_i – константа ионизации функциональных групп ионообменника; n – параметр, связанный с электростатическим взаимодействием функциональных групп; α – степень ионизации сорбента.

Участки кривых потенциометрического титрования между двумя точками перегиба, обработанные в координатах уравнения Гендерсона – Гассельбаха, позволяют определить значения кажущихся констант диссоциации функциональных групп ионита. Для анионообменника РА 511 они составили соответственно: $pK_{b1}=5,75$; $pK_{b2}=7,04$; $pK_{b3}=9,71$. Таким образом, можно говорить о слабоосновных свойствах полиаминов в ионите.

Экспериментально полученная кинетическая кривая сорбции этанала из водно-спиртового раствора представлена на рис. 2. Емкость ионообменной смолы по этаналу в данных условиях составила 0,51 ммоль/г_{сух.}

Одной из важных особенностей поглощения альдегида является длительное время установления равновесия в системе сорбат-сорбент, которое составляет 7 суток.

Данный факт может быть обусловлен медленной химической реакцией между этаналем и аминогруппами ионита. Кроме того, в работе [9] установлены внешнедиффузионные ограничения на скорость процесса сорбции для ионита-аналога.

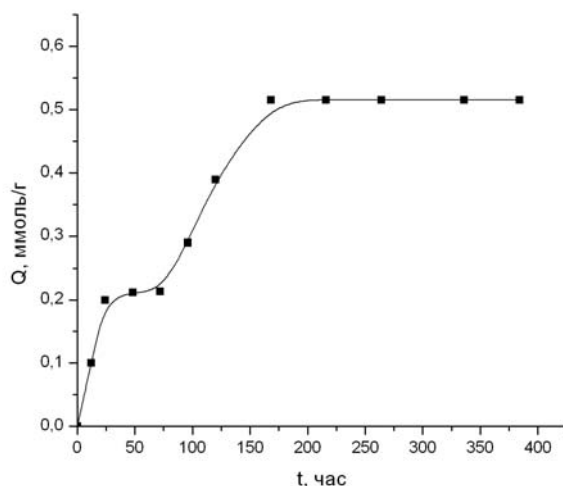


Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции этанала

Также отмечен полимолекулярный характер поглощения альдегида анионообменником, о чем свидетельствует перегиб на кинетической кривой. Данная особенность может быть объяснена с учетом механизма взаимодействия между сорбентом и сорбатом. В фазе смолы могут идти две конкурирующие реакции с образованием иминов и алкиленаминов [1,2].

Динамическая кривая сорбции этанала имеет традиционную форму «волны» (рис. 3). Следует отметить, что в динамических условиях анионообменник РА 511 проявляет относительно большую емкость по альдегиду, о чем свидетельствует значительное количество раствора, пропущенного через сорбент ($V/V_0=300$) до проскока, что позволяет получить большие объемы продукта, не содержащего этаналь в пределах обнаружения.

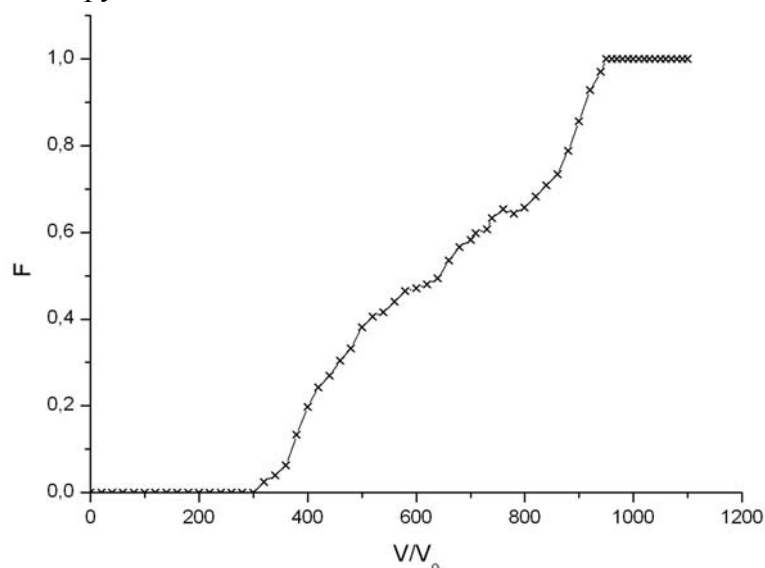


Рис. 3. Кривая сорбции этанала

Характер сорбции не меняется и при повторном использовании ионообменника после регенерации. В работе [10] дана предварительная оценка лимитирующей стадии сорбции по характеру кривой сорбции-десорбции для анионообменника РА 511.

Для подтверждения механизма поглощения этанала проведены исследования ионообменника до и после сорбции методом инфракрасной спектроскопии.

Анализ спектров выявил появление пика в области 1681 см^{-1} , соответствующего колебаниям связи $\text{C}=\text{N}$ иминогрупп, образовавшихся в фазе смолы, сорбирующей альдегид. Кроме того, было обнаружено отсутствие пика в области 1350 см^{-1} , отвечающего колебаниям связей вторичных аминов в анионообменнике, что свидетельствует о том, что при сорбции альдегидов вторичные аминогруппы также участвуют в образовании химических связей.

Заключение

Определены кажущиеся константы диссоциации ионогенных групп полифункционального анионообменника РА 511. Исследован характер поглощения этанала ионообменником в динамических и статических условиях. Установлен ряд особенностей сорбции: медленная скорость установления равновесия в системе раствор альдегида–сорбент; полимолекулярный характер поглощения; эффективность извлечения этанала из водно-спиртовых растворов в динамических условиях.

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что полифункциональный ионообменник РА 511 может быть применен в фармацевтическом производстве на этапе очистки сырья от карбонильных соединений.

Список литературы

1. Тулупов П.Е., Касперович А.И., Бычков Н.В., Знаменский Ю.П. Аниониты как сорбенты альдегидов из водных растворов // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1968. - вып.2. - С. 171-174.
2. Безруков Н.Е., Буховец Е.Г., Казначеев А.В., Селеменев В.Ф., Елисеева Т.В. Сорбция ацетальдегида анионитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. – Т. 3, вып. 3. – С. 299-302.
3. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф., Безруков Н.Е., Буховец Е.Г. Хемосорбция этанала слабоосновным анионообменником // Сорбционные и хроматографические процессы.— 2006.— Т. 6, вып. 6, ч. 2. - С. 1040-1044.
4. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. – М.: Химия, 1976. – 208 с.
5. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. - Л. : Наука, 1986. - 225 с.
6. ГОСТ 5363 – 93.
7. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. – М. : Мир, 1985. – Ч. 1. – 264 с.
8. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1989. – 208 с.
9. Буховец Е.Г., Безруков Н.Е., Казначеев А.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. Кинетика сорбции альдегидов слабоосновными анионитами // Сорбционные и хроматографические процессы.— 2004.— Т. 4, спец. вып.— С. 54-58

10. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Пешкова Е.А., Селеменев В.Ф. Динамика сорбции и десорбции этанала анионитом РА 511 // Сорбционные и хроматографические процессы .— Воронеж, 2008 .— Т. 8, вып. 4. - С. 654-657.

Воронюк Ираида Владимировна – ассистент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Елисеева Татьяна Викторовна – к.х.н., доцента кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Voronyuk Iraida V. – Assistant Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: chem.vrn@mail.ru

Eliseeva Tatyana V. – Lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh



УДК 541.183

Необменная сорбция хлоридсодержащих электролитов низкоосновным анионообменником АН-31

Нефедова Т.Н., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 20.02.2009 г.

Аннотация

Исследована необменная сорбция HCl, KCl, NaCl, MgCl₂ анионообменником АН-31 в непротонированной и Cl-форме. Показано влияние природы электролитов, ионной формы сорбента, количества и состояния воды в фазе сорбента на величину поглощения исследуемых веществ.

Ключевые слова: необменная сорбция, низкоосновный анионообменник

The non exchangeable sorption of HCl, KCl, NaCl, MgCl₂ by low based anion exchanger AN-31 was investigated. The influence of electrolytes's type, ionic form of anion exchanger, amount of water on the uptake of electrolytes by ion exchanger were determined.

Keywords: non exchangeable sorption, low based anion exchanger

Введение

Наряду с ионным обменом одним из возможных механизмов поглощения является необменная сорбция веществ ионообменниками [1-3]. В различных системах и при определенных условиях может превалировать один из типов поглощения, а при других – протекать сорбция параллельно по двум механизмам. Исследованию ионного обмена посвящено огромное количество работ, в то время как необменному поглощению внимания уделено существенно меньше.

При изучении равновесий между минеральными ионами и высокоионизированными ионообменниками всегда присутствующим в сорбенте малым количеством необменно сорбированного электролита чаще всего пренебрегают, поскольку наличие большого числа сильных функциональных групп в фазе ионообменника приводит к вытеснению необменно поглощенных ионов. Однако, при использовании систем со слабо ионизированными функциональными группами такое допущение не возможно [1-3].

Известно, что необменной сорбции веществ ионообменниками способствует малая емкость сорбента, малый процент сшивки ионообменника, следовательно, большое количество внутренней воды, а так же протекание дополнительных взаимодействий в фазе сорбента [1-5]. Выявление влияния других факторов, таких

как тип ионной формы сорбента на величину необменной сорбции представляет как теоретический так и практический интерес.

В работе изучена необменная сорбция хлоридсодержащих электролитов (HCl, KCl, NaCl, MgCl₂) низкоосновным анионообменником АН-31 в непротонированной и HCl-форме. Анионообменник имеет матрицу на основе полиэтиленполиамина, эпихлоргидрина и аммиака и содержит в качестве ионогенных групп вторичные и третичные амины [6,7].

Эксперимент

Необменную сорбцию проводили на основной (или непротонированной) и HCl-формах анионообменника ($=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$ и $=\text{N}^+\text{H}_2\text{Cl}^-$, $\equiv\text{N}^+\text{HCl}^-$ соответственно). Первую получали обработкой сорбента щелочью, а вторую – обработкой соляной кислотой с последующим отмыванием водой. Ионообменник в основной форме для минеральных веществ выступает в роли неионогенного сорбента, а для HCl-формы исследуемого анионообменника и используемых электролитов характерно наличие одного типа противоионов (Cl^-) и различных коионов, что исключает протекание ионного обмена и создает условия для необменного поглощения.

Исследование необменной сорбции проводилось путем получения изотерм в статических условиях. Для этого навески ионообменника предварительно переведенного в соответствующую форму, массой $1,0000 \pm 0,0002$ г заливались водными растворами электролитов HCl, KCl, NaCl, MgCl₂ с концентрациями в интервале $0,005$ моль/дм³ – $0,5$ моль/дм³. Для установления равновесия системы выдерживали сутки. Равновесные концентрации сорбируемых электролитов определяли титриметрически [8].

Обсуждение результатов

Исследуемые электролиты имеют одинаковый анион, поэтому их поглощение сорбентом будет зависеть от свойств катиона, который в данной системе выступает в роли коиона. Согласно размеру, заряду и гидратируемости исследуемых катионов электролиты должны образовать ряд селективности: $\text{H}^+\text{Cl}^- > \text{K}^+\text{Cl}^- > \text{Na}^+\text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+}\text{Cl}_2^-$ [1,2], но экспериментально получено иное - закономерность выполняется только для однозарядных коионов $\text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ (рис.1).

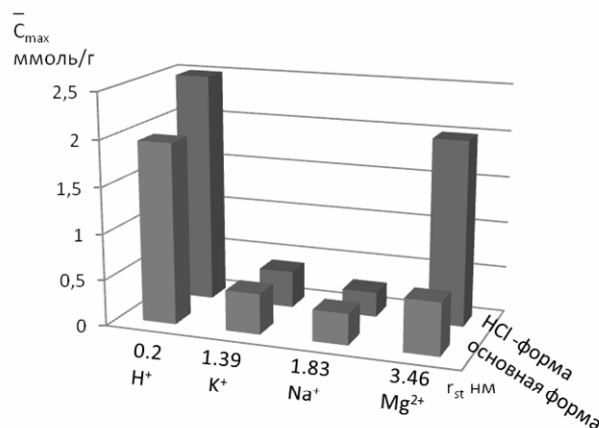


Рис. 1. Зависимость максимального количества необменно сорбированного электролита анионитом АН-31 от стоксовского радиуса катиона [9]

Аномальное высокое поглощение двухзарядного иона Mg^{2+} обусловлено возможностью дополнительных координационных взаимодействий этого иона с фазой сорбента, в то время, как общим механизмом закрепления электролита в сорбенте являются ион-ионные взаимодействия, протекающие по схеме, представленной на рис.2 а. Образование координационной связи в системе с катионом магния происходит в результате обобществления неподеленных электронных пар атомов азота функциональных групп анионообменника и вакантной орбитали иона магния [10,11]. Предполагаемая схема взаимодействия представлен на рис. 2 б. Реализация данной связи возможна как на основной форме исследуемого анионообменника, так и его HCl-форме, поскольку в фазе Cl-формы ионообменника всегда содержится некоторое количество аминогрупп, которые не подверглись протонированию при обработке сорбента соляной кислотой [10].

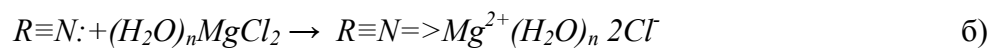
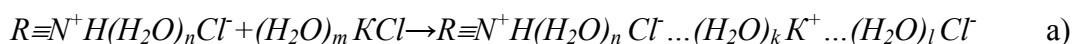


Рис. 2. Схема взаимодействия электролитов NaCl и KCl (а) и $MgCl_2$ (б) с функциональными группами в фазе анионообменника АН-31

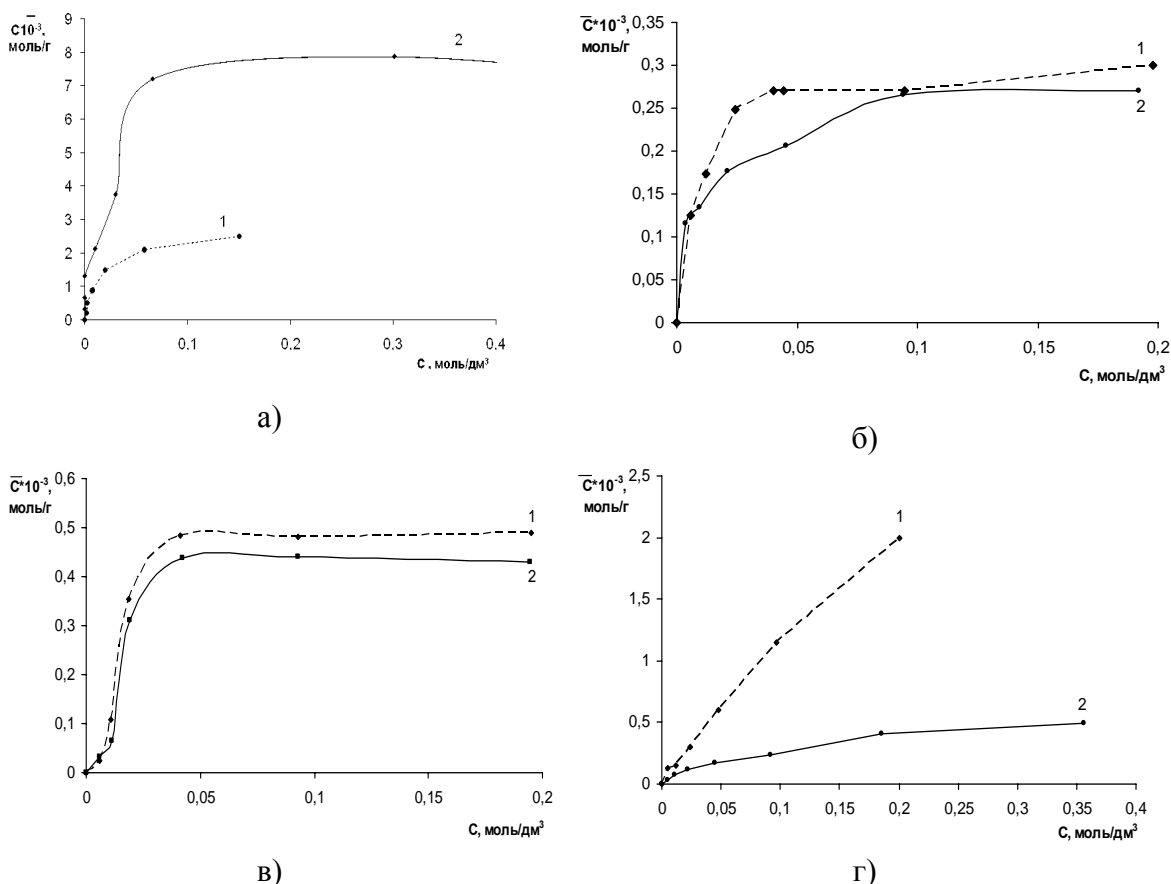


Рис. 3. Изотермы необменной сорбции HCl (а), NaCl (б), KCl (в), $MgCl_2$ (г) низкоосновным анионообменником АН-31 в HCl-форме (1) и основной форме (2)

Сравнивая сорбцию электролитов на двух формах сорбента (рис.3) следует ожидать, что отсутствие фиксированного электролита в непротонированном анионообменнике должно способствовать поглощению веществ, однако установлено, обратное. Количество поглощенных хлоридов калия, натрия и магния

сорбентом в HCl-форме выше, чем анионообменником в основной форме. Данный факт связан с тем, что содержание воды в фазе сорбента в HCl-форме на 40% больше, чем содержание воды в гранулах анионообменника в основной форме из-за наличия гидратных оболочек функциональных групп и противоионов (1,18 и 0,7 г H₂O/г ионообменника соответственно). Однако, согласно описанному механизму поглощения хлорида магния, его должно сорбироваться больше на анионообменнике в непротонированной форме, но, как указано, сорбция на HCl-форме выше. Вероятно, это объясняется тем, что катион магния имеет большую гидратацию (число гидратации равно 12 по сравнению с 4 и 5 для катионов калия и натрия [9]), а переход сильно гидратированной частицы облегчен в более набухший сорбент. Поглощение соляной кислоты имеет иной характер - величина сорбции ионообменником в основной форме выше, чем в HCl-форме. Это объясняется протонированием функциональных групп анионообменника и ассоциацией кислоты в фазе сорбента [12-15] по схеме рис.4, а для HCl-формы характерен только второй этап представленного процесса.

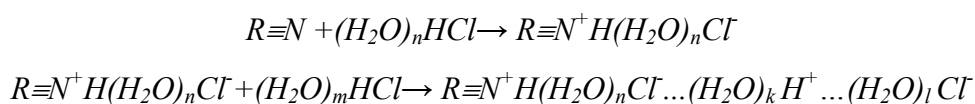


Рис. 4. Схема взаимодействия соляной кислоты с анионообменником АН-31 в непротонированной форме

Для изучаемых систем рассчитаны коэффициенты распределения сорбируемых веществ между сорбентом и раствором как отношение молярностей в этих фазах [1,2]. Использование молярностей позволяет учесть общее количество воды в фазе сорбента и оценить ее роль при сорбции.

На рис. 5 (кривые 1 и 2) представлено изменение коэффициентов распределения, рассчитанных с учетом общего содержания воды в сорбенте для Cl- и непротонированной формы ионообменника соответственно. В исследуемом диапазоне концентраций коэффициенты распределения имеют значения выше единицы, что свидетельствует о концентрировании вещества во внутреннем растворе по сравнению с внешним раствором; величины k падают по мере выхода изотерм на плато в результате уменьшения концентрирования в сорбенте при росте концентрации внешнего раствора. Максимум на зависимости $k=f(C)$ для системы с KCl соответствует начальному участку изотермы сорбции, на котором накопление вещества в сорбенте наиболее интенсивно. Для исследуемых электролитов за исключением MgCl₂ характерны более высокие величины коэффициентов распределения для непротонированной формы сорбента, чем для HCl-формы, что свидетельствует о том, что малое количество воды в сорбенте обуславливает малое количество поглощенной аминокислоты, но большее ее концентрирование. Аномальное распределение MgCl₂ связано с накоплением сильно гидратированного магния в сильно набухшей фазе сорбента в HCl-форме. Таким образом, роль воды при необменной сорбции является определяющей.

Однако, использование общего количества воды в фазе сорбента часто бывает малоинформативно. Известно, что вода в сорбенте делится на «связанную» воду, которую составляет вода гидратных оболочек функциональных групп и противоионов ионообменника, и «свободную» воду – это вода, которая не входит в гидратные оболочки фиксированного электролита [2,7]. Известно так же, что при необменной сорбции вещества распределяются в «свободную» воду в фазе ионообменника [2]. Поэтому, в работе рассчитаны коэффициенты распределения

веществ, в которых моляльность вещества в сорбенте рассчитывалась с учетом только несвязанной воды. За «свободную» воду принято содержание воды в непротонированном сорбенте, поскольку он не имеет гидратированных функциональных групп и противоионов, а, следовательно, вся вода является «свободной».

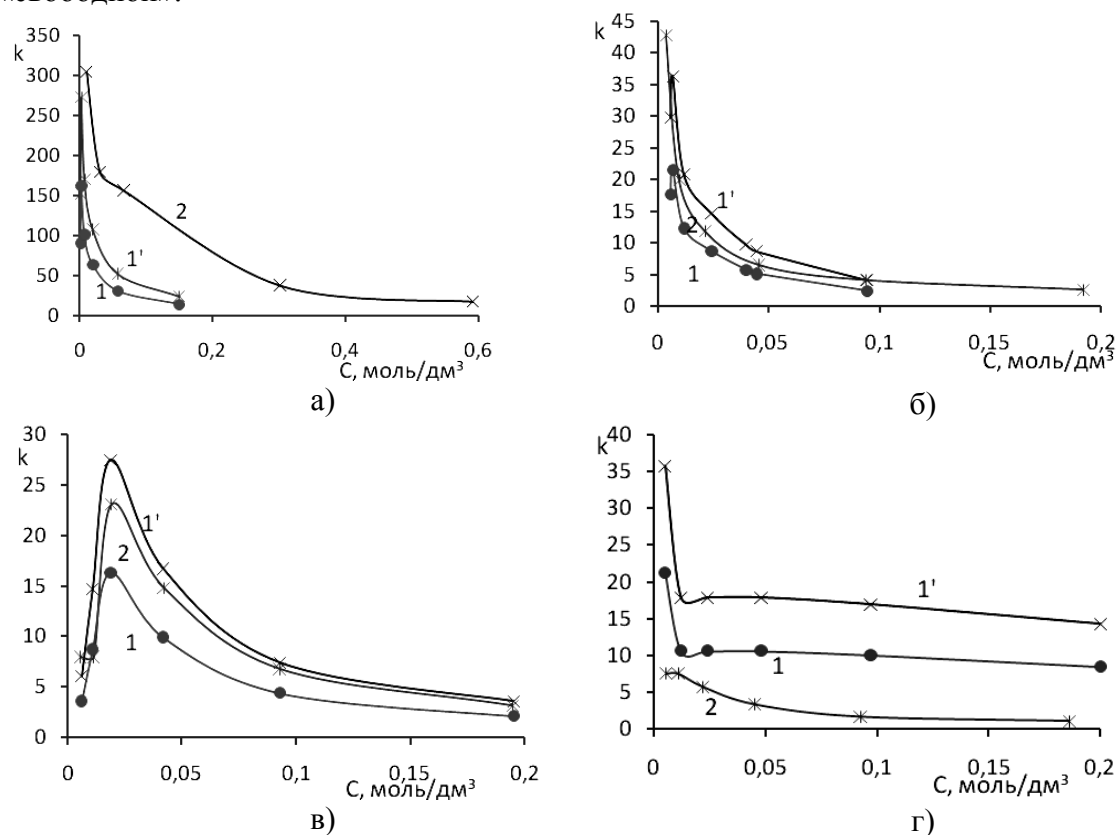


Рис. 5. Коэффициенты распределения HCl (а), NaCl (б), KCl (в), MgCl₂ (г) низкоосновным анионообменником АН-31 в HCl-форме (1, 1') и OH-форме (2)

Результаты расчета с учетом только несвязанной воды представлены на рис.5 кривые 1' и 2. Характеристики распределения для непротонированной формы остаются прежними (2), а для Cl-формы возрастают (1'). Необходимо отметить, что вид концентрационной зависимости коэффициентов распределения при обоих расчетах для всех систем остается неизменным, что отражает природу распределения в целом.

Для систем с хлоридом натрия и калия коэффициенты распределения, рассчитанные с учетом только «свободной» воды (рис.5 б, в), имеют практически одинаковые значения для обеих форм сорбента. Этот факт свидетельствует о том, что NaCl и KCl распределяются только в «свободную» воду анионообменника, и количество этой воды является для них определяющим. Для систем с хлоридом магния и соляной кислотой коэффициенты распределения, рассчитанные с учетом общего содержания воды и с учетом только «свободной» воды существенно отличаются (рис. 5 а, г). Это связано с тем, что в рассматриваемых системах роль «свободной» воды не является доминирующей при необменной сорбции, а определяющими являются специфические взаимодействия в фазе анионообменника - протолитические и координационные для HCl и MgCl₂ соответственно.

Заключение

Изучена необменная сорбция хлоридсодержащих электролитов низкоосновным анионообменником АН-31 в непротонированной и HCl- формах. Выявлено влияние природы электролитов, ионной формы сорбента, количества и состояния воды в фазе сорбента на величину поглощения исследуемых веществ. Сорбция растет с уменьшением заряда, числа гидратации и радиуса ионов в ряду $H^+ > Mg^{2+} > K^+ > Na^+$. Аномально высокая сорбция $MgCl_2$ связана с дополнительными координационными взаимодействиями ионов Mg^{2+} в фазе анионообменника.

Установлено, что на основной форме анионообменника сорбция NaCl, KCl, $MgCl_2$ ниже, чем на сорбенте в Cl-форме, за счет меньшего количества воды в фазе сорбента. Сорбция HCl анионообменником в основной форме выше, чем сорбентом в HCl-форме, так как в системе протекает протонирование вторичных и третичных атомов азота функциональных групп анионообменника.

Показано, что NaCl и KCl распределяются в «свободную» воду анионообменника, а отсутствие «связанной» воды способствует дополнительным взаимодействиям HCl и $MgCl_2$ в фазе сорбента, что ведет к большему поглощению этих веществ.

Список литературы

1. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник. Л. : Наука, 1977. 336 с.
2. Гельферих Ф. Иониты / Ф. Гельферих. М. : ИЛ, 1962. 490 с.
3. Трёмийон Б. Разделение на ионообменных смолах / Б. Трёмийон. М. : Мир, 1967. 431 с.
4. Ионообменные методы очистки веществ / под ред. Г.А. Чикина, О.Н. Мягкого. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1984. 372 с.
5. Кокотов Ю.А. Теоретические основы ионного обмена / Ю.А. Кокотов, П.П. Золотарев, Г.Э. Елькин. Л. : Химия, 1986. 280 с.
6. Иониты. Каталог. Черкассы : НИИТЭХим, 1980. 36 с.
7. Практикум по ионному обмену : учеб. пособие / В.Ф. Селеменев [и др.]. Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1999. 160 с.
8. Васильев В.П. Аналитическая химия : В 2 кн. / В.П. Васильев. М. : Дрофа, 2002.
9. Краткий справочник физико-химических величин. Издание девятое / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. СПб. : Специальная литература, 1998. С. 201.
10. Салдадзе К.М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К.М. Салдадзе, В.Д. Копылова-Валова. М. : Химия, 1980. – С. 198.
11. Ергожин Е.Е. Комплексообразующие свойства анионитов на основе аллилглицидилового эфира и некоторых полиаминов / Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, Р.А. Искакова, Т.В. Ковригина // 17 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сент., 2003 Тезисы докладов. Т. 1., Пленарные доклады. Достижения и перспективы химической науки. 2003. С. 412.
12. Необменная сорбция соляной кислоты стиролдивинилбензолными сульфокатионитами / А.М. Бугаев [и др.] // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47, № 7. С. 1817-1919.
13. Kraus K.A. Anion exchange studies. 5. Adsorption of hydrochloric acid by a strong base anion exchanger / K.A. Kraus, G.E. Moore // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75, № 6. P. 1457-1460.

14. Полухина Н.А. Равновесное распределение электролитов в системе сильноосновный электролит – раствор / Н.А. Полухина, И.П. Шамрицкая, В.П. Мелешко // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1974. вып. 9. С. 45-50.
15. Soldatov V.S. Non-exchange sorption of electrolytes by ion exchangers Dowex 1*8 / V.S. Soldatov, E.M. Polhovski, Z.I. Sosinovich // React. and Funct. Polym. 2004. С. 41-48.
-

Нефедова Татьяна Николаевна - инженер кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (4732) 2089-32

Хохлова Оксана Николаевна - доцент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский государственный университет, Воронеж

Хохлов Владимир Юрьевич - доцент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский государственный университет, Воронеж

Nefedova Tat'yana N. – engineer, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Khokhlova Oksana N. – associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Khokhlov Vladimir Yu. – associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: vlad@chem.vsu.ru



УДК 615.281:543

Выделение и анализ фторхинолонов в субстанциях лекарственных формах и биожидкостях с использованием хроматографии и спектрофотометрии

Сливкин А.И., Карлов П.М., Сипливая Л.Е.

Курский государственный медицинский университет, Курск

Поступила в редакцию 11.03.2009 г.

Аннотация

Используя метод УФ-спектрофотометрии, получены методики качественного и количественного определения фторхинолонов в субстанциях, лекарственных формах и биожидкостях. В качестве метода экспресс-очистки биоматериала использована гелехроматография со сменой элюэнта.

Ключевые слова: анализ, спектрофотометрия, хроматография, антибиотики, фторхинолоны, субстанции, биожидкости

Ultraviolet spectrophotometry was applied to the identity and assay of fluoroquinolones in substances, remedies and biological fluids. As a basis method of purification of biomaterial is used gel-penetrating chromatography with changing eluent.

Keywords: identity, assay, spectrophotometry, antibiotics, fluoroquinolones, substances, biological fluids

Введение

Фторхинолоны представляют собой молекулы, полученные путем химического синтеза, которые при дальнейшей направленной химической модификации путем изменения структуры заместителей могут быть трансформированы в соединения с улучшенными химиотерапевтическими и фармакологическими характеристиками [10].

Относительная простота структуры молекул фторхинолонов (ФХ) облегчает изучение структурно-функциональных зависимостей. К настоящему времени достаточно полно установлены закономерности связи химического строения фторхинолонов с их антимикробными свойствами, особенностями проявления побочных эффектов и лекарственных взаимодействий [10]. Отдельные представители ФХ могут существенно отличаться по характеру и степени выраженности побочного действия на различные системы организма.

В настоящее время препараты группы фторхинолонов широко применяются в медицинской практике как одни из наиболее эффективных классов синтетических

антибактериальных средств. Препараты класса хинолонов, используемые в клинической практике с начала 60-х годов, по механизму действия принципиально отличаются от других антимикробных препаратов (АМП), что обеспечивает их активность в отношении устойчивых, в том числе полирезистентных, штаммов микроорганизмов. ФХ, разрешенные для клинического применения с начала 80-х годов (II поколение), отличаются широким спектром антимикробного действия, включая стафилококки, высокой бактерицидной активностью и хорошей фармакокинетикой, что позволяет применять их для лечения инфекций различной локализации. Они активны в отношении ряда грамположительных аэробных бактерий (*Staphylococcus* spp.), большинства штаммов грамотрицательных, в том числе *E.coli* (включая энтеротоксигенные штаммы), *Shigella* spp., *Salmonella* spp., *Enterobacter* spp., *Klebsiella* spp., *Proteus* spp., *Serratia* spp., *Providencia* spp., *Citrobacter* spp., *M.morganii*, *Vibrio* spp., *Haemophilus* spp., *Neisseria* spp., *Pasteurella* spp., *Pseudomonas* spp., *Legionella* spp., *Brucella* spp., *Listeria* spp. Фторхинолоны характеризуются выраженным накоплением в клетках и тканях [6,12]. Особую актуальность имеет применение фторхинолонов для лечения сепсиса, туберкулеза и других опасных инфекционных заболеваний, связанных с внутриклеточной персистенцией возбудителей. Именно в этом случае клетки-эффекторы неспецифической резистентности, в первую очередь, макрофаги и нейтрофилы, являются мишенями как антимикробного, так и иммуномодулирующего действия химиопрепаратов.

Высокая бактерицидная активность фторхинолонов позволила разработать для ряда препаратов (ципрофлоксацин, офлоксацин, ломефлоксацин, норфлоксацин) лекарственные формы для местного применения в виде глазных и ушных капель. ФХ, в отличие от нефторированных хинолонов, имеют большой объем распределения, создают высокие концентрации в органах и тканях, проникают внутрь клеток [5].

Несмотря на обилие информации о фармакологических свойствах и клиническом применении ФХ, в доступной литературе имеется недостаточное количество данных о физико-химических, в том числе спектральных характеристиках фторхинолонов [4].

В связи с высокой востребованностью группы препаратов необходима разработка современных, простых в исполнении методик анализа.

Согласно нормативной документации, количественное определение проводят методом неводного титрования. Недостатком данной методики является необходимость предварительной стандартизации раствора хлорной кислоты, а также длительность и трудоемкость самой процедуры титрования.

Предложены методики определения фторхинолонов методом ВЭЖХ [2]. Метод ВЭЖХ позволяет получить надежные результаты, но стоимость оборудования и стандартных образцов, токсичность используемых растворителей, а также потребность в высококвалифицированных специалистах ограничивают его применение для массовых анализов.

Для количественного определения препаратов перспективно применение метода спектрофотометрии. Отсутствие необходимости стандартизации титранта, сокращение времени на подготовительные операции, экспрессность и высокие метрологические характеристики дают методу явные преимущества.

Целью работы стала разработка хроматографических способов выделения ФХ и спектрофотометрических методик их определения в субстанциях, лекарственных формах и биожидкостях с использованием методов спектрофотометрии и колоночной хроматографии.

Эксперимент

В работе использовались колонки с гель-сорбентами: G-10, G-15, G-50, G-75. ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрофотометре «Avatar 360 FT-IR E.S.P.» (США) в области волновых чисел $4000-400\text{ см}^{-1}$. Для подготовки к ИК-анализу образцы готовили прессованием анализируемого вещества с KBr в соотношении 1:100. 1

В работе использован спектрофотометр СФ-56, исследование проводилось в ультрафиолетовой области спектра (220-350 нм). Использовались кварцевые кюветы с толщиной рабочего слоя 1 см. Работа проводилась по методике, описанной в Государственной Фармакопее X издания [1]. В качестве рабочих субстанций были использованы стандартные образцы, прошедшие контроль качества в контрольно-аналитической лаборатории ОАО «Фармстандарт – Лексредства».

В качестве растворителя использовалась вода очищенная, раствор кислоты хлороводородной, полученный из фиксаля качества ЧДА. Для гель-хроматографии использован бисерно-полимерный гель декстрана «Милицорб» разных марок. Исходные компоненты крови (плазма и эритроцитарная масса) получены на СПК г. Курска.

Статистическая обработка проведена по требованиям, предъявляемым X Фармакопеей для линейной зависимости с использованием метода наименьших квадратов.

Обсуждение результатов

На первом этапе использовали химический метод идентификации железа хлоридом (III) в качестве экспресс анализа и инфракрасную спектроскопию - как подтверждающий метод.

Полученные спектры для офлоксацина представлены на рисунках 1 и 2.

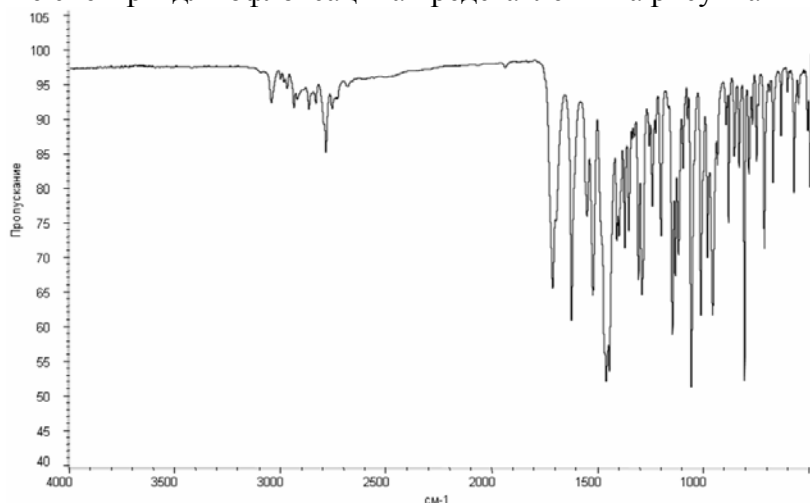


Рис. 1. ИК – спектр субстанции офлоксацина от 400 до 4000 см^{-1}

Следующим этапом стала разработка методики анализа субстанций фторхинолонов. В качестве растворителя и раствора сравнения использовалась вода очищенная.

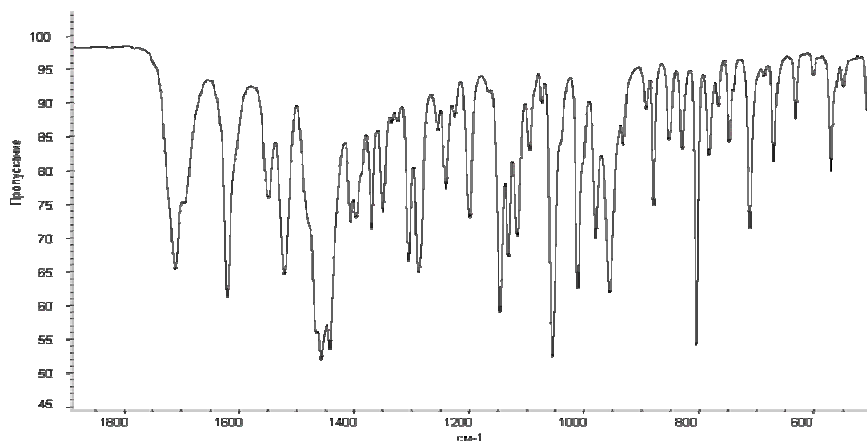


Рис. 2. ИК – спектр субстанции офлоксацина от 400 до 2000 cm^{-1}

Спектрофотометрическое исследование фторхинолонов показало, что спектры данных веществ имеют по одному выраженному максимуму: при длине волны 276 нм – норфлоксацин, 291 нм – офлоксацин и 278 нм - ципрофлоксацин.

Стандартные растворы анализируемых веществ готовили последовательным разбавлением из основного раствора. По данным калибровочных графиков методом наименьших квадратов выведены уравнения для расчета концентрации фторхинолонов:

$$D=0,0847 \cdot C - 0,001867 \text{ для офлоксацина;}$$

$$D=0,10315 \cdot C - 0,00023 \text{ для ципрофлоксацина;}$$

$$D=0,1298 \cdot C - 0,00151 \text{ для норфлоксацина;}$$

где D – оптическая плотность раствора; C – концентрация соответствующего фторхинолона, мкг/мл.

Методика определения фторхинолонов в субстанции.

Навеска субстанции фторхинолона 0,100 г растворялась в воде очищенной в мерной колбе вместимостью 100 мл. Затем аликвота (4-6 мл) полученного раствора переносилась в мерную колбу на 100 мл. Оптическую плотность раствора определяли при соответствующих длинах волн на спектрофотометре СФ-56, в качестве раствора сравнения использовалась очищенная вода.

Методика определения фторхинолонов в лекарственных формах.

Точную навеску порошка растертых таблеток растворяли в дистиллированной воды, отфильтровали через беззольный фильтр и фильтрат доводили до метки в мерной колбе до 100 мл. Далее проводилось измерение оптической плотности полученного раствора при соответствующей длине волны на фоне воды очищенной.

Результаты спектрофотометрического определения фторхинолонов в субстанции и таблеточной массе представлены в таблицах 1 и 2. Как видно из таблиц относительные ошибки полученных методик не превышают погрешности метода и могут быть использованы в лабораторном анализе наравне с неводным титрованием и ВЭЖХ.

Методика легко воспроизводима и общее время выполнения анализа не превышает 30 минут, в то время как анализ с использованием других методов значительно дольше и требует наличия специалистов, имеющих навыки по работе со сложным оборудованием и с высокотоксичными реактивами.

Разработка методик анализа ФХ в биологических жидкостях, в частности, в плазме и эритроцитарной массе, представляющих собой сложные для анализа гетерогенные системы, явилась логическим продолжением работы.

Таблица 1. Спектрофотометрическое определение фторхинолонов в субстанциях

№ п/п	Препарат	Взято, г	Найдено, г	Метрологические характеристики
1	норфлоксацин	0,101	0,101	$S_x = 0,000748$ $X \pm \Delta X = 0,100 \pm 0,00208$ $\varepsilon = 2,08 \%$
2	норфлоксацин	0,100	0,099	
3	норфлоксацин	0,098	0,099	
4	норфлоксацин	0,100	0,100	
5	норфлоксацин	0,098	0,099	
6	Офлоксацин	0,100	0,100	$S_x = 0,000632$ $X \pm \Delta X = 0,100 \pm 0,00176$ $\varepsilon = 1,76 \%$
7	Офлоксацин	0,100	0,099	
8	Офлоксацин	0,099	0,099	
9	Офлоксацин	0,101	0,101	
10	Офлоксацин	0,099	0,100	
11	ципрофлоксацин	0,100	0,100	$S_x = 0,0004$ $X \pm \Delta X = 0,0998 \pm 0,00111$ $\varepsilon = 1,11 \%$
12	ципрофлоксацин	0,100	0,099	
13	ципрофлоксацин	0,099	0,099	
14	ципрофлоксацин	0,101	0,101	
15	ципрофлоксацин	0,100	0,100	

Примечание: S_x – стандартное отклонение, ΔX – абсолютная ошибка, ε – относительная ошибка

Определение ФХ в биожидкостях требует предварительной очистки. Белки плазмы мешают определению фторхинолонов, в связи с чем нами были рассмотрены различные способы предварительной очистки проб. Так, в качестве способа очистки были рассмотрены различные осадители для компонентов плазмы и гемолизата.

Таблица 2 Спектрофотометрическое определение фторхинолонов в таблеточной массе

№ п/п	Препарат	Взято, г	Найдено, г	Метрологические характеристики
1	норфлоксацин	0,150	0,151	$S_x = 0,001414$ $X \pm \Delta X = 0,150 \pm 0,00393$ $\varepsilon = 2,62 \%$
2	норфлоксацин	0,150	0,150	
3	норфлоксацин	0,149	0,151	
4	норфлоксацин	0,150	0,149	
5	норфлоксацин	0,149	0,147	
6	офлоксацин	0,141	0,141	$S_x = 0,0016$ $X \pm \Delta X = 0,140 \pm 0,00445$ $\varepsilon = 3,18 \%$
7	офлоксацин	0,140	0,141	
8	офлоксацин	0,139	0,137	
9	офлоксацин	0,141	0,139	
10	офлоксацин	0,140	0,142	
11	ципрофлоксацин	0,141	0,139	$S_x = 0,00136$ $X \pm \Delta X = 0,140 \pm 0,00377$ $\varepsilon = 2,69 \%$
12	ципрофлоксацин	0,139	0,137	
13	ципрофлоксацин	0,140	0,140	
14	ципрофлоксацин	0,141	0,141	
15	ципрофлоксацин	0,140	0,141	

Примечание: обозначения в табл. 1.

Самым эффективным осадителем показала себя кислота трихлоруксусная в 60% концентрации в соотношении 1:2 с пробой. Однако данный способ очистки оказался недостаточно эффективным, т.к. в области определения оптическая

плотность оставалась слишком высокой и не давала провести количественное определение. Поэтому в качестве способа очистки нами была применена гель-хроматография. Для заполнения колонки были взяты различные марки бисерно-полимерного геля декстрана (G-10, G-15, G-50, G-75). Оптимальным оказался гель сорбента марки G-10. При использовании в качестве элюэнта воды очищенной движения ФХ по колонке практически не наблюдалось, но проходило полное удаление элементов плазмы и гемолизата эритроцитов.

Основываясь на особенностях и химических свойствах фторхинолонов, в качестве элюентов были использованы различные кислоты. Лучше всего в качестве элюэнта себя показала кислота хлороводородная 0,01 моль/л. Этой концентрации достаточно для полной протонизации атома азота, проявляющего основные свойства. Наблюдалось быстрое продвижение препаратов по колонке с сорбентом без растягивания по ней.

Методика определения фторхинолонов в плазме крови и гемолизате эритроцитов (модельная смесь).

Пробу, в виде модельной смеси плазмы крови с препаратом или эритроцитарной массы с препаратом, подвергнутой предварительной деструкции, вносят на поверхность сорбента, затем пропускают через колонку 40 мл воды очищенной для удаления элементов плазмы или гемолизата, затем проводят смену элюэнта на 0,01 молярную кислоту хлороводородную, собирают соответствующие фракции элюата и измеряют в них концентрацию препарата по разработанным ранее методикам.

Результаты спектрофотометрического определения фторхинолонов в плазме крови и гемолизате эритроцитов (модельная смесь) представлены в таблице 3.

Как видно из таблицы относительная ошибка не превышает 3,5 %, что вполне достаточно для контроля концентраций препаратов в крови в условиях клиники или биологической лаборатории, а также позволяет проводить дальнейшие исследования по взаимодействию препаратов с элементами крови.

Таблица 3. Спектрофотометрическое определение фторхинолонов в плазме крови (модельная смесь).

№ п/п	Препарат	Взято, г	Найдено, г	Метрологические характеристики
1	норфлоксацин	0,100	0,096	$S_x = 0,001166$ $X \pm \Delta X = 0,0952 \pm 0,003242$ $\varepsilon = 3,41 \%$
2	норфлоксацин	0,099	0,095	
3	норфлоксацин	0,099	0,092	
4	норфлоксацин	0,100	0,095	
5	норфлоксацин	0,098	0,094	
6	Офлоксацин	0,101	0,097	$S_x = 0,00102$ $X \pm \Delta X = 0,0944 \pm 0,002835$ $\varepsilon = 3,00 \%$
7	Офлоксацин	0,100	0,095	
8	Офлоксацин	0,099	0,093	
9	Офлоксацин	0,101	0,095	
10	Офлоксацин	0,098	0,091	
11	ципрофлоксацин	0,099	0,093	$S_x = 0,0012$ $X \pm \Delta X = 0,0946 \pm 0,003336$ $\varepsilon = 3,53 \%$
12	ципрофлоксацин	0,100	0,096	
13	ципрофлоксацин	0,099	0,092	
14	ципрофлоксацин	0,100	0,095	
15	ципрофлоксацин	0,100	0,096	

Примечание: обозначения в табл. 1.

Заключение

1. Разработана методика предварительной очистки препарата методом гель-хроматографии;

2. Предложены точные, быстрые, легко воспроизводимые, несложные в исполнении методики определения фторхинолонов в субстанциях и лекарственных формах, с использованием УФ.

3. Методики могут применяться не только для анализа препаратов и контроля качества, но и дают возможность вести контроль концентрации препаратов в крови медицинскими работниками в биологических лабораториях, что особенно актуально в свете индивидуального подхода к конкретному больному и подбору оптимальных терапевтических концентраций.

Список литературы

1. Государственная Фармакопея СССР X изд.-М.: Медицина.
2. Дорофеев В.Л., Использование метода ВЭЖХ для анализа чистоты лекарственных средств группы фторхинолонов / В.Л. Дорофеев, С.Е. Сюбаева, А.П. Арзамасцев // ВЕСТНИК ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2004. № 2. с. 199-204.
3. Падейская Е. Н., Яковлев В.П. Антимикробные препараты группы фторхинолонов в клинической практике. М.: 1998; 352 с.
4. Титов И.В., Использование метода УФ спектрофотометрии для установления подлинности лекарственных средств группы фторхинолонов / И.В. Титов, В.Л. Дорофеев, А.П. Арзамасцев // ВЕСТНИК ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2004. № 2. с. 264-269.
5. Bergan T. Pharmacokinetics of the fluoroquinolones. The Quinolones/ 2nd ed., Andriole V. T. ed. Academic Press, 1998; p. 143—182.
6. Holmes B., Brogden R. N., Richards D. M. Norfloxacin. A review of its antibacterial activity, pharmacokinetic properties and therapeutic use. Drugs 1985; 30: p. 482-513.
7. Nicolle L.E. Use of quinolones in urinary tract infection and prostatitis. The Quinolones/2nd ed. Andriole V.T.ed. Academic Press, 1998; p. 183—202.
8. Rubinstein E. History of quinolones and their side effects. Penetration-international update on levofloxacin and ofloxacin. Biomedis Int Ltd 2000; 71p.
9. Lipsky B. A., Baker C. A. Fluoroquinolones toxicity profile: a review focusing on newer agents. Clin Infect Dis 1999; 28: 352-364 p.
10. Lode H. Potential interaction of the extended-spectrum fluoroquinolones with the CNS. Drug Safety 1999; 2: p.123-135.
11. Peterson L. R. Quinolone molecular structure — activity relationships: What we have learned about improving antimicrobial activity. Clin Infect Dis 2001; 33: Suppl 3: p. 180-186.
12. Wilson A.P.R., Gruneberg R.N. Ciprofloxacin: 10 years of clinical experience. Oxford 1997; 275 p.

Сливкин Алексей Иванович - д.фарм.н., проф., зав.кафедрой фармацевтической химии и фармацевтической технологии Воронежского государственного университета, Воронеж

Slivkin Aleksey I. - doctor of pharmaceutical science, professor, head of department of pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology, Voronezh state university

Карлов Павел Михайлович - аспирант кафедры фармацевтической, токсикологической и аналитической химии Курского государственного медицинского университета, Курск

Сипливая Любовь Евгеньевна - д.б.н., профессор, зав.кафедрой фармацевтической, токсикологической и аналитической химии Курского государственного медицинского университета, Курск

Karlov Pavel M. - post-graduate of department of pharmaceutical, toxicological, analytical chemistry, Kursk state medical university

Siplivaya Lyubov' E. - doctor of biological science, professor, head of department of pharmaceutical, toxicological, analytical chemistry, Kursk state medical university;



УДК 538.975; 539.217

Электрофизические и сорбционные характеристики гетероструктуры прополис/кремний

Тутов Е.А., Тутов А.Е.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Бутусов И.Ю.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Илюшина Т.Н., Рудакова Л.В.

Воронежская государственная медицинская академия, Воронеж

Поступила в редакцию 02.02.2009 г.

Аннотация

Методами импедансной спектроскопии и высокочастотных вольт-фарадных характеристик впервые исследованы электрофизические параметры гетероструктуры прополис/кремний в условиях сорбции паров воды.

Ключевые слова: прополис, адсорбция, вольт-фарадные характеристики

Electrophysical parameters of propolisi/silicon heterostructure are investigated with the methods of impedance spectroscopy and high-frequency C-V characteristics under the conditions of water sorption.

Key words: propolisi, water sorption, high-frequency C-V characteristics

Введение

Создание и исследование гетеропереходов на основе неорганических полупроводников и материалов биологического происхождения относится к актуальным направлениям современного материаловедения. Некоторые природные композиционные материалы (прополис, мумиё, камедь, терпентин) могут представлять интерес для оптоэлектронных устройств [1] и биосенсоров [2].

Изучение сорбции паров воды полимерами естественного и искусственного происхождения имеет фундаментальный и прикладной аспекты [3]. Так как для гетерогенных систем зачастую характерен смешанный электронно-ионный механизм проводимости, важное значение приобретает анализ активной и реактивной составляющих проводимости в широком диапазоне частот переменного электрического поля. В исследовании сенсорных гетероструктур методика высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВЧ ВФХ)

зарекомендовала себя как удобный и информативный инструмент [4,5]. Целью работы являлось изучение электрофизических и сорбционных характеристик гетероструктуры прополис/кремний.

Эксперимент

Пленки прополиса толщиной 20-30 μm , сформированные из 20%-го спиртового раствора на полированных пластинах монокристаллического кремния n-типа проводимости с удельным сопротивлением 0,3 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}$, обладали хорошей адгезией к поверхности подложки. Несмотря на сложный химический состав (более трехсот компонентов), пленки прополиса проявляют свойства полупроводникового материала с оптической шириной запрещенной зоны $\sim 3 \text{ eV}$ и по рентгеноструктурным данным работы [6] могут иметь кристаллическую структуру.

Естественный оксидный слой с подложки не удалялся, что способствовало достаточно высокому качеству гетерограницы полупроводник/диэлектрик в формируемой структуре. Растровая микрофотография (электронный микроскоп JEOL-6380LV) поверхности пленки показана на рис. 1.

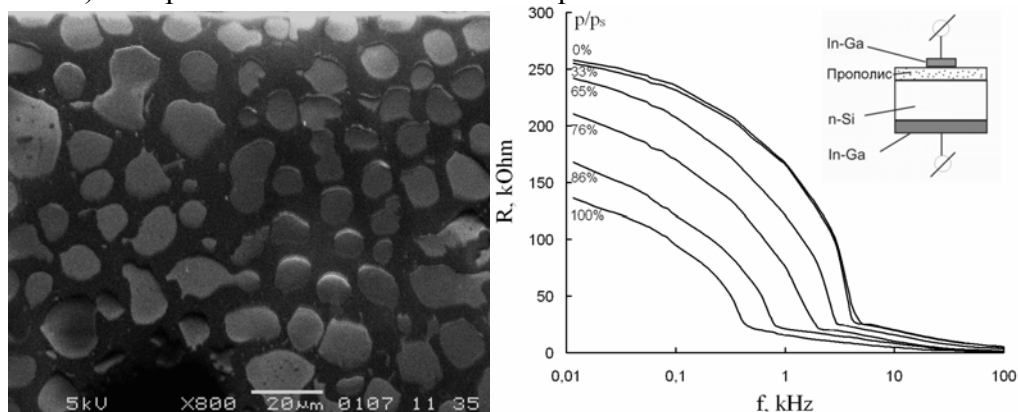


Рис. 1. Растровая микрофотография поверхности пленки прополиса на кремнии (слева) и частотная зависимость сопротивления структуры прополис/кремний при различных значениях относительной влажности воздуха (справа)

В качестве затворного и базового электродов использовали In-Ga эвтектику. Частотную зависимость электрофизических характеристик структуры In-Ga/прополис/Si изучали в диапазоне 12 Hz - 100 kHz с помощью LCR-метра Goodwill, модель 819. ВЧ ВФХ измеряли на частоте 1 MHz с помощью измерителя иммитансов E7-12. Исследуемый образец помещался в герметичную измерительную ячейку, для удаления паров воды из которой использовали осушитель с силикагелем марки ШСМ. Остаточное давление паров воды считали соответствующим условному значению нулевой относительной влажности. Требуемые значения относительной влажности воздуха p/p_s задавали с использованием солевых гигростатов [7]. Время установления стационарных состояний при сорбционно-десорбционных процессах составляло порядка одного часа. Все измерения проведены при температуре 295 K.

Обсуждение результатов

Частотная зависимость емкости конденсаторных структур с пленками прополиса является монотонной и бесструктурной, систематически возрастающей с повышением относительной влажности окружающего воздуха и уменьшением частоты измерительного сигнала. Напротив, на частотной зависимости сопротивления (рис. 1) выделяются два участка с различным характером проводимости, что имеет место как для нормально-сухих пленок прополиса, так и для гидратированных. Возможно, это является следствием гетерогенного строения пленки прополиса, представляющего собой твердофазную эмульсию.

Увеличение количества сорбированных прополисом паров воды, приводящее к росту его эффективной диэлектрической проницаемости и емкости, также сопровождается систематическим сдвигом точки (f^*) смены преобладающего механизма проводимости в сторону низких частот. Аналогичную закономерность демонстрирует и частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь, на которой соответствующий максимум релаксационного процесса сдвигается в низкочастотную область при гидратации прополиса (рис. 2). Возможным объяснением такого поведения может быть как “утяжеление” осциллятора, так и увеличение его характеристических размеров при набухании прополиса, что достаточно типично для полимерных материалов.

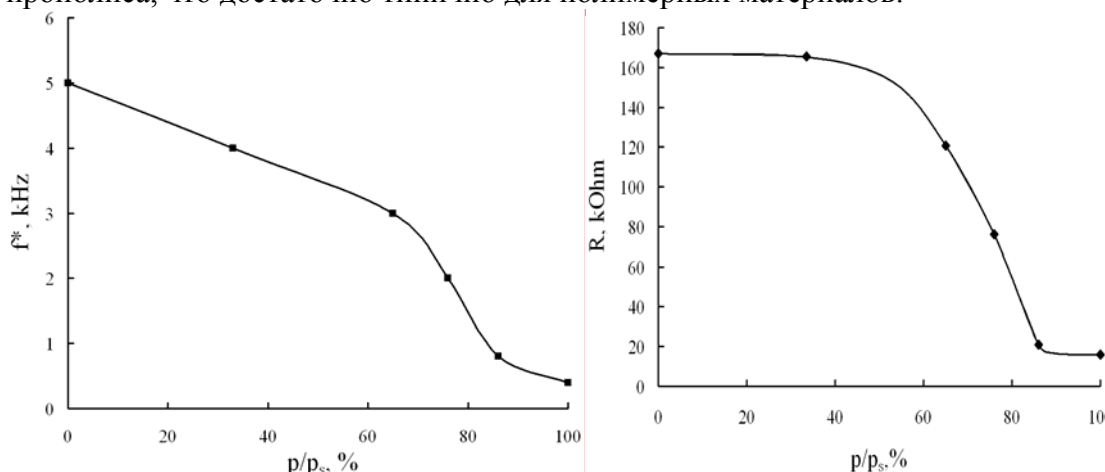


Рис. 2. Зависимость частоты максимума диэлектрических потерь пленок прополиса на кремнии от относительной влажности (слева) и зависимость сопротивления структуры прополис/кремний на частоте 1 kHz от относительной влажности (справа)

На зависимости импеданса структуры от относительной влажности (рис. 2) можно выделить участок относительно высокого сопротивления в области значений относительной влажности $0 \leq p/p_s \leq 0,6$ и достаточно резкий переход к области относительно низкого сопротивления при $0,8 \leq p/p_s \leq 1$. Такое поведение может быть связано с перколяционным механизмом проводимости [8] гидратированных пленок прополиса.

ВЧ ВФХ конденсаторной структуры с пленкой прополиса (рис. 3) имеют вид, типичный для структур металл-диэлектрик-полупроводник, и свидетельствуют о невысоких значениях плотности поверхностных состояний и поверхностного заряда гетерограницы прополис – кремний, существенно не изменяющихся при сорбции паров воды. Аналогично выглядят и вольт-сименсные характеристики. Зависимость емкости этой структуры при обогащающем

напряжении смещения (+1 V) от относительной влажности (рис. 3) качественно отражает вид изотермы сорбции паров воды биополимерами [3].

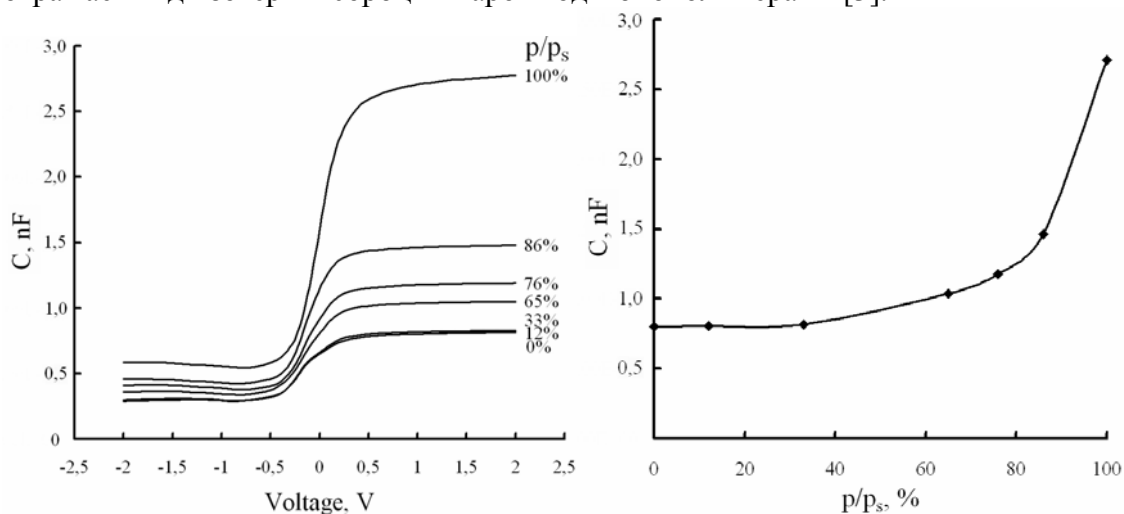


Рис. 3. ВЧ ВФХ структуры In-Ga/прополис/n-Si и ее изменение при вариации относительной влажности (слева) и зависимость высокочастотной емкости структуры In-Ga/прополис/n-Si от относительной влажности воздуха.

Молекулы воды могут поникать в пленку прополиса и при невысоких значениях влажности благодаря малым размерам и большому дипольному моменту. Они располагаются вблизи наиболее доступных полярных групп и экранируют связанные с ними электрические поля, способствуя пластификации биополимера. С ростом поглощения воды в прополисе возникают новые абсорбционные центры и увеличивается их доступность.

В отличие от ароматических полиамидов, содержащих сульфонатные ионогенные группы [5], для пленок прополиса не обнаружено резкого влияния частоты измерительного сигнала на величину и время установления стационарных значений емкости при изменении влажности.

Оценка величины эффективной диэлектрической проницаемости пленок прополиса по результатам измерений емкости дает значительно завышенные значения в связи с тем, что реальная толщина собственно диэлектрического слоя в конденсаторной структуре может быть существенно меньше общей толщины пленки. Аналогичное предположение о расслоении пленок терпентина на высокоомную и низкоомную области в процессе их полимеризации на поверхности полупроводников было высказано авторами работы [9] для объяснения наблюдаемых электрофизических характеристик твердотельных структур с биоорганическими материалами.

Заключение

Таким образом, электрофизические характеристики полученных из спиртового раствора пленок прополиса на кремнии слабо зависят от относительной влажности окружающего воздуха ~ до 60 %. При значениях $p/p_s > 80$ % сорбция паров воды может приводить к перколяционному механизму их проводимости и росту диэлектрической проницаемости. Высокая проводимость гидратированной пленки прополиса сопровождается растеканием заряда и возрастанием

эффективной площади затворного электрода, что осложняет количественную интерпретацию емкостных измерений.

Список литературы

1. Драпак С.И. Спектрально-люминесцентные свойства пчелиного клея // ЖТФ. – 2007. – Т. 77, № 8. – С. 74-78.
2. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры. М. : Техносфера, 2005. – 336 с.
3. Вода в полимерах / Под ред. С.М. Роуланда. – М. : Мир. – 1984. – 555 с.
4. Тутов Е.А., Тутов Е.Е., Кашкаров В.М., Бутусов И.Ю., Бормонтов Е.Н. Емкостный сенсор влажности на основе пористого кремния // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2007. - Т. 7, № 3. С. 534-537.
5. Тутов Е.А., Бормонтов Е.Н., Павленко М.Н., Нетесова Г.А., Тутов Е.Е. МДП структура с полиамидным диэлектриком в условиях сорбции паров воды // ЖТФ. - 2005. - Т. 75, вып. 8. - С. 85-89.
6. Драпак С.И., Бахтинов А.П., Гаврилюк С.В., Прилуцкий Ю.И., Ковалюк З.Д. Рентгеновские исследования структуры пленок прополиса // ФТТ. – 2006. – Т. 48, вып. 8. – С. 1515-1517.
7. Фрайден Дж. Современные датчики. Справочник. / Дж. Фрайден. М.: Техносфера, 2006. – 592 с.
8. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Едиториал УРСС, 2002. – 112 с.
9. Драпак С.И., Ковалюк З.Д. Обнаружение фоточувствительности гетероконтакта полупроводник – терпентин // Письма в ЖТФ. - 2004. - Т. 30, вып. 6. - С. 73 - 78.

Тутов Евгений Анатольевич – к.физ.-мат. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 208-363

Тутов Алексей Евгеньевич – студент 5-го курса кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета Воронеж

Бутусов Игорь Юрьевич – к.физ.-мат.н., доцент кафедры физики Воронежской государственной технологической академии, Воронеж

Илюшина Татьяна Николаевна – к.х.н., ассистент кафедры фармацевтической химии Воронежской государственной медицинской академии, Воронеж

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

Tutov Evgeniy A. – Ph.D.(Physics), Associated professor of Solid State Physics and Nanostructures Dept., Voronezh State University, Voronezh, e-mail: ssd126@phys.vsu.ru

Tutov Aleksey E. – graduate student of Solid State Physics and Nanostructures Dept., Voronezh State University, Voronezh

Butusov Igor Yu. - Ph.D.(Physics), Associated professor of Physics Dept., Voronezh State Technological Academy.

Ilyushina Tatyana N. - Ph.D.(Chemistry), Assistant of Pharmaceutics Chemistry Dept., Voronezh State Medical Academy

Rudakova Lyudmila V. - Ph.D.(Chemistry), Associated professor of Pharmaceutics Chemistry Dept., Voronezh State Medical Academy.



УДК 542.87:621.359.7

Электромембранная очистка и кислотно-основные свойства гуминовых кислот чернозема выщелоченного

Ненахов Д.В., Котов В.В., Стекольников К.Е.

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

Поступила в редакцию 10.03.2009 г.

Аннотация

Электродиализом с ионообменными мембранами из щелочных экстрактов целинного образца чернозема выщелоченного получены препараты гуминовых кислот (ГК) повышенной чистоты. Потенциометрическим титрованием препаратов выявлено количественное содержание в них протондонорных функциональных групп различного типа и значения их силовых показателей.

Ключевые слова: гуминовая кислота, электродиализ, кислотно-основные свойства, ионообменная мембрана

The high-purity preparations of humic acids is received by the electrodialysis with ionexchange membranes from alkaline extracts of the virgin soil sample of leached chernozem. The quantitative content in them proton-donor functional groups of various type and value of their power indicators is revealed by potentiometry.

Keywords: humic acid, electrodialysis, acid-base, ionexchange membrane

Введение

Гуминовые кислоты (ГК) являются важнейшим компонентом гумуса, в значительной степени определяющим почвенное плодородие. Входящие в строение молекул ГК функциональные группы (карбоксильные, фенольные гидроксилы и др.) придают им ионообменные свойства, которые, в зависимости от рН, могут проявляться в различной степени. Основная роль ГК как ионообменникам принадлежит карбоксильным группам. Известные данные [1,2] указывают на наличие в молекулах ГК карбоксильных групп с константами ионизации, изменяющимися в достаточно широком интервале. Определенную роль в ионообменных процессах, проходящих при повышенных значениях рН, проявляют фенольные гидроксо-группы.

Информация о количестве и кислотно-основных свойствах функциональных групп ГК позволяет прогнозировать поглотительную способность почв и производить соответствующие мелиоративные мероприятия. Кроме того, выявление особенностей строения и свойств молекул этих природных высокомолекулярных

соединений позволяет расширить и углубить знание о строении вещества. Получение таких данных возможно при наличии препаратов ГК, максимально очищенных от примесей.

Существующие методы получения препаратов ГК основаны на щелочной обработке почвенных образцов. Одним из наиболее эффективных приемов является экстракция гуматов действием раствора смеси гидроскида и пирофосфата натрия при pH около 13 [3]. Введение в раствор пирофосфата способствует более полному извлечению гуматов вследствие разрыва их связей с ионами поливалентных металлов, в основном кальция, за счет образования пирофосфатных комплексов этих металлов. Образующиеся при щелочной экстракции растворы обрабатываются далее минеральными кислотами, в результате чего из них осаждаются ГК. Последние содержат определенное количество минеральных примесей, которые при последующем анализе ГК вносят значительные погрешности в его результаты. Поэтому необходимым этапом при получении чистых препаратов ГК является предварительное удаление минеральных примесей.

Перспективными методами деминерализации растворов являются мембранные. Ранее нами [4] исследован процесс диализной очистки щелочных почвенных экстрактов с использованием инертных мембран, и выявлена достаточно низкая скорость процесса деминерализации. Экспрессность процесса может быть достигнута использованием метода электродиализа с ионообменными мембранами [5] с регулированием интенсивности мембранного массопереноса электрическими параметрами. Представляется, что введение в процесс получения препаратов ГК стадии электромембранной деминерализации щелочных почвенных экстрактов позволит добиться их повышенной чистоты. Методом анализа и идентификации протонодонорных и протоноакцепторных функциональных групп в молекулах органических соединений является потенциметрическое титрование. Этот метод используется при анализе состава и свойств ГК [2,6].

Целью данной работы было совершенствование процесса получения чистых препаратов ГК путем введения стадии электромембранной очистки щелочных почвенных экстрактов и выявление влияния этой стадии на состав и кислотно-основные свойства полученных препаратов.

Эксперимент

Объектом исследования были гуминовые кислоты, выделенные из целинного образца чернозема выщелоченного по стандартной методике [3]. Навеска почвы обрабатывалась 0,1 М раствором пирофосфата натрия в 0,1 М гидроксиде натрия в течение 24 часов при комнатной температуре. Полученный экстракт центрифугированием отделялся от твердой фазы и разделялся на две части. Из первой действием раствора хлороводородной кислоты до pH 1,5-2,0 осаждались ГК, которые далее также центрифугированием отделялись от раствора и высушивались на воздухе. Другая часть щелочного экстракта подвергалась деминерализации путем электродиализа с ионообменными мембранами в аппарате, схема которого показана на рис. 1.

Экстракт помещался в центральную секцию 4, ограниченную катионообменной МК-40 и анионообменной МА-40 мембранами. В секции 1, 3, 5, 7 заливалась дистиллированная вода, а в буферные 2 и 6 – 2 М раствор нитрата калия. Аппарат включался в цепь постоянного тока и процесс электролиза проводился в гальваностатическом режиме при плотности тока 100 А/м^2 . Под действием градиента

электрического потенциала катионы из секции 4 через мембрану МК-40 переносились в секцию 5, а анионы через мембрану МА-40 - в секцию 3, в результате чего проходила деминерализация экстракта. Процесс вели до момента, когда вследствие увеличения степени деминерализации достигалась предельная плотность тока, в результате чего раствор секции 4 подкислялся до pH 1,5-2,0, а ГК выпадали в осадок. Далее центрифугированием осадок отделялся от раствора и высушивался на воздухе.

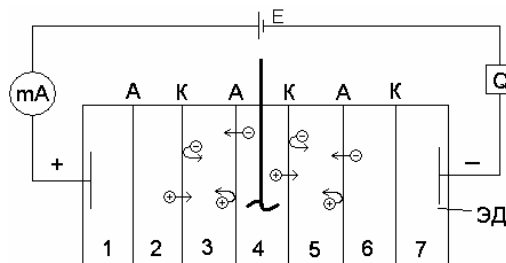


Рис. 1. Схема установки для электродиализа. ЭД- электродиализатор, 1-7 – секции электродиализатора, А-анионообменные, К-катионообменные мембраны, Е -источник постоянного тока, Q-кулономер, mA-миллиамперметр, ⊕-катионы, ⊖-анионы

Образцы ГК анализировались методом потенциометрического титрования на иономере рН-150. К 50 мг образца добавлялись 20 мл дистиллированной воды, 2,5 мл 1 М раствора KNO_3 , и при постоянном перемешивании проводилось алкаиметрическое титрование 0,1 М раствором NaOH с фиксированием pH после добавления каждой порции титранта объемом 0,1 мл. После достижения pH около 11,5 титрование прекращали и полученный раствор титровали ацидиметрически 0,1 М раствором HCl до pH около 2,5. По полученным зависимостям «рН – объем титранта» строили интегральные и дифференциальные кривые титрования. Обработка дифференциальных кривых титрования проводилась методом линейной фильтрации по трем точкам. Учет объемов щелочи и кислоты, пошедших на титрование их избытков, проводили с использованием функции Грана [2].

1. ацидиметрическое титрование: $(V_0+V)[OH^-]=C_{HCl}(V_b-V)$,

2. алкаиметрическое титрование: $(V_0+V)[H^+]=C_{NaOH}(V_a-V)$,

где $[OH^-]=10^{pH-14}$, $[H^+]=10^{pH}$, V_0 – исходный объем титруемого раствора, V_b – объем титранта, необходимый для нейтрализации сильного основания (NaOH в титруемом растворе), V_a – объем титранта, необходимый для нейтрализации сильной кислоты (избытка HCl в титруемом растворе), C_{HCl} и C_{NaOH} – концентрация титранта (HCl или NaOH соответственно).

Содержание функциональных групп в ГК определяли по разности объемов титрантов, определяемых по максимумам на дифференциальных кривых титрования, а рК функциональных групп – по уравнению Гендерсона-Хассельбаха [7]:

$$pK = pH - \lg(\alpha/1 - \alpha),$$

где α – степень ионизации функциональных групп, pH – величина, соответствующая $\alpha = 0,5$

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 и 3 показаны кривые титрования препаратов ГК, полученных осаждением из щелочного экстракта хлороводородной кислотой (рис. 2) и

выделенных при их электромембранной деминерализации (рис. 3). На кривых алкалометрического титрования ГК, полученных кислотным осаждением (рис. 2а), наблюдается несколько скачков, некоторые из которых весьма незначительны. Однако скачок в области рН 8-9 достаточно хорошо выражен и соответствует концу титрования карбоксильных функциональных групп [8]. Сравнение данных для ГК, не прошедших и прошедших электромембранную очистку экстрактов показывает, что в последнем случае (рис. 3а) количество скачков снижается до четырех, и они, за исключением последнего, выражены более четко. На кривых ацидиметрического титрования гуматов (рис. 2б, 3б) в обоих случаях наблюдается по два явно выраженных скачка, однако для ГК, полученных при электродиализе экстрактов, они также более четко выражены. Следует отметить, что на рисунках 2 и 3 показаны данные, полученные в трехкратной повторности и кривые титрования более близко расположены в случае, когда ГК получены с использованием электродиализа щелочных экстрактов.

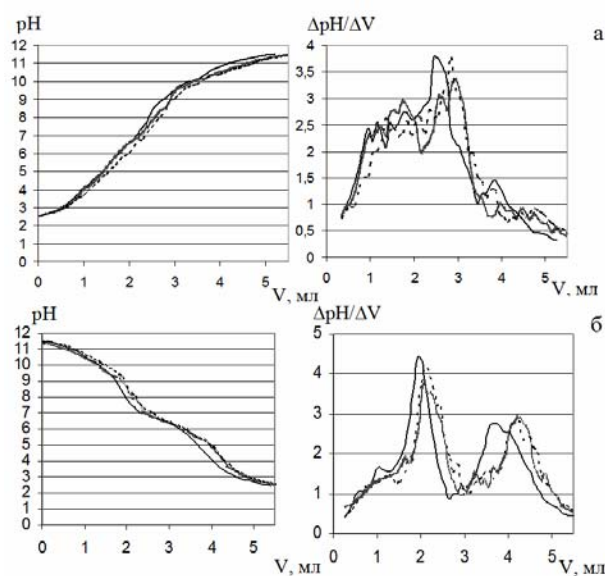


Рис. 2. Кривые алкалометрического (а) и ацидиметрического (б) титрования ГК полученных осаждением из щелочного экстракта хлороводородной кислотой

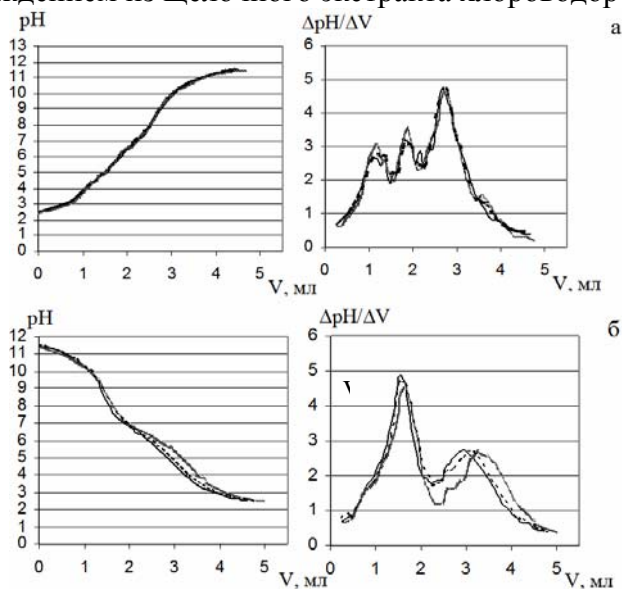


Рис. 3. Кривые алкалометрического (а) и ацидиметрического (б) титрования ГК полученных электродиализом щелочных экстрактов

Таблица 1. Содержание протонодонорных и протоноакцепторных групп ГК (Е, ммоль/г) и их силовые показатели

Титрование	ГК без очистки		ГК очищенные электродиализом	
	pK	Е, ммоль/г	pK	Е, ммоль/г
алкалометрическое	3,81±0,05	0,37±0,12	3,80±0,08	0,63±0,02
	4,16±0,02	0,48±0,09	4,94±0,04	1,34±0
	4,77±0,12	0,45±0,14	7,07±0,08	1,63±0,04
	5,41±0,25	0,53±0,12	9,98±0,01	1,66±0,05
	6,67±0,27	1,37±0,34		
	8,41±0,63	0,91±0,18		
ацидиметрическое	9,95±0,18	1,73±0,30		
	9,77±0,20	2,20±0,19	9,66±0,06	1,48±0,12
	6,36±0,18	3,99±0,31	6,36±0,07	2,99±0,28

В табл. 1 приведены результаты расчета содержания протонодонорных и протоноакцепторных групп ГК и их силовых показателей. Сравнение данных для ГК, выделенных кислотным осаждением из экстрактов и при их электролизе позволяет сделать вывод о том, что во втором случае из экстракта удаляется часть веществ, содержащих кислотные группы. По-видимому, они принадлежат низкомолекулярным веществам, которые образуются при гидролитическом отщеплении боковых цепей ГК (аминокислоты, глюконовые кислоты). Кроме того, при электролизе экстрактов из смеси удаляются кислые соли экрагента – пирофосфорной кислоты.

Обращают на себя внимание следующие закономерности. Во-первых, общее содержание протонодонорных функциональных групп в ГК, полученных с использованием электродиализа, снижается, что подтверждает предположение об удалении из экстрактов низкомолекулярных веществ кислотного характера, а во-вторых, гораздо большая точность анализов в этом случае. Так, пересчет относительных стандартных отклонений показанных в таблице 1, в проценты при определении содержания функциональных групп в ГК, полученных кислотным осаждением колеблется в пределах 17,5-32,5, а при электролизе 0-3,2 %. Аналогичный расчет для pK показывает – 0,6-7,5% для ГК, полученных кислотным осаждением и 0,1-2,1% - при электролизе экстрактов. Полученные ацидиметрическим титрованием гуматов данные также говорят о снижении содержания функциональных групп в ГК, полученных с использованием электродиализа (табл.1).

Качественный анализ полученных результатов представляет большие трудности. Известно, что ГК имеет очень сложное строение. Взаимное влияние атомов в их молекулах, электронные эффекты значительно влияют на кислотно-основные свойства ГК. Поэтому простое сравнение pK их функциональных групп с аналогичными величинами для низкомолекулярных соединений вряд ли может быть корректным и не позволяет определить, к какому конкретному фрагменту в молекуле относится данная функциональная группа. Однако с достаточной достоверностью можно утверждать, что определяемые алкалометрическим титрованием функциональные группы в очищенных препаратах являются карбоксильными, что соответствует известным данным [2, 6].

Возникает вопрос, к каким фрагментам ГК относятся функциональные группы с pK 9,98, в очищенных электродиализом препаратах, полученные при алкалометрическом титровании (табл. 1). Известно, что близкими к этим значениям

pK обладают фенолы различного строения [9]. Полученные ацидиметрическим титрованием гуматов значения pK (9,66) также близки к этой величине, а достаточно близкое количественное содержание этих групп, определенное при титровании, как щелочью, так и кислотой, позволяет считать, что эти группы относятся к фенольным гидроксогруппам. Следует отметить также, что суммарное содержание функциональных групп с pK 4,94 и 7,07, (2,97 ммоль/г) (табл. 1), определенных алкалометрически, практически совпадает с содержанием функциональных групп, определяемых по второму скачку на кривой ацидиметрического титрования (2,99 ммоль/г). При этом группы с pK 3,80 как достаточно сильно диссоциированные, ацидиметрически не определяются (рис. 3б).

Заключение

1. Установлено, что применение электродиализа с ионообменными мембранами при деминерализации щелочных экстрактов чернозема выщелоченного позволяет выделять из них препараты ГК повышенной чистоты.

2. Методом потенциометрического титрования выявлено содержание в препаратах ГК функциональных групп различной кислотности и определены их силовые показатели.

3. Установлено наличие в очищенных препаратах ГК трех типов карбоксильных групп, а также фенольных гидроксогрупп.

Список литературы

1. Орлов Д.С. Химия почв: М.: МГУ, 1992.-400 с.
2. Заварзина А.Г., Демин В.В. Кислотно-основные свойства гуминовых кислот различного происхождения по данным потенциометрического титрования // Почвоведение, 1999, №10. – С. 1246-1254.
3. Практикум по почвоведению /Под ред. И.С. Кауричева. – М.: Агропромиздат, 1986. – 336 с.
4. Котов В.В. и др. / Диализ щелочных почвенных экстрактов с использованием целлофановых мембран // Сорбционные и хроматографические процессы, 2008, Том 8. Выпуск 5. – С. 732-738.
5. Шапошник В.А. Кинетика электродиализа. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. – 176 с.
6. Стекольников К.Е. и др. / Изменение кислотно-основных свойств гуминовых кислот под воздействием удобрений и меллиорантов // Почвоведение, 2004, №6. – С. 713-718.
7. Гельферих. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 491 с.
8. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. М.: Высш. шк., 2002. – 351 с.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967.-392 с.

Ненахов Дмитрий Владимирович – аспирант кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета имени К.Д. Глинки, Воронеж, тел. (4732)537678

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

Котов Владимир Васильевич - д.х.н., профессор кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета имени К.Д. Глинки, тел. (4732)537678

Стекольников Константин Егорович – кандидат сельскохозяйственных наук, заведующий кафедрой почвоведения Воронежского государственного аграрного университета имени К.Д. Глинки, Воронеж, тел. (4732)537172

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

Stekolnikov Konstantin E. – candidate of agricultural sciences, manager of soil science department of Voronezh State Agricultural University, Voronezh, e-mail: soil@agrochem.vsau.ru



УДК 541.16:182

Сорбционные процессы извлечения примесей тяжелых металлов из воды при действии ультразвука в кипящем слое доломита

Милушкин В.М., Ильин А.П.

НИИ высоких напряжений Томского Политехнического Университета, Томск

Поступила в редакцию 14.02.2009 г.

Аннотация

Изучено влияние ультразвука на сорбционную способность доломита растворимых в воде примесей в условиях кипящего слоя доломита. Содержание примесей снижается кратно после обработки в течение 5-10 с. Показано, что воздействие ультразвука на доломит позволяет повысить pH воды без увеличения общей жесткости.

Ключевые слова: кипящий слой, примеси, ультразвук, осаждение, питьевая вода, очистка воды, примеси тяжелых металлов, растворимые примеси, фотоколориметрия

Influence of Ultrasound on Sorption Capability of Dolomite Mineral of Soluble Impurities in Dolomite Boiling Layer Was Studied. Content of Admixtures after 5-10 Second in Some Times Was Decreased. It Was Shown, that the Action of Ultrasound on Dolomite Increased of Water pH with out of Sum Total Hard Water.

Keywords: Basic Words: Boiling Layer, Admixtures, Ultrasound, Precipitation, Water Drink, Cleaning Water Purification, Heavy Metal Admixtures, Soluble Impurities, Photocolorimetry

Введение

Загрязнение рек и озер привело к невозможности их использования в качестве источников питьевой воды. Поэтому в ряде регионов России стали использовать подземные воды. В процессе изучения состава подземных вод оказалось, что во многих регионах России водоносные горизонты характеризуются повышенным содержанием железа, фтора, меди, свинца и других нормируемых микроэлементов [1-5]. В последнее десятилетие в России были обстоятельно изучены причинно-следственные связи неинфекционной заболеваемости населения с природным и антропогенным загрязнением питьевой воды [6].

К стойким химическим загрязнителям кумулятивного действия со специфическими токсическими свойствами относятся и тяжелые металлы. Содержание тяжелых металлов в природных водах значительно превышает установленные нормативами СанПин [7] значения предельно-допустимых концентраций в питьевой воде.

Тяжелые металлы относятся к неорганическим компонентам воды, способным оказывать вредное влияние на здоровье человека.

Альтернативным методом оптимизации водообеспечения индивидуальных потребителей перспективным являются доочистка воды с использованием аппаратов малой и средней производительности с использованием природных сорбентов [8]. Их низкая себестоимость и распространенность по территории России позволяет расширить масштаб их применения для очистки воды. Наиболее перспективный в плане очистки воды согласно ранее проведенным исследованиям [9-12] является минерал доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).

Вместе с тем проведенные исследования не позволили реализовать все его возможности в очистке воды от примесей тяжелых металлов. Было установлено, что природный доломит имеет высокие показатели сорбции растворимых примесей тяжелых металлов. Так же было отмечено, что механическое воздействие на доломит с частотой 50 Гц недостаточно [12] и, для увеличения скорости сорбции, следовательно, производительности, необходимо это воздействие усилить.

Целью настоящей работы являлось исследование процессов извлечения из воды примесей железа(II) и (III), меди(II), ртути(II) в кипящем слое доломита при действии ультразвука, а также исследование влияния продуктов истирания доломита на интенсификацию процесса сорбции.

Эксперимент

В работе в качестве сорбента использовали природный минерал – доломит Советского месторождения Республики Алтай, который предварительно был измельчен механическим способом в шаровой мельнице. Частицы минерала имели форму многогранников светло-серого цвета без блеска. Они имели следующие характеристики: насыпная плотность фракции (1-3мм) – 1460 кг/м^3 , водопоглощение – 2,8 %, пористость – 0,2 %, площадь удельная поверхности частиц – $0,17 \text{ м}^2/\text{г}$.

Химический состав был представлен основной фазой CaCO_3 и MgCO_3 .

Для определения pH брали образец измельченного доломита массой 20 г и помещали в стеклянную емкость, куда затем заливали водопроводную воду в объеме 250 мл. После этого емкость с водой и доломитом помещали в устройство ультразвуковой обработки, где воздействовали ультразвуком определенный период времени, после чего проводили измерение pH воды.

Для изучения влияния доломита на содержание примесей ионов кальция и магния в качестве модельного раствора использовали водопроводную воду. Общую жесткость модельного раствора определялась по ГОСТ Р52407-2005. Параллельно определяли карбонатную жесткость модельного раствора по РД 52.24.403-2007.

Анализ элементного состава осадка взвеси проводили с помощью микроанализатора «Link», установленного на микроскопе JSM-840. Элементный состав поверхностного и приповерхностного слоев осадка взвеси толщиной 5 нм определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, начиная с элемента фосфора.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) основана на анализе с помощью электронного спектрометра энергетического распределения фотоэлектронов, покидающих поверхность образца при его облучении монохроматическим рентгеновским излучением. Статистическая обработка экспериментальных данных проводилась по стандартной схеме [13]. Средняя квадратичная ошибка среднего арифметического измерения составляла не более 5%.

Определение массовой концентрации железа(II) и (III) проводили путем колориметрирования окрашенного соединения сульфата железа(II) (ГОСТ 4148) с сульфосалициловой кислотой. Оптическую плотность измеряли в диапазоне длин волн 400-430 нм (фотоколориметр КФК-3). Для определения концентрации примесей железа использовали калибровочный график. Суммарная погрешность измерений составляла $0,02 \pm 0,01$ мг/дм³ [14].

Для определения содержания примесей меди (II) использовали колориметрирование желто-коричневого комплекса меди(II) с диэтилдитиокарбаматом натрия. Для устранения мешающего влияния железа и солей жесткости в анализируемый раствор ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) ГОСТ 4165 добавляли раствор сегнетовой соли. Для определения концентрации меди(II) также использовали метод калибровочного графика [15].

Содержание примесей ртути (II) в модельном растворе определяли по методике, основанной на методе инверсионной вольтамперметрии (ИВ), которая была разработана в Томском политехническом университете [16]. Процесс измерений в методе ИВ состоит из двух основных стадий: электронакопления ртути $\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}^0$ на поверхности золотографитового индикаторного электрода и затем электрорастворения примеси ртути. Измерительная ячейка представляла собой трехэлектродную систему с хлоридсеребряным электродом сравнения. Фоновый электролит - это раствор, содержащий азотную кислоту концентрацией 0,12 моль/л и раствор соли золота концентрацией (по Au^{3+}) 100 мг/л. Процесс электрорастворения ртути с поверхности электрода и регистрацию аналитического сигнала на вольтамперограмме выполняли при линейно меняющемся потенциале (от 0,00В до +0,85). Регистрируемая при электрорастворении вольтамперограмма имеет один максимум при $E = 0,60\text{В}$. Потенциал максимума (тока пика) характеризует природу анализируемого элемента, а величина максимального тока пропорциональна концентрации ртути. Концентрацию ртути в испытуемых растворах определяли по методу добавок государственных стандартных образцов (ГСО).

Обработку воды проводили на экспериментальной установке, блок схема которой представлена на рис. 1.

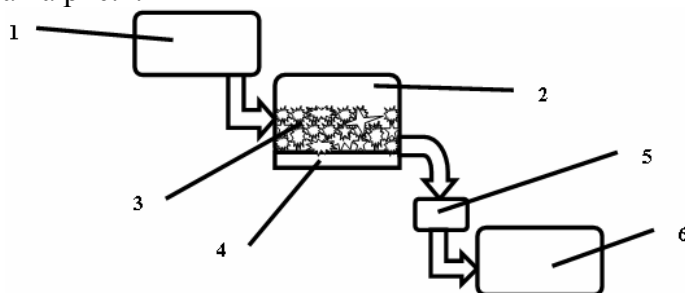


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки

Экспериментальная установка построена таким образом, что вода проходит через ее емкости самотеком, т.е. под действием сил гравитации. Очищаемый модельный раствор из стеклянной емкости 1 подавали в металлическую емкость 2, в которую предварительно засыпали сорбционную загрузку 3 доломита (фракции 2; 4; 6; мм), к дну которой присоединены источники ультразвука 4 (мощность - 15 Вт/см², частота - 22кГц). Под воздействием источника ультразвуковых колебаний частицы доломита находятся в состоянии хаотического движения (циркуляции) и соударении, создают кипящий слой. При механическом действии поверхность доломита обновляется, что было визуально отмечено по появлению сначала опалесценции, а затем и по помутнению раствора. Продукты механического измельчения переходят в

активную к сорбции взвесь. Таким образом, в условиях кипящего слоя из воды осаждаются растворимые примеси. Очищенная вода самотеком подается в осветлитель 5, откуда она далее поступает в накопитель очищенной воды 6.

Обсуждение результатов

В табл.1 приведены результаты определения pH от времени обработки воды в кипящем слое доломита под действием ультразвука.

Таблица 1. Зависимость pH воды от времени обработки в присутствии доломита водопроводной воды ультразвуком

Время воздействия ультразвуком, с	0	5	10	20	40	80	160	320	640
pH воды	7,4	7,48	7,49	7,52	7,53	7,63	7,7	7,73	7,81

В результате воздействия ультразвука на воду с доломитом происходит увеличение pH, в первые 5 секунд на 1%, в последующие 60 с на 3%, а за 600 с на 5,5%.

В табл.2 представлены результаты изменения жесткости модельного раствора в кипящем слое доломита под действием ультразвука.

Таблица 2. Жесткости воды от времени ее при обработки в кипящем слое доломита при действии ультразвука

Время обработки, с	Определяемый элемент	Полученный результат анализа	ПДК
0	Жесткость общая	$5,97 \pm 0,90$ °Ж	7,0 °Ж
5		$5,86 \pm 0,88$ °Ж	
10		$5,88 \pm 0,88$ °Ж	
20		$5,94 \pm 0,89$ °Ж	
40		$5,91 \pm 0,89$ °Ж	
80		$6,00 \pm 0,90$ °Ж	
0	Кальций	$95,06 \pm 4,38$ мг/л	180 мг/л
5		$92,70 \pm 4,29$ мг/л	
10		$93,10 \pm 4,30$ мг/л	
20		$92,70 \pm 4,29$ мг/л	
40		$92,90 \pm 4,29$ мг/л	
80		$93,10 \pm 4,30$ мг/л	

Влияние ультразвука на интенсификацию сорбции посредством осаждения на активную сорбционную взвесь изучали с использованием водопроводной воды В табл.3. приведены данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) осадка взвеси после обработки водопроводной воды в кипящем слое доломита при действии ультразвука

В результате воздействия ультразвука на доломит происходит интенсификация сорбции растворимых в воде примесей железа и кремния.

Таблица 3. Результаты анализа содержания химических элементов в осадке

Содержание элемента, % мас.	Ca	Fe	Si
Осадок взвеси после обработки водопроводной воды в кипящем слое доломита без действия ультразвука	100	-	-
Осадок взвеси после обработки водопроводной воды в кипящем слое доломита под действием ультразвука	95,08	1,06	3,86
Осадок взвеси после обработки модельного раствора с примесью никеля в кипящем слое доломита под действием ультразвука	98,83	1,17	-
Осадок взвеси после обработки модельного раствора с примесью меди (II) в кипящем слое доломита под действием ультразвука	98,93	0,25	0,82

В табл.4 представлены значения экспериментальных концентраций примесей тяжелых металлов железа(II) и (III), меди(II) и ртути(II) до и после обработки в кипящем слое доломита при действии ультразвука.

Таблица 4. Зависимость концентрации растворимых примесей железа(II) и (III), меди(II), ртути(II) модельных растворов от времени обработки в присутствии доломита ультразвуком

Примесь в воде, мг/л		Железо(II) и (III)	Медь(II)	Ртуть(II)
Исходная концентрация, мг/л		2,30	4,70	0,00100
Время обработки ультразвуком, с.	5	0,23	1,95	0,00055
	10	0,22	0,95	0,00039
	20	0,23	1,10	0,00037
	40	0,19	1,85	0,00037

Модельный раствор Fe^{2+} был приготовлен из сульфата железа (II). Согласно полученным результатам (табл.4) ультразвуковое воздействие на доломит приводит к тому, что основной технический эффект - снижение содержания примеси железа (II) и (III) достигается уже после 10с обработки ультразвуком. При дальнейшей увеличении времени обработки до 40с наблюдается постоянство оптической плотности раствора и, соответственно, содержания железа (0,19 - 0,32мг/л).

Для оценки влияния массы доломита на эффективность обработки воды ультразвуком была проведена обработка воды в присутствии образцов доломита различной массы (рис.2).

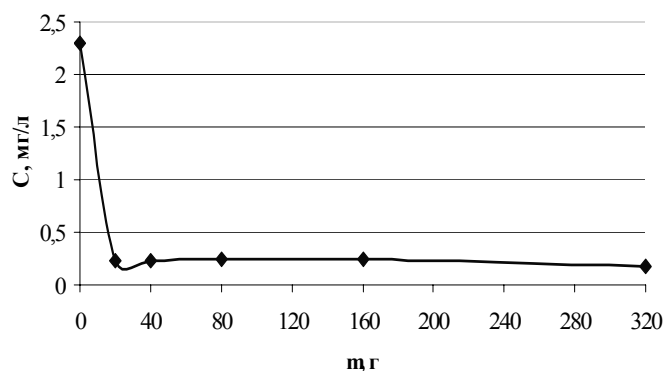


Рис.2. Зависимость концентрации растворимых примесей железа(II) и (III) после обработки воды ультразвуком от массы загрузки доломита

Таким образом, после обработки воды УЗ в течение 10с концентрация железа в воде снижается \approx в 10 раз и затем остается практически постоянной $\approx 0,2$ мг/л.

Осаждение растворимых примесей меди (II) изучали с использованием модельного раствора, приготовленного из сульфата меди. За первые 5с произошло снижение концентрации примеси меди(II) в 2,4 раза, а за следующие 10 с – еще в 2,0 раза. С увеличением времени обработки наблюдались колебания концентрации примеси Cu(II) в очищаемой воде, тем не менее, за 20-40с обработки достигалось устойчивое снижение концентрации \approx в 4 раза.

Для изучения влияния ультразвука на осаждение ионов ртути(II) был приготовлен модельный раствор с концентрацией 0,001мг ртути(II) в 1л раствора. Под действием ультразвука в течении 5 с концентрация примеси ртути (II) снизилась в $\approx 1,8$ раза, а после 20 с – в 2,7 раза.

Заключение

- При воздействии ультразвука на доломит возможно увеличение рН, что дает возможность более полного осаждения гидроксидов тяжелых металлов.
- Установлено, что общая жесткость обработанной водопроводной воды не изменяется и остается в пределах погрешности, а карбонатная жесткость уменьшается на 1,1 %.
- Примесь кремния, содержащаяся в водопроводной воде (10,68 мг/л), в процессе обработки воды в кипящем слое под действием ультразвука соосаждается с примесями на активной к сорбции взвеси (3,86 мг/л), и уменьшается на 27,7 %.
- Показано, что применение ультразвукового воздействия на доломит многократно повышает активность доломита к сорбции примесей тяжелых металлов из воды. За 5-10 с ультразвукового воздействия концентрация железа(II) и железа(III) снизилась \sim в 10 раз, меди(II) – в 4,4 раза, ртути (II) - \sim в 2 раза. Примеси тяжелых металлов удаляются из воды путем соосаждения на механически активированной поверхности доломита и на дисперсных продуктах измельчения доломита под действием ультразвука.
- Метод обработки воды ультразвуком в кипящем слое доломита рекомендуется для доочистки питьевой воды и доведения ее показателей до международных стандартов.

Список литературы

1. Зуев В.А., Картавых О.В., Шварцев С.Л. Химический состав подземных вод Томского водозабора // Обской вестник, 1994. Т.3,4. С.69-77.
2. Дюкарев А.Г., Львов Ю.А., Хмелев В.А. и др. Природные ресурсы Томской области. Новосибирск: Наука. Сиб.Отд-ние. 1991. 176 с.
3. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропинина Е.А. К вопросу о безреагентной очистке подземных вод Западной Сибири // Материалы IV международной научно-практической конференции «Хозяйственно-питьевая и сточные воды: проблемы очистки и использования», май 2002г. Пенза: Изд-во «Приволжский Дом знаний», 2002. С.69-71.

4. Кузьмина Э.М., Смирнова Т.А. Роль соединений фтора в предупреждении стоматологических заболеваний // Профилактика и укрепление здоровья. 2001. Т.3.- С.17-22.
5. Агафонова Н.И., Тихановская Г.А., Лебедева Е.А. // Проблемы экологии на пути к устойчивому развитию регионов. Материалы Междунар. Науч.-техн. конф. (Вологда, 17-19 мая 2001г.) Вологда: ВоГТУ. 2001. С.216-158.
6. Волкотруб Л.П., Егоров И.М. Питьевая вода Томска гигиенический аспект. Томск. Изд-во Науч.тех.литер. 2003. 184 с.
7. Санитарно - эпидемиологические правила и нормативы СанПин- 21.4.1074-01. М.: Минздрав России. 2002. 101 с.
8. Кац Б.М., Стрикаленко Т.В., Длубовская Р.М. Доочистка Днестровской водопроводной воды с помощью бытового фильтра // Химия и технология воды. 1993. Т.15. Вып 11-12. С.772-776.
9. Казанцева Н.М., Ильина Л.А., Золотова Т.П. Использование доломита в очистке сточных вод // Химия и технология воды. 1996. Т.18. Вып 5. С. 555-557.
10. Мамченко А.В., Кий Н.Н., Чернова Л.Г.. Исследование влияния способов модификации природного доломита на деманганацию воды. // Химия и технология воды. 2008. Т.30. Вып 4. С 347-357.
11. Никифоров А.Ю. Ильина Л.А., Сударушкин А.Т. Использование природного доломита и его термомодифицированных форм для очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 1999. Т.42. Вып 4. С 138-140.
12. Годымчук А.Ю. Технология изготовления силикатно-карбонатных сорбентов для очистки воды от катионов тяжелых металлов // Дисс. на соискание уч. степ. к.т.н. Томск. 2003. 141 с.
13. Дерфель К. Статистика в аналитической химии.- М.: Изд-во Мир, 1969, - 242 с.
14. ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая» концентрация железа – М.: ИПК Изд-во стандартов. 1999. 15 с.
15. ГОСТ 4388-72. Методы определения массовой концентрации меди. - М.: ИПК Издательство стандартов. 2001. 10 с.
16. МУ 08-47/162. Воды природные, питьевые и очищенные сточные. Вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации ртути. Томск Изд-во ТПУ. 2005. 10 с.

Милушкин Владимир Михайлович – аспирант особого структурного подразделения «НИИ высоких напряжений» Томского Политехнического Университета, Томск, тел: (3822) 56-46-33

Ильин Александр Петрович – д.х.н., проф., зав.кафедрой общей и неорганической химии ЕНМФ ТПУ, Томск, тел. (3822) 56-46-33

Milushkin Vladimir M. – Post Graduate of the Scientific Research Institute of High Voltages Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: mvmih@rambler.ru

Ilyin Alexander P. – Professor, Head of General and Inorganic Chemistry Department of Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: ilyin@tpu.ru