



УДК 543.5

Методология ионохроматографического анализа сложных смесей с применением математического моделирования

Колотилина Н.К., Полынцева Е.А., Долгоносов А.М.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Поступила в редакцию 11.11.2009 г.

Аннотация

Предложен методологический подход к анализу сложных ионных смесей с применением математической модели. Изложены основные принципы методологии. Описан систематический ход анализа сложного геологического объекта (конденсата фумарольных газов), проведенного в соответствии с предложенным подходом.

Ключевые слова: ионная хроматография, математическое моделирование, систематический ход анализа, идентификация, анализ сложных смесей.

Principles of analysis of complex solutions by ion chromatography using computer simulation is reported. Procedure of determination of inorganic anions in fumarole's gas condensate is described.

Keywords: ion chromatography, mathematical modeling, systematic analysis, identification, complex mixture analysis.

Введение

Ионная хроматография является удобным и универсальным методом, позволяющим проводить вещественный анализ многокомпонентных растворов электролитов различного происхождения. Современные высокотехнологичные ионные хроматографы позволяют решать широкий спектр аналитических задач, как исследовательских, так и в серийном массовом анализе. В настоящее время метод развивается в направлении автоматизации и использования программных продуктов при поиске условий разделения анализируемой смеси [1]. В связи с этим возникла потребность в разработке методологии анализа сложных ионных смесей, позволяющей сформулировать наиболее эффективную процедуру анализа, включающую использование компьютерной программы на базе математической модели, адекватно описывающей хроматографический процесс.

Теоретическая часть

Впервые методология анализа с использованием математической модели была предложена авторами работы [2]. Рассмотрим основные ее положения. Прежде всего, необходима некоторая формализация объекта анализа – многокомпонентной ионной смеси. Назовем базовой смесью ионов раствор, качественный и количественный анализ которого может быть выполнен с помощью одной хроматографической методики (базовой). Число пиков на хроматограмме, полученной при разделении ионов базовым способом, отвечает числу компонентов смеси.

Назовем объект характеристической смесью ионов, если при его анализе выбранным способом число пиков на хроматограмме меньше числа компонентов в растворе, то есть некоторые из ионов не идентифицируются.

Чаще всего проблема идентификации характеристической смеси сводится либо к одному из ниже перечисленных частных случаев, либо к их комбинации:

1. концентрация основного компонента смеси (макрокомпонента) во много раз превышает концентрацию определяемого иона (микрокомпонента);

2. компонент присутствует в анализируемом растворе в количестве, меньшем, чем предел его обнаружения при анализе данным способом;

3. компонент в растворе представлен несколькими ионными формами, соответствующими различным степеням окисления;

4. в смеси присутствуют компоненты, времена удерживания которых при данных условиях разделения совпадают, и соответствующие им хроматографические пики накладываются;

5. в смеси присутствуют компоненты, времена удерживания которых различаются настолько, что они не могут быть определены в одних и тех же условиях эксперимента;

6. анализируемая проба содержит компонент, который не детектируется выбранным способом.

При анализе характеристических смесей базового способа недостаточно, необходимы дополнительные методики.

Любой объект может быть проанализирован с разной степенью глубины и подробности. Так, при анализе природных растворов высокой минерализации (например, морская вода) можно решать задачу идентификации всех присутствующих ионных форм. Тогда, скорее всего, объект будет классифицирован как комбинация шести характеристических случаев, и для анализа потребуется несколько дополнительных методик. Если же ограничиться анализом только среднеудерживаемых макроанионов (хлорида и сульфата), то задача решается базовым способом. Таким образом, при постановке аналитической задачи необходимо установить граница анализа, определить тип анализируемой смеси согласно приведенной классификации и выбрать базовый способ анализа – методику, позволяющую определить большинство целевых компонентов.

Эффективность решения проблем идентификации в анализе характеристических смесей резко возрастает при использовании программы IONCHROM [3], имитирующей работу ионного хроматографа. Исходными данными для проведения расчетных экспериментов по программе являются реальные характеристики хроматографической системы и физико-химические константы, характеризующие компоненты элюента и пробы. IONCHROM позволяет решать три основные задачи математического моделирования:

1. прямая задача – построение теоретической хроматограммы;

2 обратные задачи двух типов:

- исследовательская - определение физико-химических характеристик ионов или уточнение параметров хроматографической системы при сопоставлении теоретической и экспериментальной хроматограмм,
- аналитическая – определение качественного и количественного состава анализируемого образца;

3. задача оптимизации – выбор наилучших условий разделения заданной ионной смеси с помощью выбранной хроматографической системы.

Программа такого уровня описания процесса ионной хроматографии (второй уровень согласно классификации авторов [2]) значительно превосходит по своим возможностям большинство существующих программ, опирающихся при выборе условий разделения на обширные базы экспериментальные данных по результатам разделения большого числа ионов [4].

Систематический ход анализа растворов электролитов с использованием программного средства IONCHROM (или любой другой программы соответствующего уровня моделирования) может быть отображен блок-схемой, представленной на рис. 1.

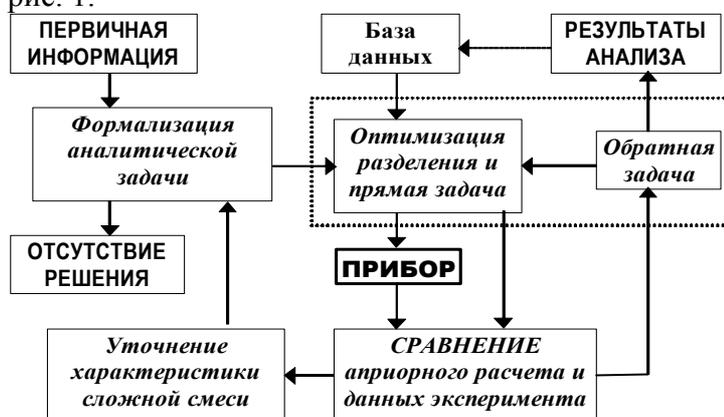


Рис.1. Схема организации анализа сложной ионной смеси с применением математической модели

Как видно из рисунка, предлагаемая процедура анализа сложных смесей предполагает следующие шаги:

1. Постановка задачи и выбор базового способа анализа объекта на основе первичной информации в соответствии с типом ионной смеси;
2. Расчет теоретической хроматограммы (решение прямой задачи) и выбор наилучших условий разделения смеси;
3. Проведение хроматографического эксперимента в выбранных условиях;
4. Сравнение экспериментальной и расчетной хроматограмм;
5. Определение качественного и количественного состава объекта (решение аналитической обратной задачи) при совпадении хроматограмм;
6. При несовпадении хроматограмм - уточнение значений параметров хроматографической системы и физико-химических характеристик ионов (решение исследовательской обратной задачи) или уточнение типа характеристической смеси и корректировка аналитической задачи.

Применение в ходе анализа программного средства позволяет при минимальном числе экспериментов расширять при необходимости границы аналитической задачи, получая дополнительную информацию об объекте исследования на каждой итерации.

В случае невозможности решения поставленной задачи с помощью заданной хроматографической системы необходимо найти дополнительный способ анализа. Численный метод полезен и при создании новой методики: с помощью математической модели можно опробовать различные варианты условий разделения характеристических компонентов, меняя такие параметры, как емкость разделяющего сорбента, состав и рН элюента, ионная форма сорбента-подавителя, скорость элюирования, объем вводимой пробы и т. д.

Экспериментальная часть

Применим описанный выше подход к анализу сложного геологического объекта – щелочного конденсата fumarольных газов. Образцы для анализа и первичная информация об объекте были предоставлены сотрудниками Института экспериментальной минералогии РАН г. Черноголовка. Вулканические (фумарольные) газы образуются при отделении летучих компонентов от магмы. Основным компонентом газов является водяной пар (90-99%). Помимо воды в состав газов входят кислые компоненты – CO_2 , SO_2 , H_2S , HCl , HF , в небольшом количестве присутствуют H_2 , N_2 , O_2 , HBr , HI , инертные газы, углеводороды, летучие соединения ряда металлов. Отбор проб производился методом поглощения вулканических газов 4 М раствором гидроксида калия. Рамки анализа были обозначены исследователями вулканов – определение всех присутствующих ионных форм серы, некоторых анионов галогенов (фторида и хлорида), а также иона аммония в конденсате вулканических газов. Перечень компонентов, подлежащих определению:

1. возможные ионные формы серы: сульфид-, сульфит-, сульфат-, тиосульфат-анионы;
2. галогениды: фторид-, хлорид-анионы;
3. ион аммония.

В качестве базовой методики анализа выбран способ определения большинства среднеудерживаемых анионов - классическая двухколоночная хроматографическая система с кондуктометрическим детектором (подробнее см. рис.1). Измерения проводили на хроматографе «Цвет3006».

По отношению к базовой методике приведенная выше смесь компонентов может быть априори квалифицирована как характеристическая, содержащая полиморфный элемент (серу) и два недетектируемых в данных условиях компонента (сульфид-ион и ион аммония). Очевидно, что для определения последних потребуются дополнительные методики.

Программа IONCHROM настраивалась на проведение расчетных экспериментов по хроматографическому анализу объекта базовым способом. После введения в программу соответствующих исходных данных, адекватность моделирования проверялась по сравнению теоретической и экспериментальной хроматограмм разделения базовой семи среднеудерживаемых анионов (рис. 2).

Хроматографическое поведение анионов сульфита и тиосульфата изучалось дополнительно, поскольку они не определялись и их физико-химические характеристики, необходимые для расчета, отсутствовали в таблице ионов программы. Были получены хроматограммы индивидуальных растворов этих анионов, определены времена удерживания и методом решения обратных задач найдены и внесены в таблицу ионов значения констант обмена на хлорид-ион. Сравнение значений времен удерживания анионов модельной смеси семи анионов, сульфита и тиосульфата при проведении разделения базовым способом позволило

уточнить тип характеристической смеси. Объект анализа содержит два трудно разделяемых аниона (бромид и сульфит), а также тиосульфат-ион, время удерживания которого составляет около часа (Табл. 1), а отвечающий ему пик не может считаться аналитическим сигналом из-за неправильной формы и сильного размытия.

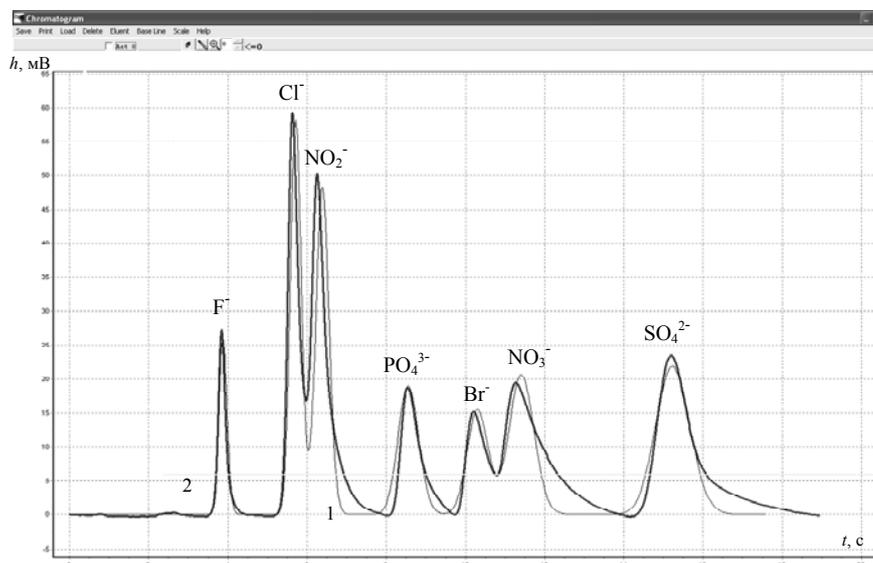


Рис.2. Хроматограммы разделения модельной смеси семи анионов с концентрациями (мг/л) фторид - 2, хлорид - 10, нитрит - 15, фосфат - 25, бромид - 15, нитрат - 20, сульфат - 20): 1 – экспериментальная.; 2 – теоретическая. Двухколоночная схема: разделяющая колонка 120×5 мм с КанК-АСт зернением 14 мкм, емкостью -0.01 мэкв/мл; подавительная колонка 100×10 мм с СПС-SAC зернением 50 мкм в H⁺ - форме. Состав элюента: 2,5 мМ Na₂CO₃ и 3,0 мМ NaHCO₃, скорость элюирования 1,7 мл/мин. Объем пробы - 30 мкл

Таблица 1. Времена удерживания анионов в условиях, соответствующих рис. 2

Анион	Время удерживания, с
Br ⁻	583±7
SO ₃ ²⁻	582±7
S ₂ O ₃ ²⁻	≈ 3600

После полного описания объекта как характеристической смеси, где присутствуют два недетектируемые компонента, полиморфный компонент, пара трудноразделяемых анионов и один сильноудерживаемый компонент, был составлен план экспериментов (в том числе и численных) по решению поставленной аналитической задачи:

- 1.определение анионов фторида, хлорида и сульфата базовым способом;
- 2.выбор численным методом условий разделения анионов бромид и сульфита;
- 3.идентификация компонентов конденсата фумарольных газов в новых условиях хроматографирования;
- 4.выбор численным методом условий определения тиосульфата;
- 5.определение тиосульфата в пробе;
- 6.определение сульфида в конденсате фумарольных газов с помощью специальной методики для анионов слабодиссоциирующих кислот;

7.определение иона аммония с помощью специальной высокоселективной методики.

Результаты эксперимента по определению среднеудерживаемых анионов в пробе представлены на рис.3.

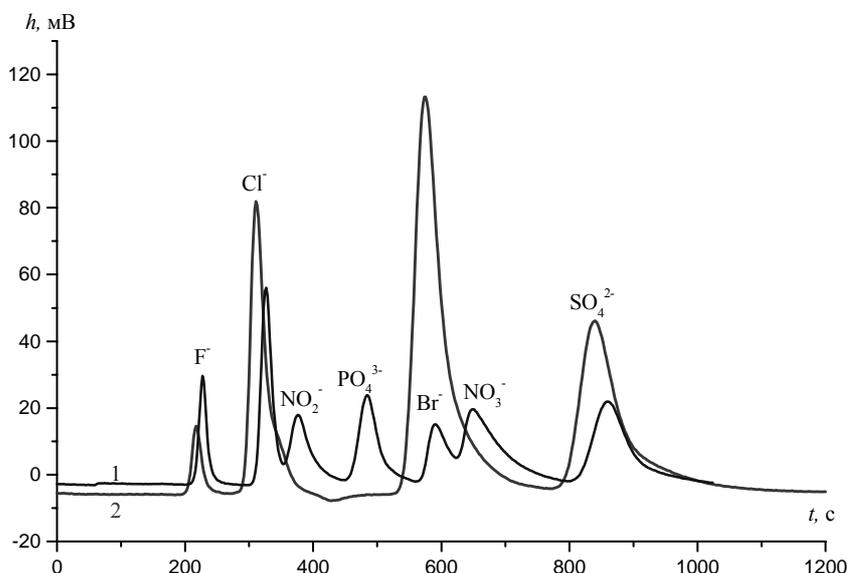


Рис. 3. Хроматограммы: 1 - модельной смеси семи анионов с концентрациями компонентов мг/л: фторид - 2, хлорид - 10, нитрит - 15, фосфат - 25, бромид - 15, нитрат - 20, сульфат - 20; 2 - пробы, разбавленной в 100 раз

Были идентифицированы и количественно определены присутствующие в образце фторид-, хлорид-, и сульфат- анионы. Четвертый пик хроматограммы на рис. 3 по времени удерживания может соответствовать как бромиду, так и сульфит-иону. Исходя из геохимической природы образца, скорее всего, данный компонент являлся сульфит-ионом, однако существует вероятность совместного присутствия бромид и сульфита.

С помощью программы IONCHROM были найдены условия разделения этих компонентов, для чего проведен численный эксперимент, в результате которого была получена теоретическая хроматограмма смеси, содержащей трудно разделяемую пару анионов (базовая методика), и динамическая карта хроматографической системы (ДКХС). ДКХС дает наглядное представление обо всех возможных вариантах разделения заданной смеси ионов на заданной хроматографической системе, что позволяет быстро скорректировать состав элюента и найти условия разделения рассматриваемой пары анионов. Этим условиям отвечают области диаграммы, где полосы, соответствующие сульфиту (4) и бромиду (5) не перекрываются.

Вертикаль I на рис. 4 проведена автоматически в результате расчета в соответствии с заданным составом элюента. Вертикаль II была проведена вручную в ближайшей области разрешения полос бромид- и сульфит- анионов. Точка пересечения вертикали с осью абсцисс определила новый состав элюента, рассчитанный автоматически - 3,2 мМ Na₂CO₃ и 3,3 мМ NaHCO₃.

В полученных условиях были проведены эксперименты – численный и натурный – разделению модельной смесей анионов, где совместно присутствуют SO₃²⁻ и Br⁻. На рис. 5 сопоставлены теоретическая и экспериментальная хроматограммы.

Далее провели эксперимент по идентификации бромида и сульфита в конденсате фумарольных газов. В результате исследования установили, что в образце содержится сульфит-ион и отсутствует бромид-ион (рис. 6).

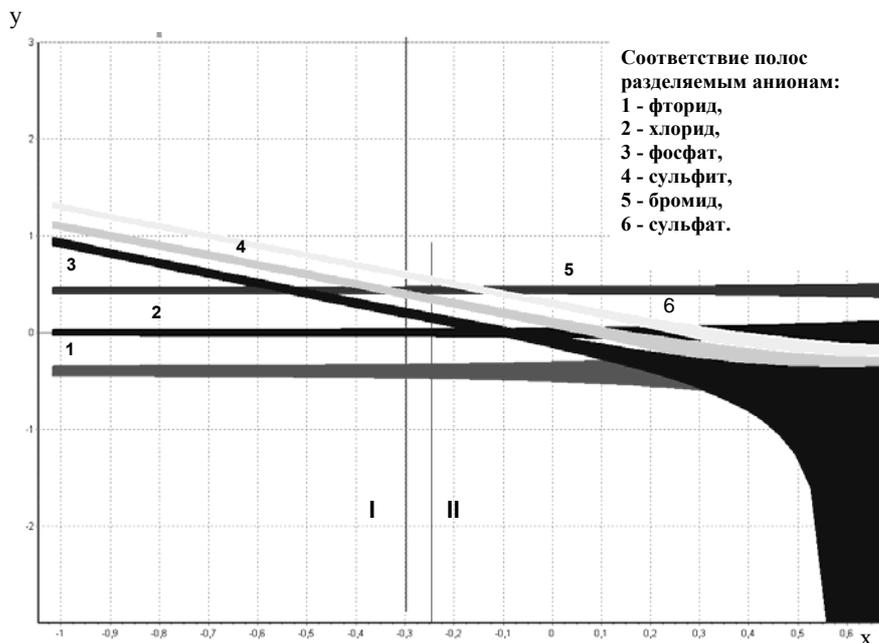


Рис.4. Динамическая карта хроматографической системы. Вертикаль I - исходные условия разделения: элюент: 2,5 мМ Na_2CO_3 и 3,0 мМ NaHCO_3 (полосы сульфита и бромида перекрываются). Вертикаль II - проведена в области разрешения полос. Новый элюент – 3,2 мМ Na_2CO_3 и 3,3 мМ NaHCO_3

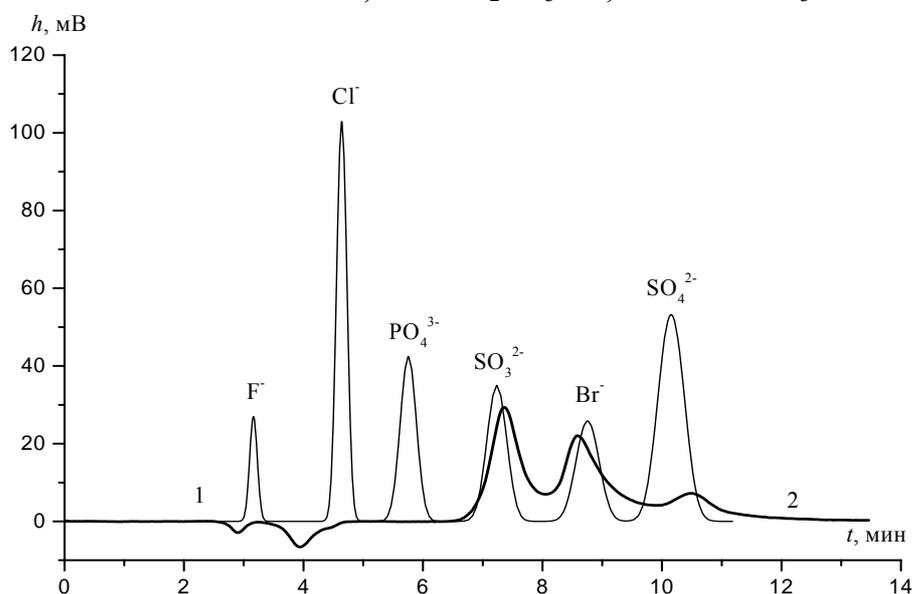


Рис.5. Хроматограммы: 1 – расчетная, смеси анионов с концентрациями мг/л: фторид - 2, хлорид - 10, фосфат - 25, сульфит - 20, бромид - 15, сульфат - 20; 2 – экспериментальная, смеси анионов с концентрациями (мг/л): сульфит - 20, бромид - 15, сульфат - 3. Разделяющая колонка 120×5 мм, КанК-АСт; подавительная колонка 100×10 мм, СПС-SAC в H^+ - форме. Состав элюента – 3,2 мМ Na_2CO_3 и 3,3 мМ NaHCO_3 , скорость подачи 1,7 мл/мин. Объем пробы - 30 мкл

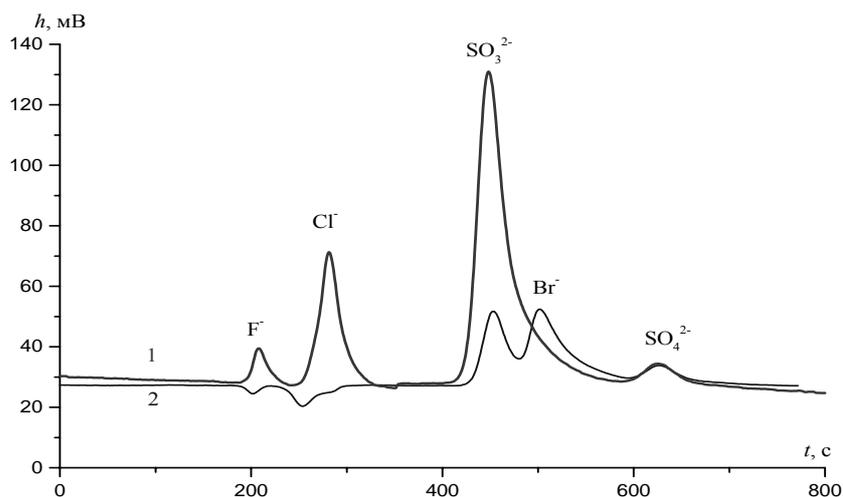


Рис.6. Хроматограммы: 1 - образца, разведенного в 100 раз; 2 – стандартного раствора, содержащего 20 мг/л бромида и 15 мг/л сульфита. Разделяющая колонка 120×5 мм, КанК-АСт; подавительная колонка 100×10 мм, СПС-SAC в H^+ - форме. Состав элюента – 3,2 мМ Na_2CO_3 и 3,3 мМ NaHCO_3 , скорость подачи 1,7 мл/мин. Объем пробы - 30 мкл

Для нахождения условия количественного определения сильноудерживаемого тиосульфат-иона снова использовали численный метод. С помощью ДКХС были найден состав элюента, при котором время удерживания тиосульфата сокращается до 14 минут. Была рассчитана теоретическая хроматограмма разделения смеси анионов (F^- , Cl^- , PO_4^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) в новых условиях (рис.7).

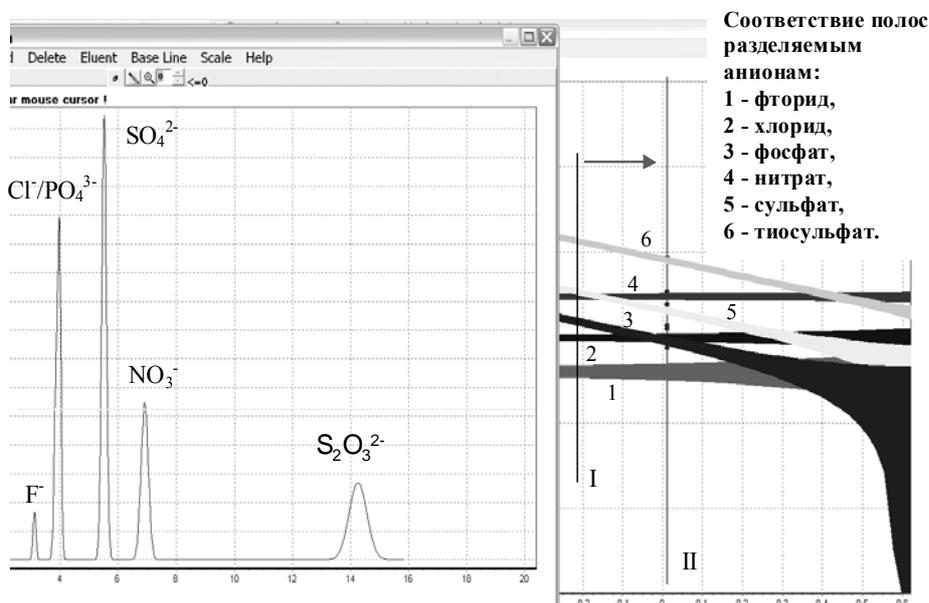


Рис.7. Динамическая карта: вертикаль I соответствует исходным условиям эксперимента, элюент: 2,5 мМ Na_2CO_3 и 3,0 мМ NaHCO_3 ; вертикаль II соответствует новому составу элюента – 13,42 мМ Na_2CO_3 и 3,84 мМ NaHCO_3 . Теоретическая хроматограмма разделения смеси анионов в новых условиях

В новых условиях был проведен эксперимент по определению тиосульфат-иона в реальной пробе. Сравнение теоретической и экспериментальной хроматограмм представлено на рис. 8.

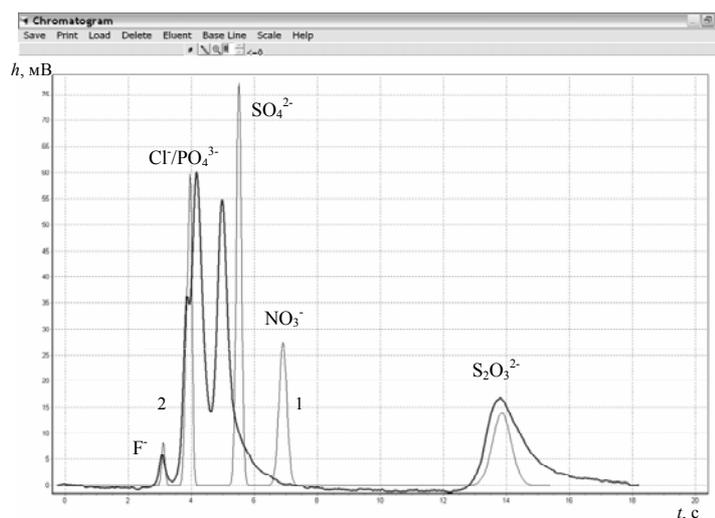


Рис.8. 1 - расчетная хроматограмма смеси анионов с концентрациями анионов в мг/л: фторид - 2, хлорид - 10, фосфат - 25, сульфат - 20, тиосульфат - 20; 2 - экспериментальная хроматограмма пробы, разбавленной в 100 раз. Разделяющая колонка 120×5 мм, КанК-АСТ; подавительная колонка 100×10 мм, СПС-SAC в H^+ - форме. Элюент – 13,42 мМ Na_2CO_3 и 3,84 мМ $NaHCO_3$, скорость элюирования 1,6 мл/мин. Объем пробы - 30 мкл

Как упоминалось выше, сульфид-ион и ион аммония не детектируются в рамках выбранного базового способа анализа. Для их определения использовали дополнительные методики.

Для идентификации сульфид-иона использовали методику определения анионов слабодиссоциирующих кислот при кондуктометрическом детектировании [5]. Согласно методике, проявительная колонка с катионитом в калиевой форме, располагается в хроматографической системе после подавителя в водородной форме. В результате образующаяся в подавителе слабодиссоциирующая сероводородная кислота преобразуется в хорошо проводящую калийную соль и чувствительность определения резко возрастает. На рис. 9 представлены результаты определения сульфид-иона в образце данным способом.

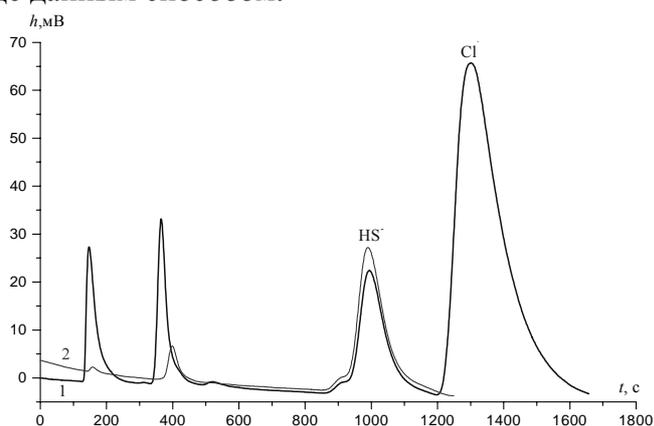
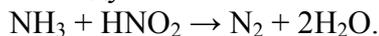


Рис.9. Хроматограммы: 1 - образца, разведенного в 110 раз; 2 - модельного раствора сульфида натрия с концентрацией 9,6 мг/л по сере. Пики компонентов с временами удерживания до 600 с не идентифицировались. Разделяющая колонка 5x120 мм, КанК-АСТ, подавительная колонка 5x120 мм, СПС-SAC-8 в H^+ - форме, проявительная колонка 3x100 мм, СПС-SAC-8 в K^+ - форме. Элюент 3 мМ $NaOH$, расход 1,9 мл/мин, объем пробы - 30 мкл

Для определения содержания в пробах аммония была использована оригинальная ионохроматографическая методика [6], основанная на селективной реакции между ионами аммония и азотистой кислотой, протекающая в кислой среде:



В качестве реактора используется подавитель в водородной форме, а нитрит-ион включен в состав щелочного элюента. Ион аммония детектируется в виде отрицательного пика на фоне хорошо проводящего элюента.

Результаты определения иона аммония в образце описанным способом представлены на рис.10.

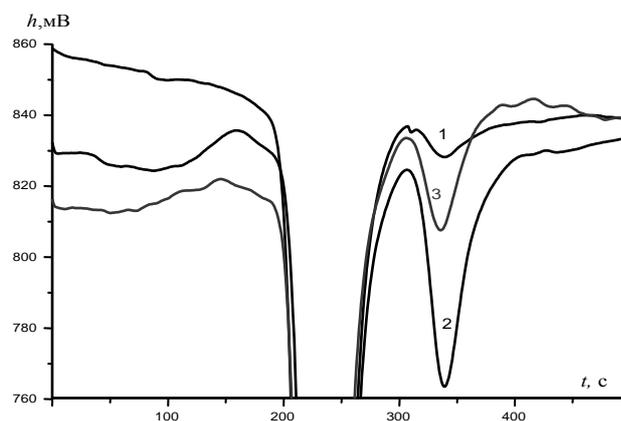


Рис.10. Хроматограммы: 1 и 2 - модельных растворов иона аммония с концентрациями 1,8 и 10 мг/л, 3 - анализируемого образца, разбавленного в 10 раз. Разделяющая колонка: 4x100мм, КанК-БП; подавительная колонка 8x100мм, СПС-SAC-8 в H^+ - форме. Элюент: 4,8 мМ NaOH и 1,1 мМ NaNO_2 , скорость подачи 1,2 мл/мин. Объем пробы - 30 мкм

Результаты решения поставленной аналитической задачи представлены в табл.2.

Таблица 2. Результаты определения анионов в щелочном конденсате фумарольных газов

Ионы, г/л						
F^-	Cl^-	SO_3^{2-}	S^{2-}	SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	NH_4^+
0,10±0,01	1,70±0,05	10,5±0,5	0,90±0,04	2,2±0,2	7,0±0,5	0,004±0,001

Заключение

Описанный выше систематический ход ионохроматографического анализа сложного геологического объекта (конденсат фумарольных газов) продемонстрировал эффективность предлагаемой методологии анализа многокомпонентных растворов электролитов. Априорная классификация объекта и постановка аналитической задачи позволили составить четкий план исследований. Численный эксперимент на базе математической модели второго уровня описания и соответствующей программы стал неотъемлемой частью процедуры анализа. Использование программного средства IONCHROM позволило решить проблемы идентификации сложной смеси ионов, повысить правильность анализа, сведя к минимуму количество рутинного эксперимента.

Список литературы

1. Haddad P.R., Nesterenko P.N., Buchberger W. Recent developments and emerging directions in ion chromatography // Journal of Chromatography A. - 2008. - V.1184. - P.456-473.
2. Долгоносов А.М., Сеньявин М.М., Волощик И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография // М. Наука. - 1993. - 350 с.
3. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г. Программа адекватного моделирования IONCHROM - эффективное средство решения практических задач ионной хроматографии // Журнал Аналитической Химии. - 2002. - Т.57, №12. - С.1276-1283.
4. Madden J.E., Shaw M.J., Dicoski G.W., Avdalovic N., Haddad P.R. Simulation and optimization of retention in ion chromatography using virtual column 2 software // Analytical Chemistry. - 2002. - V.74. - P.6023-6030.
5. Колотилина Н.К., Долгоносов А.М. Ионохроматографическое определение боратов и сульфидов с использованием проявительной колонки // Журнал Аналитической химии. - 2005. - Т.60. - № 8. - С. 832-836.
6. Dolgonosov A.M., Krachak A.N. Highly selective ion chromatographic determination of ammonium ions in waters with a suppressor as postcolumn reactor // Journal of Chromatography A. - 1993. - V.670. - P.351-353.

Колотилина Надежда Константиновна – научный сотрудник лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН., Москва, тел 9397032 nkolotilina@mail.ru

Полынцева Евгения Александровна – аспирантка лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

Долгоносов Анатолий Михайлович д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

Kolotilina Nadezhda K. – Researcher of the Sorption Method Laboratory of GEOKHI RAS. nkolotilina@mail.ru

Polyntseva Evgeniya A. – Post-graduate of the Sorption Method Laboratory of GEOKHI RAS.

Dolgonosov Anatoly M. – Dr. Sci. (Chem.), Leading researcher of the Sorption Method Laboratory of GEOKHI RAS.



УДК 543.544

Выявление возможностей сорбента Purosep-200 на основе сверхсшитого полистирола при анализе водо- и жирорастворимых витаминов

Руденко А.О., Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Даванков В.А.

Институт элементарных соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Поступила в редакцию 13.05.2009 г.

Аннотация

Сверхсшитые полистирольные сорбенты успешно используются в твёрдофазной экстракции (ТФЭ), а недавно нашли применение также и в колонках для высокоэффективной жидкостной хроматографии. В данной работе выявлены возможности сверхсшитого сорбента Purosep-200 при анализе водо- и жирорастворимых витаминов в объектах сложного растительного происхождения (кормах, комбикормах и биологически-активных добавках). Получены значения коэффициентов извлечения витаминов и предложен способ очистки и концентрирования экстрактов реальных объектов. Проведена сравнительная характеристика сорбента Purosep-200 и модифицированного силикагеля (С18) при анализе витаминов.

Ключевые слова: Высокоэффективная жидкостная хроматография, твёрдофазная экстракция, сверхсшитый сорбент, обращено-фазовый сорбент, водорастворимые витамины, жирорастворимые витамины, витамины В1, В2, В6, В3, А, D2, D3, Е.

Hypercrosslinked polystyrene adsorbents are successfully used in solid-phase extraction (SPE). Also it has been recently shown, that this adsorbents can be used as a packing material for high performance liquid chromatography column. In this work possibilities of hypercrosslinked adsorbent Purosep-200 in the analysis of water- and fat-soluble vitamins in complex matrixes (forages, mixed fodders and biologically-active additives) are revealed. The recovery values of vitamins have been obtained and method of clearing and concentration of extracts of real objects has been suggested. The comparative characteristic of Purosep-200 and modified silica (C18) in the analysis of vitamins has been carried out.

Keywords: High performance liquid chromatography, solid-phase extraction, hypercrosslinked adsorbent, reversed-phase adsorbent, water-soluble vitamins, fat-soluble vitamins, vitamins B1, B2, B6, B3, A, D2, D3, E.

Введение

Анализ органических веществ таких, как витамины и аминокислоты в растительных объектах и биологических жидкостях методом ВЭЖХ с ультрафиолетовым детектированием представляет весьма сложную задачу из-за

наличия большого числа сопутствующих компонентов и, как следствие, перегруженности хроматографического профиля. Всё это приводит к получению недостоверных результатов и ухудшает пределы обнаружения аналитов. Для решения этой проблемы применяют различные варианты очистки и концентрирования экстрактов. Наиболее часто используемым является метод твёрдофазной экстракции (ТФЭ) целевых компонентов на обращенно-фазовых сорбентах типа C8 и C18, [1 - 4].

В недавнее время в качестве сорбентов для ТФЭ и жидкостной хроматографии были предложены новые полимерные материалы [5 - 7]. Однако сорбенты такого типа не заняли достойного места в жидкостной хроматографии, по сравнению, например, ещё с модифицированным силикагелем. Основной причиной этого является плохая осведомленность и непонимание со стороны многих пользователей особенностей механизма сорбции и удерживания на сверхсшитых полимерных сорбентах. Механизм сорбции и удерживания подробно описан Даванковым и сотр. в работах [8,9]. При этом в отличие от прочих полимерных материалов, сверхсшитые полистирольные сорбенты могут обладать как микро-, так и макропорами, имеют удельную площадь поверхности более $1000 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ и активно вступают в π - π взаимодействия с определяемыми соединениями [10]

Одной из интересных особенностей этих полимерных сорбентов является их способность набухать как в полярных, так и в неполярных растворителях, а также крайне низкая плотность (т.е. высокая пористость) в сухом состоянии. Тенденция к набуханию и особый вид пористости позволяют сверхсшитому полистиролу проявлять превосходные адсорбционные характеристики при анализе как полярных, так и неполярных органических веществ [11]. Кроме характерных для сверхсшитого полистирола нанопор размером 20-40 Å, этот материал имеет ещё и широкие транспортные поры размером в несколько сотен Å.

Наиболее широко изученной сферой применения этих сорбентов на сегодняшний день является анализ конденсированных ароматических углеводородов, например, нафталина или соединений фенольного ряда в сточных и питьевых водах [12,13]. К тому же сверхсшитые сорбенты широко используются для удаления пестицидов из воды [14], а также сорбции паров органических растворителей (алканов, ацетона, метанола) [15].

Цель настоящей работы – выявление возможностей сверхсшитого полистирольного бипористого сорбента Purosep-200 для анализа водо- и жирорастворимых витаминов в объектах сложного растительного происхождения (кормах, комбикормах, биологически-активных добавках).

Эксперимент

Аппаратура. Определение витаминов проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20 Prominence (Япония) с ультрафиолетовым детектированием в режиме градиентного элюирования; хроматографическая колонка 120x2.1 мм Supelco Discovery C18 зернением 5 мкм (США); подвижная фаза – ацетонитрил- и фосфатный буфер (рН 2,5, 11,5 mM). Использовали стандартные образцы следующих витаминов («Sigma», США): никотиновая кислота (B3 или PP), никотинамид (B3 или PP), пиридоксин гидрохлорид (B6), рибофлавин (B2), тиамин гидрохлорид (B1), холекальциферол (D3), эргокальциферол (D2), ретинол ацетат (A), токоферол ацетат (E) (Рис. 1).

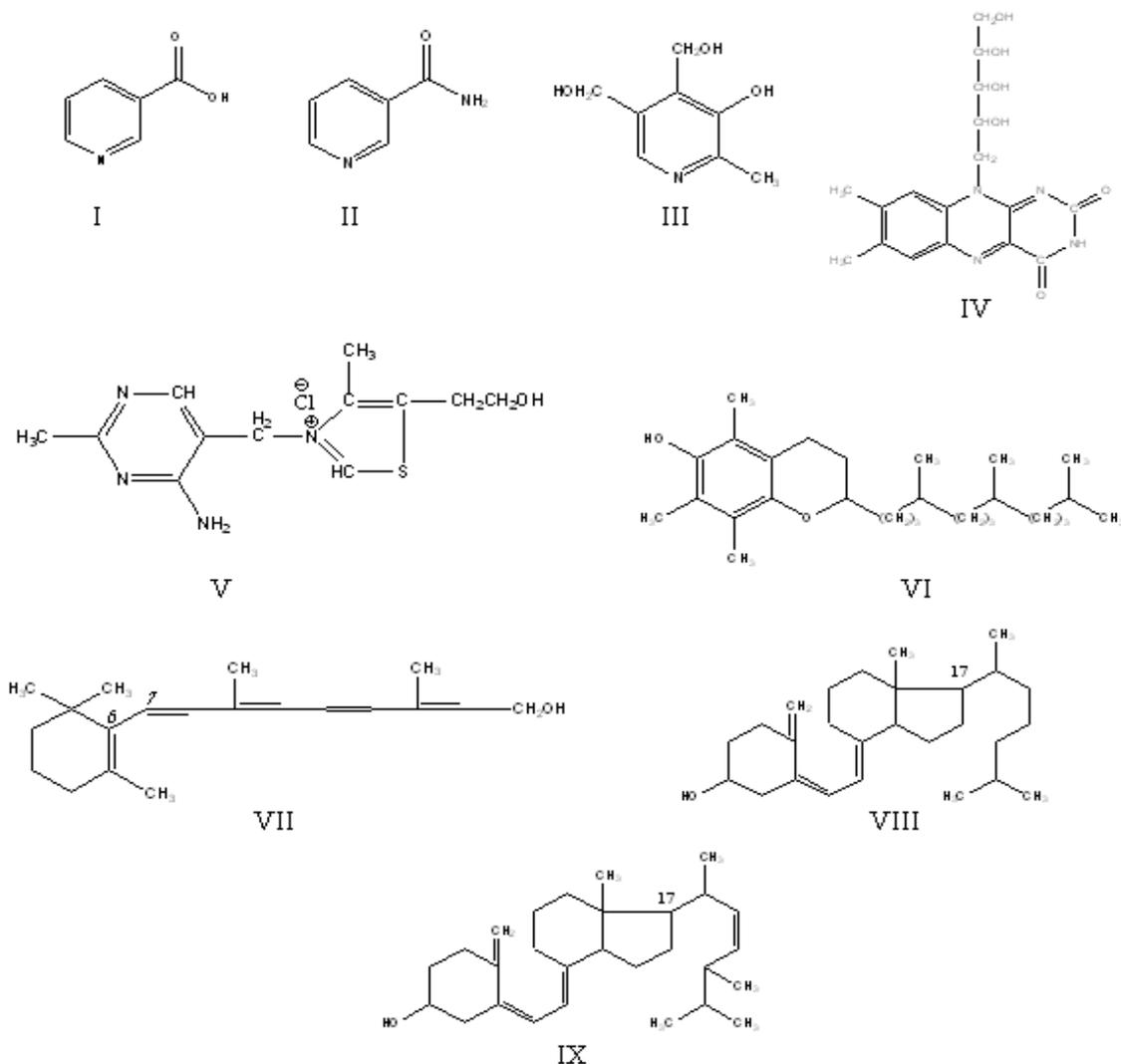


Рис. 1. Структуры определяемых водо- и жирорастворимых витаминов.

I – никотиновая кислота, II – никотинамид, III – пиридоксин, IV – рибофлавин, V – тиамин, VI – токоферол, VII – ретинол, VIII – холекальциферол, IX – эргокальциферол.

В работе использовали бидистиллированную воду, метанол (х.ч.) («Вектон», Россия), сорбенты для твёрдофазной экстракции Purosep-200 и Sep-Pak C18.

Готовили индивидуальные растворы определяемых соединений с концентрацией ~ 5 ppm. Оптимизировали условия хроматографического разделения отдельно водо- и жирорастворимых витаминов. Значения площадей пиков использовали для последующего расчёта коэффициентов извлечения витаминов.

Далее 100 мг сорбентов для ТФЭ (Purosep-200 и Sep-Pak C18) помещали в подготовленные стеклянные трубки (диаметр 3 мм, длина 150 мм). Сорбенты готовили к работе следующим образом: Purosep-200 промывали 10 мл хлористого метилена, 5 мл метилового спирта и 3 мл бидистиллированной воды; Sep-Pak C18 промывали 10 мл метанола и затем 10 мл бидистиллированной воды.

1 мл раствора водорастворимых витаминов вносили в подготовленные указанным образом сорбционные трубки. Растворы пропускали через сорбенты со скоростью ~ 0,5 мл/мин, и по окончании - сорбенты промывали 1 мл бидистиллированной воды и обдували струёй азота. Аналиты элюировали с

сорбентов 5 мл нагретого до 60⁰ С метилового спирта. Полученные элюаты собирали в отдельные виалы; растворитель упаривали досуха под струёй азота. Сухие остатки растворяли в 1 мл смеси метанол – вода в соотношении 50 : 50 (объёмн.), и раствор фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм.

При анализе жирорастворимых витаминов 1 мл метанольного раствора со скоростью ~ 0,5 мл/мин пропускали через подготовленные трубки с сорбентами. Затем сорбенты промывали 1 мл метилового спирта, и аналиты элюировали 10 мл хлористого метилена. Полученные элюаты собирали в отдельные виалы. Растворитель упаривали досуха под струёй азота. Сухие остаток растворяли в 1 мл метанола и фильтровали.

Значения рассчитанных коэффициентов извлечения приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения коэффициентов извлечения водо- и жирорастворимых витаминов при индивидуальном определении на сорбентах Purosep 200 и Sep-Pak C18 (N = 5, P = 0,95)

Соединение	Рибофлавин		Тиамин	
	Purosep 200	Sep-Pak C18	Purosep 200	Sep-Pak C18
Сорбент				
α	0,98 ± 0,02	0.94 ± 0.03	0,89 ± 0,02	0.86 ± 0.06
Соединение	Никотинамид		Никотиновая к-та	
	Purosep 200	Sep-Pak C18	Purosep 200	Sep-Pak C18
Сорбент				
α	0,99 ± 0,02	0.85 ± 0.06	0,99 ± 0,01	0.77 ± 0.04
Соединение	Пиридоксин		Ретинола ацетат	
	Purosep 200	Sep-Pak C18	Purosep 200	Sep-Pak C18
Сорбент				
α	0,94 ± 0,04	0.75 ± 0.06	0,92 ± 0,01	0,68 ± 0,07
Соединение	Холекальциферол		Токоферола ацетат	
	Purosep 200	Sep-Pak C18	Purosep 200	Sep-Pak C18
Сорбент				
α	0,97 ± 0,02	0,71 ± 0,03	0,92 ± 0,03	0,78 ± 0,04
Соединение	Эргокальциферол			
	Purosep 200	Sep-Pak C18		
Сорбент				
α	0,96 ± 0,02	0,71 ± 0,04		

Установлено, что для анализа жирорастворимых витаминов (Табл. 1) более предпочтительным является сорбент Purosep 200.

Далее готовили стандартный раствор водо- и жирорастворимых витаминов известной концентрации, используя в качестве растворителя систему метанол – вода в соотношении 90 : 10 (объёмн.). Были оптимизированы условия совместного определения водо- и жирорастворимых витаминов (градиентное элюирование с использованием в качестве подвижной фазы метанол – раствор фосфорной кислоты: рН 2,0); 1 мл смеси со скоростью ~ 0,5 мл/мин вносили в подготовленную трубку с сорбентом Purosep-200, сорбент промывали 1 мл бидистиллированной воды и обдували струёй азота, и затем проводилось фракционное элюирование аналитов: вначале - смесью метанол : изопропиловый спирт (30 : 70 объёмн.), а затем – хлористым метиленом. Полученные элюаты объединяли и упаривали досуха в токе азота. Сухой остаток растворяли в 1 мл смеси метанол – вода (90 : 10, объёмн.) и фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм.

На рис. 2 представлена хроматограмма смеси водо- и жирорастворимых витаминов после фракционного элюирования.

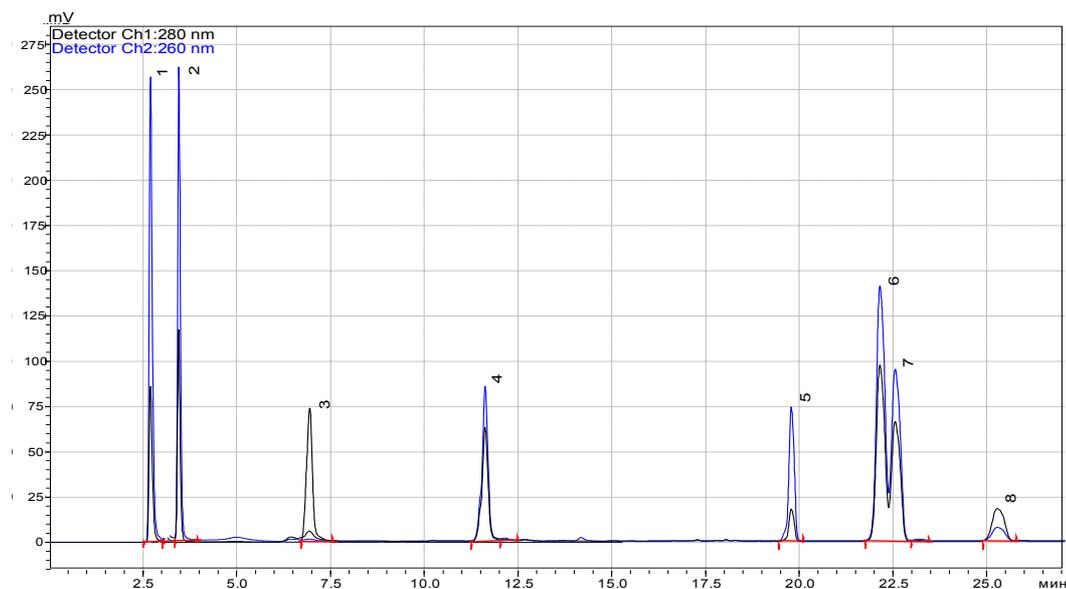


Рис. 2. Хроматограмма стандартной смеси водо- и жирорастворимых витаминов (1-никотиновая кислота, 2-тиамин, 3-пиридоксин, 4-рибофлавин, 5-ретинола ацетат, 6-эргокальциферол, 7-холекальциферол, 8-токоферола ацетат) Прибор: Shimadzu LC-20AD Prominence, детектор диодная матрица. Колонка: Supelco Discovery C18 120 x 2,1, 5 мкм. Элюент: фосфорная кислота (рН=2,0): метанол, λ : 280 и 260/265/328 нм.

На основании полученных хроматографических данных по площадям пиков рассчитывали коэффициенты извлечения витаминов (Табл. 2).

Таблица 2. Коэффициенты извлечения витаминов на сорбенте Purosep 200 при совместном определении (N = 5, P = 0.95)

Витамин	α
Никотиновая кислота	0,99 ± 0,01
Никотинамид	0,98 ± 0,04
Пиридоксин	0,93 ± 0,04
Тиамин	0,91 ± 0,03
Рибофлавин	0,97 ± 0,02
Ретинола ацетат	0,93 ± 0,02
Холекальциферол	0,95 ± 0,03
Эргокальциферол	0,94 ± 0,04
Токоферола ацетат	0,90 ± 0,03

В качестве объекта анализа использовали комбикорма, корма и биологически-активные добавки. Пробоподготовка включала жидкостную экстракцию смесью изопропиловый спирт : вода (80:20, объемн.), центрифугирование, очистку и концентрирование экстрактов методом ТФЭ. Для этого навеску корма массой 3 г помещали в коническую колбу на 100 мл и с помощью мерной пипетки добавляли 15 мл смеси изопропиловый спирт : вода (80:20, объемн.). Содержимое колбы перемешивали магнитной мешалкой при температуре 50⁰С в течение 10 мин. После этого колбу охлаждали до комнатной температуры и центрифугировали в течение 3-

х мин при 8000 об/мин. Далее 7 мл экстракта помещали в подготовленную колонку с сорбентом Purosep-200. Проводили фракционное элюирование витаминов описанным выше способом. Полученные элюаты объединяли и упаривали досуха под струёй азота. Сухой остаток растворяли в 1 мл смеси метанол : вода и фильтровали через мембранный фильтр.

На рис. 3 представлена хроматограмма комбикорма после очистки.

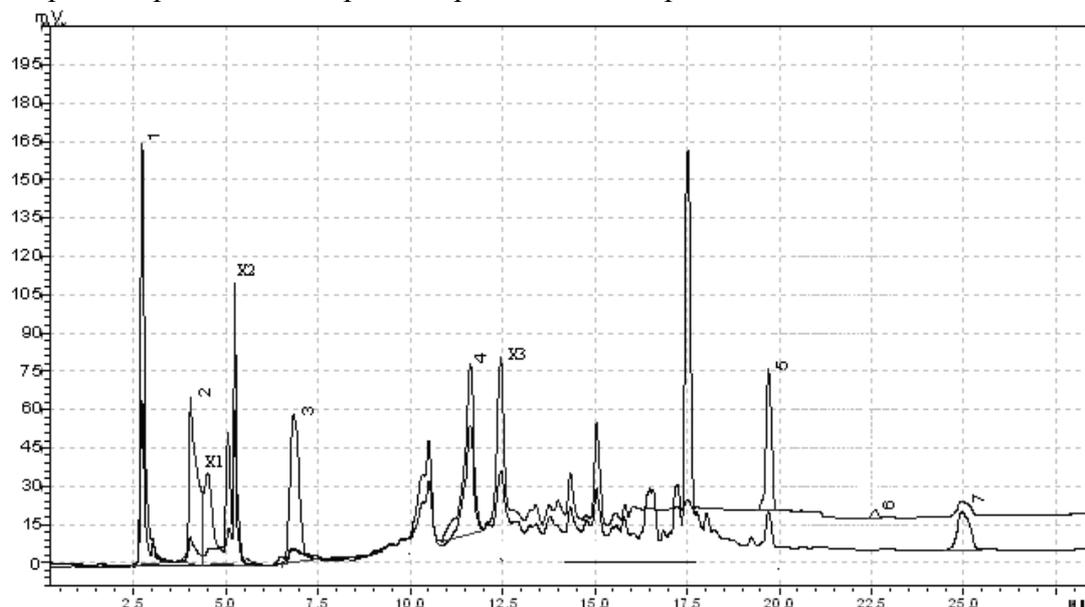


Рис. 3. Хроматограмма экстракта комбикорма ПК-6 после очистки и концентрирования на сорбенте Purosep 200. (1-никотиновая кислота (B₃), 2-тиамин (B₁), 3-пиридоксин (B₆), 4-рибофлавин (B₂), 5-ретинола ацетат (A), 6-холекальциферол (D₃), 7-токоферола ацетат (E)). Прибор: Shimadzu LC-20AD Prominence, детектор диодная матрица. Колонка: Supelco Discovery C18 120 x 2,1, 5 мкм. Элюент: фосфорная кислота (рН=2,0) : метанол, λ : 280 и 260/265/328 нм.

Результаты и их обсуждение

На модельных растворах и реальных объектах выявлены возможности сверхсшитого полистирольного сорбента Purosep-200. Сравнением обращённо-фазового сорбента Sep-Pak C18 и сверхсшитого полимера Purosep-200 показано, что сорбент Purosep-200, благодаря своей более развитой пористой структуре и характерному механизму удерживания (π - π взаимодействия с молекулами целевых компонентов), позволяет за один аналитический цикл решить такую сложную аналитическую задачу, как одновременное концентрирование гидрофильных (водорастворимые витамины) и гидрофобных (жирорастворимые витамины) соединений (рис. 2). Высоких коэффициентов извлечения витаминов при совместном определении полярных и неполярных компонентов удалось достичь при использовании фракционного элюирования из сорбента. Применение данного метода десорбции значительно уменьшает время, затрачиваемое на анализ. При аналогичной процедуре пробоподготовки обращённо-фазовые силикагелевые сорбенты не обеспечивают приемлемого извлечения жирорастворимых витаминов (таблица 1). Коэффициенты извлечения, полученные для двух сорбентов, показывают, что сверхсшитый превосходит модифицированный силикагель по сорбционным характеристикам, что и позволило в значительной степени упростить

анализ. Также, существенным достоинством сверхшитого сорбента Purosep-200 является возможность сорбировать витамины как из водных, так и из органических растворителей. При этом извлечение целевых компонентов в обоих случаях превышает 90 % и остаётся практически постоянным.

Анализ сложных объектов, в особенности объектов растительного происхождения, содержащих большое число примесей и сопутствующих компонентов, требует серьёзной пробоподготовки, занимающей до 80 % времени анализа. Проблема анализа растительных объектов в большинстве случаев остаётся нерешённой. Использование сверхшитого сорбента позволило существенно разгрузить хроматографический профиль и снизить влияние мешающих компонентов (рис. 2), а также провести одновременный анализ водо- и жирорастворимых витаминов.

Список литературы

1. Ekinci R., Kadakal C. Determination of seven water-soluble vitamins in tarhana, a traditional turkish cereal food, by high performance liquid chromatography // *J. Chrom. A.* 2005. V. 43. P. 289.
2. ГОСТ Р 50929-96 Премиксы. Методы определения витаминов группы В. М.: ИПК Издательство стандартов, 1996. 17 с.
3. Буланова А.В., Полякова Ю.Л. Хроматография в медицине и биологии, Самара: 2006. 105 с.
4. Захарова А.М., Рейнгеверц М.Д. Биологически-активные добавки, премиксы, корма, комбикорма, комбикормовое сырьё. Методика выполнения измерений массовой доли водорастворимых витаминов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. ФГУП «РНЦ «Прикладная химия»», СПб: 2008.
5. Hennion M.-C. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography // *J. Chrom.* 1999. V. 856. P. 3-54.
6. Sabik H., Jeannot R., Roudeau B. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters // *J. Chrom.* 2000. V. 885. P. 217-236.
7. Leonard M. New packing materials for protein chromatography // *J. Chrom.* 1997. V. 699. P. 3-27.
8. 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. Chrom. A.* 2004. V. 1030. P. 17-24.
9. Davankov V.A., Sychov C.S., Ilyin M.M., Sochilina K.O. Hypercrosslinked polystyrene as a novel type of high-performance liquid chromatography column packing material. Mechanisms of retention // *J. Chrom. A.* 2003. V. 987. P. 67-75.
10. Fontanals N., Galia M., Cormack A.G., Marce R.M., Sherrington D.C., Borrull F. Evaluation of a new hypercrosslinked polymer as a sorbent for solid-phase extraction of polar compounds // *J. Chrom. A.* 2005. V. 1075. P. 51-56.
11. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: state-of-art mini-review // *J. React & Funct. Polym.* 2002. V. 53. P. 193-203.
12. Long C., Li A., Wu H., Zhang Q. Adsorption of naphthalene onto macroporous and hypercrosslinked polymeric adsorbent^ effect of pore structure of adsorbents on thermodynamic and kinetic properties // *J. Coll. & Surf.* 2009. V. 333. P. 150-155.

13. Li A., Zhang Q., Zhang G., Chen J., Fei Z., Liu F. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent // J. Chemosph. 2002. V. 47. P. 981-989.

14. Streat M., Sweetland L.A. and F., Graduate. Removal of pesticides from water using hypercrosslinked polymer phases: part 1 – physical and chemical characterization of adsorbents // J. Proc Safety & Environ. Protec. 1998 V. 76. P. 115-126.

15. Rosenberg G.I., Shabaeva A.S., Moryakov V.S., Musin T.G., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Sorption properties of hypercrosslinked polystyrene sorbents // J. React & Funct. Polym. 1983. V. 1. P. 175-182.

Руденко Андрей Олегович – аспирант кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета, тел. (812) 428-40-44

Карцова Людмила Алексеевна – д.х.н., профессор кафедры органической химии Санкт-Петербургского государственного университета, тел. (812) 428-40-44

Даванков Вадим Александрович – д.х.н., Профессор, заведующий лабораторией Института элементоорганических соединений РАН, тел. (499) 135-64-71

Rudenko Andrey O. – the post-graduate student of analytic chemistry department of chemical faculty, St. Petersburg state university, e-mail: andrew_r@inbox.ru

Kartsova Ludmila A. – Dr.Sc.Chem. the professor of organic chemistry department of chemical faculty, St. Petersburg state university, e-mail: kartsova@gmail.com

Davankov Vadim A. – Dr.Sc.Chem., Prof., Head of Department Institute of Organo-Element Compounds, Russ. Acad. Sci., davank@ineos.ac.ru



УДК 543.54

Хроматографическое и электрофоретическое определение катехоламинов, метанефринов и 3,4-дигидроксифенилаланина в моче и плазме крови

Сидорова А.А.

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
ЦКП «Аналитическая спектроскопия», Санкт-Петербург*

Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 9.11.2009 г.

Аннотация

Описаны различные процедуры пробоподготовки биологических объектов (мочи и плазмы крови), включающие твердофазную экстракцию с использованием оксида алюминия и сильного катионита, позволяющие с высокими степенями экстракции (~ 90%) извлекать катехоламины, метанефрины и 3,4-дигидроксифенилаланин. Проведена сравнительная оценка методов капиллярного зонного электрофореза с УФ-детектированием и обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с амперометрическим детектированием при исследовании содержания катехоламинов и метанефринов в моче и плазме крови.

Ключевые слова: катехоламины, метанефрины, 3,4 дигидроксифенилаланин, ВЭЖХ, капиллярный электрофорез, твердофазная экстракция

Various procedures of sample preparation of biological objects (urine and blood plasma), including SPE with aluminum oxide and strong cation exchange sorbent were investigated. The efficiency of catecholamines, metanephines and 3,4-dihydroxyphenylalanine extraction was 90%. The capillary zone electrophoresis with UV detection and reversed-phase high performance liquid chromatography with amperometric detection were compared for catecholamines and metanephines analysis in urine and blood plasma.

Keywords: catecholamines, methanephine, 3,4-dihydroxyphenylalanine, HPLC, capillary electrophoresis, solid-phase extraction

Введение

Катехоламины (адреналин, норадреналин, дофамин) и их метаболиты (метанефрин, норметанефрин) являются важнейшими нейротрансмиттерами [1 – 3]. Они участвуют в обменных и энергетических процессах, осуществляя передачу импульсов возбуждения и торможения нервной системы. При расстройствах функций мозга, заболеваниях ЦНС значительно увеличивается содержание катехоламинов в различных биологических объектах: спинномозговой жидкости, крови, моче, структурах мозга [1, 2].

У больных с феохромоцитомой концентрация катехоламинов в крови увеличивается в 10 — 100 раз. При гипертонической болезни содержание катехоламинов в крови находится на верхней границе нормы или увеличено в 1,5 — 2 раза. Контроль концентрации катехоламинов и их метаболитов является важным этапом дифференциальной диагностики артериальной гипертензии, мониторинга опухолей надпочечников и нервной ткани (феохромоцитом и нейробластом) [1, 3].

Катехоламины образуются в организме в результате декарбоксилирования небелковых аминокислот. Из 3,4-дигидроксифенилаланина (ДОФА) синтезируется дофамин. Он является одновременно предшественником адреналина и норадреналина, которые, в свою очередь, продуцируют метанефрины (Рис. 1) [2, 3]. Нарушение метаболизма дофамина является основной причиной болезни Паркинсона, для лечения которой применяется препарат на основе 3,4-дигидроксифенилаланина (*L*-ДОФА).

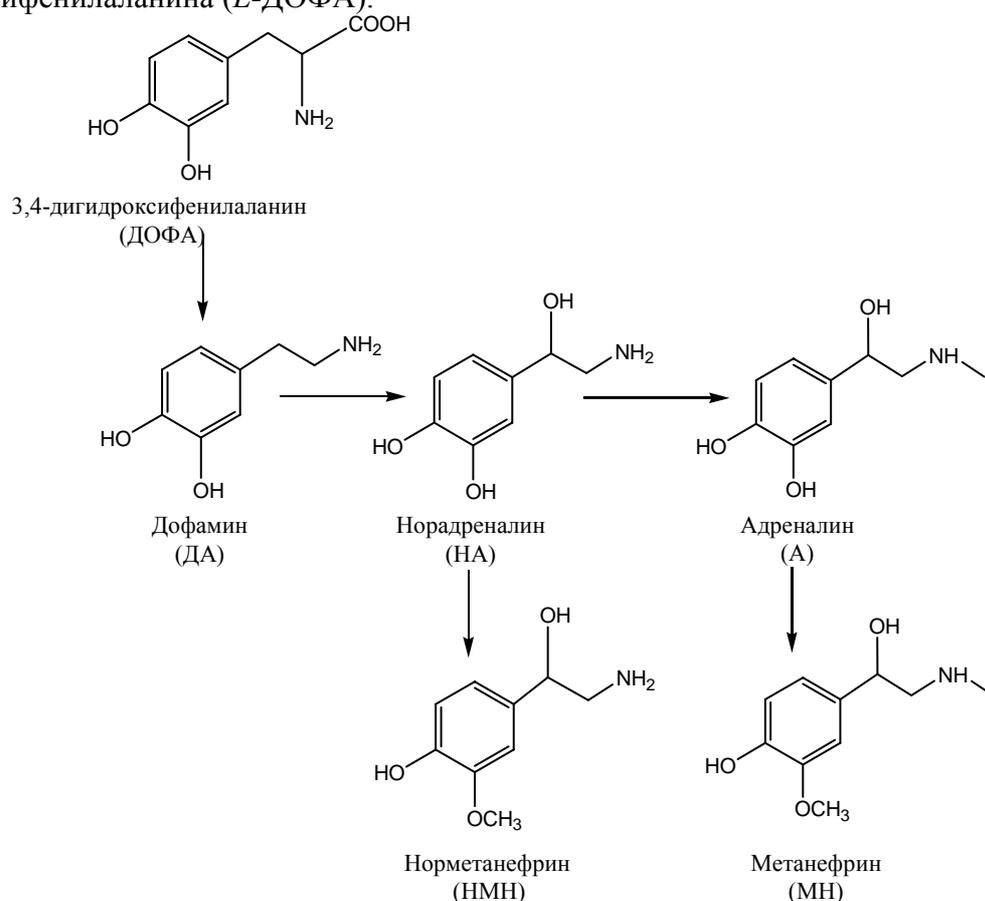


Рис. 1. Схема синтеза катехоламинов и их метаболитов в организме

Сходство химической структуры катехоламинов (КА) и метанефринов (Рис. 1), а также их низкие концентрации в биологических объектах (в моче на уровне мкг/сут, а в плазме крови — пг/мл) требуют применения современных высокочувствительных и селективных методов анализа. Наиболее распространен метод обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) с амперометрическим детектированием [2 — 10]. Для этой задачи может быть также использован метод капиллярного электрофореза со спектрофотометрическим детектированием (КЭ-УФ), однако из-за недостаточной чувствительности УФ-детектора требуется применение различных вариантов концентрирования [3 — 5, 8 —

10]. Ранее нами были описаны возможности метода КЭ-УФ с *on-line* и *off-line* концентрированием для определения катехоламинов в моче [8 – 12].

В связи с многокомпонентностью биологической матрицы и низкими концентрациями катехоламинов особой задачей является грамотная стратегия подготовки пробы к анализу. В [1–5, 7, 13] описаны различные варианты жидкостной и твердофазной экстракции катехоламинов из биологических жидкостей.

В зависимости от объекта исследования (моча или плазма крови) процедура экстракции значительно меняется. В крови содержание катехоламинов на 2 – 3 порядка ниже, чем в моче, соответственно концентрирование требуется в большей степени.

В данной работе рассматриваются возможности одновременного определения катехоламинов (адреналин, норадреналин, дофамин), их предшественника (3,4-дигидроксифенилаланина) и метаболитов (метанефрин, норметанефрин) в моче и плазме крови. Описаны различные процедуры пробоподготовки, включающие твердофазную экстракцию (ТФЭ) с использованием оксида алюминия и сильного катионита, позволяющие с высокими степенями экстракции (~ 90%) извлекать определяемые компоненты. Проведена сравнительная оценка методов капиллярного зонного электрофореза с УФ-детектированием (КЗЭ-УФ) и обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с амперометрическим детектированием (ОФ ВЭЖХ-АД) при исследовании содержания катехоламинов и метанефринов в моче и плазме крови. Указаны их достоинства и ограничения при решении этой задачи.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Работа выполнялась на жидкостном хроматографе *Waters 590* с амперометрическим детектором (НПО «Химавтоматика») (материал рабочего электрода – стеклоуглерод), колонка *Ascentic C18* (5 мкм, 4,6 x 250 мм). Электрофоретическое определение проводилось на системе капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ 105» (ООО «НПФ Люмэкс») со спектрофотометрическим детектором, немодифицированный кварцевый капилляр общая длина – 60см, эффективная длина – 50см, внутренний диаметр – 50мкм. Для проведения пробоподготовки использовалась система *Supelco Preppy* с мембранным насосом *KNF Laboport*.

Реагенты. Для приготовления буферного электролита, подвижной фазы и проведения пробоподготовки использовались: ледяная уксусная кислота (х.ч.), триэтанолламин (ТЭА) (х.ч.), соляная кислота, конц. (х.ч.), гидроксид натрия (х.ч.), аммиак водный (х.ч.), октилсульфонат натрия (*Sigma*), ацетонитрил (для ВЭЖХ, *Merck*), хлоруксусная кислота (*Sigma*), дигидрофосфат натрия (*Sigma*), карбонат натрия (*Sigma*), этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) (*Sigma*), оксид алюминия (кисл.) (*Sigma*), патроны для твердофазной экстракции *Supelco DSC-SCX SPE* и бидистиллированная вода, полученная с помощью системы «Водолей» (НПП «Химэлектроника»).

Стандартные вещества: адреналин (А), дофамин (ДА), норадреналин (НА), 3,4-дигидроксифенилаланин (ДОФА), метанефрин (МН) и норметанефрин (НМН) (*Sigma-Aldrich*).

Растворы катехоламинов, метанефринов и 3,4-дигидроксифенилаланина (5 г/л) готовили растворением точных навесок каждого стандарта (5 мг) в 1 мл 0,1

моль/л соляной кислоты в пробирках Эппендорфа и хранили при -20°C в течение месяца.

Пробоотбор биологического материала. Содержание катехоламинов в крови повышается под влиянием многих факторов, в том числе в результате стресса и физических нагрузок, поэтому очень важен правильный пробоотбор.

Получение плазмы крови. Проба отбиралась в вакутейнер с ЭДТА для предотвращения окисления катехоламинов. Плазма отделялась центрифугированием в течение 15 мин после взятия пробы и затем немедленно замораживалась при -20°C в пластиковых сосудах.

Сбор мочи. Мочу собирали в течение 24 ч в контейнер с добавлением консерванта (10 мл 6 н HCl).

Результаты и их обсуждение

Пробоподготовка биологических образцов

Твердофазная экстракция (ТФЭ) с использованием оксида алюминия. Процедура пробоподготовки основана на ранее описанной нами методике ТФЭ [4, 8, 10] с некоторыми модификациями (Табл. 1, Рис. 2).



Рис. 2. Схема твердофазной экстракции катехоламинов и ДОФА из биологической жидкости с использованием сорбента Al_2O_3

Таблица 1. Объемы биологических жидкостей и элюирующих растворов, необходимые при проведении ТФЭ с использованием Al_2O_3

Объект	Метод анализа	Объем пробы, мл	Объем элюирующей жидкости, мл
Моча	ВЭЖХ-АД	5	1
Моча	КЭ-УФ	15	0,2
Плазма крови	ВЭЖХ-АД	5	0,15

К образцу мочи / плазмы крови (Табл. 1) добавляли 400 мкл ЭДТА (50 мМ) в качестве антиоксиданта, затем 1 М раствором карбоната натрия доводили рН образца до 8,5 и быстро вносили прокаленный оксид алюминия (10 мг), перемешивали 2 мин и отфильтровывали с использованием системы *Preppy* с мембранным насосом. Сорбент промывали дистиллированной водой (2 × 1 мл) и элюировали аналиты 1М раствором уксусной кислоты (Рис. 2).

ТФЭ с использованием картриджа DSC-SCX

Сорбент *DSC-SCX* представляет собой сильный сульфьо-катионит. Наличие протонированных аминогрупп в молекулах определяемых соединений обеспечивает высокую степень их сорбции.

Подкисленный соляной кислотой образец мочи или плазмы крови объемом 5 мл пропускали через предварительно кондиционированный ацетонитрилом и водой патрон *DSC-SCX*, который далее промывали водой (2 × 1мл) и экстрагировали катехоламины, метанефрины и ДОФА 1 мл 10%-ого раствора аммиака в ацетонитриле. Элюат высушивали в токе азота и перерастворяли в воде (Рис. 3).

Из-за необходимой стадии выпаривания пробоподготовка с использованием патрона *DSC-SCX* занимает большее время, чем экстракция на оксиде алюминия. Однако, одновременное извлечение всех шести определяемых компонентов возможно только на катионообменном сорбенте. Сорбция же на оксиде алюминия происходит с участием катехольного ядра в молекулах аналитов, т.е. этот вариант может быть использован для экстракции лишь четырех компонентов: А, НА, ДА и ДОФА. В Табл. 2. представлены сравнительные характеристики обоих вариантов экстракции.

Таблица 2. Сравнительные характеристики экстракционных патронов с различными сорбентами

Параметры \ Сорбент	Al ₂ O ₃	<i>DSC-SCX</i>
Время пробоподготовки	5 мин	15 мин
Степень экстракции	85 ± 5%	96 ± 3%
Экстрагируемые компоненты	А, НА, ДА, ДОФА	А, НА, ДА, ДОФА, МН, НМН

Хроматографическое и электрофоретическое определение аналитов

ОФ ВЭЖХ с амперометрическим детектированием

Анализ выполнялся при окислительном потенциале рабочего электрода + 0,85 В (найденное экспериментально оптимальное значение). Состав подвижной фазы: 70 мМ дигидрофосфат натрия, 1,5 мМ октилсульфонат натрия, 40 мМ хлоруксусная кислота, ацетонитрил. Объем вводимого образца составил 100 мкл. Равновесие в колонке устанавливается медленно из-за сложного состава подвижной фазы и наличия в ней ион-парного агента. Кондиционирование колонки и электрода в начале рабочего дня занимает 30 – 40 мин.

Чувствительность амперометрического детектирования и большой объем вводимого образца (100 мкл) позволили добиться необходимых пределов обнаружения для катехоламинов и их метаболитов в моче и плазме крови (Рис. 4).

Для плазмы крови дополнительный вклад дает фактор *off-line* концентрирования равный 9 ± 2, лимитирующим условием в данном случае является объем плазмы (не более 5 мл).

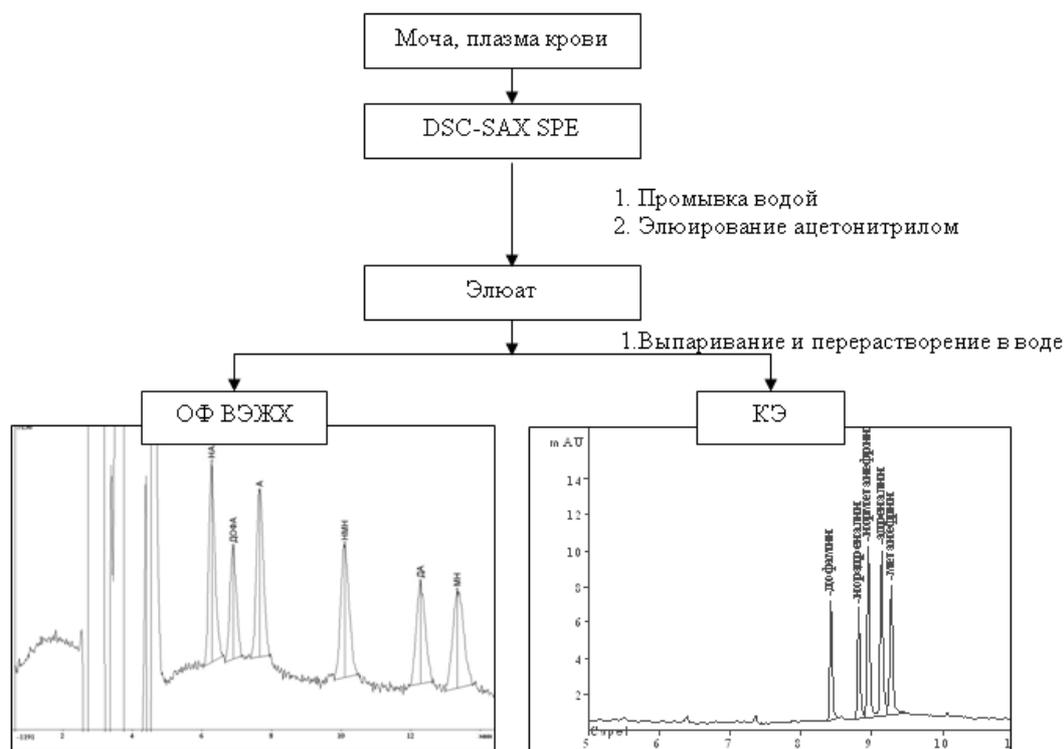


Рис. 3. Схема твердофазной экстракции катехоламинов, ДОФА и метанефринов из биологической жидкости с использованием патрона DSC-SCX

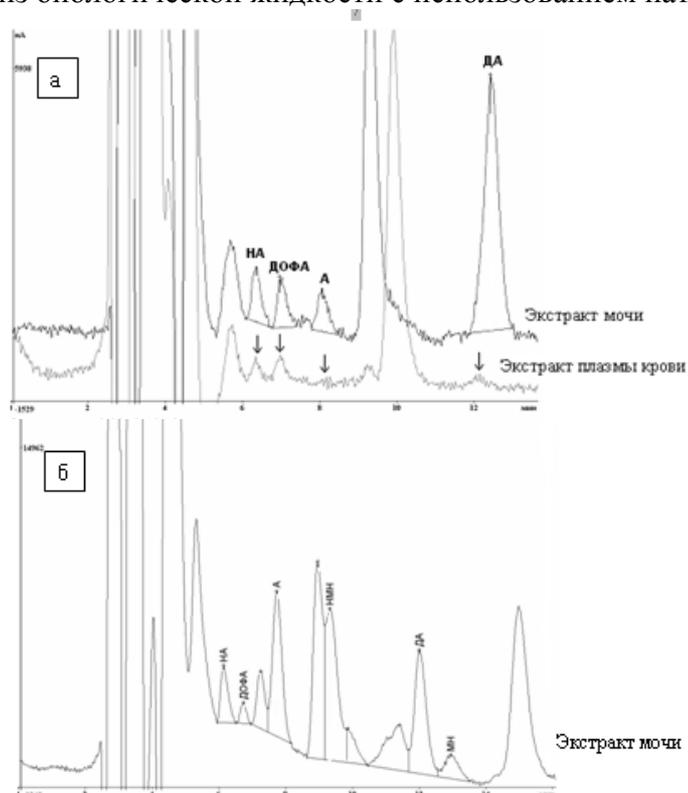


Рис. 4. Хроматограмма экстракта мочи и плазмы крови при различных вариантах ТФЭ: (а) сорбент Al_2O_3 , (б) картридж DSC-SCX. Прибор: Waters 590 с амперометрическим детектированием, напряжение на рабочем электроде +0,85 В), колонка *Ascentic C18* (5 мкм, 4,6 x 250 мм). Скорость потока подвижной фазы 1 мл/мин, объем пробы 100 мкл.

Воспроизводимость по площадям пиков и временам удерживания $\sim 4 - 6\%$ и $0,5 - 1,5\%$, соответственно.

Метод ион-парной ВЭЖХ позволяет одновременно определять все исследуемые амины. Порядок элюирования определяется различным сродством аналитов к подвижной и неподвижной фазе: норадреналин (НА), 3,4-дигидроксифенилаланин (ДОФА), адреналин (А), норметанефрин (НМН), дофамин (ДА), метанефрин (МН). Он обусловлен в значительной степени двумя факторами – собственная гидрофобность аналитов (наибольшая – у метанефринов) и повышение гидрофобности за счет образования ионных пар с октилсульфонатом натрия (наиболее стабильную ионную пару образует дофамин).

В зависимости от выбранного варианта ТФЭ методом ВЭЖХ-АД в моче и плазме крови можно определять одновременно катехоламины и ДОФА, либо катехоламины, метанефрины и ДОФА. Выбор определяется конкретной задачей диагностики той или иной патологии.

Капиллярный зонный электрофорез с УФ-детектированием

Результаты разделения и определения катехоламинов и их основных метаболитов описаны нами ранее [9, 11]. Состав рабочего электролита: 0,175 М уксусная кислота, 30 мМ триэтанолламин (рН 3.2), температура стабилизации кассеты 25°C .

Определение катехоламинов и метанефринов осуществлялось при положительной полярности, но 3,4-дигидроксифенилаланин (ДОФА) в этих условиях зарегистрировать не удалось, поскольку при рН рабочего электролита 3.2 он находится в виде аниона (рКа 2,32).

В режиме КЭ-УФ были получены достаточно высокие степени воспроизводимости по площади пика и времени миграции аналитов сравнимые с ВЭЖХ (Табл. 3).

Таблица 3. Сравнительные характеристики метода ОФ ВЭЖХ-АД И КЭ-УФ при определении катехоламинов их предшественника и метаболитов в биологических жидкостях

Характеристики	Методы	ОФ ВЭЖХ-АД	КЭ-УФ
Время анализа		16 мин	10 мин
Предел обнаружения, нг/мл сигнал/шум = 3		0,4 достаточно для определения в моче и плазме крови	25 достаточно для определения в моче
Возможность одновременного определения		А, НА, ДА, МН, НМН, ДОФА	А, НА, ДА, МН, НМН
Эффективность, $N \cdot 10^3$ тт/м		10	150
Воспроизводимость (%) по площади пика		4 – 6	3 – 5
по времени удерживания/миграции		0,5 – 1,5	0,8 – 2
Необходимый объем образца		5 мл мочи/плазмы крови	15 мл мочи

Пробоподготовка образцов мочи в обоих вариантах ТФЭ позволяет достичь фактора концентрирования 20 ± 3 . При таких условиях чувствительность метода КЭ-

УФ обеспечивает определение катехоламинов в моче здоровых доноров (Рис. 5), но недостаточна для плазмы крови.

При проведении предварительной пробоподготовки мочи с использованием оксида алюминия матрица биологического объекта не мешает детектированию катехоламинов, т.к. условия сорбции достаточно селективны (Рис. 5 а), в то время как экстракция на патроне *DSC-SCX* дает большое количество матричных пиков, которые могут препятствовать получению достоверного результата (Рис. 5 б).

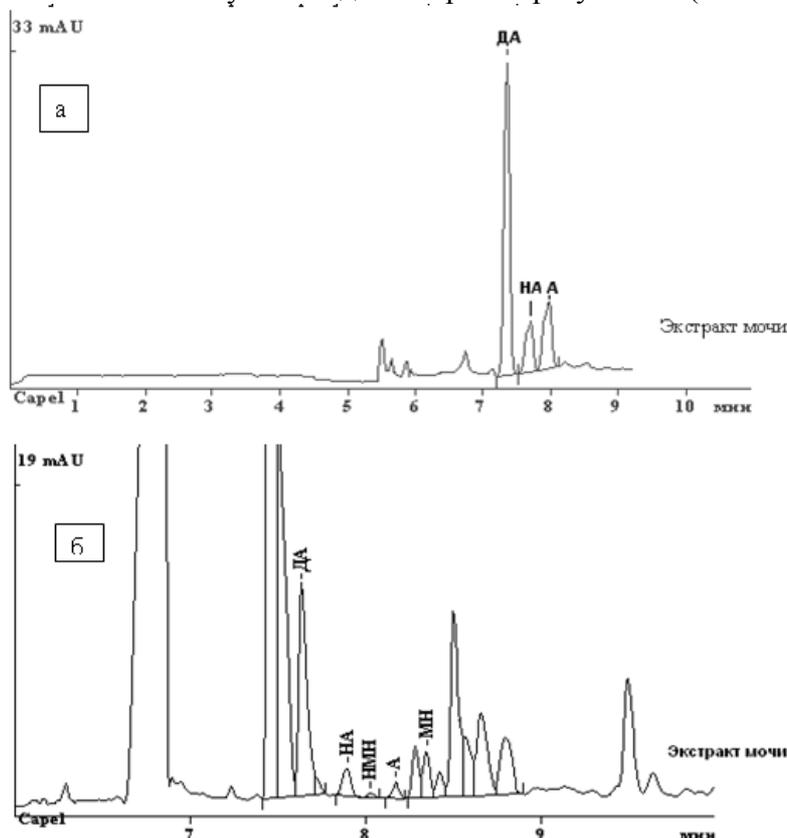


Рис. 5. Электрофореграмма экстракта мочи при различных вариантах ТФЭ: (а) сорбент Al_2O_3 , (б) картридж *DSC-SCX*. Прибор: «КАПЕЛЬ-105», $\lambda = 210$ нм, ввод пробы: 30 мбар, 20 с

Сравнение двух методов ВЭЖХ-АД и КЭ-УФ по пределам обнаружения (ПО), воспроизводимости, времени анализа, эффективности и возможности одновременного определения исследуемых компонентов представлено в Табл. 3.

Таким образом, рассмотренные методы анализа позволяют решать задачу определения катехоламинов, метанефринов и ДОФА в биологических объектах (КЭ-УФ в моче, а ВЭЖХ-АД в моче и плазме крови). Наиболее низкие пределы обнаружения были получены в режиме ОФ ВЭЖХ с амперометрическим детектированием (0,4 нг/мл) из-за большого объема вводимого образца и большей чувствительности детектирования, чем в режиме КЭ-УФ (25 нг/мл).

Метод капиллярного электрофореза, за счет высокой эффективности на порядок превосходящей метод ВЭЖХ, позволяет за более короткое время определять катехоламины и их метаболиты в моче (10 мин). Информативность анализа биологических жидкостей методом ВЭЖХ-АД выше, чем КЭ-УФ, т.к. возможно одновременно контролировать больший спектр аналитов как в моче, так и в плазме крови.

Список литературы

1. Kagedal B. Catecholamines and their metabolites // *J. Chrom. B.* 1988. V. 429. P.177-233.
2. Siren H., Karjalainen U. Study of catecholamines in patient urine samples by capillary electrophoresis // *J. Chrom. A.* 1999. V. 853. P. 527-533.
3. Volin P. Determination of free urinary catecholamines by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection // *J. Chrom. B.* 1994. V. 655. P. 121-126.
4. Карцова Л.А., Сидорова А.А., Казаков В.А., Бессонова Е.А., Яшин А.Я. Определение катехоламинов методами капиллярного электрофореза и обращенно-фазовой ВЭЖХ // *Журнал аналит. химии.* 2004. т.59. №8. с.826-831.
5. Siren H., Mielonen M., Herlevi M. Capillary electrophoresis in the determination of anionic catecholamine metabolites from patients' urine // *J. Chrom. A.* 2004. V. 1032. P. 289-297.
6. Карцова Л. А., Краснова И. Н., Пименов А. И. Анализ нейротрансмиттерных аминокислот и биогенных аминов методом ВЭЖХ в присутствии краун эфиров в подвижной фазе // *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51. № 10. С. 1068-1073.
7. Vuorensola K., Siren H., Karjalainen U. Determination of dopamine and methoxycatecholamines in patient urine by liquid chromatography with electrochemical detection and by capillary electrophoresis coupled with spectrophotometry and mass spectrometry // *J. Chrom. B.* 2003. V. 788. P. 277-289.
8. Карцова Л.А., Сидорова А.А., Иванова А.С. Электрофоретическое определение биогенных аминов в биологических жидкостях // *Журнал аналит. химии,* 2007. т. 62, № 10. С. 1066-1072.
9. Карцова Л.А., Сидорова А.А., Ганжа О.В. Определение катехоламинов и их метаболитов в различных режимах капиллярного электрофореза с использованием макроциклических и ион-парных реагентов // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2008. Т.8. вып.1. С.75-82.
10. Карцова Л.А., Бессонова Е.А., Сидорова А.А., Тверьянович И.А., Казаков В.А., Великанова Л.И. Определение адреналина, норадреналина, дофамина методом капиллярного электрофореза // *Журнал прикл. химии.* 2004. т.77. с.1164-1169.
11. Карцова Л.А., Попова А.М., Сидорова А.А., Маркова О.И. Оценка констант устойчивости органических веществ кислотного и основного характера с 18-краун-6 и β -циклодекстрином методом капиллярного зонного электрофореза // *Журнал аналит. химии.* 2007. т. 62. № 2. С. 198-203.
12. Казаков В.А., Сляднев М.Н., Сидорова А.А., Карцова Л.А., Ганеев А.А., Москвин Л.Н. Оптимизация условий определения катехоламинов методом капиллярного электрофореза с масс-спектрометрическим детектированием // *Научное приборостроение.* 2004. т. 14. №1. с. 33-44.
13. Talwar D., Williamson C., McLaughlin A., Gill A., O'Reilly D. St. J. Extraction and separation of urinary catecholamines as their diphenyl boronate complexes using C_{18} solid-phase extraction sorbent and high-performance liquid chromatography // *J. Chrom. B.* 2002. V. 769. P. 341-349.

Сидорова Алла Анатольевна – к.х.н., вед. инженер ЦКП «Аналитическая Спектрометрия» Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, тел.: (812) 716-21-66

Карцова Людмила Алексеевна – д.х.н. проф. кафедры органической химии Санкт-Петербургского государственного университета

Sidorova Alla A. – Dr.Sc.Chem. Engineer CSU Analytical Spectrometry St. Petersburg state polytechnic university, e-mail: csu@delfa.net

Kartsova Ludmila A. – Dr.Sc.Chem. Professor of organic chemistry department of chemical faculty, St. Petersburg state university



УДК 541.64:678.01

Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе

III. Концентрирование радиоцезия сорбентом АНФЕЖ®

Ремез В.П.

Уральский научно-исследовательский химический институт (УНИХИМ), Екатеринбург

Зеленин В.И., Смирнов А.Л., Распопин С.П.,
Матерн А.И., Моржерин Ю.Ю.

Уральский государственный технический университет – УПИ, Екатеринбург

Поступила в редакцию 22.06.2009 г.

Аннотация

В статье представлены результаты испытаний сорбента АНФЕЖ®, полученного путём модифицирования целлюлозно-неорганического сорбента на основе гидроксида железа (III) ферроциансодержащими растворами.

Ключевые слова: целлюлозно-неорганические сорбенты, сорбция, ферроциансодержащие растворы, модификация, радиометрический анализ, радионуклиды.

The results of testing the АНФЕЖ® sorbate prepared by modifying a cellulose inorganic sorbate based on iron(III) hydroxide using ferrocyanide containing solutions are presented.

Keywords: cellulose-inorganic sorbates, sorption, ferrocyanide-containing solutions, modification, radiometric analysis, radio nuclides.

Введение

Методы определения содержания радионуклидов цезия в морской воде имеют особенности, обусловленные малыми концентрациями радионуклидов (10^{-3} Бк/л) и сложностью солевого состава морской воды. Эти особенности заключаются в необходимости концентрирования радионуклидов из больших объемов морской воды, а также в повышенных требованиях к чистоте выделяемых препаратов.

Среднее содержание цезия в морской воде колеблется в пределах ($3,5 \div 5,0 \cdot 10^{-7}$ г/л). Этот элемент, находящийся в морской воде в виде катиона Cs^+ , обладает невысокой биофильностью, то есть не концентрируется в заметных количествах растительными организмами и животными, практически не образует труднорастворимых соединений и интенсивно мигрирует в водной среде [1, 2]. Все это позволяет успешно моделировать растворы цезия в лабораторных условиях и

получать данные, хорошо согласующиеся с результатами экспериментов в натуральных условиях.

Для выделения микроколичеств цезия может быть использован метод сорбционного концентрирования с применением таких неорганических коллекторов, как соли вольфрамовой, молибденовой и фосфорной кислот, аммонийные соли гетерополикислот и ферроцианиды [3]. Наиболее широко для концентрирования цезия из морской воды используются ферроцианиды тяжелых металлов [4, 5]. Особенно перспективным, на наш взгляд, является ЦНС АНФЕЖ® на основе ферроцианида железа-калия, характеризующийся высоким коэффициентом распределения при сорбции цезия из морской воды. Этот сорбент устойчив в морской воде и обладает хорошими кинетическими характеристиками [6 – 12].

Результаты и их обсуждение

С целью определения оптимальных условий сорбции были проведены опыты по извлечению цезия-137 из морской воды ЦНС АНФЕЖ® в колоночном варианте. Отобранный на выходе из колонки фильтрат радиометрировали, определяя активность каждой фракции (Ар). По соотношению активностей фракции и исходной морской воды определяли долю несорбировавшегося цезия. Опыты проводили в помещении химической лаборатории судна, пробы воды отбирали в районе Баренцева моря при помощи штатной корабельной установки. Отобранные пробы заливали в полихлорвиниловый бак емкостью 200 литров, соединенный через штуцер и шланг с сорбционной колонкой. Определение выхода цезия проводили для проб объемом 80 и 150 литров, используя радиоактивный индикатор цезий-137. Для измерения активности полученных концентратов и эталонных образцов использовали многоканальный амплитудный анализатор АИ-256 с детектором из кристалла иодистого натрия размером 40 × 40 мм. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сорбция цезия из морской воды сорбентом АНФЕЖ®

Объем пробы, л	Скорость фильтрации, мл/см ² мин	Объем сорбента, л	Сорбция, %
80	150	0,15	86,6 ± 4,2
80	130	0,15	88,2 ± 3,5
80	120	0,15	94,1 ± 2,6
80	150	0,15	88,2 ± 3,3
150	150	0,15	85,8 ± 4,2
150	120	0,10	89,5 ± 1,1

Исследования концентрирования цезия ЦНС АНФЕЖ® из 50-литровых проб морской воды были проведены в 1979 году в районе Кольского залива и в 1980 году в Охотском море. Результаты представлены в таблице 2.

Из таблицы видно, что с использованием сорбента АНФЕЖ® в изученных условиях удалось концентрировать цезий с очень высоким выходом, что позволило разработать способы экспрессного определения радионуклидов цезия в морской воде.

Таблица 2. Концентрирование цезия из морской воды в натуральных условиях сорбентом АНФЕЖ®

Место и время опытов	Скорость фильтрации, мл/см ² мин	Время концентрирования мин	Температура воды, °С	Объем сорбента, л	Выход цезия, %
Кольский залив, 1979 г.	150	12	8	0,15	96,3 ± 4,2
	150	12	8	0,15	94,2 ± 5,1
	150	12	8	0,15	97,1 ± 2,3
	100	20	8	0,15	94,7 ± 4,6
	100	20	8	0,15	96,7 ± 5,0
Охотское море, 1980 г.	150	12	12	0,30	98,4 ± 2,1
	150	12	12	0,15	96,6 ± 3,8
	150	12	12	0,15	96,7 ± 3,0
	100	20	12	0,15	94,1 ± 6,2
	100	20	12	0,15	96,4 ± 5,1

Как показывает анализ литературных данных [6 -12], наиболее перспективным способом определения содержания радиоактивного цезия в морской воде, характеризующимся минимальными требованиями к радиохимической чистоте, допускающим относительно большой объем препарата и обладающим относительно высокой чувствительностью при использовании серийной отечественной аппаратуры, является метод гамма-спектрометрии. Однако его широкое использование на практике ограничивается, прежде всего, трудностями получения высокоспецифичных к цезию и устойчивых к морской воде сорбентов.

Учитывая простоту синтеза и высокую специфичность к цезию в морской воде ЦНС АНФЕЖ® на основе ферроцианида железа-калия, была исследована возможность использования этого сорбента для радиохимического анализа 1000-литровых проб морской воды.

Исходя из результатов исследований и с учетом возможностей серийной гамма-спектрометрической аппаратуры, были выбраны следующие параметры анализа:

- объем пробы морской воды 1000 л,
- объем сорбента 150 мл,
- высота столба ЦНС 7 см,
- скорость фильтрации морской воды 150 мл/см² мин
- площадь поперечного сечения колонки 20 см².

Время концентрирования цезия в этих условиях не более 5 часов. Предлагаемая методика была использована для определения содержания цезия-137 в реальных пробах морской воды в районах Берингова моря и Тихого океана.

Таблица 3. Результаты определений содержания цезия-137 в пробах воды Баренцева моря

№ пробы	Объем пробы, л	Удельная активность морской воды, Бк/л
1	240	$(5,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$
2	1000	$(2,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$
3	1000	$(2,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$
4	1000	$(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$

Измерения активности препаратов проводили при помощи анализатора АИ-256 с детектором, изготовленным из кристалла йодистого натрия размером 40×40 мм. В работе использовали образцы цезия-137, приготовленные из радиоактивных растворов. Полученные результаты представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 4. Результаты определений содержания цезия-137 в пробах воды северо-западной части Тихого океана .

№ пробы	Объем пробы, л	Удельная активность морской воды, Бк/л
1	600	$(6,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$
2	700	$(5,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$
3	700	$(7,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$
4	1000	$(8,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$
5	1000	$(5,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$
6	1000	$(3,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$

Полученные данные хорошо совпадают с имеющимися в литературе [13].

Значительно сократить время обработки проб может двухстадийное концентрирование, заключающееся в использовании на первой стадии ферроцианида железа-калия, взятого в количестве, обеспечивающем необходимое время концентрирования. Вторая стадия состоит в десорбции цезия из первого концентрата и быстром повторном извлечении из элюата с целью сокращения объема и получения второго концентрата, пригодного для измерения. На второй стадии концентрирования удобно использовать ферроцианид никеля-калия, устойчивый в щелочной среде.

Исходя из свойств ферроцианидов железа-калия и никеля-калия, используемых в предлагаемом способе, и учитывая возможности серийной гамма-спектрометрической аппаратуры, необходимой для измерения активности конечного препарата, были выбраны следующие условия концентрирования цезия из проб морской воды:

- объем пробы 50 л,
- скорость фильтрации морской воды $300 \text{ мл/см}^2 \text{ мин}$,
- объем ферроцианида железа-калия 300 мл,
- площадь сечения колонки на первой стадии концентрирования 30 см^2 ,
- площадь сечения колонки на второй стадии концентрирования 3 см^2 ,
- объем ферроцианида никеля-калия 15 мл,
- концентрация едкого натра в элюате $0,1 \text{ моль/л}$,
- время получения концентрата 12 мин.

Методика двухстадийного экспрессного концентрирования цезия из 50-литровых проб морской воды была апробирована в 1978 году в районе Тихого океана. В серии из 10 экспериментов выход цезия-137, по которому следили за процессом сорбции, составил 85-90%.

Описанный экспрессный способ двухстадийного концентрирования цезия из морской воды был признан изобретением и защищен авторским свидетельством [14].

В настоящее время сорбент АНФЕЖ® успешно используется для радиохимического анализа морской воды в различных экологических исследованиях [15].

Выводы

1. Проведены исследования сорбции цезия из морской воды ЦНС АНФЕЖ® в статических и динамических условиях. Коэффициент распределения при сорбции цезия из морской воды равен $2,1 \cdot 10^6$ мл/г. Показана возможность экспрессного концентрирования цезия в природных условиях из проб морской воды объемом до 100–150 литров.

2. Продемонстрирована возможность использования ЦНС АНФЕЖ® в радиохимическом анализе морской воды на радионуклиды цезия для проб объемом 1000 литров с применением гамма-спектрометрии и в схемах экспрессного концентрирования цезия из морской воды.

Список литературы

1. Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода. – М.: Наука, 1979. – 311 с.
2. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1979. – 423 с.
3. Стоячик Р., Сапожников Ю.А. Методы определения цезия-137 в морской воде // Вестник МГУ, серия Химия, 1989, № 3512-В89. – 20 с.
4. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. – М.: Химия, 1970. – 407 с.
5. Батраков Г.Ф., Еремеев В.Н., Земляной А.Д. Радиоактивные изотопы в океанографических исследованиях. – Киев: Наукова Думка, 1979. – 180 с.
6. Remez V. P. Environmental measurement of Cs137 using an ion-selective sorbent. // Radionuclides in the Oceans Conference abstracts, 1997, Part 2. P. 52.
7. Remez V. P., Zheltonozhko E. V., Novikova S. K. On the practicality of using sorbents to obtain radiochemically pure marine products. // Radionuclides in the Oceans Conference abstracts, England, 1997, Part 2. P. 33.
8. Sapozhnikov Yu. A., Remez V. P., Kalmykov S. N., Sapozhnikova L. D., Afinogenov A. M., Efimov I. P. Sorption pre-concentration of radionuclides from natural waters. // Interface against pollution Conference posters, Netherlands, 1997, Poster № 4-11. P. 134.
9. Remez V. P. Proximate analysis of concentration of radioactive caesium in natural water. // 13th Radiochemical Conference abstracts, Czech Republic, 1998, P6-19. P. 308.
10. Remez V. P., Zheltonozhko E. V., Sapozhnikov Yu. A. The experience of using Anfezh sorbent for recovery of radioactive caesium from sea water. // J. Radiation Protection Dosimetry, 1998, V. 75, Nos 1-4. P. 77-78.
11. Remez V. P. Concentrating matter for radioactive elements extraction from NPP liquid wastes. // IAEA, Waste Management Research Abstract, № 2611, 1998.
12. Remez V. P. Express-control of radiocesium in the water solutions. // IAEA, Waste Management Research Abstract, № 2612, 1998.
13. Вакуловский С.М., Койрич И.Ю., Краснопевцев Ю.В. О загрязнении Атлантического океана и его морей радиоактивными продуктами // Океанография. – 1981. – т. 21, вып. 2. – С. 257 – 264.
14. А.с. № 828464, СССР, Способ концентрирования радионуклидов цезия из морской воды / Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Пузако В.Д., Ремез В.П., Степанец О.В., Хитров Л.М., Черемухин Ю.Г.
15. Результаты радиэкологического обследования района гибели атомной подводной лодки "Курск" // журнал "Метеорология и гидрология", 2000, №10.

Ремез Виктор Павлович – д.т.н., зав. лабораторией 420 Уральского научно-исследовательского химического института (УНИХИМ)

Зеленин Виктор Иванович – д.т.н., проф. кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского государственного технического университета –УПИ

Смирнов Алексей Леонидович – д.т.н., проф. кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского государственного технического университета –УПИ

Распопин Сергей Павлович – д.т.н., проф. кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского государственного технического университета –УПИ

Матерн Анатолий Иванович – д.т.н., проф., зав. кафедрой аналитической химии, ректор Уральского государственного технического университета –УПИ

Моржерин Юрий Юрьевич – д.т.н., проф. кафедры технологии органического синтеза Уральского государственного технического университета –УПИ

Remez Victor P. - Dr.Sci.Tech., head of the Laboratory 420 Ural Research Chemical Institutes (URCI)

Zelenin Victor I. - Dr.Sci.Tech., the professor of faculty of rare metals and nanomaterials of the Ural State Technical University-UPI, e-mail: vizel@isnet.ru

Smirnov Alexey L.- Dr.Sci.Tech., the professor of faculty of rare metals and nanomaterials of the Ural State Technical University-UPI

Raspopin Sergey P.- Dr.Sci.Tech., the professor of faculty of rare metals and nanomaterials of the Ural State Technical University-UPI

Matern Anatoly I. - Dr.Sci.Tech., the professor, зав. Faculty of analytical chemistry, the rector of the Ural State Technical University-UPI

Morzherin Jury Ju. – Dr.Sci.Tech., the professor of faculty of technology of organic synthesis of the Ural State Technical University-UPI



УДК 543.544

Изучение состава кластерных ионов для систем нитрата серебра со станнатом натрия с использованием метода матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации

Пыцкий И.С., Буряк А. К., Сухоруков Д.О.

Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина, Москва

Ревельский И.А.

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, Москва.

Поступила в редакцию 6.07.2009 г.

Аннотация

В работе описано масс-спектрометрическое исследование станната натрия и станната натрия в присутствии ионов серебра с использованием лазерной десорбции/ионизации образца. Показано, что станнат натрия в растворе существует в виде различных олигомерных форм. Показано, что добавление в раствор станната натрия ионов серебра приводит к образованию его устойчивых комплексов со станнатами.

Ключевые слова: матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация, масс-спектрометрия, кластеры, десорбция, поверхность, лазерная ионизация.

In this paper mass-spectrometry study of sodium stannat and sodium stannat with silver ions using laser desorption of sample upon metal surface and its ionization was described. Existing of sodium stannat in solution as its different oligomeric forms which have highest masses around 1000 Da was shown. It was shown that silver cluster addition in sodium stannat solution lead to steady complexes formation silver with stannat. It causes their practical application.

Keywords: matrix-assisted laser desorption ionization, mass-spectrometry, clusters, desorption, surface, laser ionization

Введение

Интерес к исследованию кластеров сильно возрос в связи с бурным развитием нанотехнологии. Развитие науки о кластерах привело к возникновению большого числа важных для практического приложения направлений исследований, таких как изучение влияния кластеров на свойства поверхности, инициирование химических реакций, получение новых материалов [1, 2].

Особый интерес к кластерам связан с размерными эффектами, поскольку кластеры представляют собой промежуточное звено между отдельными элементарными частицами (атомами и молекулами) и объемной жидкостью или

твердым телом. Свойства кластеров отличаются как от свойств отдельных составляющих их частиц, так и от свойств объемного вещества. Можно ожидать, что изучение структуры позволит установить примерное число частиц в кластере, при котором начинают проявляться физические свойства объемного вещества. Однако в большинстве случаев значение граничного числа частиц является весьма условным, поскольку различные свойства жидкости или твердого тела начинают проявляться при разном числе частиц в кластере.

Кластеры – это интенсивно изучаемый в настоящее время объект. Этому вопросу посвящено множество работ. Ряд направлений исследований подробно освещен в монографиях, обзорах и статьях [3].

С другой стороны, остаются дискуссионными ряд фундаментальных вопросов, относящихся к природе кластеров, их составу, методам анализа [3-5].

Для изучения кластеров применяют самые разнообразные методы [6], среди которых масс-спектрометрия занимает одну из ведущих позиций. До настоящего времени для регистрации кластеров применяли, в основном, масс-спектрометрию с фотоионизацией и масс-спектрометрию вторичных ионов. При этом существуют ограничения по летучести для кластеров большого размера при изучении их масс-спектрометрически. Многие кластеры обладают невысокой устойчивостью и легко подвергаются деструкции, например при нагреве. Метод матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации имеет ряд существенных преимуществ, благодаря которым возрастает возможность регистрации кластерных ионов. Среди них возможность “мягкой” ионизации, высокая чувствительность, широкий диапазон масс ионов, возможность работать с труднолетучими и термолабильными соединениями.

Однако, при исследовании кластеров масс-спектрометрическим методом, возникает ряд проблем, связанных с тем, что трудно однозначно установить природу возникающих в масс-спектре пиков кластерных ионов. Они могут соответствовать как кластерам, существовавшим в исходном образце, так и кластерам, образовавшимся в масс-спектрометре. Чтобы успешно применять масс-спектрометрию при исследовании кластерного состава того или иного образца, нужна предварительная информация о том, какие ионы можно наблюдать в масс-спектре, каковы условия их образования, как влияют условия масс-спектрометрического анализа на состав кластерных ионов.

Интересными, но малоизученными объектами с точки зрения образования кластеров, являются системы, образованные солями металлов, в том числе, содержащие в своем составе станнат натрия и хлорид олова(II). Поэтому более детальное изучение таких систем является актуальной задачей.

Целью настоящей работы являлось изучение состава кластерных ионов Na_2SnO_3 и системы $\text{Na}_2\text{SnO}_3/\text{AgNO}_3$ с использованием метода матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации.

Экспериментальная часть

Использовался масс-спектрометр Bruker Daltonics Ultraflex с азотным лазером с длиной волны 337 нм и максимальной энергией импульса – 110 мкДж. В нашем эксперименте использовался режим подавления пиков с $m/z < 155$.

Исходный раствор нитрата серебра (10^{-2} моль/л) готовили растворением 35,5 мг сухого нитрата серебра (ч.д.а., «Реахим» (Россия)) в 10 мл дистиллированной воды полученной перегонкой водопроводной воды на дистилляторе ДО-4-2.

Остальные растворы получали последовательным десятикратным разбавлением первоначального раствора. Получены концентрации от 10^{-2} до 10^{-9} моль/л с шагом в один порядок. Насыщенный раствор станната натрия готовился из сухого трёхводного станната натрия (ч. д. а.), «Реахим» (Россия).

На подложку из алюминия с никелевым напылением наносили по 0,5 мкл раствора нитрата серебра и станната натрия. После этого добавлялся раствор матрицы в отношении к аналиту 100:1. В качестве матриц, как наиболее часто применяемые, использовались α -циано-4-гидроксикоричная кислота, 2,5-дигидроксibenзойная кислота, никотиновая кислота и 2,4,6-тригидроксиантрацен.

Проводили нанесение образцов и без использования матриц. Под действием лазерного излучения происходила десорбция образца с поверхности и ионизация. Диссоциация кластерных ионов [7], благодаря использованию лазера малой мощности была минимальной.

Соотнесение групп пиков с какой-либо брутто-формулой осуществляли с использованием программы «IsoPro» для расчёта брутто-формул по изотопному распределению пиков. Программа «IsoPro» свободно доступна в Интернете.

Для нахождения групп пиков, соответствующих кластерным ионам станната и серебра при тех же условиях регистрировался масс-спектр чистого станната натрия без добавления ионов серебра. При сравнении этого масс-спектра с масс-спектром станната с добавлением серебра определяли группы пиков, имеющих изотопное распределение оловосодержащих соединений, но которые отсутствуют в масс-спектре чистого станната натрия. Дополнительным критерием являлось наличие в масс-спектре изотопной картины, обусловленной атомами серебра, хотя его влияние незначительно.

Обсуждение результатов

Подбор условий работы показал наилучшую воспроизводимость масс-спектров при десорбции пробы с поверхности лазерными импульсами с частотой 20 Гц и количеством импульсов – 50.

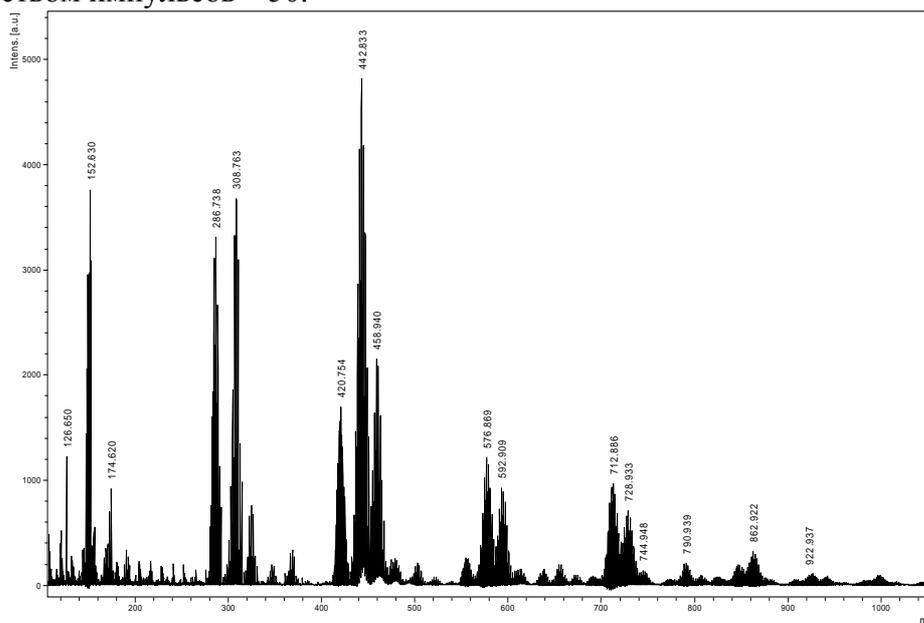


Рис 1. Масс-спектр положительных ионов образца, полученного из насыщенного раствора станната натрия

В режиме «мягкой» десорбции и ионизации, то есть с применением органической матрицы, масс-спектры воспроизводились лучшим образом и с большей интенсивностью идентифицируемых пиков. Однако появление множества дополнительных пиков связанных с применением матрицы, которые перекрывали области с группами идентифицируемых пиков, заставило ограничить её использование.

В масс-спектрах чистого станната натрия, один из которых приведён на рис. 1, обнаружено множество групп пиков по изотопному распределению похожих на пики оловосодержащих кластеров. Предположительные брутто-формулы приведены в табл. 1. Примеры возможных структур таких кластеров приведены на рис.2.

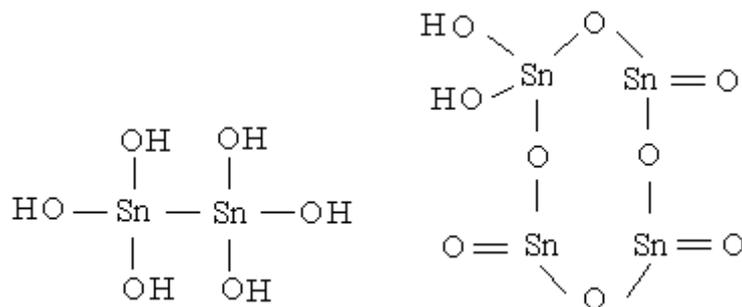


Рис 2. Примеры кластерных структур, образующихся в растворах станната натрия

Таблица 1. Значение отношения массы к заряду (m/z) максимального пика в группе и предположительная брутто-формула кластерных ионов

m/z	брутто-формула кластерного иона	m/z	брутто-формула кластерного иона
344	Na_6SnO_5	612	$\text{Na}_2\text{Sn}_4\text{O}_5$
356	$\text{Sn}_2\text{O}_7\text{H}_6$	642	$\text{Sn}_4\text{O}_{10}\text{H}_4$
370	$\text{NaSn}_2\text{O}_7\text{H}_5$	660	$\text{Sn}_4\text{O}_{11}\text{H}_6$
394	$\text{Na}_3\text{Sn}_2\text{O}_5$	680	$\text{NaSn}_4\text{O}_{11}\text{H}_5$
420	$\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{O}_5$	700	$\text{NaSn}_4\text{O}_{12}\text{H}_7$
442	$\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{O}_6\text{H}$	712	$\text{Na}_2\text{Sn}_4\text{O}_{12}\text{H}_6$
458	$\text{Na}_5\text{Sn}_2\text{O}_6$	760	Sn_5O_{10}
464	$\text{Sn}_3\text{O}_6\text{H}_6$	776	$\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{H}_2$
478	$\text{Na}_2\text{Sn}_3\text{O}_4\text{H}_6$	792	$\text{Sn}_5\text{O}_{12}\text{H}_4$
490	$\text{Sn}_3\text{O}_8\text{H}_4$	812	$\text{Sn}_6\text{O}_6\text{H}_2$
504	$\text{Sn}_3\text{O}_9\text{H}_6$	834	$\text{NaSn}_6\text{O}_6\text{H}$
524	$\text{NaSn}_3\text{O}_9\text{H}_5$	862	$\text{Na}_2\text{Sn}_6\text{O}_6$
543	$\text{NaSn}_3\text{O}_{10}\text{H}_6$	912	$\text{Na}_3\text{Sn}_6\text{O}_8\text{H}_3$
576	$\text{Na}_2\text{Sn}_3\text{O}_{10}\text{H}_6$	972	$\text{Na}_2\text{Sn}_7\text{O}_6$
592	$\text{Na}_3\text{Sn}_3\text{O}_9\text{H}_3$	986	$\text{NaSn}_7\text{O}_8\text{H}_3$

Такой огромный набор разных групп изотопных пиков объясняется способностью станнатов образовывать множество различных олигомерных структур.

При изучении состава кластерных ионов образцов выяснили, что полученные из смеси растворов станната натрия и нитрата серебра полученные масс-спектры (пример на рис. 3) содержали гораздо меньшее число групп пиков.

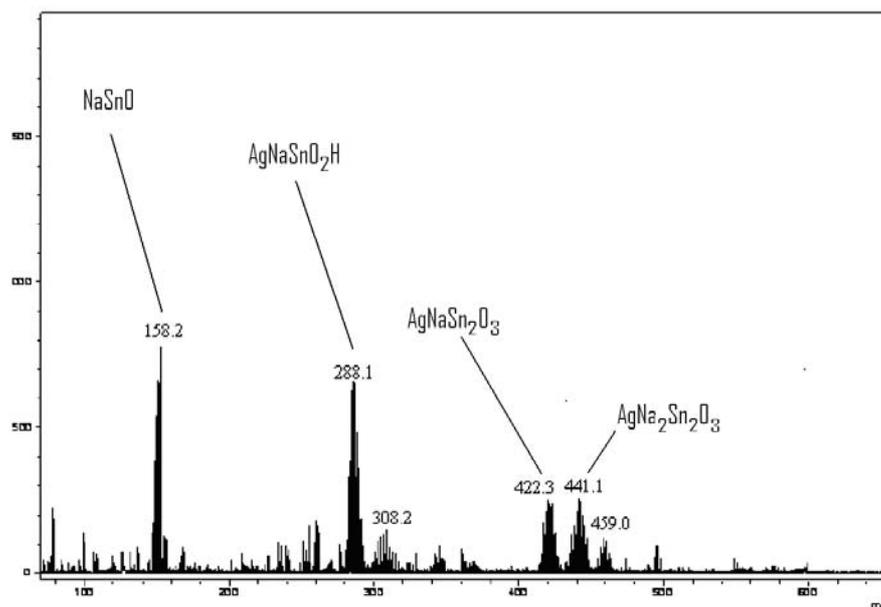


Рис 3. Масс-спектр положительных ионов образца, полученного из насыщенного раствора станната натрия с добавлением раствора нитрата серебра в концентрации 10^{-9} моль/л

Группы пиков, обнаруженные при лазерной десорбции чистого станната натрия в данном случае либо отсутствовали, либо имели крайне низкую интенсивность. Однако обнаружен ряд пиков, которые не присутствовали в спектрах станната натрия без добавок серебра. Наиболее интенсивные из этих пиков следующие (m/z): 243, 270, 288, 308, 363, 377, 390, 405, 422, 441, 459, 474. Предполагаемый состав ионов, соответствующих этим пикам, приведен в таблице 2.

Такие пики появлялись в масс-спектрах образцов станната натрия, полученных из насыщенных растворов станната натрия, при добавлении в эти растворы водных растворов нитрата серебра различных концентраций (10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-9} моль/л). При этом, при добавлении самой малой концентрации нитрата серебра (10^{-9} моль/л), в масс-спектре не видны пики ионов, содержащих в своем составе серебро и не содержащие олово, а присутствуют только пики, в состав которых входит и серебро, и олово. При больших концентрациях серебра в масс-спектрах присутствуют еще и пики, в состав которых входит серебро, но не входит олово. Причина этого в том, что из-за большего распределения сечения ионизации, ион серебра даёт более интенсивные пики в его соединениях с оловом.

Таблица 2. Предполагаемый состав положительных кластерных ионов, обнаруженных в системе станнат натрия/нитрат серебра

m/z	Предполагаемый состав кластерного иона	m/z*	Предполагаемый состав кластерного иона
243	AgSnOH	390	Ag ₂ NaSnO ₂
270	AgNaSnOH ₃	405	AgNaSn ₂ O ₂
288	AgNaSnO ₂ H	422	AgNaSn ₂ O ₃ H
308	AgNa ₂ SnO ₂	441	AgNa ₂ Sn ₂ O ₃
363	Ag ₂ SnO ₂ H	459	AgNa ₂ Sn ₂ O ₄ H ₄
377	AgSn ₂ O ₂ H	474	AgNa ₂ Sn ₂ O ₅

* - в таблице 2 приведены отношения массы к заряду (m/z) самых интенсивных пиков в соответствующих группах изотопных пиков.

Таблица 3. Статистическое сравнение изотопного распределения иона $\text{AgNa}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ по наиболее интенсивным пикам. Пик с интенсивностью 100% имеет отношение массы к заряду 441 Da.

m/z	Относительная интенсивность I, %				Среднее значение	Стандартное отклонение		Статистика
	Расчётная	Экспериментальная				Абс. %	Относ.	
442	94	96	92	90	92,7	3,1	0,03	0,76
437	73	78	70	65	71,0	6,6	0,09	0,53
443	58	70	60	54	61,3	8,1	0,13	0,71

Проводили теоретический расчёт изотопной картины для иона, предположительно соответствующего экспериментальному изотопному распределению, с помощью программы IsoPro. Сходство теоретического и экспериментального распределений проводилась проверка по простому тесту Стьюдента [8]. В таблице 1 в столбце «Относительная интенсивность I, %/расчётная» занесены расчётные значения относительных интенсивностей каждого пика в процентах от максимального. Следующие три столбца под заголовком «Экспериментальная» - экспериментально полученные относительные интенсивности для трёх спектров. Величины интенсивностей этих пиков пересчитаны в проценты от максимального пика в распределении. Для каждого экспериментально полученного пика распределения из трёх спектров рассчитывается «Среднее значение» x_{cp} . Для сравнения x_{cp} с расчетным значением для этого пика a рассчитывается величина «Статистика» ζ :

$$\zeta = |x_{\text{cp}} - a| \cdot n^{1/2} / S(x),$$

где n - число экспериментальных спектров, $S^2(x) = \sum((x_i - x_{\text{cp}})^2) / (n-1)$ - дисперсия экспериментальных значений. Полученное значение ζ сравнивается с табличным значением коэффициента Стьюдента $t(p; f)$, где p - доверительная вероятность полученных результатов, равная 0,95, f - число степеней свободы равно $n-1$. При $\zeta < t(p; f)$ - x_{cp} можно считать неотличимым от расчетного значения a для данного пика. Таким образом, при выполнении условия $\zeta < t(p; f)$ для всех пиков экспериментально полученного изотопного распределения можно утверждать, что теоретически рассчитанный изотопный масс-спектр совпадает с экспериментальным.

В данном случае $t(0,95; 2) = 3,18$. Как видно из таблицы 3, величины статистики для всех трёх пиков много меньше этого значения. Следовательно, можно утверждать, что расчётная и экспериментально полученные изотопные распределения идентичны и соответствуют иону с брутто-формулой $\text{AgNa}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$. Аналогичные вычисления проводились и для других групп пиков, содержащих серебро.

Заключение

Выяснено, что станнат натрия в растворе существует в виде ряда олигомеров. Раствор ионов серебра вызывает образование соли с олигомерами станната. При сравнении молекулярно-массового распределения олигомеров станната натрия и олигомеров станната натрия с серебром видно, что устойчивые кластеры образуют только некоторые олигомеры.

Список литературы

1. Karas M., Bachmann D., Hillenkamp F. Influence of the wavelength in high-irradiance ultraviolet laser desorption mass spectrometry of organic molecules // *Analyt. Chem.* 1985. V.57. №14. P.2935–2939.
2. Cancilla M.T., Penn S.G., Carroll J.A., Lebrilla C.B. Coordination of alkali metals to oligosaccharides dictates fragmentation behavior in matrix-assisted laser desorption ionization/Fourier transform mass spectrometry // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V.118. №28. P.6736–6745.
3. O'Shea J.N., Schnadt J., Andersson S. X-ray photoelectron spectroscopy of low surface concentration mass-selected Ag clusters // *J. Chem. Phys.* 2000. V.113. №20. P.9233–9238.
4. Xia P., Hall M., Furlani T.R., Garvey J.F. Metastable decomposition of $\{\text{ROH}\}_n\text{H}^+$ clusters ions (where R = CH₃ or CH₃CH₂) // *J. Phys. Chem.* 1996. V.100. №30. P.12235–12240.
5. Кожевникова Н.С., Ремпель А.А., Хегерт Ф., Магерль А. Исследование нанокристаллических пленок сульфида кадмия методом скользящего рентгеновского пучка // *Журн. физ. химии.* 2007. Т.81. №5. С.887–892.
6. Bosnick K.A., Haslett T.L., Fedrigo S., Moskovits M., Chan W-T., Fournier R. Tricapped tetrahedral Ag₇: A structural determination by resonance Raman spectroscopy and density functional theory // *J. Chem. Phys.* 1999. V.111. №19. P.8867–8870.
7. Kerns K.P., Guo B.C., Deng H.T., Castleman Jr. A.W. Dissociation of vanadium–carbon cluster cations // *J. Phys. Chem.* 1996. V.100. №. P.16817–16821.
8. Гармаш А. В. Метрологические основы аналитической химии. М.: 1999.

Буряк Алексей Константинович – зав. лаб., д.х.н., Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина, Москва

Ревельский Игорь Александрович – д.х.н., в.н.с., Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Пыцкий Иван Сергеевич – аспирант, м. н. с., Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина, Москва

Сухоруков Дмитрий Олегович – зав. лаб., д.х.н., Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина, Москва

Buryak Aleksey K. – Chief of laboratory, Dr. Sc. Chem, the Frumkin's Institute Of Physical Chemistry And Electrochemistry. Russia, 119991, Moscow

Revel'skij Igor' A. – Dr. Sc. Chem, professor, the Moscow State University. Chemical Department, Moscow

Pyckij Ivan S. – post-graduate student, the Frumkin's Institute Of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, e-mail: chrom-ms@mail.ru

Sukhorukov Dmitrij O. – post-graduate student, the Frumkin's Institute Of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow



УДК 544.777

Кинетика набухания и сорбционные свойства геля сшитого полиакриламида

Кавалерская Н.Е., Струсовская Н.Л., Ферапонтов Н.Б.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 10.07.2009 г.

Аннотация

Оптическим и колоночным методами исследованы кинетика набухания и равновесные характеристики геля сшитого полиакриламида (ПАА) в водных растворах LiCl и KCl разных концентраций. Показано, что кинетика набухания полимера в некоторых случаях имеет сложный характер и зависит от природы растворенного вещества. Колоночным методом получены данные о зависимости количества вещества в геле от его природы и концентрации. Показано, что концентрация растворенного вещества в геле сшитого ПАА может быть выше, чем в равновесном растворе. Проанализированы возможные причины наблюдаемых явлений.

Ключевые слова: гель полиакриламида, набухание, кинетика, сорбция

Kinetics of swelling and the equilibrium behaviour of gel of the cross-linked polyacrylamide (PAA) in aqueous solutions of LiCl and KCl with different concentrations were studied by optical and column methods. It has been shown the complicated character of kinetics of polymer swelling in some cases. It depends on nature of the dissolved substances. The dependences of amounts and concentrations of substances in the PAA gel on their concentrations were studied by column method. It has been shown that the concentration of the dissolved substance in gel of the cross-linked PAA can exceed its concentration in the equilibrium solution. The possible reasons of observed phenomena were analysed.

Keywords: polyacrylamide gel, swelling, kinetics

Введение

Чувствительные гидрогели – это гибкие и умные материалы, способные изменять объем и форму в ответ на специфические внешние условия, такие как температура, свойства растворителя, pH, электрическое поле”, - писали Шибаяма и Танака в работе [1]. В зависимости от строения полимерной матрицы изменения объема геля могут происходить непрерывно с изменением входного сигнала или с разрывом в критической точке. Эти свойства гидрогелей приобрели значительный интерес в последние 30 лет. Было предложено большое число изобретений, использующих гидрогели, включая искусственные органы. Однако их использование ограничено величиной отклика при диффузионных процессах, которые протекают медленно, а при приближении к критической точке еще более замедляются [2]. Одним из наиболее интересных полимеров, способных образовывать гидрогели, является полиакриламид (ПАА), содержащий в своем составе функциональные

группы $-\text{CONH}_2$. Он относится к числу доступных и сравнительно недорогих полимеров с уникальным комплексом прикладных свойств.

Сшитый ПАА представляет собой полимер, состоящий из мономерных звеньев акриламида, сшитых N,N-метиленбисакриламидом. В воде и водных растворах сшитый ПАА набухает и образует полимерный гель. Кроме того, в растворах амидная группа проявляет слабоосновные свойства за счет неподеленной пары электронов на атоме азота. Это является причиной нехимического взаимодействия полимера не только с водой, но и с растворенными веществами.

В концентрированных растворах сильных кислот и гидроксидов щелочных металлов амидные группы могут гидролизироваться с образованием кислоты или ее соли [3], однако в растворах других соединений они достаточно устойчивы и не вступают в реакции с растворенными веществами. Несмотря на это, степень набухания сшитого ПАА в растворах солей и других соединений может заметно различаться [4]. Отмечено также, что в некоторых случаях степень набухания полимера увеличивается с ростом концентрации растворенных веществ, что свидетельствует об их нехимическом взаимодействии с амидными группами. Увеличение объема геля связано с сорбцией растворенных веществ, что, можно использовать для их выделения из смешанных растворов.

В работе оптическим методом изучена кинетика набухания сшитого ПАА в растворах LiCl, KCl, для сравнения приведены ранее опубликованные данные по кинетике набухания сахарозы [4]. Кроме того, оптическим и колоночным методами исследованы равновесные свойства данного полимера в растворах разных концентраций. Таким образом исследовано влияние природы и концентрации растворенных веществ на поведение и сорбционные свойства сшитого ПАА в водных растворах.

Экспериментальная часть

Исследовали свойства гранулированного ПАА, сшитого N,N-метиленбисакриламидом (3 вес. %, так называемый ПАА-3), с гранулами сферической формы диаметром около 1 мм.

Кинетику набухания ПАА-3 изучали оптическим методом [5, 6] при переносе гранулы полимера из воды в раствор и из раствора в воду. Исследовали поведение ПАА-3 в растворах LiCl и KCl, их характеристики приведены в таблице 1.

Гранулу ПАА-3 с измеренным в воде объемом помещали в раствор вещества известной концентрации и измеряли ее объем на начальном участке, через 20 сек, а затем каждую минуту в течение часа. После установления равновесия гранулу переносили в ячейку с водой и проводили аналогичные измерения объема гранулы в воде. По результатам экспериментов строили кинетические кривые зависимости относительного объема геля от концентрации раствора.

Таблица 1. Свойства растворов веществ, использованных для изучения кинетики набухания ПАА-3 [7, 8].

	Сахароза	LiCl	KCl
с, н	0,50	3,98	1,56
a_w		0,793	0,948
Динамическая вязкость, η , (спз)	1,677	1,267	0,989

Для измерения количества растворенного низкомолекулярного вещества в геле Q_g^i применяли колоночный метод [9], который позволяет с учетом данных оптического метода рассчитать не только количество, но и концентрацию растворенного вещества в геле при равновесии.

Через колонку объемом $V_k=200$ мл, заполненную набухшим ПАА-3 (объем сухого полимера $V_r = 13,3$ мл; объем набухшего геля в колонке $V_g^w=94,6$ мл) и водой, пропускали раствор электролита известного состава и таким образом вытесняли из колонки воду. Фильтрат собирали в мерную колбу (прямой опыт). Затем раствор из колонки вымывали водой и снова собирали фильтрат в мерную колбу (обратный опыт). Определяли концентрации электролита в колбах и по уравнениям (1-3) вычисляли количество электролита в колонке при равновесии Q_i .

$$Q_i^{пр} = \left(V_{\text{колбы}} - \frac{c_j V_{\text{колбы}}}{c_i} \right) c_i \quad (1)$$

$$Q_i^{обр} = V_{\text{колбы}} c_j \quad (2)$$

$$Q_i^{ср} = \frac{Q_i^{пр} + Q_i^{обр}}{2} \quad (3)$$

где: c_i и c_j – концентрации электролита в пропускаемом растворе и в колбах соответственно.

Исследовали взаимодействие ПАА-3 с растворами электролитов LiCl и KCl различной концентрации. Объем, занимаемый гелем в колонке при равновесии, V_g^i , вычисляли по уравнению (4).

$$V_g^i = V_g^w \frac{V_i}{V_o} \quad (4),$$

где: V_g^w - объем геля в колонке, заполненной водой; V_i , V_o – объем гранулы геля в растворе и гранулы геля в воде, соответственно, измеренные оптическим методом.

Концентрации электролитов в объеме всего геля были рассчитаны по следующим уравнениям:

$$c_g^i = \frac{Q_g^i}{V_g^i} \quad (5)$$

$$Q_g^i = Q_i - \bar{Q}_i \quad (6)$$

$$\bar{Q}_i = c_i V_{св} \quad (7)$$

$$V_{св} = V_k - V_g \quad (8)$$

где c_g – концентрация низкомолекулярного электролита в геле; \bar{Q}_i - количество электролита в свободном объеме колонки.

Таким образом, получены данные о распределении электролитов между гелем ПАА-3 и внешним раствором.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 видно, что изменение объема гранул, перенесенных из воды в раствор, проходит через минимум. Резкое уменьшение объема, наблюдаемое на коротком начальном участке, характерно для всех исследованных растворов. Затем объем геля начинает увеличиваться. После установления равновесия объем гранул в растворах сахарозы [4] и LiCl указанных концентраций становится больше, чем в воде, и только в растворе KCl меньше.

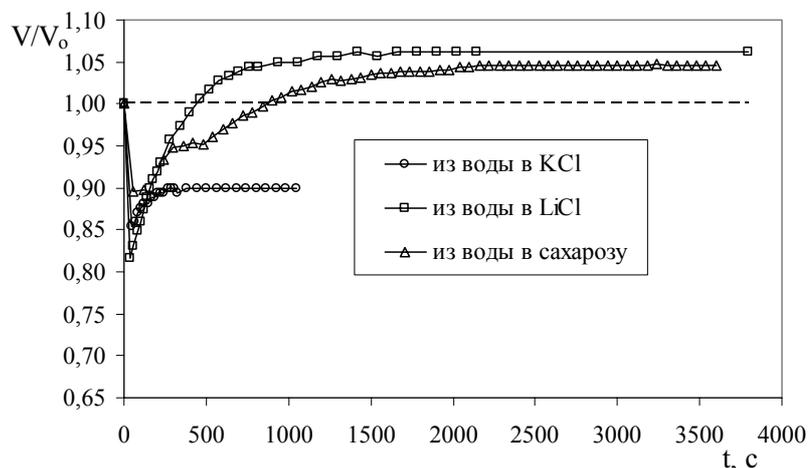


Рис. 1. Кинетические кривые изменения относительного объема гранул геля ПАА-3 при переносе полимера из воды в раствор

Видно, что скорость проникновения жидкости в полимер в нашем случае велика, что соответствует известному факту [10] капиллярного проникновения жидкости в полимер. Очевидно, что резкое уменьшение объема гранулы, происходящее при ее переносе из воды в раствор, происходит в результате потери воды, находящейся внутри гранулы. Это связано с тем, что активность воды, находящейся в геле (или хотя бы ее части), больше, чем во внешнем растворе, и эта вода покидает гель из-за возникшей между гранулой и раствором разности химических потенциалов. Скорость проникновения раствора в гранулу меньше. Об этом говорят более пологие правые крылья пиков. Такое поведение геля, возможно, связано с иным механизмом переноса, в частности, из-за взаимодействия полярных групп полимера с растворенным веществом. Нельзя исключать и причины, связанные с более высокой вязкостью растворов.

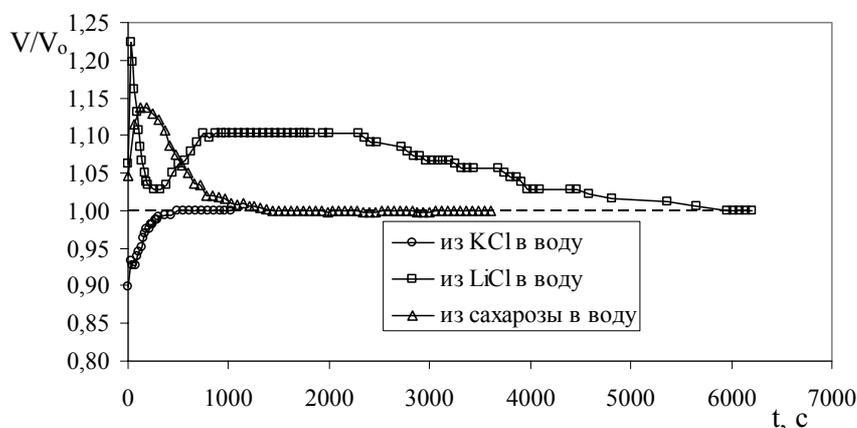


Рис. 2. Кинетические кривые изменения относительного объема гранул геля ПАА-3 при переносе полимера из раствора в воду

В растворе KCl по мере проникновения внешнего раствора в гранулу объем полимера постепенно увеличивается и через некоторое время (около 10 мин) приходит к равновесному значению. Полученный после достижения равновесия объем геля в растворе меньше, чем в воде.

Уменьшение объема геля при переносе в раствор характерно для большинства гидрофильных полимеров. Оно связано с уменьшением количества воды в геле при уменьшении ее активности. В растворах LiCl и сахарозы [4] равновесный относительный объем гранулы больше, чем в воде. Значительно медленнее происходит и достижение равновесия. Такое поведение полимера обычно является следствием взаимодействия растворенного вещества с полярными группами.

В обратном эксперименте при переносе полимера из раствора KCl в воду картина несколько иная. Кинетическая кривая для гранулы, помещенной в воду из раствора KCl, плавно возрастает и экстремумов не имеет. Приблизительно через 10 мин после начала опыта объем гранулы становится равным исходному, то есть ее объему в воде перед проведением первого опыта. Так как время достижения равновесия в прямом и обратном опытах одинаково, то можно считать, что лимитирующей стадией в этом случае является скорость перемещения раствора KCl между гелем и раствором. В любом случае на второй кинетической кривой максимум не наблюдается.

Форма кривой для гранулы, помещенной в воду из раствора LiCl, имеет более сложный вид. Процесс набухания проходит сначала через максимум, затем объем гранулы уменьшается, чтобы потом снова увеличиться. Гранула приходит к исходному равновесию с водой только через 100 мин за счет перестройки структуры и релаксационных процессов.

Наличие первого пика можно объяснить, если воспользоваться гетерофазной моделью строения гелей гидрофильных полимеров [11]. Большой по сравнению с его объемом в воде объем геля в растворе говорит о том, что растворенное вещество проникло в фазу полимерного раствора (ПР). Концентрация растворенного вещества в этой фазе больше, чем его концентрация во внешнем растворе, то есть возникает градиент концентраций, приводящий к увеличению скорости, с которой вода проникает в полимер. Большая скорость приводит к избытку воды в геле и увеличивает его объем. Заметное отклонение от равновесия приводит к тому, что на следующем этапе избыточный по сравнению с равновесным раствор LiCl покидает гель. Однако это приводит к излишнему уменьшению его объема. Затем новая порция раствора вновь заметно увеличивает объем геля. Новый градиент не так велик и дальнейший процесс установления равновесного объема протекает гладко. Принимая во внимание указанные выше свойства раствора и полимера, можно предположить, что появление второго пика связано с параллельным протеканием еще одного процесса переноса LiCl, но уже по диффузионному механизму.

Форма кинетической кривой набухания гранулы, помещенной в воду из раствора сахарозы, также имеет максимум. Однако после его достижения объем начинает плавно уменьшаться и достигает исходного состояния с водой через 20 мин. Более плавный характер установления равновесия в этом случае по сравнению с раствором LiCl можно объяснить большей вязкостью раствора сахарозы, которая замедляет конвективный перенос раствора из геля во внешнюю фазу.

Изучение равновесных свойств геля ПАА.

Влияние состава внешнего раствора на набухание полимера при равновесии исследовано на растворах LiCl и KCl разных концентраций (рис. 3). Видно, что в области малых концентраций в обоих случаях степень набухания полимера уменьшается. Затем по мере увеличения концентрации в растворах KCl равновесное

значение относительного объема набухания немного увеличивается, проходит через максимум и снова уменьшается. Однако все эти изменения происходят в незначительном интервале значений относительного объема и степень набухания полимера всегда меньше, чем в воде.

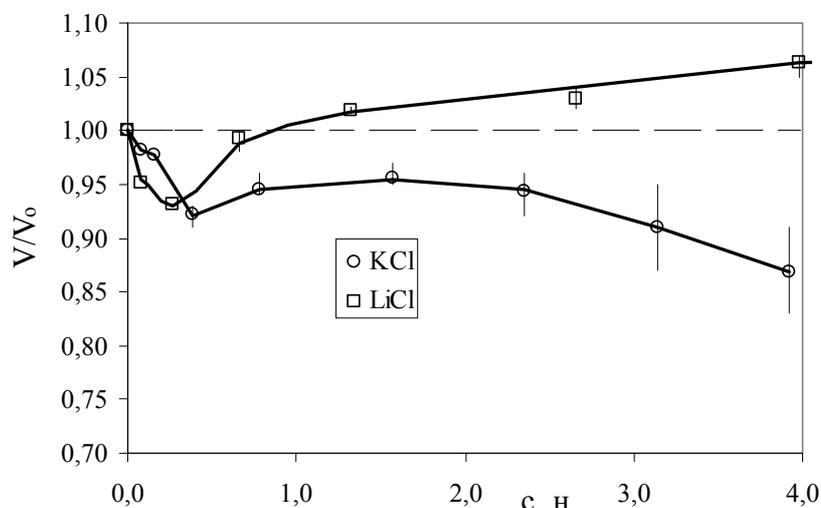


Рис. 3. Влияние концентрации раствора на относительный объем геля ПАА-3 в растворах хлоридов калия и лития

В растворах $LiCl$ с ростом концентрации относительный объем геля увеличивается, становится больше объема в воде и продолжает расти при повышении концентрации раствора. Такое поведение геля говорит о проникновении растворенного вещества в фазу ПР.

Наличие экстремумов на кривых зависимости относительного объема гранул полиакриламидного геля от концентрации KCl можно объяснить различным вкладом в набухание как минимум двух факторов. Один из них — это количество гидратной воды, связанной непосредственно с амидной группой. Количество ее определяется изотермой сорбции (рис. 4), полученной методом динамической десорбционной порометрии¹ [12]. В соответствии с изотермой сорбции при малых концентрациях раствора электролита даже незначительное изменение активности воды приводит к значительному уменьшению количества сорбированной воды, а значит и к заметному уменьшению объема геля. Другой фактор, влияющий на набухание полимерного геля, — это количество раствора хлорида калия в фазе ПР. При малых концентрациях внешнего раствора количество электролита, находящегося в ПР, не столь велико и увеличение объема за его счет не перекрывает уменьшения объема геля полимера за счет уменьшения количества сорбированной воды. При увеличении концентрации раствора вклад количества электролита в фазе ПР начинает превалировать, объем гранулы постепенно растет и доходит до максимума. Последующий спад можно объяснить тем, что, несмотря на увеличение количества электролита в геле, количество воды, проникающее вместе с ним в фазу ПР, из-за роста концентрации уменьшается. Одновременно уменьшается и количество воды, сорбированной на амидных группах. В результате и суммарный объем гранулы тоже начинает уменьшаться.

В тех случаях, когда внешним для гранулы является раствор $LiCl$, наблюдается ситуация с минимумом при малых концентрациях и последующим плавным ростом величины относительного объема. Схожие начальные участки на

кривых для хлоридов лития и калия говорят о схожих механизмах происходящих процессов. Однако следует отметить, что из-за присутствия в растворе катионов, имеющих различные по величине сольватные оболочки, величины минимумов на кривых для разных электролитов не совпадают. На участке с большими концентрациями плавный рост относительного объема в растворах хлорида лития можно объяснить тем, что вклад в изменение объема гранулы, который вносит акватированный катион лития, выше вклада покидающей гель гидратной воды амидных групп. Вероятнее всего, это связано с тем, что хлорид лития проникает в фазу ПР больше, чем хлорида калия.

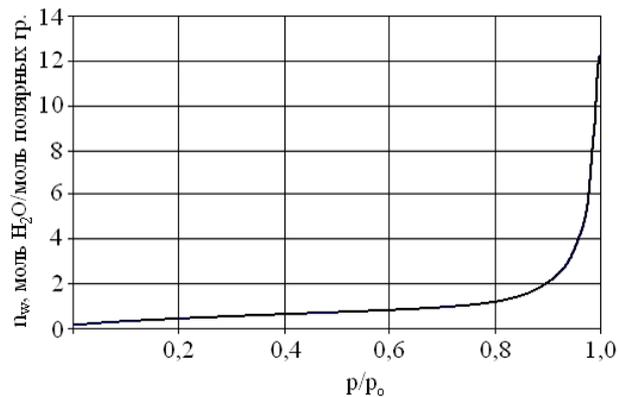


Рис. 4. Изотерма сорбции воды полимером ПАА-3

Из приведенных зависимостей видно, что как концентрация растворенного вещества, так и его природа оказывают заметное влияние на набухание ПАА в указанных растворах.

Определение количеств и концентраций электролитов в геле было проведено колоночным методом. Как показано на рис. 5, количества электролитов в колонке при равновесии всегда больше, чем при полном ее заполнении раствором соответствующей концентрации (см. кривую 1).

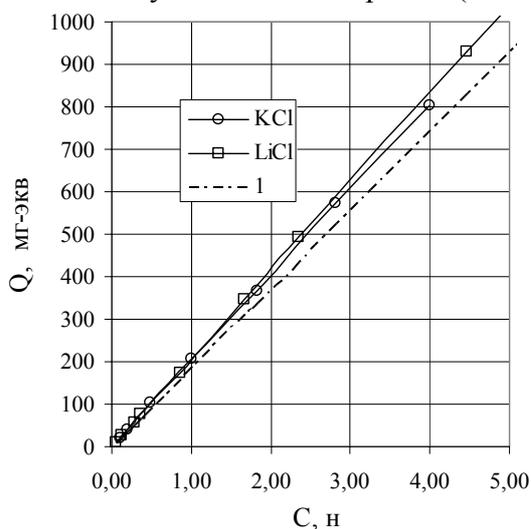


Рис. 5. Количества электролитов в колонке при равновесии

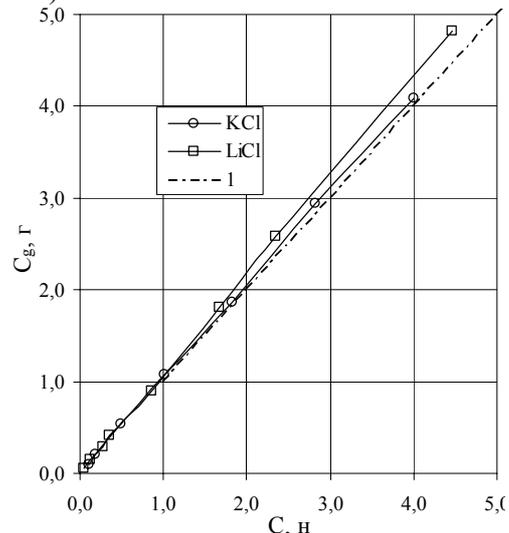


Рис. 6. Зависимости концентрации электролитов в объеме геля от концентрации внешнего раствора

Это означает, что в геле концентрация выше, чем в равновесном растворе. Полученный результат легко объяснить с позиций гетерофазной модели. В фазе ПР

концентрация растворенного вещества может быть выше, чем во внешнем растворе. Увеличение количества электролита приводит и к увеличению объема геля. Зависимости концентрации электролитов в геле от концентрации внешнего раствора приведены на рис. 6. Видно, что концентрации растворов заметно различаются. При одинаковой концентрации внешнего раствора концентрация LiCl в геле больше, чем концентрация KCl и выше концентрации внешнего раствора (кривая 1). Это означает, что удельное количество хлорида лития в фазе ПР выше, чем хлорида калия, и этот эффект можно использовать для разделения указанных электролитов безреагентным методом.

Заключение

Таким образом, исследование кинетики набухания сшитого ПАА показало, что существуют, по крайней мере, две причины, влияющие на форму кинетической кривой. Первая – это разные скорости распространения воды и раствора в объеме гранулы, которые зависят как от вязкости жидкости, так и от градиента активности воды в геле и во внешнем растворе.

Вторая причина заключается в том, что для образования координационных связей между полимером и растворенным веществом требуется дополнительное время, поэтому установление равновесного состава геля протекает медленнее, чем указанные выше процессы.

При изучении равновесия между сшитым ПАА и растворами разных низкомолекулярных соединений установлено, что удельные количества низкомолекулярных электролитов в фазе ПР различаются и определяются их природой и концентрацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке «Программы поддержки ведущих научных школ РФ (НШ 428. 2008. 3)».

Список литературы

1. Shibayama M., Tanaka T. Volume phase transition and related phenomena of polymer gels.//Advantages in Polymer Science. 1993. V.109. P. 1-62.
2. Dinu M.V., Ozmen M.M., Dragan E.S., Okay O. Freezing as a path to built macroporous structures: Superfast responsive polyacrylamide hydrogels.//Polymer. 2007. V. 48. P. 195-204.
3. Полиакриламид./ Под ред. В.Ф.Куренкова. М.: Химия, 1992, 192 с.
4. Кавалерская Н.Е., Ферапонтов Н.Б. Поведение сшитого полиакриламида в растворах низкомолекулярных электролитов./ Сорбционн. и хроматогр. процессы. (В печати)
5. Ферапонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С. Безреагентный способ определения содержания компонентов в растворе и устройство для его осуществления.// Патент РФ № 228250. 29 апреля 2005 г. БИ № 24. 27 августа 2006 г.
6. Ферапонтов Н.Б., Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф. Определение природы и концентрации растворенных веществ методом набухающей гранулы.// Журн. аналит. химии. 2007. Т.62. №10. С.1028-1033.
7. Справочник химика. Т. 3. Л.: Химия, 1964, 1005 с.
8. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Справочник. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. М.: Химия, 1988, с. 416.

9.Ферапонтов Н.Б., Гагарин А.Н., Струсовская Н.Л. Описание межфазового равновесия в системе ионит-раствор и определение константы ионообменного равновесия./ Сорбционн. и хроматогр. процессы. 2005. Т. 5, вып. 1. С.124-137.

10. Химическая энциклопедия. Изд.: Большая российская энциклопедия. 1982. Т.8. с.319.

11. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Trobov H.T., Strusovskaya N.L. Heterophase model of swollen cross-linked polyelectrolyte.// React. Funct. Polym. 1999. V. 41. P.213-225.

12. Гагарин А.Н., Токмачев М.Г., Ковалева С.С., Ферапонтов Н.Б. Свойства воды в набухших сшитых полистиролсульфокислотах.// Журн. физич. химии. 2008. Т.82, № 11. С.2074-2080.

Кавалерская Наталья Евгеньевна – аспирант, химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, тел.: (495) 939-40-19

Струсовская Надежда Львовна – к.х.н., ст. научн. сотр., химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Ферапонтов Николай Борисович – Ведущий научный сотрудник, д.х.н., химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Kavalerskaya Natalya E – Postgraduate student, Chemistry Department, Moscow State University, Moscow e-mail: nattrii@rambler.ru

Strusovskaya Nadezhda L. – researcher, Doctor of Science, Moscow State University, Chemistry Department, Moscow

Ferapontov Nikolay B. – Leading researcher, Doctor of Science, Moscow State University, Chemistry Department, Moscow



УДК 543.25

Определение диэтилгидроксиламина в водных растворах методами газо-жидкостной хроматографии и низкочастотного кондуктометрического титрования

Малыгин А.В., Шевченко М.П., Букреев Н.И.,
Шаповалова Н.Н., Рачинский А.В.

ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук», Воронеж

Поступила в редакцию 22.07.2009 г.

Аннотация

В работе предлагаются методики определения диэтилгидроксиламина (ДЭГА) в водных растворах – методами газо-жидкостной хроматографии и низкочастотного кондуктометрического титрования. Проводится сравнение двух методов анализа и рассматриваются области применения в приложении к процессу эмульсионной полимеризации. Приводятся данные по концентрационным пределам определения ДЭГА в водных растворах в чистом виде и в присутствии щелочи.

Ключевые слова: диэтилгидроксиламин, газо-жидкостная хроматография, низкочастотное кондуктометрическое титрование

In the article the methodics of diethylhydroxylamine (DEHA) determination in water solutions by gas-liquid chromatography and low-frequency conductometric titration are offered. The comparison of two methods of the analysis and areas of their application in the emulsion polymerization process are conducted. The data of the concentration limits of the determination DEHA in water and alkaline solutions are adduced.

Keywords: diethylhydroxylamine, gas-liquid chromatography, low-frequency conductometric titration

Введение

В процессе эмульсионной полимеризации проблема ингибирования радикальной реакции при получении полимеров имеет принципиальное значение. Надежный обрыв полимеризационной цепи позволяет получать полимеры с необходимым набором физико-механических свойств. В связи с этим логично возникает необходимость аналитического контроля процесса стопперирования, что, в свою очередь, требует наличия достоверных методик определения анализируемого компонента на всех стадиях этого процесса. В данной работе рассматривается применение двух физико-химических методов анализа для определения в водных растворах диэтилгидроксиламина (ДЭГА), являющегося одним из наиболее эффективных ингибиторов в эмульсионной полимеризации [1].

Диэтилгидроксиламин – бесцветная жидкость с характерным запахом аминов, хорошо растворяющаяся в спирте, толуоле и гексане. Водные растворы ДЭГА имеют слабощелочную реакцию.

В литературе не встречаются подробные и достоверные методики анализа ДЭГА. В свое время предлагались способы его определения методами газожидкостной хроматографии [2], столкнувшейся, однако, с определенными трудностями и колориметрии с применением щелочного трифенилтетразолиумхлорида [3]. Описываемый в работе [1] метод определения ДЭГА в водных растворах с концентрацией более 1% титрованием соляной кислотой в присутствии индикатора метилоранжа оказывается бесполезным в условиях анализа продукта в присутствии щелочи (по рецепту приготовления раствора ингибитора в технологическом процессе полимеризации) и, кроме того, концентрация рабочего раствора стоппера составляет порядка 0,4%.

Логичным в этом случае представлялось применение физико-химических методов анализа, например, в случае титрования использовать метод низкочастотного кондуктометрического титрования, позволяющего свободно определять два компонента, имеющих одинаковую щелочную реакцию. Кроме того, данный метод является быстрым, точным и простым в аппаратном исполнении.

Кондуктометрическое титрование ДЭГА представляет собой вариант титрования слабого основания сильной кислотой. При этом после точки эквивалентности происходит резкое возрастание электропроводности раствора, вызванное избытком водородных ионов [4, 5].

Расчет массы титруемого вещества в растворе можно производить, используя уравнение [4, 5]:

$$X_A = \frac{N_B \cdot \mathcal{E}_A \cdot V_B}{1000}, \quad (1)$$

где X_A – масса определяемого вещества, г; N_B – нормальность титранта; V_B – объем титранта, пошедший на титрование, см³; \mathcal{E}_A – грамм-эквивалент определяемого вещества.

Определение концентрации ДЭГА в растворе проводили по следующей методике с использованием низкочастотного кондуктометра InoLab Level 3 Cond-740. Аликвоту анализируемого раствора разбавляли дистиллированной водой в мерной колбе до 100 см³, далее полученную пробу переносили в химический стакан 250 см³ с магнитной мешалкой и титровали 0,1 н раствором соляной кислоты, прибавляя по 1,0 см³ и фиксируя изменения значений удельной электропроводности раствора (κ) после добавления каждой порции титранта. Для более точного определения точки эквивалентности строился график зависимости κ от $V(\text{HCl})$. Характерный вид полученных кривых титрования приводится на рисунке 1. В начале титрования до точки эквивалентности электропроводность раствора линейно увеличивается и избыток HCl вызывает сильное повышение электропроводности раствора. Вблизи точки эквивалентности кривая титрования слегка закруглена вследствие более высокой подвижности водородных ионов в сравнении с гидроксил-ионами. При определении точки эквивалентности используются прямолинейные участки на ветвях кондуктометрической кривой. Далее, определив эквивалентное количество соляной кислоты, пошедшее на титрование, по формуле 1 рассчитывалась концентрация ДЭГА в растворе.

Анализ продукта в водных растворах в присутствии щелочи проводился по такой же методике. На рис. 1 приводится вид кривой титрования водного раствора ДЭГА с добавлением едкого кали. При титровании такого образца сначала

происходит падение электропроводности, связанное с нейтрализацией гидроксида калия. Точке эквивалентности соответствует выход кривой на минимум. Определение количества кислоты, пошедшей на титрование ингибитора, проводится с первой точки, отклоняющейся от линейной касательной (см. рис. 1).

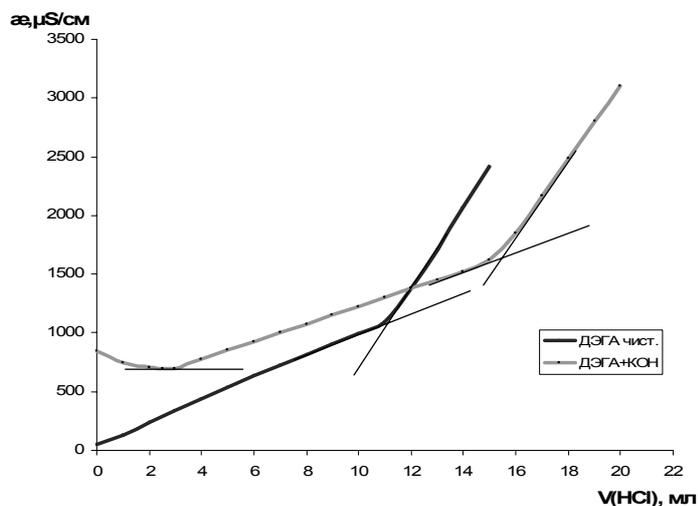


Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования ДЭГА в чистом водном растворе и в присутствии щелочи 0,1 н HCl

В ходе экспериментов были определены концентрационные пределы определения ДЭГА в водных растворах по данной методике, зависящие от выбранной концентрации титранта. Использование раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 н позволяет проводить измерения в диапазоне 0,01 ÷ 10,0 %. При необходимости анализа раствора с предполагаемой концентрацией продукта ниже 0,01 % применяется раствор титранта с концентрацией 0,01 н.

Описанная методика рассматривалась в сравнении с другим разработанным способом определения массовой доли диэтилгидроксиламина в водных растворах, основанном на непосредственном хроматографировании пробы на хроматографе с ионизационно-пламенным детектором, с применением для расчета метода абсолютной калибровки.

Выполнение хроматографического анализа осуществлялось на хроматографе «Хроматэк Кристалл 500.1» при следующих условиях:

Температура колонки, °С	от 90 до 110
Температура испарителя, °С	200
Температура термостата детектора, °С	200
Расход газа-носителя, см ³ /мин	от 30 до 50
Объем вводимой пробы, мм ³	2,0

Для определения абсолютного калибровочного коэффициента готовилось не менее трех искусственных смесей ДЭГА в воде. Массовую долю продукта в смеси в процентах рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{mC_1 100}{M100}, \quad (2)$$

где m – масса навески ДЭГА, введенного в воду, г; C_1 – массовая доля ДЭГА в образце, %; M – масса искусственной смеси ДЭГА в воде, г.

Снимались хроматограммы полученных смесей и по площадям пиков ДЭГА рассчитывался абсолютный калибровочный коэффициент ДЭГА (K_i) %/мм² для каждой смеси по формуле:

$$K_i = \frac{C_i}{S_i}, \quad (3)$$

где C_i – массовая доля ДЭГА в искусственной смеси, %; S_i – площадь пика ДЭГА, см^2 ; i –

индекс, обозначающий номер хроматографирования. Далее рассчитывалось среднее значение калибровочного коэффициента K ($\%/ \text{мм}^2$), при этом расхождение между минимальным и максимальным значениями в группе, отнесенное к среднему арифметическому не превышало 10%.

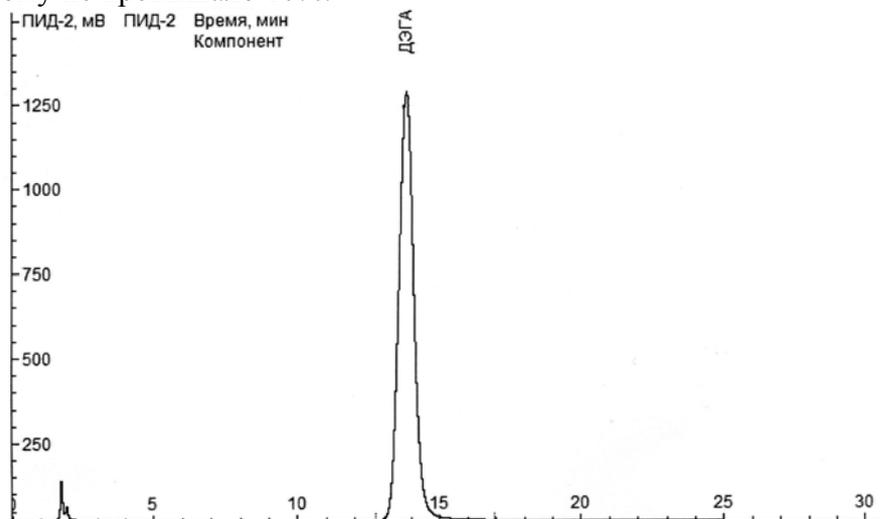


Рис. 2. Хроматограмма диэтилгидроксиламина в водном растворе

Хроматограмма определения массовой доли ДЭГА в водном растворе приводится на рисунке 2. Массовую долю продукта X (%) рассчитывали по формуле:

$$X = KS_i, \quad (4)$$

где K – абсолютный калибровочный коэффициент, $\%/ \text{мм}^2$; S_i – площадь пика, мм^2 . Диапазон измеряемых концентраций ДЭГА в водных растворах составляет 0,001 ÷ 0,10 %.

Таблица. Сравнительное определение концентрации ДЭГА в модельных водных растворах хроматографически и кондуктометрическим титрованием.

Наименование образца	С(ДЭГА), % хроматограф.	С(ДЭГА),% кондуктометр.
<i>Водный р-р ДЭГА</i>		
№1	0,009	0,011
№2	0,021	0,020
№3	0,053	0,051
№4	0,120	0,110
<i>Водный р-р ДЭГА + КОН</i>		
№1	0,010	0,010
№2	0,022	0,023
№3	0,052	0,050
№4	0,110	0,101

В таблице приводятся результаты параллельных измерений концентрации диэтилгидроксиламина в двух сериях модельных водных растворов с

последовательным возрастанием содержания продукта в растворе: в чистом водном растворе и с подщелачиванием последнего. Как видно из полученных результатов налицо корреляция значений концентраций в обеих сериях растворов, определенных рассматриваемыми методами, расхождение в полученных данных не превышает 10%.

Таким образом, можно констатировать, что оба предлагаемых метода могут найти свое применение в процессе ингибирования радикальной полимеризации. Контроль этого процесса необходимо проводить не только на стадии приготовления растворов стоппера, где логичнее использовать метод кондуктометрического титрования, но и на этапе, предшествующем выделению каучука из латекса, где определять продукт в латексе необходимо хроматографически, вследствие невозможности осуществить это титриметрическим методом, так как присутствующий в латексе эмульгатор будет мешать идентификации анализируемого вещества.

Список литературы

1. Моисеев В.В., Полуэктов И.Т. Новые эффективные ингибиторы радикальных процессов. Тематический обзор. ЦНИИТЭнефтехим., М., 1980.
2. Патент США 3274252, 1966.
3. Pharmaceutical Analysis, Interscience Publishers, 1961, p. 72, пат. США 3338971, 1967.
4. Титриметрические методы анализа неводных растворов. Под ред. проф. Безуглова В.Д. М., Химия, 1986.
5. Худякова Т.А., Крешков А.П. Кондуктометрический метод анализа. Под ред проф. Крешкова А.П. М., «Высшая школа», 1975.

Малыгин Алексей Викторович – к.х.н., начальник Экспериментально-технического центра (ЭТЦ) ОАО «Воронежсинтезкаучук», тел.: (4732) 20-69-05

Шевченко Мария Павловна – начальник сектора хроматографии ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук», тел.: (4732) 20-68-41

Букреев Николай Ильич – начальник цеха товарных латексов ОАО «Воронежсинтезкаучук», тел.: (4732) 20-65-91

Шаповалова Нина Николаевна – начальник методо-аналитической лаборатории ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук», тел.: (4732) 20-68-11

Рачинский Алексей Владиславович – главный технолог ОАО «Воронежсинтезкаучук», тел.: (4732) 20-69-26

Malygin Alexey V. – PhD, Chief of experimentally-technical centre, Voronezh, e-mail: Malygin@kauchuk.vrn.ru

Shevchenko Maria P. – chief of chromatography sector, Voronezh

Bukreev Nikolay I. – hief of latex production, Voronezh

Shapovalova Nina N. – chief of analytical laboratory, Voronezh

Rachinskiy Alexey V. – major technologist JSC «Voronezhsyntezkauchuk», Voronezh



УДК 543.25:541.18

Комплексный анализ технических эмульгаторов физико-химическими методами

Малыгин А.В., Шевченко М.П., Букреев Н.И., Рачинский А.В.

ЭТЦ, ОАО «Воронежсинтезкаучук», Воронеж

Поступила в редакцию 13.05.2009 г.

Аннотация

В работе рассматривается применение комплекса физико-химических методов анализа (низкочастотного кондуктометрического титрования и газо-жидкостной хроматографии) для определения некоторых характеристик технических эмульгаторов, таких как величина средней молекулярной массы, фракционный кислотный состав, кислотное число, остаточное кислотное число. Приводятся разработанные методики определения требуемых показателей, рассматриваются данные по их отработке на примерах образцов технических эмульгаторов, применяемых в производстве каучуков эмульсионной полимеризации

Ключевые слова: технический эмульгатор, средняя молекулярная масса, газо-жидкостная хроматография, низкочастотное кондуктометрическое титрование

In present work the application of complex physic-chemical methods of analysis (low-frequency conductometric titration and gas-liquid chromatography) for the determination of some characteristics of technical emulsifiers, such as value of the technical emulsifier's average molecular mass, fractions of acids, acidic number and residual acidic number is considered. The elaborated methodics of the demanded indexes's definition are demonstrated, the data of their creation the examples of technical emulsifiers, which are exploiting in the emulsion polymerization rubber's production are considered

Keywords: technical emulsifier, average molecular mass, gas-liquid chromatography, low-frequency conductometric titration

Введение

В связи с тем, что в процессе получения синтетических каучуков эмульсионной полимеризации могут возникать трудности, связанные со свойствами применяемых эмульгаторов (повышенное пенообразование на колоннах вакуумной дегазации, ухудшенная сушка каучука, понижение содержания свободных органических кислот в каучуках и т.п.), актуальной становится необходимость разработки комплексного аналитического подхода к быстрому и надежному определению характеристик используемых в процессе технических эмульгаторов.

Как известно, технические образцы поверхностно-активных веществ (ПАВ) представляют собой смеси гомологов с различным размером углеводородного радикала, при этом фракционный состав эмульгатора зачастую неизвестен. Определить последний возможно с помощью газохроматографического метода, который, однако, при своих известных достоинствах, заключающихся в точности,

воспроизводимости и широком диапазоне определяемых концентраций продукта, имеет ряд недостатков, связанных с подготовкой пробы и недостаточной экспрессностью анализа. Кроме того, сведения о фракционном составе эмульгатора не дают информации о других его характеристиках, например, о степени омыления органических кислот, входящих в состав данного ПАВ.

Таким образом, для оценки технических эмульгаторов необходимо знание ряда их характеристик, например, таких как кислотное число, остаточное кислотное число и средняя молекулярная масса эмульгатора, также позволяющая судить о фракционном составе кислот, входящих в его состав. Метод низкочастотного кондуктометрического титрования позволяет определять все перечисленные параметры и, кроме того, является быстрым, точным и простым в аппаратном исполнении. Однако следует заметить, что по результатам исследований, приводимым авторами в данной работе, кондуктометрический метод рассматривается не как замена хроматографии, а исключительно в качестве дополнения к газохроматографическому методу.

Методика эксперимента

Кондуктометрическое титрование ПАВ, применяемых при производстве эмульсионных синтетических каучуков, представляет собой вариант титрования солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями сильной кислотой. При этом вытесняется слабая кислота и после точки эквивалентности происходит резкое возрастание электропроводности раствора, вызванное избытком водородных ионов [1-3]. Расчет средней молекулярной массы титруемого вещества можно производить, используя уравнение [2]:

$$X_A = \frac{N_B \mathcal{E}_A V_B}{1000}, \quad (1)$$

где X_A – масса определяемого вещества, г; N_B – нормальность титранта; V_B – объем титранта, пошедший на титрование, см³; \mathcal{E}_A – грамм-эквивалент определяемого вещества.

Если известно, что в исследуемом эмульгаторе только соли одноосновных кислот (карбоновых), величина \mathcal{E}_A равняется средней молекулярной массе этих солей. Преобразовав уравнение 1, получаем [4]:

$$M_{cp} = \frac{1000 X_A}{N_B V_B}, \quad (2)$$

Апробация данного метода была проведена с использованием низкочастотного кондуктометра InoLab Level 3 Cond-740 на эмульгаторах с известной молекулярной массой (лаураты калия и магния) и с известным фракционным составом (Полинол КПК 1218) [4, 5].

В ходе исследований была отработана следующая методика проведения эксперимента. В предварительно взвешенную мерную колбу на аналитических весах бралась навеска раствора исследуемого эмульгатора, и по известному значению сухого остатка в пробе анализируемого вещества рассчитывалось точное содержание ПАВ в приготовленном растворе (исходя из того предположения, что в сухом остатке содержится только эмульгатор). Полученная навеска в мерной колбе растворялась в дистиллированной воде до получения раствора с концентрацией эмульгатора $\sim 0,1 \div 0,3$ %.

Полученный раствор эмульгатора переносили в химический стакан 250 см³ с магнитной мешалкой и титровали 0,05 н раствором соляной кислоты, прибавляя по 1,0 см³ и фиксируя изменения значений удельной электропроводности раствора ($\kappa = 1/R$) после добавления каждой порции титранта. Для более точного определения точки эквивалентности строился график зависимости κ от $V(\text{HCl})$. Характерный вид полученных кривых титрования приводится на Рис. 1. В начале титрования до точки эквивалентности наблюдается некоторое увеличение электропроводности раствора, связанное с тем, что подвижности анионов высших карбоновых кислот ниже подвижности заменяющих их хлорид-ионов, избыток HCl вызывает резкое повышение электропроводности раствора. Вблизи точки эквивалентности кривая титрования слегка закруглена вследствие обратимости реакции, поэтому при определении точки эквивалентности используются прямолинейные участки на ветвях кондуктометрической кривой. Далее, определив эквивалентное количество соляной кислоты, пошедшее на титрование, по формуле 2 рассчитывается средняя молекулярная масса образца эмульгатора.

В таблице 1 представлены определенные из данных кондуктометрического анализа средние молекулярные массы исследованных эмульгаторов в сравнении со значениями, рассчитанными теоретически [4]. Как видно из представленных данных, налицо практическое совпадение значений средних молекулярных масс, полученных теоретически и из эксперимента.

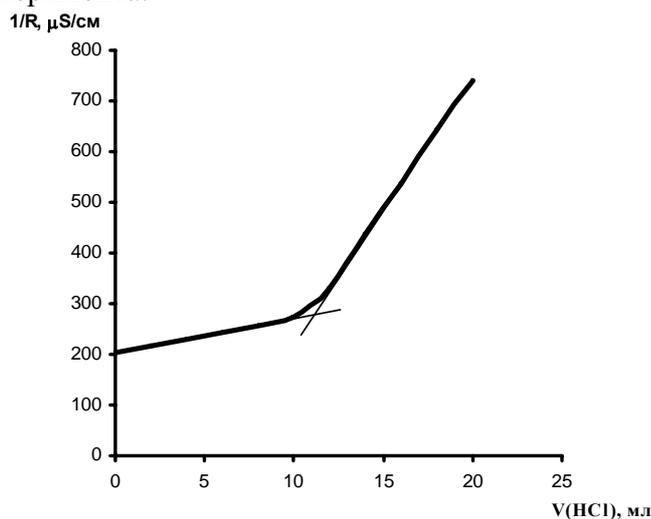


Рис.1. Кривая кондуктометрического титрования водного раствора лаурата калия соляной кислотой

Таблица 1. Экспериментально полученные и рассчитанные величины средних молекулярных масс исследованных эмульгаторов.

Исследуемые образцы	$M_{\text{ср}}$, расчетное	$M_{\text{ср}}$, определено кондуктометрически
Лаурат калия	238	235 ± 5
Лаурат магния	422	420 ± 5
Полинонр КПК 1218	271	265 ± 5

Выполнение хроматографического анализа фракционного состава технического эмульгатора осуществлялось на хроматографе «Хроматэк Кристалл 500.1» с пламенно-ионизационным детектором при операционных условиях, указанных в таблице 2.

Подготовка пробы эмульгатора для анализа осуществляется по следующей методике [6]. В химический стакан емкостью 100 см³ помещается 3,0 см³ анализируемого образца, добавляется 6,0 см³ раствора соляной кислоты (1 н) и перемешивается. Образовавшаяся смесь количественно переносится на двойной складчатый фильтр и промывается дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу. Полученный осадок сушится на воздухе или на электроплитке в фарфоровой чашке.

Далее в химическом стакане емкостью 100 см³ навеску от 0,1 до 0,2 г высушенного осадка (взвешенную на весах 3 класса точности) растворяют в 2 см³ этилового спирта и титруют 3,0 %-ным водным раствором гидроокиси тетраметиламмония в присутствии фенолфталеина до появления устойчивой малиновой окраски. Полученный раствор упаривается на песчаной бане до желеобразного состояния, добавляется 0,2 ÷ 0,5 см³ этанола и готовая проба вводится в испаритель хроматографа в количестве 0,5 ÷ 1,0 мм³ для снятия хроматограммы по режимам, приведенным в таблице 2. На рис. 2 приводится образец типичной хроматограммы фракционного кислотного состава технического эмульгатора Эдискан 1010.

Таблица 2. Операционные условия определения фракционного состава кислот в техническом эмульгаторе методом газо-жидкостной хроматографии

Наименование параметра	Значение параметра
Температура колонки, °С	от 190 до 195
Температура испарителя, °С	от 280 до 300
Температура термостата детектора, °С	280
Расход газа-носителя, см ³ /мин	от 40 до 60
Объем вводимой пробы, мм ³	от 0,5 до 1,0

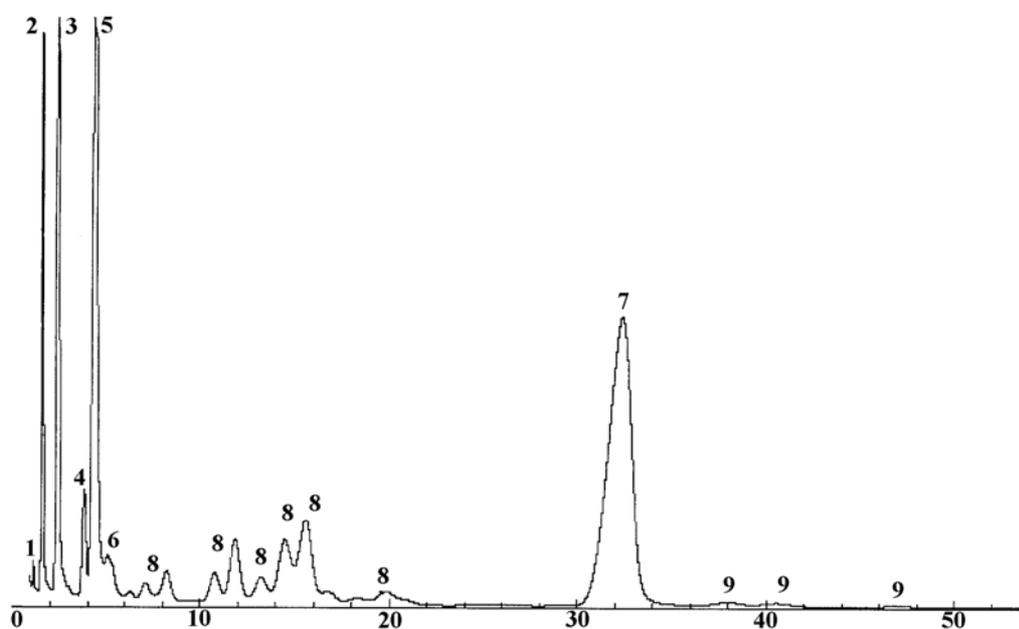


Рис. 2. Типичная хроматограмма фракционного состава соляных и жирных кислот технического эмульгатора: 1 – лауриновая C₁₂; 2 – миристиновая C₁₄; 3 – пальмитиновая C₁₆; 4 – стеариновая C₁₈; 5 – олеиновая C_{18:1}; 6 – изомеры C₁₈; 7 – дегидроабиетиновая C₂₀; 8 – изомеры C₂₀; 9 – изомеры с числом углеродных атомов >C₂₀.

Обсуждение результатов

Данные методики были применены для анализа образцов эмульгаторов Эдискан 1010, Эдискан 5600, Эдискан 1010-1418 и СЖКТ, используемых в процессе получения каучуков эмульсионной полимеризации. Экспериментальные данные по определенным значениям средних молекулярных масс перечисленных эмульгаторов с помощью кондуктометрического титрования приведены в таблице 3.

Необходимо подчеркнуть, что результаты кондуктометрического анализа эмульгатора предоставляют возможность определения кроме величины его средней молекулярной массы других представляющих интерес его характеристик, в частности кислотного числа.

Кислотное число (К.Ч.) – масса гидроксида калия (в мг), которая необходима для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г анализируемого вещества [7]. Поскольку в рассматриваемом случае проводится титрование калиевых солей карбоновых кислот, то количество соляной кислоты, пошедшее на перевод этих солей в органические кислоты, эквивалентно количеству щелочи, затраченному на их нейтрализацию. Отсюда можно вывести формулу для определения К.Ч. анализируемого эмульгатора, исходя из данных кривой титрования. Для этого необходимо знать навеску органических кислот, содержащихся в оттитрованной пробе.

Таблица 3. Экспериментальные данные по образцам исследованных эмульгаторов.

Наименование образца	$M_{ср}$, г/моль
Эдискан 1010	360
Эдискан 5600	389
Эдискан 1010-1418	359
СЖКТ	352

Нужные данные легко получить расчетным путем, используя полученную величину средней молекулярной массы солей данных кислот. Так как реакции нейтрализации органических кислот щелочью и взаимодействия солей этих кислот с соляной кислотой протекают эквимольно, массу навески кислот получаем $m_{к-ты} = \frac{m_{эм} M_{к-ты}}{M_{эм}}$, где $M_{к-ты} = M_{эм} - 38,09$ (38,09 – разница масс ионов калия и водорода), $M_{эм}$ – средняя молекулярная масса эмульгатора, а $m_{эм}$ – масса навески эмульгатора.

С учетом вышеизложенного, уравнение для вычисления кислотного числа эмульгатора по данным кондуктометрического титрования будет выглядеть следующим образом:

$$К.Ч. = \frac{V_{HCl} m_{HCl} K}{m_{к-ты}}, \quad (3)$$

где V_{HCl} – объем кислоты, пошедший на титрование, $см^3$; m_{HCl} – масса HCl, содержащаяся в 1 $см^3$ титранта (для 0,05 н раствора HCl – 1,825), мг; $m_{к-ты}$ – масса кислот, содержащихся в навеске эмульгатора, г; K – коэффициент пропорциональности, равный отношению эквивалентов гидроксида калия и соляной кислоты $K = \mathcal{E}_{KOH} / \mathcal{E}_{HCl} = 1,537$.

Необходимо отметить еще один показатель технических ПАВ, указывающий на наличие в эмульгаторе неомыленных свободных органических кислот (о чем указывалось ранее) – остаточное кислотное число, которое также возможно

определять с помощью предлагаемого метода. Были проведены эксперименты, в которых в раствор ПАВ добавлялся избыток щелочи, и после кондуктометрического исследования отмечалось увеличение объема кислоты, расходуемой на титрование, то есть уменьшение величины средней молекулярной массы и возрастание кислотного числа.

Для экспериментов готовили растворы эмульгатора по методике, описанной выше, но с добавлением избытка щелочи (KOH). На рис. 3 приводится вид кривой титрования полученного раствора. При титровании такого образца сначала происходит падение электропроводности, связанное с нейтрализацией гидроксида калия. Точке эквивалентности соответствует выход кривой на минимум. Определение количества кислоты, пошедшей на титрование эмульгатора, проводится с первой точки, отклоняющейся от линейной касательной (см. рис. 3).

После осуществления проверки ряда образцов на выявление указанной закономерности был сделан вывод о том, что данная разница в показателях свидетельствует о наличии в образце свободной неомыленной органической кислоты, т.е. об остаточном кислотном числе. Результаты исследований приведены в таблице 4.

Таблица 4. Экспериментальные данные по величинам средних молекулярных масс образцов эмульгаторов в чистых растворах и с добавлением щелочи

Наименование образца, № по порядку исследования	$M_{\text{ср}}$ в чист. р-ре, г/моль	К.Ч., мгKOH/г	$M_{\text{ср}} + \text{KOH}$, г/моль	К.Ч.', мгKOH/г	Ост. К.Ч., мгKOH/г
Эдискан 1010 №1	435	141,4	395	157,3	15,9
Эдискан 1010 №2	366	171,0	359	174,9	3,9
Эдискан 1010 №3	376	165,8	365	178,6	12,8
Эдискан 1010-1418	356	176,3	339	186,4	10,1

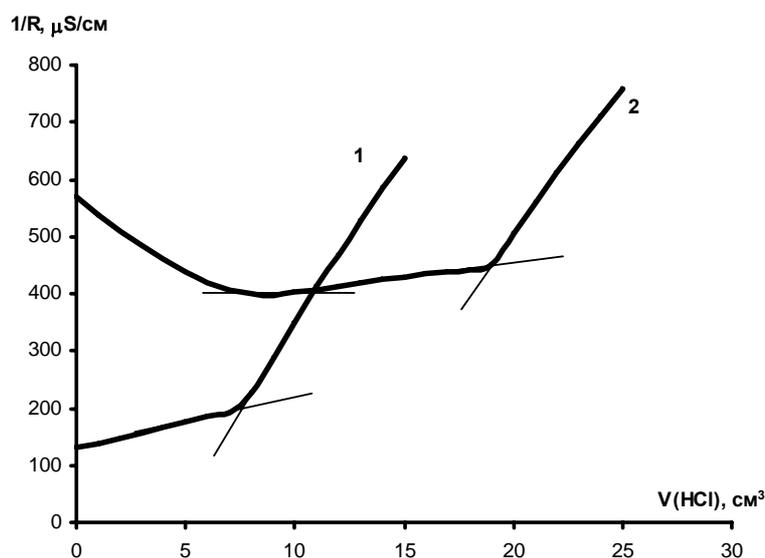


Рис. 3. Кривые кондуктометрического титрования водных растворов чистого ПАВ и с добавлением щелочи (1 – Эдискан 1010; 2 – Эдискан 1010+KOH)

Предлагаемая комплексная оценка свойств технических ПАВ была применена для исследования образцов эмульгаторов, используемых в производстве каучуков эмульсионной полимеризации. Результаты проводимых кондуктометрических

исследований сравнивались с данными хроматографического определения фракционного состава и показали хорошую корреляцию двух методов анализа.

Таблица 5. Экспериментальные данные кондуктометрического исследования эмульгаторов, применяемых при производстве эмульсионных каучуков

Наименование образца, № по порядку исследования	$M_{\text{ср}}$, г/моль	К.Ч., мгКОН/г
Эдискан 5600 №1	443	138,0
Эдискан 5600 №2	430	143,0
Эдискан 5600 №3	403	153,7
Эдискан 5600 №4	390	159,5
СЖКТ №1	349	180,5
СЖКТ №2	354	177,5
СЖКТ №3	350	179,5
Эдискан 1010 №1	448	136,9
Эдискан 1010 №2	432	142,2
Эдискан 1010 №3	452	135,4
Эдискан 1010 №4	368	169,9
Эдискан 1010 №5	368	164,0
Эдискан 1010 №6	373	167,5
Эдискан 1010-1418 №1	359	174,6
Эдискан 1010-1418 №2	354	177,7
Эдискан 1010-1418 №3	403	153,6
Эдискан 1010-1418 №4	341	185,3
Эдискан 1010-1418 №5	340	185,6
Эдискан 1010-1418 №6	351	179,0

Таблица 6. Сравнительные экспериментальные данные по величинам средних молекулярных масс эмульгаторов, определенных газохроматографическим и кондуктометрическим методами.

Исследуемые образцы	Фракционный состав эмульгатора							$M_{\text{ср}}$, г/моль	
	Лауриновая C_{12}	Миристиновая C_{14}	Пальмитиновая C_{16}	Олеиновая C_{18}	ΣC_{18}	дегидроабиегиновая кислота C_{20}	ΣC_{20}	Хроматография	Кондуктометрия
Эдискан 1010	0,88	4,35	11,89	13,24	6,51	40,37	22,76	32,1	60,4
Эдискан 1010 после омыления.	1,02	4,76	13,07	14,29	5,58	37,61	23,67	31,5	29,5

Полученные экспериментальные данные приводятся в таблице 5 и по ним легко можно увидеть резкое изменение показателей средних молекулярных масс образцов Эдискан 1010 (выделено в таблице 5 серым цветом), соответствующее результатам, полученным при определении фракционного состава ПАВ

газохроматографическим методом. Следует также отметить, что, опираясь на данные кондуктометрического анализа, можно в некоторой степени контролировать однородность состава эмульгаторов, что можно наблюдать на примере партий Эдискан 1010-1418, поступавших в течение одного месяца (все партии имеют примерно одинаковые показатели кроме образца №3, что также соответствует данным хроматографического анализа).

Однако необходимо отметить, что если по процентному содержанию в эмульгаторе кислотных фракций легко проверяется его соответствие требованиям научно-технической документации для определенной марки, то рассчитываемая по этим данным средняя молекулярная масса подобной информации не несет. В таблице 6 приводятся сравнительные экспериментальные данные по фракционному составу образца эмульгатора Эдискан 1010 до и после дополнительного омыления, а также его средние молекулярные массы, рассчитанные по данным хроматографического и кондуктометрического анализов.

Как можно заметить, для исследованного образца Эдискан 1010 невозможно заметить значительных различий между величинами средних молекулярных масс, рассчитанных из результатов определения фракционного состава жирных и смоляных кислот, тогда как по данным кондуктометрического анализа видна их очевидная разница, объясняемая содержанием в составе данного образца эмульгатора определенного процента неомыленных кислот. Данный факт лишний раз подтверждает логику использования предлагаемого метода кондуктометрического анализа в комплексе с газохроматографическим для получения более полноценной информации об анализируемом образце эмульгатора.

Заключение

В обобщение результатов проведенных исследований можно подвести следующие итоги:

- для оценки свойств технических эмульгаторов эмульсионной полимеризации предложен комплекс аналитических методик, включающий в себя совокупность газо-жидкостной хроматографии и низкочастотного кондуктометрического титрования;
- разработанная методика кондуктометрического титрования эмульгаторов, позволяет быстро (продолжительность анализа, включая пробоподготовку и расчеты - 30 ÷ 40 минут) и с большой точностью получать сведения о таких характеристиках анализируемого вещества как средняя молекулярная масса эмульгатора, его кислотное число и остаточное кислотное число;
- предлагаемая методика газо-жидкостной хроматографии представляет четкую картину фракционного состава жирных и смоляных кислот эмульгатора;
- данный комплексный аналитический метод рекомендуется использовать для контроля качества технических эмульгаторов в процессе получения синтетических каучуков эмульсионной полимеризации.

Список литературы

1. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М., «Высшая школа», 1975.

2. Титриметрические методы анализа неводных растворов. Под ред. проф. Безуглова В.Д. М., Химия, 1986.

3. Худякова Т.А., Крешков А.П. Кондуктометрический метод анализа. Под ред проф. Крешкова А.П. М., «Высшая школа», 1975.

4. Малыгин А.В., Букреев Н.И., Рачинский А.В. Определение средних молекулярных масс эмульгаторов электрохимическими методами// Материалы III Всеросс. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах». 2006. т. II, с. 848-850.

5. Поверхностно-активные вещества. Справочник. Под ред А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого. Ленинград. «Химия». 1979.

6. Косюкова Л.В., Дунаев В.С. Метод определения жирных и смоляных кислот в природных смолах, таловом масле и продуктах их переработки// Химия древесины, 1988, №4 с. 101-105.

7. Продукты лесохимические. Метод определения кислотного числа. ГОСТ 17823.1-72. Госкомитет СССР по стандартам. М.

Малыгин Алексей Викторович – к.х.н., начальник Экспериментально-технического центра (ЭТЦ) ОАО «Воронежсинтезкаучук», тел.: (4732) 20-69-05

Шевченко Мария Павловна – начальник сектора хроматографии ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук», тел.: (4732) 20-68-41

Букреев Николай Ильич – начальник цеха товарных латексов ОАО «Воронежсинтезкаучук», тел.: (4732) 20-65-91

Рачинский Алексей Владиславович – главный технолог ОАО «Воронежсинтезкаучук», тел.: (4732) 20-69-26

Malygin Alexey V. – PhD, Chief of experimentally-technical centre, Voronezh, e-mail: Malygin@kauchuk.vrn.ru

Shevchenko Maria P. – chief of chromatography sector, Voronezh

Bukreev Nikolay I. – hief of latex production, Voronezh

Rachinskiy Alexey V. – major technologist JSC «Voronezhsyntezkauchuk», Voronezh



УДК 541.183

Сорбционные процессы при определении ацетона химическими газовыми сенсорами

Звягин А.А., Шапошник А.В., Корчагина С.Н.

Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Васильев А.А.

ГНЦ «Курчатовский институт», Москва

Шапошник Д.А.

Воронежская государственная академия, Воронеж

Назаренко И.Н.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Поступила в редакцию 11.09.2009 г.

Аннотация

Сорбция газов и паров распознающими элементами химических сенсоров позволяет определять концентрацию этих аналитов. Более высокая чувствительность металлоксидных сенсоров по сравнению с кварцевыми пьезорезонаторами связана с протеканием хемосорбционных, а не физисорбционных процессов.

Ключевые слова: ацетон, полупроводниковые металлоксидные сенсоры, пьезокварцевые гравиметрические сенсоры, термокаталитические сенсоры, чувствительность, селективность, стабильность.

Adsorption of gases and vapors onto recognizing elements of chemical sensors allow to determine the concentration of analytes. Metal oxide sensors are demonstrate more sensitivity than quartz crystal microbalances. It may be connected with chemisorption processes.

Key words: Acetone, semiconductor metal oxide sensors, quartz crystal microbalances, thermocatalytical sensors, sensitivity, selectivity, stability

Введение

Ацетон широко используется в качестве растворителя эпоксидных и природных смол, масел и других материалов, а также для обезжиривания поверхности. Ацетон с кислородом воздуха образует легко воспламеняющиеся смеси. При контакте с некоторыми окислителями ацетон загорается со взрывом.

По фармакологическим свойствам ацетон относится к числу веществ, обладающих наркотическим действием. Он обладает кумулятивными свойствами и медленно выводится из организма [1]. Ацетон образуется в организме человека в состоянии «кетоза», являющимся осложнением диабета. Актуальной задачей медицинской диагностики является определение концентрации ацетона в воздухе, выдыхаемом больными сахарным диабетом [2].

Для определения ацетона можно использовать химические газовые сенсоры, достоинствами которых являются малые размеры, высокая чувствительность, простота использования [3,4]. Так высокой чувствительностью к ацетону обладают металлоксидные сенсоры [5]. Низкая стабильность работы пьезокварцевых сенсоров на основе низкомолекулярных сорбентов не позволяет применять их для определения ацетона [6]. В данной работе проводили определение ацетона в воздухе с использованием термокаталитических, пьезорезонансных гравиметрических на основе высокомолекулярных сорбентов, а также полупроводниковых химических сенсоров на основе диоксида олова.

Эксперимент

Определение ацетона термокаталитическими сенсорами

Наиболее распространенными химическими газовыми сенсорами являются термокаталитические. Их действие основано на определении теплоты химической реакции взаимодействия газа-восстановителя, находящегося в воздухе и кислорода воздуха на поверхности катализатора:



На платиновую проволоку с нанесенным на нее катализатором подается разность электрических потенциалов. Платиновая проволока и катализатор при этом нагреваются. Тепло, выделяющееся при нагреве, определяется двумя факторами. Первый фактор – «джоулево тепло» Q , выделяющееся в результате прохождения электрического тока через проволоку. Второй фактор – теплота химической реакции ΔH (1).

Во многих случаях термокаталитические сенсоры работают в гальваностатическом режиме, причем подбор величины тока I_0 (то есть, по существу, рабочей температуры катализатора) определяется природой аналита. Если сенсор находится в атмосфере чистого воздуха и выделяется только «джоулево тепло», то напряжение на проволоке составляет минимальную величину U_0 . При попадании в воздух аналита-восстановителя выделяется дополнительное тепло, при этом напряжение увеличивается на величину ΔU :

$$Q = I_0(U_0 + \Delta U) \quad (2)$$

Величина ΔU определяется концентрацией аналита и является аналитическим сигналом.

В качестве катализатора были опробованы различные оксиды редкоземельных металлов, а также их смеси с добавками благородных металлов или без добавок (табл. 1).

Определение ацетона кварцевыми пьезорезонаторами

Пьезорезонаторы представляют собой тонкие пластинки монокристалла кварца определенного среза с нанесенными на них электродами. При подаче на электроды переменного тока они способны резонировать с частотой, которая определяется, в частности, массой электрода. Если на поверхность электродов

нанести селективный сорбент, то резонатор может использоваться в качестве гравиметрического сенсора. Уравнение Зауэрбрея [7] связывает изменение частоты колебаний кварцевого резонатора (Δf) с изменением массы электродов (Δm), соответствующим сорбции аналита:

$$\Delta f = -\frac{f^2}{\omega \cdot \rho} \cdot \Delta m \quad (3)$$

где f – исходная частота колебаний резонатора, ω – скорость звука в кварце, ρ – плотность кварца.

Таблица 1. Чувствительность и пределы обнаружения термокаталитических сенсоров при определении ацетона

Катализатор	Чувствительность, (В*м ³)/г	Предел обнаружения, мг/м ³
CeO ₂ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ (10%La)	0,99	3,2
CeO ₂ -ZrO ₂ -Pr ₂ O ₃ /Pt (1%Pr)	1,73	2,5
CeO ₂ -ZrO ₂ -Pr ₂ O ₃ (10%Pr)	2,38	1,9*
CeO ₂ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ (1%La)	1,74	2,4
CeO ₂ -ZrO ₂	1,86	2,3

Аналитическим сигналом является изменение частоты колебаний кварцевого пьезорезонатора, вызванного сорбцией аналита на электроды и соответствующим изменением их массы.

На поверхность электродов кварцевых пьезорезонаторов были нанесены различные сорбенты (табл. 2).

Таблица 2. Чувствительность и пределы обнаружения пьезорезонансных гравиметрических сенсоров при определении ацетона

Вещество	Чувствительность, (Гц*м ³)/г	Предел обнаружения, мг/м ³
Пектин подсолнечный	482	21
Пектин рябиновый	193	52
Пектин цитрусовый	275	36
Полиметилметакрилат	113	88

Определение ацетона полупроводниковыми металлоксидными сенсорами

Электропроводность высокодисперсных материалов на основе оксидов металлов в значительной степени определяется природой газовой среды. Если полупроводник n-типа находится на воздухе, то хемосорбция молекул кислорода приводит к понижению электропроводности ввиду уменьшения концентрации электронов (σ_0):



При попадании в воздушную среду газов-восстановителей и сорбции этих газов на поверхности полупроводника происходит окислительно-восстановительный процесс, в результате которого электроны возвращаются в полупроводник и его электропроводность повышается (σ). Например, при сорбции ацетона могут происходить следующие процессы его окисления:



В качестве аналитического сигнала обычно рассматривается относительная разность электропроводностей $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$.

Были использованы металлоксидные сенсоры с газочувствительными слоями различного состава (табл.3):

- 1) SnO_2 + 3 % палладия,
- 2) SnO_2 + 3 % палладия + 1 % платины,
- 3) SnO_2 + 3 % сурьмы + 2 % лантана (сурьма и лантан добавлялись в виде оксидов).

Газочувствительные слои были получены золь-гель методом [8].

Кроме того, использовались различные температурные режимы:

- 1) стационарный – температура сенсора 300 °С,
- 2) импульсный - резкий нагрев до 450 °С (3 с) чередовался с резким охлаждением до 100 °С (12 с) [9].

Таблица 3. Чувствительность и пределы обнаружения металлоксидных полупроводниковых сенсоров при определении ацетона

Вид сенсора, режим работы	Чувствительность, (отн.ед.*м ³)/г	Предел обнаружения, мг/м ³
SnO_2/Pd (импульсы)	12,2	0,2*
SnO_2/Pd (стационар)	0,91	1,5*
$\text{SnO}_2/(\text{Pd}+\text{Pt})$ (импульсы)	18,4	0,5*
$\text{SnO}_2/(\text{Sb}+\text{La})$ (импульсы)	2,73	13

*Примечание. В связи с трудностью создания сертифицированных газовых смесей с концентрацией аналита менее 1 мг/м³ представлены оценочные данные о пределах обнаружения. Погрешность задания сверхмалых концентраций аналита может быть сравнима с погрешностью метода анализа.

Заключение

Наибольшей чувствительностью при определении ацетона обладают полупроводниковые сенсоры. Наименьший предел обнаружения (0,2 мг/м³) был достигнут при использовании металлоксидного сенсора, выполненного из диоксида олова с добавлением палладия. Переход к импульсному нагреву позволил увеличить чувствительность данного сенсора в 5-10 раз и снизить предел обнаружения. При определении высоких концентраций ацетона могут быть рекомендованы для использования термokatалитический сенсор на основе смеси $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$ (10% Pr) и пьезокварцевый сенсор с газочувствительным слоем на основе подсолнечного пектина.

Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП №02.527.11.2008.

Список литературы

1. Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды. Москва: 1991.
2. Демидова И. Ю. // Клиническая лабораторная диагностика. 1997. №9.С.25.
3. Каттралл Р.В. Химические сенсоры / М.: Научный мир. 2000. С.509.
4. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры / М.: Техносфера. 2005. С.336.
- 5 Белкова Г.В. Диссертация на соискание ученой степени канд. хим.наук. Москва: ИХФ им. Л.Я. Карпова, 2009.116с.

6. Кудинов Д.С. Диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук. Краснодар: КубГУ, 2005. 150 с.

7. Sauerbrey G.Z./Phys. Chem. 1959. V. 155. P. 206.

8. Pavelko R.G., Vasiliev A.A., Vilanova X., Sevastyanov V.G. Long-term stability of SnO₂ gas sensors//Sens. and Actuators. 2008. B.137. P.637–643.

9. Шапошник А.В., Звягин А.А., Васильев А.А., Рябцев С.В., Шапошник Д.А., Назаренко И.Н. Определение оптимальных температурных режимов работы полупроводниковых сенсоров// Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8, Вып.3. С. 501-505.

Звягин Алексей Алексеевич – аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж, тел.(4732) 53-76-78

Васильев Алексей Андреевич – профессор. ГНЦ «Курчатовский институт», Институт прикладной химической физики, Москва, тел. (495)1828200

Шапошник Алексей Владимирович – д.х.н., проф., заведующий кафедрой химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж

Корчагина Светлана Николаевна – аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж

Шапошник Дмитрий Алексеевич – аспирант кафедры аналитической химии. Воронежский государственный университет, Воронеж

Назаренко Игорь Николаевич – проф. кафедры неорганической химии Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Zviagin Alexey A. – postgraduate student, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh, e-mail: a.a.zviagin@rambler.com

Vasilyev Alexey A. – professor, RSC «Kurchatovskiy institute», Institute of Applied Chemical Physics, Moscow

Shaposhnik Alexey V. – professor, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh

Korchagina Svetlana N. – postgraduate student, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh

Shaposhnik Dmitriy A. – postgraduate student, chair of analytic chemistry, Voronezh State University, postgraduate student, Voronezh

Nazarenco Igor N. – professor, chair of chemistry, Voronezh State Technology Academy, Voronezh



УДК 543.054

Влияние растворителя на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина

Кудринская В.А., Дмитриенко С.Г.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 14.09.2009 г.

Аннотация

Методом термической радикальной полимеризации на основе акриламида были синтезированы полимеры с молекулярными отпечатками кверцетина. Установлено, что варьирование растворителя как на стадии синтеза, так и на стадии сорбции оказывает сильное влияние на способность полимеров с молекулярными отпечатками к повторному связыванию кверцетина.

Ключевые слова: молекулярный импринтинг, акриламид, растворитель, кверцетин, сорбция

Molecularly imprinted polymers for quercetin based on acrylamide have been synthesized by the method of thermal radical polymerization. It has been established that the variation of the solvent on the synthesis stage and on the sorption stage influenced on the ability of the molecularly imprinted polymers to rebind quercetin.

Keywords: molecular imprinting, acrylamide, solvent, quercetin, sorption

Введение

Полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) – перспективные материалы для селективной твердофазной экстракции различных органических соединений. Техника молекулярного импринтинга заключается в получении полимеров, в структуре которых присутствуют участки (отпечатки), способные к комплементарным взаимодействиям с молекулами, использованными в качестве темплатов при синтезе таких полимеров [1, 2].

Методика получения полимеров с молекулярными отпечатками в случае нековалентного импринтинга включает в себя несколько стадий: подготовку смеси функциональный мономер – темплат, во время которой происходит образование предполимеризационных комплексов между молекулами мономера и темплата, полимеризацию в присутствии сшивающего агента, удаление целевых молекул темплата из полимерной сетки многократной жидкостной экстракцией органическими растворителями. Характеристикой “качества” ПМО является способность к селективному повторному связыванию молекул темплата [1, 3].

Селективность и эффективность ПМО зависят от различных факторов [4, 5], варьируемых как на стадии синтеза полимеров (состав предполимеризационной

смеси, условия проведения полимеризации), так и на стадии сорбции (растворитель, состав и pH раствора).

В настоящей работе был осуществлен синтез новых полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина (Q) и проведено изучение влияния растворителя на сорбционные свойства этих полимеров. Основная цель работы заключалась в получении полимеров, обладающих лучшей способностью к распознаванию целевой молекулы-темплата – кверцетина – природного антиоксиданта, который вводят в состав многих лекарственных препаратов и биологически активных добавок.

Эксперимент

Объекты исследования, реагенты и аппаратура. В качестве темплата – молекулы, с которой предполагалось получить отпечатки, – использовали кверцетин (дигидрат, “Sigma”, 98%). В качестве функционального мономера при синтезе ПМО и полимеров сравнения (ПС) применяли акриламид (ч.д.а.). Сшивающим агентом служил этиленгликольдиметакрилат (“Acros”, 98%, stabilized). Инициатором реакции полимеризации был 2,2'-азобисизобутиронитрил (ч.д.а.). В качестве растворителей использовали ацетон (о.с.ч.), диметилсульфоксид (х.ч.), тетрагидрофуран (х.ч.) и ионную жидкость этилсульфат 1-этил-3-метилимидазолия (“Merck”, 99%).

Объектом исследования сорбции служил кверцетин. Исходные 0,01 – 0,001 М растворы этого соединения готовили растворением его точных навесок в ацетоне. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед использованием. Гидроксид натрия (ч.д.а.), метанол (х.ч.) и уксусную кислоту (х.ч.) использовали в работе без дополнительной очистки.

Спектры поглощения и оптические плотности растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-103 (“Аквилон”, Россия).

Синтез полимеров с молекулярными отпечатками. Полимеры с отпечатками кверцетина синтезировали методом нековалентного импринтинга по механизму радикальной блочной полимеризации [6, 7]. К раствору кверцетина в соответствующем количестве выбранного растворителя (табл. 1) прибавляли акриламид и помещали раствор в холодильник на 1 ч. Различие в объемах растворителей обусловлено различной растворимостью кверцетина в них. Затем в раствор добавляли этиленгликольдиметакрилат и необходимое количество 2,2'-азобисизобутиронитрила (табл. 1). Мешающее воздействие кислорода исключали, проводя синтез в инертной атмосфере аргона (реакционную смесь продували аргоном в течение 15 мин). Полимеризацию проводили в течение 24 ч в термостате “MLW U2c” при температуре 60°C. Полимер сравнения получали аналогично, но в отсутствие кверцетина. Полученные полимеры растирали в агатовой ступке, просеивали на лабораторных ситах и отбирали фракцию с размером частиц 250 – 400 мкм. Для удаления кверцетина из сорбентов использовали ацетон и смеси 0,1 М гидроксид натрия – метанол (9:1 и 1:9) или уксусная кислота – метанол (1:9), контроль над удалением кверцетина из ПМО осуществляли спектрофотометрически. Затем полимеры высушивали на воздухе.

В табл. 1 перечислены синтезированные полимеры и компоненты, использованные для их синтеза.

Таблица 1. Компоненты, использованные для синтеза полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) и полимеров сравнения (ПС). ЭГДМА – этиленгликольдиметакрилат, АИБН – 2,2'-азобисизобутиронитрил, ДМСО – диметилсульфоксид, ТГФ – тетрагидрофуран, ЭСЭМИ – этилсульфат 1-этил-3-метилимидазолия

Полимер	Кверцетин, ммоль	Акриламид, ммоль	ЭГДМА, ммоль	АИБН, ммоль	Растворитель, мл
ПМО ₁ ПС ₁	1 –	2 2	10 10	0,12 0,12	Ацетон, 17
ПМО ₂ ПС ₂	1 –	2 2	10 10	0,72 0,72	ДМСО, 8,5
ПМО ₃ ПС ₃	1 –	2 2	10 10	0,72 0,72	ТГФ, 10
ПМО ₄ ПС ₄	1 –	2 2	10 10	0,36 0,36	ЭСЭМИ, 17

Методика проведения сорбционных экспериментов. Сорбцию соединений проводили в статическом режиме. В пробирку с притертой пробкой, в которой находился исследуемый раствор, помещали навеску сорбента (0,02 г) и встряхивали 1 ч до установления сорбционного равновесия.

Равновесные концентрации соединений определяли спектрофотометрически. Значения степеней извлечения (R , %) и коэффициентов распределения (D) рассчитывали по следующим уравнениям:

$$R, \% = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100$$

$$D = \frac{R, \%}{(100 - R, \%)} \cdot \frac{V}{m},$$

где c_0 – концентрация определяемого соединения в исходном растворе до сорбции, c – концентрация в растворе после сорбции, V – объем анализируемого раствора (мл), m – масса сорбента (г).

При оценке сорбционных свойств сравнивали не только степени извлечения и коэффициенты распределения, но и значения импринтинг-факторов (IF), которые рассчитывали как отношение коэффициента распределения сорбируемого соединения при использовании полимера с отпечатками ($D_{ПМО}$) к коэффициенту распределения этого соединения в случае полимера сравнения ($D_{ПС}$):

$$IF = \frac{D_{ПМО}}{D_{ПС}}.$$

Результаты и их обсуждение

Удаление темплата из полимерной сетки. Важным этапом получения ПМО является удаление молекул темплата из полимерной сетки многократной экстракцией органическими растворителями. В табл. 2 приведены степени извлечения кверцетина из полимера с молекулярными отпечатками кверцетина (ПМО₁) при его промывании ацетоном, смесями гидроксида натрия с метанолом и смесью метанол – уксусная кислота. Видно, что ацетон и смеси гидроксида натрия с

метанолом оказались наиболее эффективными растворителями для удаления кверцетина. В дальнейшей работе для удаления темплата был выбран ацетон.

Таблица 2. Степени извлечения (R , %) кверцетина при отмывке полимера с молекулярными отпечатками кверцетина (ПМО₁) от темплата. V – объем растворителя. $m = 0,010 \pm 0,001$ г, время контакта фаз – 15 мин

Растворитель	V , мл	15	15	15	Σ 45
Ацетон		97,0	2,1	0,1	Σ 99,2
0,1 М NaOH:MeOH = 9:1		92,0	7,4	< 0,1	Σ 99,4
0,1 М NaOH:MeOH = 1:9		92,2	5,4	1,6	Σ 99,1
CH ₃ COOH:MeOH = 1:9		83,0	4,4	0,4	Σ 87,8

Влияние природы растворителя, используемого на стадии синтеза, на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина.

Селективность и эффективность ПМО зависят от природы растворителя, используемого при их синтезе. Наиболее подходящими растворителями для молекулярного импринтинга считаются растворители с низкой диэлектрической проницаемостью (толуол, дихлорметан, хлороформ, ацетонитрил, метанол). В этих растворителях нековалентные взаимодействия мономер – темплат оказываются более сильными, чем в полярных растворителях, что в конечном итоге приводит к получению полимеров, обладающих лучшей способностью к молекулярному распознаванию. Однако, в случае использования кверцетина в качестве темплата, применение традиционных растворителей для синтеза ПМО оказывается невозможным вследствие низкой растворимости кверцетина в них. Поэтому в данной работе для выявления связи между природой растворителя компонентов предполимеризационной смеси и способностью ПМО к повторному связыванию темплата были синтезированы четыре пары полимеров на основе акриламида с использованием ацетона, диметилсульфоксида (ДМСО), тетрагидрофурана (ТГФ) и ионной жидкости этилсульфата 1-этил-3-метилимидазолия (ЭСЭМИ) в качестве растворителей (табл. 1).

Удельную поверхность полимеров определяли из низкотемпературной адсорбции азота методом тепловой десорбции (табл. 3). Установлено, что удельная поверхность ПМО и соответствующих ПС зависит от природы растворителя, используемого на стадии синтеза этих полимеров, что, вероятно, связано с их различной порообразовательной способностью.

Из сравнения экспериментальных данных видно, что способность ПМО к повторному связыванию кверцетина также зависит от природы растворителя: лучшей способностью к молекулярному распознаванию кверцетина обладает полимер, синтезированный в ацетоне ($IF = 6,0$). Полимеры с молекулярными отпечатками кверцетина, синтезированные в ДМСО и в ТГФ, так же эффективно извлекают кверцетин, как и полимер, синтезированный в ацетоне ($R_{\text{ПМО}} = 80\%$), но не способны к молекулярному распознаванию кверцетина (значения IF равны 1,3 и 1,0 соответственно). Отсутствие корреляции между сорбционной способностью полимеров и их удельной поверхностью, по-видимому, связано с тем, что в структуре этих полимеров присутствуют поры, размер которых меньше размера молекул кверцетина. Полимер, синтезированный в ионной жидкости, менее эффективно извлекает кверцетин, чем полимеры, синтезированные в других растворителях, и не способен к молекулярному распознаванию кверцетина ($IF = 1,1$).

Таблица 3. Удельная поверхность ($S_{уд}$), степени извлечения (R), коэффициенты распределения (D) кверцетина на полимерах с молекулярными отпечатками (ПМО) этого соединения и полимерах сравнения (ПС) и значения импринтинг-факторов (IF). $c_Q = 2 \cdot 10^{-5}$ М, растворитель – ацетон:вода = 1:4 (об.), $V = 5$ мл, $m = 0,020 \pm 0,001$ г, $t = 60$ мин, $n = 3$, $P = 0,95$

Сорбент	$S_{уд}$, м ² /г	R , %	$D \cdot 10^{-2}$	$IF = D_{ПМО}/D_{ПС}$
ПМО ₁	395	80 ± 5	10,0 ± 0,7	6,0
ПС ₁	389	40 ± 5	1,7 ± 0,3	
ПМО ₂	916	80 ± 3	10,0 ± 0,4	1,3
ПС ₂	527	76 ± 3	7,9 ± 0,4	
ПМО ₃	934	80 ± 5	10,0 ± 0,7	1,0
ПС ₃	591	80 ± 5	10,0 ± 0,7	
ПМО ₄	180	65 ± 5	4,6 ± 0,4	1,1
ПС ₄	172	63 ± 5	4,3 ± 0,4	

Влияние природы растворителя, используемого на стадии сорбции, на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина. Одним из факторов, влияющих на сорбционные свойства ПМО, является природа растворителя, используемого на стадии сорбции. При изучении сорбции кверцетина из смешанных водно-ацетоновых растворов оказалось, что увеличение объемной концентрации ацетона в смеси ацетон – вода приводит к уменьшению способности полимеров к распознаванию целевой молекулы-темплата (табл. 4). По-видимому, это можно объяснить тем, что в повторное связывание кверцетина с полимером существенный вклад вносят гидрофобные взаимодействия.

Таблица 4. Степени извлечения (R), коэффициенты распределения (D) кверцетина на полимере с молекулярными отпечатками этого соединения (ПМО₁) и соответствующем полимере сравнения (ПС₁) и значения импринтинг-факторов (IF) при сорбции кверцетина из смесей ацетон – вода. $c_Q = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $V = 5$ мл, $m = 0,020 \pm 0,001$ г, $t = 60$ мин, $n = 3$, $P = 0,95$

c (ацетон), об. %	$R_{ПМО}$, %	$R_{ПС}$, %	$D_{ПМО} \cdot 10^{-2}$	$D_{ПС} \cdot 10^{-2}$	IF
100	4,0 ± 0,5	0,80 ± 0,05	0,10 ± 0,02	0,020 ± 0,002	5,0
20	80 ± 5	40 ± 5	10,0 ± 0,7	1,7 ± 0,3	6,0
2,5	91 ± 6	60 ± 5	25 ± 2	3,8 ± 0,4	6,7
1	97 ± 6	73 ± 5	81 ± 5	6,8 ± 0,5	12,0

Заключение

Установлено, что варьирование природы растворителя как на стадии синтеза, так и на стадии сорбции оказывает сильное влияние на способность полимеров с молекулярными отпечатками к повторному связыванию кверцетина. Из всех изученных систем лучшей способностью к распознаванию целевой молекулы-темплата обладает полимер, синтезированный в ацетоне, при этом наибольшие значения импринтинг-фактора достигаются при проведении сорбции кверцетина из смесей ацетон – вода с высоким содержанием воды.

Список литературы

1. Alexander C., Andersson H. S., Andersson L. I., Ansell R. J., Kirsch N., Nicholls I. A., O'Mahony J., Whitcombe M. J. Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including 2003. // *J. Mol. Recognit.* 2006. V. 19. P. 106-180.
2. Лисичкин Г. В., Крутяков Ю. А. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение. // *Усп. хим.* 2006. Т. 75. С. 998-1017.
3. Гендриксон О. Д., Жердев А. В., Дзантиев Б. Б. Молекулярно импринтированные полимеры и их применение в биохимическом анализе. // *Усп. биол. хим.* 2006. Т. 46. С. 149-192.
4. Кудринская В. А., Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А. Синтез и исследование сорбционных свойств полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина. // *Вест. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия.* 2009. Т. 50. № 3. С. 156-163.
5. O'Mahony J., Molinelli A., Nolan K., Smyth M. R., Mizaikoff B. Anatomy of successful imprint: analyzing the recognition mechanisms of a molecularly imprinted polymer for quercetin. // *Biosensors and Bioelectronics.* 2006. V. 21. P. 1383-1392.
6. Xie J., Zhu L., Luo H., Zhou L., Li C., Xu X. Direct extraction of specific pharmacophoric flavonoids from ginkgo leaves using a molecularly imprinted polymer for quercetin. // *J. Chromatogr. A.* 2001. V. 934. P. 1-11.
7. Molinelli A., Weiss R., Mizaikoff B. Advanced solid phase extraction using molecularly imprinted polymers for the determination of quercetin in red wine. // *J. Agric. Food Chem.* 2002. V. 50. P. 1804-1808.

Кудринская Вера Александровна – аспирантка 3 г/о кафедры аналитической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, тел. (495) 939-46-08

Дмитриенко Станислава Григорьевна – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

Kudrinskaya Vera A. – post-graduate student, 3rd year of studies, chair of analytical chemistry of Chemistry department of M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow

Dmitrienko Stanislava G. – D. Sc., professor of the chair of analytical chemistry of Chemistry department of M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: dmitrienko@analyt.chem.msu.ru



УДК 541

Сорбционные свойства нативной, обогащенной и активированной глины месторождения Маслово Пристань Белгородской области по отношению к ионам хрома (III)

Везенцев А.И., Королькова С.В., Воловичева Н.А., Худякова С.В.

Белгородский государственный университет, Белгород

Поступила в редакцию 30.07.2009 г.

Аннотация

Представлены результаты исследования влияния процесса активации на изменение вещественного состава и сорбционных свойств образцов глины месторождения Маслово Пристань Белгородской области. Показано, что при модифицировании возрастает содержание обменноспособных катионов натрия в активированных образцах по сравнению с нативной формой глины, что в свою очередь вызывает увеличение сорбционной активности полученных модифицированных продуктов.

Ключевые слова: адсорбция, тяжелые металлы, монтмориллонитовые глины, удельная поверхность, электрокинетический потенциал

Results of researches of influence of activation process on change of material structure and sorption abilities of clay Maslova Pristan deposit from the Belgorod region are presented. It is shown, that during the modification the content of sodium cations in the activated samples in comparison with native form of clay increase, which in turn provokes the increase of sorption activity of received modified samples.

Keywords: adsorption, heavy metal, montmorillonite clays, specific surface area, electrokinetic potential

Введение

Необходимость очистки сточных вод от токсичных ионов хрома (III) вызвана высокими требованиями к водам, спускаемым в водоемы. Для очистки хромсодержащих стоков широко используют реагентный и электрокоагуляционный методы. Электрохимические методы позволяют извлекать из сточных вод ценные продукты при относительно простой автоматизированной технологической схеме очистки, без использования химических реагентов. Однако основным недостатком этих методов является большой расход электроэнергии и недостаточная глубина очистки [1].

Наиболее эффективными по сравнению с реагентным и электрокоагуляционным методами являются сорбционные способы очистки

хромсодержащих стоков, способствующие наиболее полному извлечению ионов тяжелых металлов, в том числе и ионов хрома (III) из водных сред.

Теоретическая часть

Глинистые минералы обладают ярко выраженными ионообменными свойствами, что совместно с малым размером частиц и высокой удельной поверхностью определяет их повышенную адсорбционную способность. Важное свойство природных глин, обогащенных монтмориллонитом, является возможность их активации и модифицирования с помощью химических реагентов таких, как кислоты (соляная, серная, уксусная и др.), соли, щелочи, а также термическая обработка с различной комбинацией и продолжительностью воздействия. Подобная обработка сорбентов, в частности слоистых силикатов, ведет к увеличению поровых пространств, удельной поверхности, что в свою очередь ведет к увеличению адсорбционной емкости [2, 3].

Разработка эффективных способов регулирования процессов активации и модифицирования природных глинистых сорбентов с целью их дальнейшего применения для очистки сточных вод от ионов хрома (III) имеет важное теоретическое и прикладное значение, так как является одним из направлений минимизации выбросов производства [2].

В настоящей работе в качестве объектов исследования использовали природную, обогащенную и активированную монтмориллонитсодержащую глину месторождения Маслова Пристань Белгородской области.

Эксперимент

Определение вещественного состава проводили с использованием следующих методов анализа: рентгенофазовый¹ (Rigaku Ultima IV), термический¹ (SDT Q600), микрорентгеноспектральный¹ (энергодисперсионный анализатор EDAX совмещенный с растровыми электронными микроскопами Quanta 200 3D и Quanta – 600). Изучение текстурных характеристик сорбентов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота¹ (TriStar II 3020).

Исследование поглотительной способности ионов хрома (III) из водных растворов образцами глин проводили в статических условиях при постоянной температуре (20 °C) с использованием метода переменных концентраций, навеска сорбента была постоянной и составляла 1 г. Остаточную концентрацию ионов металла определяли фотометрически согласно методике [4].

Результаты и их обсуждение

Химический состав нативной, обогащенной и активированной монтмориллонит содержащей глины месторождения Маслова Пристань представлен в таблице 1.

Установлено, что в процессе обработки обогащенной глины месторождения Маслова Пристань происходит увеличение содержания оксидов натрия и кремния в образце. При этом несколько уменьшается содержание таких оксидов, как CaO, Fe₂O₃. Это связано с тем, что в процессе модифицирования монтмориллонита не

оказывается существенного влияния на структуру монтмориллонита, вместе с этим происходит замещение катионами Na^+ других катионов в межпакетных, а в последствии и октаэдрических позициях структуры монтмориллонита. В целом в процессе модифицирования удалось увеличить содержание Na_2O в образцах в 3,0 раза, по сравнению с нативной формой.

Таблица 1. Химический состав природных и модифицированных сорбентов, масс. %

Образец глины	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	MgO	CaO	Fe_2O_3	TiO_2
Нативная	70,0-75,2	16,1-18,0	2,1-3,2	0,5-1,1	1,2-3,1	0,4-1,9	3,4-5,5	0,7-1,1
Обогащенная	68,3-73,1	16,5-18,4	2,2-3,0	0,5-1,3	1,5-3,2	0,3-1,3	3,4-5,3	0,8-1,1
Активированная	74,2-76,1	15,2-16,1	1,0-2,5	1,5-3,1	0,9-1,8	0,08-0,4	1,4-2,6	0,6-0,8

* Анализы выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Белгородского государственного университета.

Анализ рентгеновских порошковых дифрактограмм показал, что как в нативном так и активированном образцах глины можно выделить следующие фазы: монтмориллонит, низкотемпературный кварц, иллит, каолинит, мусковит. Основным породообразующим минералом в нативной глине месторождения Маслово Пристань является монтмориллонит, содержание которого в образцах достигает 48 – 51 масс. %.

Исследования по определению величины электрокинетического потенциала для исходных и активированных глин показали, что поверхность частиц имеет отрицательный заряд, что является характерным для глинистых минералов (табл.2).

Таблица 2. ξ -потенциал исследуемых глин

Образец глины	ξ , мВ
Нативная	- 44,0
Обогащенная	- 44,2
Активированная	- 28,0

Анализ таблицы показал, что в процессе активации глины происходит уменьшение ξ -потенциала по абсолютной величине, что является следствием увеличения содержания катионов – компенсаторов отрицательного заряда (в нашем случае это ионы Na^+).

Удельная поверхность и размер пор исходных образцов глины и продуктов активации представлены в таблице 3.

Таблица 3. Текстульные характеристики исследуемых глин

Образец глины	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
Нативная	88,21	0,05
Обогащенная	98,41	0,08
Активированная	195,03	0,13

В процессе обогащения происходит увеличение удельной поверхности глины, что может быть связано с повышением содержания основного функционально

активного ингредиента – монтмориллонита в образце. Последующая активация обогащенной глины приводит к увеличению удельной поверхности в 2,2 раза, это связано с диспергирующим действием используемых реагентов.

Таким образом, активация глинистого материала изменяет не только природу поверхности, но влияет на его структурные характеристики.

Исследовано влияние активации на сорбционные свойства глинистого материала по отношению к ионам хрома (III). Полученные изотермы адсорбции представлены на рисунке.

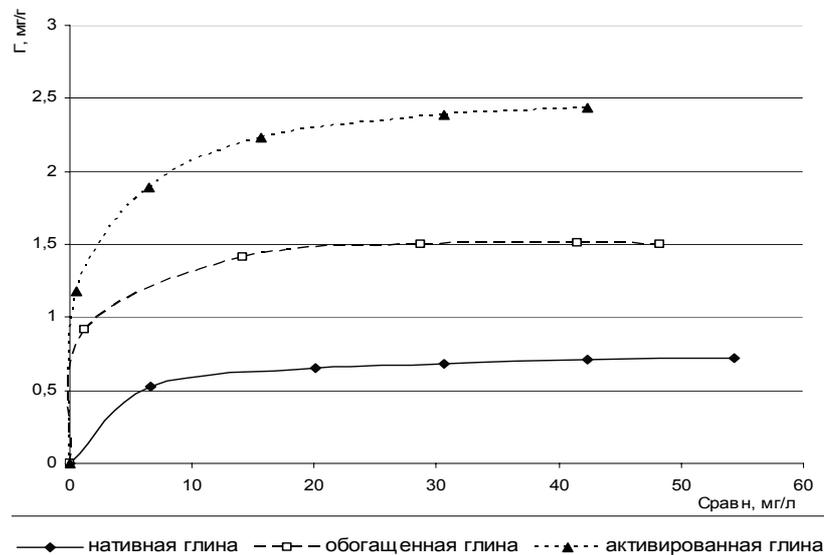


Рис. Изотермы хрома (III) на исследованных образцах глины

Анализ рисунка показал, что в процессе обогащения происходит увеличение поглотительной способности глины в среднем в 2 раза, по сравнению с нативной глиной. Последующая активация позволяет дополнительно увеличить поглотительную способность образца по отношению к ионам хрома (III) в 1,5 раза по сравнению с обогащенной формой. В целом же при двух стадийной активации удалось повысить сорбционную активность глины месторождения Маслово Пристань по отношению к ионам хрома (III) в 3,0 раза по сравнению с нативной глиной.

Возрастание поглотительной способности активированного образца хорошо коррелирует с увеличением содержания катионов Na^+ в обменных позициях монтмориллонита в 3,0 раза.

Заключение

На основании проведенного исследования сделаны выводы:

- В процессе двойной активации глины происходит увеличение удельной поверхности в 2,2 раза по сравнению с нативной формой монтмориллонита.
- Установлено, что модифицирование повышает сорбционную активность глины месторождения Маслово Пристань по отношению к ионам хрома (III) в 3,0 раза по сравнению с нативной глиной.

Список литературы

- 1.Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наукова думка, 1981. – 207с.
- 2.Шумяцкий Ю.И., Афанасьев Ю.М. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями. - М.: «Высшая школа», 1998.-76с.
- 3.Барнабишвилли Д.Н., Цицишвили Г.В., Гогодзе Н.И. Поверхностные явления на алюмосиликатах. - Тбилиси: Мецниереба, 1965.- 81с.
- 4.Шалбуев Д.В. Практикум по оценке качества сточных вод на кожевенно-меховых предприятиях. Учебное пособие. – Улан-Удэ: ВСГТУ, 2006. – 123с.

Везенцев Александр Иванович – д.т.н., проф., заведующий кафедрой общей химии Белгородского государственного университета, Белгород, тел.: (4722) 30-11-50

Королькова Светлана Викторовна – аспирант кафедры общей химии Белгородского государственного университета, Белгород, тел.: (4722) 30-11-68

Воловичева Наталья Александровна – ассистент кафедры общей химии Белгородского государственного университета, Белгород, тел.: (4722) 30-11-51

Худякова Светлана Викторовна – студент Белгородского государственного университета, Белгород, тел.: (4722) 30-11-68

Vezentsev Aleksander I. – Doctor of Technical Science, Professor, head of the chair of general chemistry of the Belgorod State University, Belgorod, e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru

Korolkova Svetlana V. – postgraduate student, chair of general chemistry of the Belgorod State University, Belgorod, e-mail: korolkova@bsu.edu.ru

Volovicheva Natalia A. – assistant of chair of the general chemistry of the Belgorod State University, Belgorod, e-mail: volovicheva1984@mail.ru

Khudyakova Svetlana V. – student of the Belgorod State University, Belgorod



УДК 661.183.12

Гидратация гомогенных и гетерогенных катионообменных мембран в водородной и аргининовой формах

Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 22.09.2009 г.

Аннотация

Методами изопиестирования и ИК-спектроскопии исследованы гидратационные характеристики сульфокатионообменных мембран: гомогенной перфторированной МФ-4СК и гетерогенной МК-40 в водородной и аргининовой формах. По изотермам сорбции водяных паров рассчитана энергия гидратации мембран, на основе смещения полос в ИК-спектре вычислена энергия водородных связей между молекулами воды в фазе ионообменной мембраны. Показано наличие структурной и энергетической неоднородности водных ассоциатов в исследованных мембранах.

Ключевые слова: аминокислота, гидратация, катионообменная мембрана, инфракрасный спектр.

Hydration characteristics of homogeneous perfluorinated MF-4SK and heterogeneous MK-40 sulfo-cation-exchange membranes in hydrogen and arginine forms are studied by isopiestic and IR-spectroscopy methods. Hydration energy of membranes is estimated from water sorption isotherms; energy of hydrogen bonds between water molecules in ion-exchange membranes is calculated on the basis of strips displacement in the IR-spectrum. The existence of structure and energy heterogeneity of water associates in studied membranes is shown.

Keywords: amino acid, hydration, cation-exchange membrane, infra-red spectrum

Введение

Ионообменные мембраны широко используются в процессах разделения, очистки и концентрирования минеральных и органических продуктов, в топливных элементах и электрохимических сенсорах, а также могут служить моделью при исследовании биологических мембран [1]. В частности, мембранные процессы применяются для очистки и концентрирования растворов аминокислот [2-3]. Тесная взаимосвязь между структурой и свойствами воды и мембраны обуславливает важность изучения гидратационных характеристик ионообменных мембран. В литературе достаточно полно представлены результаты исследования гидратации ионообменных мембран различных типов в формах щелочных металлов [1,4], имеются данные о гидратации гетерогенных мембран в формах нейтральных аминокислот [5]. Сведения о гидратации гомогенных и гетерогенных мембран, сорбирующих основные аминокислоты, в литературе отсутствуют. Цель

настоящего исследования – установление особенностей гидратации сульфокатионообменных мембран различной структуры в форме основной аминокислоты.

Эксперимент

Объектами исследования являются гомогенная катионообменная мембрана МФ-4СК, изготовленная ОАО «Пластполимер», гетерогенная катионообменная мембрана МК-40 производства ОАО «Щекиноазот» и аминокислота основного характера аргинин (2-амино-5-гуанидинпентановая кислота). В таблице представлены структурная формула аминокислоты и составные повторяющиеся звенья ионообменных мембран.

Таблица 1. Объекты исследования

МФ-4СК	$\begin{array}{c} \text{---} \left[\text{CF}_2 \text{---} \text{CF}_2 \right]_n \text{---} \text{CF} \text{---} \text{CF}_2 \text{---} \\ \\ \text{O} \text{---} \left[\text{CF}_2 \text{---} \text{CF} \text{---} \text{O} \right]_m \text{---} \text{CF}_2 \text{---} \text{CF}_2 \text{---} \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$
МК-40	$\left[\begin{array}{c} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \end{array} \right]_m$
аргинин	$\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{COOH} \\ \quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{NH} \quad \quad \quad \text{NH}_2$

Кондиционирование мембран МФ-4СК и МК-40 и перевод в аминокислотную форму проводили согласно [6]. Изотермы сорбции воды мембранами получены методом изопиестирования в широком диапазоне активности водяного пара при температуре (295 ± 1) К. При этом точные навески мембран, подготовленные согласно [7], приводились в равновесие с парами воды, имеющими известную активность. В качестве растворов с постоянной активностью воды применяли насыщенные растворы LiCl ($p/p_0=0.111$), MgCl_2 ($p/p_0=0.330$), NaBr ($p/p_0=0.577$), KCl ($p/p_0=0.843$) и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($p/p_0=0.980$). Количество поглощенной воды определяли гравиметрически, по изменению массы образцов мембран [7].

ИК-спектры записаны на приборе Vertex-70 фирмы Bruker в Центре коллективного пользования научным оборудованием ВГУ, с использованием приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения), в интервале волновых чисел $4000\text{--}550 \text{ см}^{-1}$. Образцы, высушенные при определенной температуре, закреплялись в кювете, после чего проводилась запись ИК-спектров. Интерпретацию спектров проводили с использованием данных литературы [8-11].

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены изотермы сорбции воды для катионообменных мембран МФ-4СК и МК-40 в водородной и аргининовой формах.

Полученные зависимости имеют S-образную форму. Первый крутой участок характеризует гидратацию фиксированных групп ионообменной мембраны и противоионов. Второй, более пологий участок отражает завершение формирования монослоя связанной воды. Третий участок, на котором кривая круто поднимается вверх, соответствует капиллярной конденсации воды в порах мембраны.

Сорбированные ионы аминокислоты, являющиеся сложными по строению и достаточно крупными противоионами, в значительной мере влияют на гидратационные характеристики мембраны, уменьшая поглощение воды.

Проведено сравнение гидратации мембраны МК-40, изготовленной на основе гелевого полистирольного сульфокатионообменника КУ-2-8, и гомогенной катионообменной мембраны МФ-4СК (аналог Nafion 117), представляющей собой продукт сополимеризации перфторированного винилового эфира с тетрафторэтиленом. Обе мембраны имеют фиксированные группы одной природы (сульфогруппы), различие состоит в структуре полимерной матрицы.

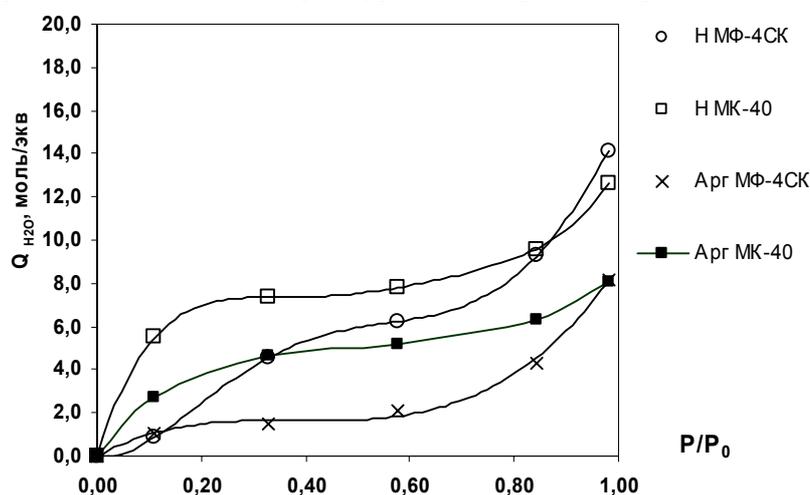


Рис. 1. Изотермы сорбции воды катионообменными мембранами МФ-4СК и МК-40

При сравнении гомогенной и гетерогенной мембран наибольшие различия наблюдаются в области низких активностей воды, соответствующих гидратации фиксированных групп и противоионов, при этом в обеих формах гетерогенная мембрана удерживает больше сильно связанной воды. Данный факт может являться следствием большего значения полной обменной емкости гетерогенной мембраны МК-40 (а, значит, большего количества сульфогрупп) – 2,5 ммоль/г. абс.сух.м., в то время как для МФ-4СК – 0,9 ммоль/г. абс.сух.м. В области высоких относительных давлений водяного пара, характеризующих «свободную» воду в фазе ионообменника различие гидратации двух мембран уменьшается, однако, изопиесты гомогенной мембраны характеризуются более крутым подъемом третьего участка, что может свидетельствовать о значительном количестве молекул воды, не входящих в гидратные оболочки фиксированных групп и противоионов.

На основе полученных изотерм сорбции водяных паров рассчитано изменение свободной энергии Гиббса при гидратации мембраны по методу,

описанному в монографии [12]. Зависимость $-\Delta G$ от степени заполнения мембраны молекулами воды (X) приведена на рис. 2.

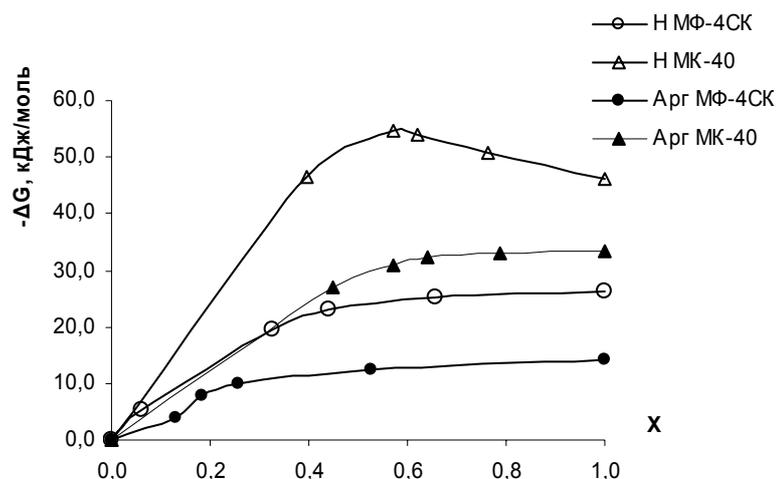


Рис.2. Изменение свободной энергии Гиббса при поглощении молекул воды катионообменными мембранами МФ-4СК и МК-40

По порядку величин полученные нами значения ΔG согласуются с данными литературы [4] для мембраны Nafion 117 в H^+ -, Li^+ -, Cs^+ -формах, аналогом которой является мембрана МФ-4СК. Сравнение потенциала набухания для двух исследуемых мембран показывает, что гетерогенная мембрана МК-40 сильнее взаимодействует с водой, чем гомогенная мембрана МФ-4СК, как в водородной, так и в аминокислотной форме, что подтверждает выводы, сделанные при сравнении изопиест. Следовательно, гидрофобная матрица перфторированной мембраны оказывает существенное влияние на ее гидратационные характеристики.

Методом ИК-спектроскопии исследованы гидратационные характеристики ионообменных мембран МК-40 и МФ-4СК в водородной и аргининовой формах.

Колебательный спектр мембраны МФ-4СК содержит множество полос поглощения, характеризующих различные группы атомов. Матрице принадлежат минимумы пропускания фтороуглеродных цепей: 625, 717, 970, 982, 1200, 1375, 1414, 1456 и 2924(обертон) cm^{-1} . Пики 1057, 1144 (симметричные валентные колебания) и 1312, 1445 cm^{-1} (ассимметричные валентные колебания) относятся к сульфогруппам мембраны. О присутствии колебаний связи C-S сульфогруппы, связанной с матрицей, свидетельствуют минимумы в областях 567 и 625 cm^{-1} .

Насыщение мембраны в растворах аргинина изменяет вид спектра мембраны в H^+ -форме (рис.3). В ИК-спектре мембраны в аргининовой форме имеются полосы 1634 cm^{-1} и 1533 cm^{-1} - деформационные колебания NH_3^+ аминокислоты (соответственно I-я и II-я аминокислотные полосы) [10]. Валентные колебания NH_3^+ и $-C=NH$, входящих в состав гуанидиновой группировки аргинина, проявляются в виде четких минимумов пропускания при 3368, 3298 и 3227 cm^{-1} . Также можно наблюдать появление полосы в области 2162 cm^{-1} , характеризующей колебания ионизированных карбоксильных групп.

Колебательные спектры позволяют выявить полосы поглощения не только матрицы, фиксированных групп и противоионов мембраны, но позволяют также установить наличие и силу водородных связей. Деформационные колебания молекул воды проявляются в области 1600-1750 cm^{-1} , а валентные колебания связей $-O-H$ - в области 3000-4000 cm^{-1} . Проявление искажений в ИК-спектре (смещение и уширение полосы, изменение интенсивности) при образовании водородной связи настолько

характерны, что могут служить критерием ее наличия и позволяют оценить энергию связи.

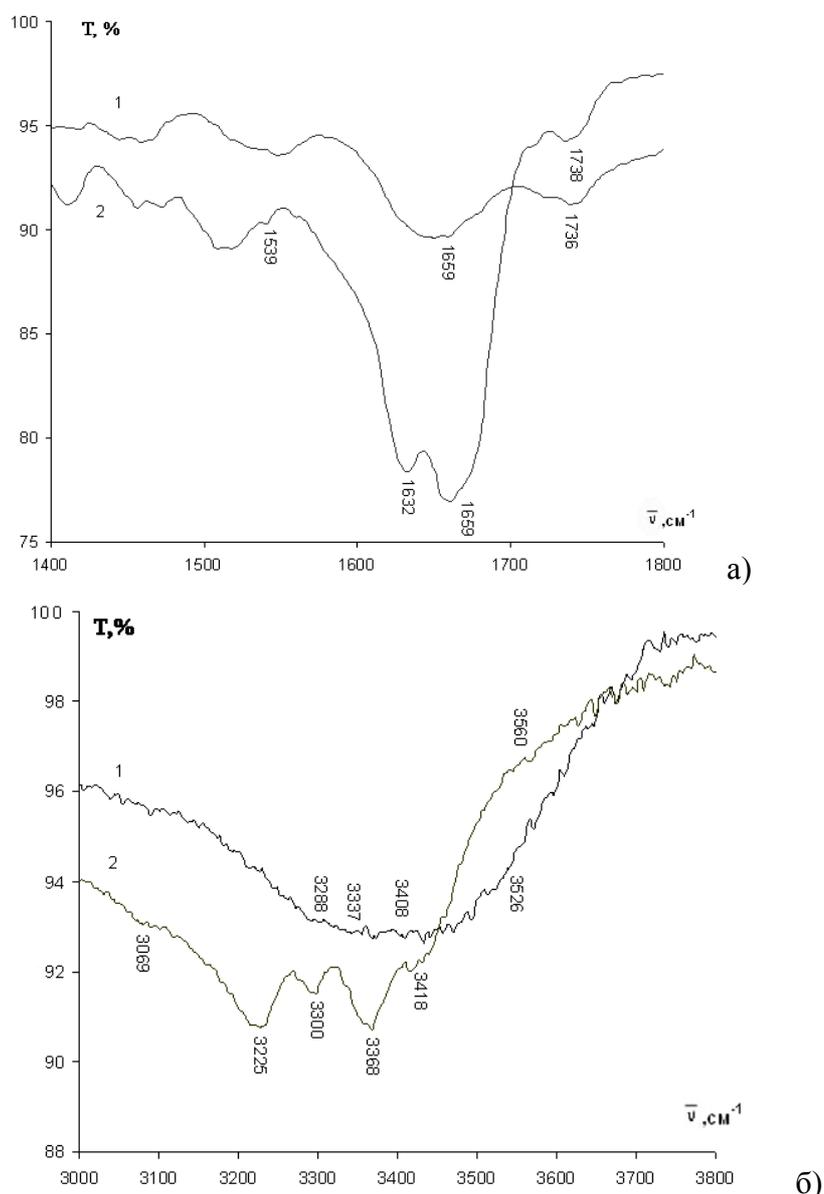


Рис.3. ИК-спектры мембраны МФ-4СК в аргининовой и H^+ -формах
а) Диапазон $1400-1800\text{ см}^{-1}$ б) Диапазон $3000-3800\text{ см}^{-1}$. 1 – H^+ -форма, 2 – Арг-форма

Минимум при 1740 см^{-1} , согласно Цунделю, относится к гидратированному иону водорода, $H_5O_2^+$. Как показывает рис. 3, интенсивность этого пика существенно уменьшается для мембраны в аргининовой форме по сравнению с H^+ -формой. Однако, полностью пик не исчезает, т.к. часть аргинина сорбируется необменно [13] и в мембране остаются еще ионы гидроксония.

Минимум 1650 см^{-1} характеризует деформационные колебания $-OH$ гидратной воды), но в спектре мембраны, насыщенной аргинином этот пик увеличивается, по-видимому, из-за перекрытия с пиком валентных колебаний группы $-C=N$.

Для оценки гидратационных свойств гелевой фазы мембраны использовали полосы валентных колебаний ОН-групп в области $3700-3000\text{ см}^{-1}$, наиболее чувствительные к модификации водородной связи.

В спектре водородной формы перфторированной сульфокатионообменной мембраны наблюдается плечо в области 3765 см^{-1} , имеющее малую интенсивность и относящееся к неассоциированным молекулам воды, и широкая полоса $3526-3250\text{ см}^{-1}$, характеризующая поглощение ассоциатов воды с различной энергией водородной связи. По представлениям Цунделя, непрерывное поглощение в этой области возникает при наличии двух молекул воды на один протон, т.е. при образовании частиц H_3O_2^+ , что подтверждается также присутствием в спектре полосы 1740 см^{-1} .

Спектр МФ-4СК в аргининовой форме существенно отличается от H^+ -формы. Плечо несколько смещается в сторону меньших волновых чисел (3666 см^{-1}), а вместо одной широкой полосы появляется несколько: плечо при 3416 см^{-1} , плечо при 3070 см^{-1} , относящиеся к колебаниям ассоциатов вода-вода, и минимумы 3368 , 3298 и 3227 , характеризующие валентные колебания NH_3^+ и $-\text{C}=\text{NH}$.

На рис.4 приведен ИК-спектр мембраны МК-40 в аргининовой и H^+ -формах.

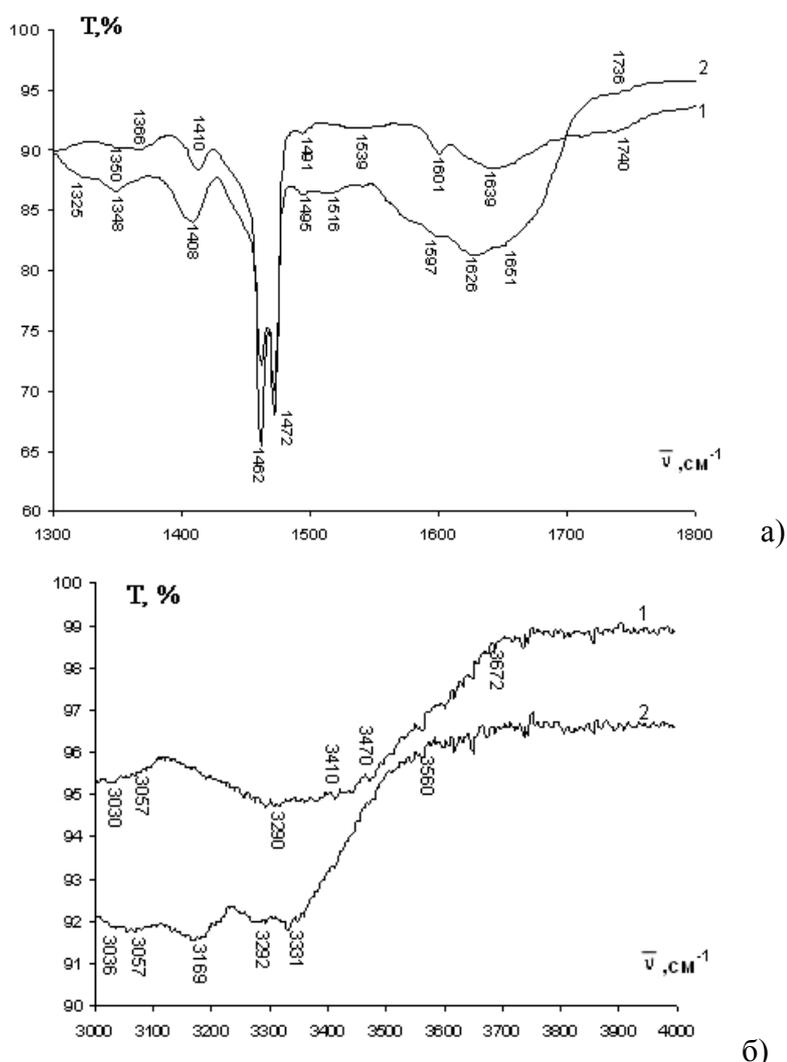


Рис.4. ИК-спектры мембраны МК-40 в аргининовой и H^+ -формах (1 – H^+ -форма, 2 – Арг-форма). а) Диапазон $1400-1800\text{ см}^{-1}$ б) Диапазон $3000-4000\text{ см}^{-1}$

Доминирующими минимумами пропускания в спектрах мембраны МК-40 являются 2914, 2847 см^{-1} , соответствующие ассиметричным и симметричным колебаниям групп CH и CH_2 , а минимумы 1005, 1032, 1123, 1155 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям $-\text{SO}_3$ групп. Минимумы 1472, 1462 см^{-1} отвечают деформационным колебаниям групп CH и CH_2 , а 773, 831 см^{-1} свидетельствуют о проявлении внеплоскостных деформационных колебаний CH дизамещённого бензольного кольца [10]. О присутствии колебаний связи C-S сульфогруппы, связанной с бензольным кольцом свидетельствуют минимумы в областях 579 и 731 см^{-1} . В области 667 см^{-1} проявляются деформационные колебания C-H бензольного кольца. В ИК-спектре мембраны в аргининовой форме имеются полосы 1628 см^{-1} и 1514 см^{-1} - деформационные колебания NH_3^+ аминокислоты (соответственно I-я и II-я аминокислотные полосы) [9]. Также можно наблюдать появление минимума в области 1323 см^{-1} - симметричные колебания $-\text{COO}^-$ групп.

В области 3000-4000 см^{-1} спектр мембраны МК-40 аналогичен спектру мембраны МФ-4СК: наблюдается плечо в области 3686 см^{-1} , которое смещается до 3562 см^{-1} в аминокислотной форме, что говорит об образовании более прочных ассоциатов, и широкая полоса, включающая несколько пиков в области 3470-3250 см^{-1} . Для мембраны насыщенной аргинином, кроме того, присутствуют полосы валентных колебаний гуанидинового фрагмента и аминокислотной группы: 3333, 3285, 3173 см^{-1} .

На основе сдвига минимумов пропускания относительно полосы неассоциированных OH -групп (3700 см^{-1}) рассчитаны энергия водородной связи (E_{H}) и энтальпия гидратации (ΔH) для водородной и аргининовой форм мембран [8], представленные соответственно в таблицах 2 и 3.

Таблица 2. Параметры водородной связи для мембраны МФ-4СК в водородной и аргининовой формах.

Форма мембраны	$\bar{\nu}_{\text{OH}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta \bar{\nu}_{\text{OH}}, \text{см}^{-1}$	$E_{\text{H}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$
H^+	3526	174	12.31	17.91
	3408	292	20.65	23.20
	3333	367	25.96	26.01
	3288	412	29.14	27.55
Арг	3560	140	9.90	16.06
	3416	284	20.09	22.88
	3070	630	44.56	34.07

Из анализа данных по изменению параметров водородной связи (E_{H} и ΔH) следует, что вода в фазе катионообменной мембраны МФ-4СК, насыщенной в растворах аргинина, образует ассоциаты различной структуры. В H^+ -форме значения E_{H} довольно близки, т.е. структура воды достаточно однородна. В аминокислотной форме выделяются более четко молекулы воды в различных состояниях, энергия водородной связи для которых различается более существенно. Можно предположить, что более сильно связанные молекулы воды координируются около полярных групп аргинина, а также участвуют в образовании ассоциатов вода-вода, менее связанные молекулы воды располагаются вблизи углеводородной цепи аминокислоты и фтороуглеродных цепей матрицы мембраны.

Таблица 3. Параметры водородной связи для мембраны МК-40 в водородной и аргининовой формах.

Форма мембраны	$\bar{\nu}_{OH}, \text{см}^{-1}$	$\Delta \bar{\nu}_{OH}, \text{см}^{-1}$	Ен, кДж/моль	$\Delta H, \text{кДж/моль}$
H ⁺	3686	14	0.99	5.08
	3560	140	9.90	16.06
	3472	228	16.12	20.50
	3412	288	20.37	23.04
	3294	406	28.71	27.35
	3256	444	31.40	28.60
	3057	643	45.47	34.42
	3030	670	47.38	35.14
	2660	1040	73.55	43.78
	2637	1063	75.18	44.26
Арг	3676	24	1.70	6.65
	3649	51	3.61	9.69
	3618	82	5.80	12.29
	3562	138	9.76	15.95
	3398	302	21.36	23.59
	3285	415	29.35	27.65
	3059	641	45.33	34.37
	3038	662	46.82	34.93
	2660	1040	73.55	43.78
	2640	1060	74.97	44.20

В спектре гетерогенной мембраны МК-40 наблюдается больше полос поглощения, характеризующих водные ассоциаты различной структуры, имеются молекулы воды, для которых энергия водородной связи близка к значениям, для свободной жидкой воды, в которой водородные связи образуют трехмерный каркас. В то же время присутствуют минимумы пропускания, характеризующие молекулы воды, гидратирующие сульфогруппы и противоионы.

Выводы

1. Получены изотермы сорбции водяных паров для катионообменных мембран МФ-4СК и МК-40 в водородной и аргининовой формах. Сорбция ионов аминокислоты уменьшает поглощение воды мембранами. При сравнении гомогенной и гетерогенной мембран наибольшие различия наблюдаются в области низких активностей воды, соответствующих гидратации фиксированных групп и противоионов, при этом в обеих формах гетерогенная мембрана удерживает больше сильно связанной воды.

На основе полученных изотерм сорбции водяных паров рассчитано изменение свободной энергии Гиббса при гидратации мембран. Сравнение потенциала набухания для двух исследуемых мембран показывает, что гетерогенная мембрана МК-40 сильнее взаимодействует с водой, чем гомогенная мембрана МФ-4СК, как в водородной, так и в аминокислотной форме.

Методом ИК-спектроскопии исследованы гидратационные характеристики ионообменных мембран МК-40 и МФ-4СК в водородной и аргининовой формах.

Рассчитаны энергия водородной связи и энтальпия для водородной и аргининовой форм мембран. В спектре гетерогенной мембраны МК-40 наблюдается больше полос поглощения, характеризующих водные ассоциаты различной структуры.

Список литературы

1. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 240с.
2. Xi T. Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental Protection – a review // Resources, Conservation and Recycling. 2001. V. 31. P. 1–22.
3. Елисеева Т.В., Крисилова Е.В. Получение основных аминокислот из растворов тартратов с одновременным концентрированием методом электродиализа // «Сорбционные и хроматографические процессы». 2008. Т.8. Вып.6. С.1013-1017.
4. Pushpa K.K., Nandan D., Iyer R.M. Thermodynamics of Water Sorption by Perfluorosulphonate (Nafion-117) and Polystyrene-Divinylbenzene Sulphonate (Dowex 50W) Ion-exchange Resins at 298 ± 1 K // J. Chem. Soc. Faraday Trans I. 1988. V. 84. № 6. P. 2047-2056.
5. Селеменев В.Ф., Елисеева Т.В., Зяблов А.Н., Котова Д.Л. Содержание и состояние воды в ионообменных мембранах // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1858-1863.
6. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Дворкина Г.А. и др. Физико-химические свойства ионообменных материалов: практикум. Краснодар: изд-во Кубанского гос. ун-та, 1999. 82 с.
7. Киргинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976. С. 201.
8. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 1989. 200 с.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ин. лит., 1963. 590 с.
10. Казицина Л.А., Куплецкая Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: изд-во МГУ, 1979. 240 с.
11. Laporta M., Pegoraro M., Zanderighi L. Perfluorosulfonated membrane (Nafion): FT-IR study of the state of water with increasing humidity // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. № 1. P. 4619 – 4628.
12. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во ин. лит., 1962. 490 с.
13. Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. Сорбция аргинина и лизина гомогенной катионообменной мембраной МФ-4СК // «Сорбционные и хроматографические процессы». 2009. Т.9. №5. С. 671-676.

Крисилова Елена Викторовна – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ, тел.: (4732) 208-932

Елисеева Татьяна Викторовна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, тел.: (4732) 208-932

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., проф., заведующий кафедрой аналитической химии ВГУ, тел.: (4732) 208-932

Krisilova Elena V. – post-graduate student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: elena.vsu@mail.ru

Eliseeva Tatyana V. – lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru

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



УДК 628.543

Исследование механизма кинетики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия полиэлектролитами

Куренкова О.В., Славинская Г.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 16.09.2009 г.

Аннотация

Исследован механизм кинетики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия (некаля) анионитами разного типа. Выявленные зависимости показали, что имеет место смешанный механизм кинетики с преобладанием внутридиффузионного лимитирования процесса. Рассчитаны коэффициенты диффузии некаля в ионитах разного типа. Установлена их корреляция с константой скорости сорбции.

Ключевые слова: кинетика, некаль, сорбция, аниониты

Kinetic of nekal sorption process of different type by anionits depending on the nature of negative ion the size of granules and temperature is investigated. Speed constants (k) of sorption process are calculated. It is shown that low base anionits on the basis of styrene copolymer and divinilbenzene possess the best kinetic properties concerning nekal.

Key words: kinetic, nekal, sorption, anionits

Введение

При твердофазном концентрировании органических ионов из водных растворов большое значение имеют кинетические свойства сорбента. Практическая реализация таких процессов предполагает возможность поглощения сорбтива за короткое время пребывания вещества в адсорбере. Оно зависит от того, какая стадия массопереноса лимитирует массопередачу. Традиционно принято считать, что при сорбции больших органических ионов в определенном интервале концентраций и при некоторой степени заполнения сорбтивом наиболее медленной стадией процесса является распределение поглощенной субстанции в твердой фазе [1]. Однако имеются сведения, согласно которым в разбавленных растворах или при низких степенях заполнения сорбтивом (например, в начале процесса насыщения), решающее влияние на интенсивность сорбции оказывает перенос вещества через тонкий слой жидкости, покрывающей поверхность гранулы сорбента (пленочная кинетика) [2]. Знание стадии, тормозящей массоперенос, необходимо, чтобы выбрать оптимальные условия сорбционного процесса для анионитов разного типа, например, гидродинамические параметры, размер гранул сорбента, вид вытесненного противоиона, температура и др. Объекты исследования -

синтетические аниониты на разной полимерной матрице и поверхностно-активное вещество анионного типа (сорбтив).

Теоретическая часть

Скорость гетерогенной реакции, каковой является сорбция вещества твердой фазой из раствора, определяется многими факторами. При ионном обмене обычно различают пять стадий, в течение которых протекает поглощение вещества [3, 4]. Часть из них определяется свойствами сорбтива, часть - сорбента. Для того чтобы процесс начался, молекулы сорбтива должны быть доставлены к гранулам сорбента из раствора. Этот этап (первый), очевидно, зависит от величины коэффициента диффузии вещества (D , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) во внешнем растворе.

Следующий этап - преодоление границы раздела «раствор - тонкая пленка жидкости на поверхности гранул сорбента», переход молекул через эту пленку и еще одну границу раздела «пленка жидкости - твердая фаза». Затем (третий этап) происходит распределение молекул сорбтива внутри твердой фазы, который находится во взаимосвязи со свойствами как молекул вещества (размер, величина заряда, гидратируемость), так и со свойствами синтетического полиэлектролита (тип ионита, количество зарядов на единицу массы матрицы, степень ионизации функциональных групп, размер пор, влагосодержание, природа противоиона, содержание сшивающего агента, наличие объемных эффектов и др.).

Продолжительность собственно процесса обмена ионов (четвертый этап), как отмечается в классической литературе по ионному обмену, невелико [3]. Однако требуется некоторое время для вывода вытесненного иона из твердой фазы, то есть на процесс диффузии противоиона из раствора набухания во внешний раствор через пленку жидкости на поверхность гранул сорбента (пятый этап).

Из приведенной последовательности сорбционного процесса скорость реакции обмена ионов (или их физической адсорбции) определяется самой медленной стадией.

В рассматриваемом случае сорбтив - дибутилнафталинсульфонат натрия ($\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{SO}_3\text{Na}$) - поверхностно-активное вещество анионного типа с молярной массой 342 г/моль. Соль сильного основания и многоатомной органической кислоты с неизвестной константой ионизации диссоциирует с отщеплением катиона натрия. То есть данное вещество - электролит, анион которого является однозарядной частицей довольно большого размера и в принципе может сорбироваться по ионообменному механизму анионитами, реализуя все указанные этапы массопереноса. При этом логично предположить, что величина коэффициента диффузии такого аниона намного меньше коэффициента диффузии хлорид- или гидроксид-ионов, которые в анионите играют роль противоионов. Поэтому диффузия противоионов из раствора набухания во внешний раствор (пятый этап) не может превышать время распределения неорганического аниона в твердой фазе.

Согласно общим положениям теории кинетики сорбции [3], лимитирование при пленочном механизме кинетики проявляется ростом скорости поглощения вещества при увеличении концентрации сорбтива, степени дисперсности частиц твердой фазы, усилении принудительной конвекции раствора (увеличении скорости потока в динамических или интенсивности перемешивания в статических условиях). При этом не прослеживается зависимость от степени сшитости сорбента.

При чисто внутридиффузионном (гелевом) лимитировании кинетическая кривая не зависит от гидродинамических параметров, концентрации внешнего

раствора, а коэффициент диффузии, рассчитанный по данным кинетического опыта, не зависит от радиуса частиц [3].

По указанным зависимостям можно оценить механизм кинетики массопереноса в системе ионит-раствор. Кроме экспериментальных методов с этой целью могут быть использованы также некоторые теоретические критерии.

При внешнедиффузионном механизме кинетики процесс выравнивания концентрации в приповерхностном слое жидкости (диффузионном слое) осуществляется намного быстрее, чем диффузия в твердой фазе, поэтому градиенты концентрации появляются только в зерне [4]. Для описания кинетики в условиях постоянства концентрации сорбтива на поверхности зерна ионита Баррером, а затем Бойдом и Адамсоном использовано уравнение [5]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-\bar{D}n^2\pi^2t/r_0^2) \quad (1)$$

где F - доля превращения вещества, которая является функцией параметра $\bar{D}t/r_0^2$, t - время, в течение которого достигается данная величина F ; n - число слагаемых - целые числа 1, 2, 3... Отношение $V = \bar{D}\pi^2/r_0^2$ - кинетический коэффициент. После его подстановки уравнение (1) принимает вид:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bt) \quad (2)$$

Bt - безразмерный параметр, предложенный Бойдом, представляет собой решение задачи диффузии в твердом теле определенной формы, например, шара, тогда r - его радиус. Величины F рассчитаны для любых значений Bt и сведены в таблицы как $F = f(Bt)$. По экспериментально найденным значениям F по таблице [6] находят соответствующие этим F величины Bt и строят зависимость $Bt=f(t)$. Если эта зависимость линейна - лимитирующей стадией является диффузия в фазе сорбента.

Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен величине B , тогда коэффициент диффузии вещества внутри зерна можно рассчитать: $\bar{D} = Br_0^2/\pi^2$, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Уравнение (2) применяется обычно к системам, в которых ионит в исходном состоянии содержит лишь один из обменивающихся ионов. Величина F зависит только от размеров зерна (r_0) и эффективного коэффициента взаимодиффузии внутри ионита. Если зависимость $Bt-t$ нелинейна, значит ощутимо влияние внешнедиффузионного этапа массопереноса, в таком случае (2) нельзя использовать для расчета \bar{D} .

Асимптотическое приближение зависимости F от t в начальный момент обмена при малых степенях заполнения подчиняется закону корня:

$$F = \frac{6}{r_0} \sqrt{\bar{D}t/\pi}, \quad (3)$$

поэтому зависимость $F-\sqrt{t}$ при внутрисферном механизме кинетики линейна. При пленочной кинетике эта зависимость нелинейна.

Это уравнение применимо при $F < 0,05$ и с меньшей точностью - для значений $F \leq 0,3$. Для более высоких значений F нужно использовать таблицы, составленные Бойдом, Адамсоном и Мийерсом [5].

Принято считать, что в сильно разбавленных растворах ($c < 0,003$ моль/дм³) скорость процесса лимитируется пленочной диффузией. В этом случае выполняется зависимость:

$$\ln(1 - F) = -\frac{3Dc^0}{r_0\delta m}t, \quad (4)$$

где F - степень заполнения сорбента; D - коэффициент диффузии вещества через пленку жидкости толщиной δ , покрывающей гранулу сорбента; c^0 и m - концентрация сорбтива в растворе и сорбенте [3]. То есть при пленочном механизме диффузии зависимость $-\ln(1-F) = f(t)$ должна быть линейной, а множитель перед t - равен тангенсу угла наклона этой прямой к оси абсцисс. Его называют кинетическим коэффициентом или константой скорости. Так как не известна и достоверно трудно определяется толщина пленки (от 1 до 100 мкм) [3], то коэффициент диффузии сорбтива в растворе рассчитать корректно весьма сложно.

Экспериментальная часть

Кинетику сорбции некаля изучали методом ограниченного объема. На первом этапе исследований выясняли влияние интенсивности перемешивания раствора на скорость сорбционного процесса. Чем быстрее движутся частицы анионита в жидкости, тем тоньше пленка растворителя на ней. Этим обычно объясняют рост сорбции вещества за равный промежуток времени при ускорении хода мешалки.

К навескам воздушносухого анионита массой $0,03 \pm 0,0002$ г. приливали 1 см^3 дистиллированной воды, закрывали колбы пробками и выдерживали в течение 1 ч для набухания. Набухшие навески заливали $50,0 \text{ см}^3$ раствора некаля с концентрацией $(5,89 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (200-203 мг/дм³), колбы помещали на столик встряхивающего аппарата. Продолжительность контакта навесок анионитов с раствором от 15 мин до 4-х часов. По истечении заданного промежутка времени раствор декантировали, и в нем определяли остаточное содержание некаля методом спектрофотометрии или с помощью ионоселективного к АПАВ электрода.

Каждая точка кинетической кривой получена, следовательно, из независимого эксперимента. Число колебаний платформы было равным 100 и 190 в минуту. Кинетические кривые сорбции, полученные для анионитов всех испытанных марок, имеют выпуклую относительно оси абсцисс форму.

Зависимости скорости сорбционного процесса от варианта перемешивания и от концентрации сорбтива исследованы на примере анионита Wofatit AD-41 (полимеризационного типа с частицами правильной сферической формы).

Обсуждение результатов

Кинетические кривые сорбции некаля ($c_0 = 0,15 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) в разном гидродинамическом режиме представлены на рис. 1, а при разной концентрации некаля - на рис. 2.

Увеличение сорбции при усилении перемешивания суспензии разбавленного раствора некаля одинаковой концентрации и гранул сорбента свидетельствует о том, что в данной системе в какой-то мере имеет место внешнедиффузионное лимитирование: уменьшение толщины пленки при ускорении перемешивания жидкости привело к росту интенсивности массопереноса. На основании полученных данных во всех последующих экспериментах скорость перемешивания принята равной 190 об/мин.

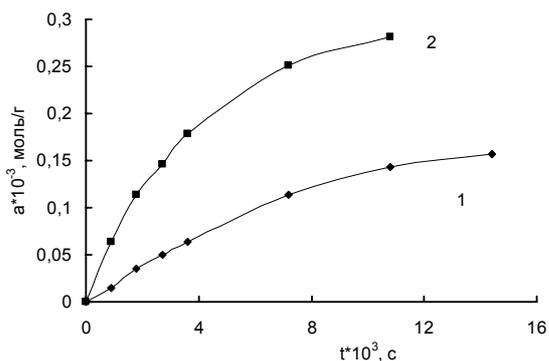


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции некаля анионитом Wofatit АД-41 при разной интенсивности перемешивания: 1- 100; 2 - 190 об/мин

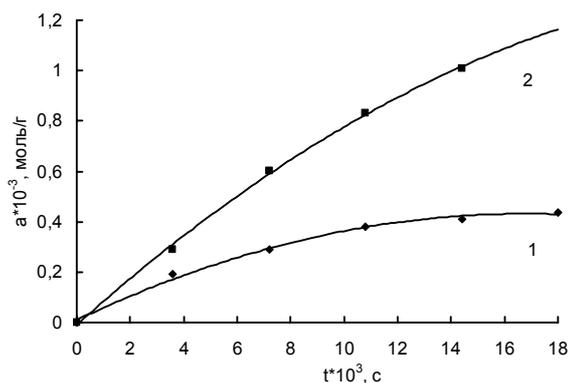


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции некаля анионитом Wofatit АД-41 из растворов разной концентрации: 1 - $0,29 \cdot 10^{-3}$; 2 - $0,59 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

В эксперименте по выявлению влияния концентрации на скорость сорбции величина сорбции должна возрастать с ростом концентрации вещества, что и следует из положения кривых на рис. 2. Для оценки интенсивности сорбции найдены константы скорости процесса графическим способом. Значения k при сорбции из раствора с $c_0 = 0,29 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ равны $1,8 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹; из раствора с $c_0 = 0,59 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ - $2,6 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹, то есть, с ростом концентрации некаля в растворе порядок величины константы скорости не изменился, тем не менее тенденция к ее увеличению прослеживается. Это обстоятельство можно трактовать как фактор, подтверждающий внешнедиффузионный механизм кинетики, что обычно объясняют ростом градиента концентрации сорбтива в диффузионном слое при увеличении его концентрации во внешнем растворе, то есть в пленке жидкости на поверхности частиц сорбента [4].

Факт влияния внешнего массопереноса на скорость сорбции можно проверить, опираясь на теоретические положения, согласно которым, как сказано выше, при пленочном механизме диффузии зависимость $-\ln(1-F) = f(t)$ должна быть линейной. Если имеет место смешанный механизм кинетики, то есть когда в начале процесса лимитирующей стадией является преодоление поверхностной пленки жидкости, а при определенной степени заполнения сорбтивом твердой фазы массоперенос тормозит процесс выравнивания градиента концентрации в сорбенте, то зависимость $-\ln(1-F) = f(t)$ становится нелинейной.

На рис. 3 представлены кинетические кривые сорбции некаля в координатах $-\ln(1-F) - t$ при разной температуре. В начальный момент (при малых значениях F), зависимость линейна, аппроксимируется уравнением (4). При увеличении F кривая становится нелинейной, что свидетельствует об увеличении влияния внутридиффузионного массопереноса в сорбционный процесс при некоторой степени заполнения.

В случае преобладания внутрисферного лимитирования кинетические кривые аппроксимируются уравнениями (2) и (3). Линейность данных зависимостей при степени заполнения до $F = 0,25 \div 0,3$, подчеркнутая прерывистыми линиями (рис. 3), означает, что внутридиффузионное лимитирование сорбционного процесса имеет место, поэтому уравнения (2) и (3) могут быть использованы для расчета коэффициента диффузии некаля в ионите.

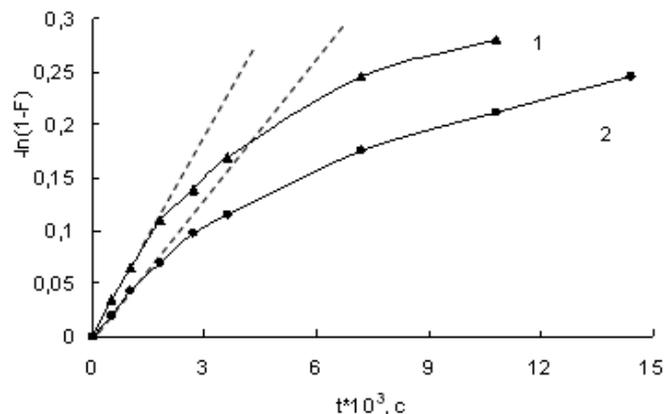


Рис. 3. Зависимость $-\ln(1-F)$ от времени для реакции сорбции никеля анионитом Wofatit АД-41 при разной температуре: 1 - 308; 2 - 283 К

На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости параметров: F как функция \sqrt{t} и Bt как функция t .

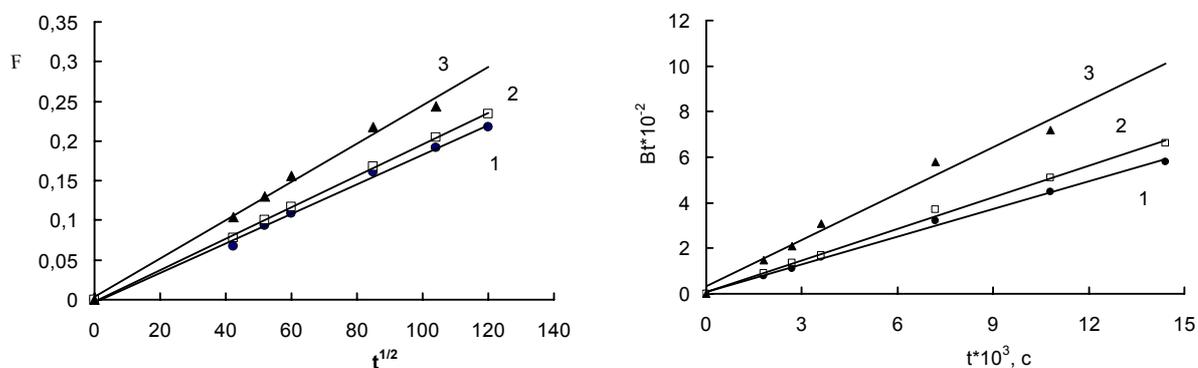


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции никеля анионитом Wofatit AD-41 в функциональных координатах при температуре 283 (1), 289 (2) и 308 (3) К

Линейность данных зависимостей подтверждает факт наличия внутридиффузионного лимитирования сорбционного процесса.

Надежным методом экспериментального выявления лимитирующей стадии сорбционного процесса является также метод прерывания контакта фаз, в процессе проведения которого сорбент как можно быстрее извлекают из раствора, затем, по прошествии некоторого времени, вновь переносят в раствор и продолжают эксперимент [1].

Сущность такой проверки заключается в следующем. За время проведения опыта молекулы сорбтива локализируются на поверхности гранул сорбента, при этом его концентрация по радиусу к центру зерна уменьшается, то есть возникает градиент концентрации в твердой фазе. После извлечения навески сорбента из рабочего раствора за время паузы молекулы вещества диффундируют внутрь гранулы и распределяются относительно равномерно по ее объему, в результате чего на поверхности твердой частицы появляются зоны, не занятые поглощаемым веществом.

При возобновлении эксперимента молекулы сорбтива располагаются на поверхности зерна ионита, что происходит быстрее, чем сорбция в порах, поэтому после паузы поглощение вещества протекает с большей скоростью.

В проведенном нами эксперименте (пауза 120 мин) этот факт четко прослеживается по заметному уменьшению концентрации некаля в контактирующем растворе после паузы. Для наглядности параллельно проведен эксперимент без прерывания контакта фаз (рис. 5, кривая 1). В этом случае концентрация некаля в фильтрате изменяется равномерно за равные промежутки времени, поэтому зависимость $c_i - t$ практически линейная.

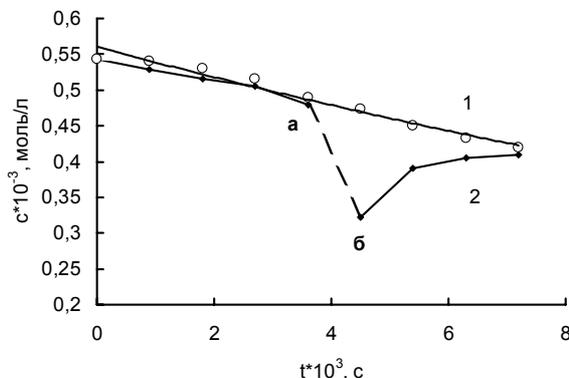


Рис. 5. Изменение концентрации некаля в растворе при сорбции анионитом Wofatit AD-41 без прерывания опыта (1) и с прерыванием на 2 ч (2): а - момент разделения фаз; б - момент их соединения.

Видно, что после возобновления контакта анионообменника и раствора остаточная концентрация некаля в растворе резко уменьшилась, то есть скорость его поглощения ионитом возросла, что свидетельствует о внутридиффузионном механизме кинетики. Скорость сорбции, рассчитанная как $\Delta c/\Delta t$, до прерывания опыта составила $1,8 \cdot 10^{-5}$ ммоль \cdot с $^{-1}$, а после паузы (участок кривой "аб") - $1,7 \cdot 10^{-4}$ ммоль \cdot с $^{-1}$, то есть на порядок больше.

Справедливость вывода о наличии внутридиффузионной кинетики подтверждает также эксперимент в динамических условиях, проведенный на слое загрузки высотой 10 см при скорости потока 10 м/ч. Масса воздушносухого анионита Wofatit AD-41 в С1-форме - 1,3 г; хроматографическая колонка с площадью сечения 0,5 см 2 ; концентрация раствора некаля на входе в колонку $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм 3 ; температура 293-298 К.

Выходные кривые (рис. 6) представлены в координатах: c/c_0 - объем пропущенного раствора, выраженный в объемах загрузки колонки (см 3 /см 3), где c и c_0 - концентрация некаля в исходном растворе и фильтрате.

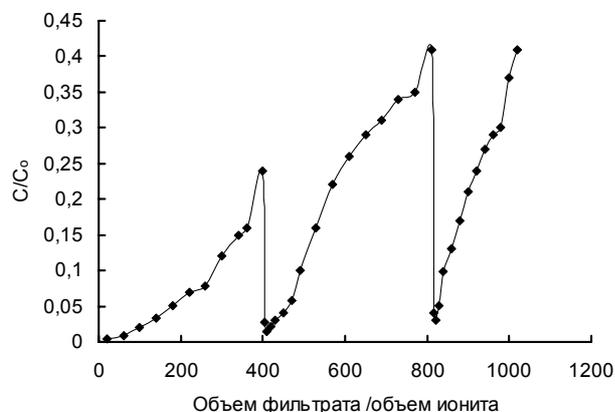


Рис. 6. Выходная кривая сорбции некаля анионитом Wofatit AD-41-С1 с двумя паузами в течение фильтроцикла

После пропускания 400 объемов раствора «проскок» некаля в фильтрат составил 25 %. В этот момент фильтрование прекратили на 48 часов. При возобновлении процесса в начале фильтроцикла эффективность сорбции составила около 99 %, то есть проскок не превысил 1 %. В конце фильтрации такой же порции раствора в фильтрате определено 40 % некаля от исходного количества. Общая сорбция составила 0,72 ммоль/г.

Представленные экспериментальные данные (рис. 5, 6) позволяют уверенно судить о наличии внутридиффузионного торможения массопереноса некаля в ионите, из чего следует правомерность расчета коэффициента его диффузии в зерне по уравнениям (2) и (3). Зависимость их значений от ионной формы анионита и температуры отражает рис. 7.

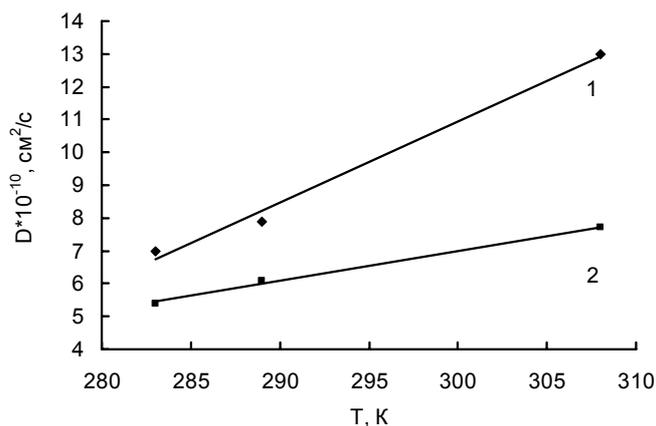


Рис. 7. Зависимость коэффициента внутренней диффузии некаля в анионите Wofatit AD-41 от температуры при сорбции на Cl⁻ (1) и OH⁻ (2) форме

Из положения кривых на рис. 7 следуют два вывода: с повышением температуры можно ускорить массоперенос; анионит в хлоридной форме должен сорбировать некаль при прочих равных условиях более интенсивно, чем в гидроксидной форме, что, и показано нами ранее в работе [7]. Рассчитанные коэффициенты диффузии для анионитов, использованных в работе (AB-17-2П, ЭДЭ-10П, АН-31, PuroliteA100), в зависимости от вида противоиона и температуры укладываются в интервале значений $10^{-10} \div 10^{-9}$ см²·с⁻¹, что характерно для больших органических молекул.

Заключение

Экспериментальные данные, полученные в результате исследования кинетики сорбции некаля в статических и динамических условиях, а также проведенная математическая обработка кинетических кривых, позволившая установить факт аппроксимации уравнений кинетики, справедливых в случае чисто внешедиффузионного и внутридиффузионного лимитирования, дает основание считать, что при смешаннодиффузионном лимитировании основную роль играет массоперенос в фазе анионообменника.

Список литературы

1. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. - 338 с.
2. Петрова Л.Я. Кинетика сорбции метиленового голубого на натриевой форме карбоксиметилцеллюлозы //Сб. «Иониты и ионный обмен». М.: Наука, 1966. С. 124.
3. Риман В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973. 375 с.
4. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. - 336 с.
5. Бойд Д.Е. Хроматография. Метод разделения ионов / Д.Е. Бойд, А.В. Адамсон, Л.С. Майерс. - М.: ИИЛ, 1949. - 333 с.
6. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. - М.: Химия, 1976. - 208 с.
7. Славинская Г.В., Ковалева О.В. Исследование закономерностей кинетики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия полиэлектролитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 4. С. 521-528.

Куренкова Ольга Валерьевна - аспирантка кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж тел. (4732)36-93-50

Славинская Галина Владимировна - д.х.н., профессор кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732)36-93-50

Kurenkova Olga V. - post graduate of the chair of chemistry department of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, Voronezh, e-mail: kovov84@mail.ru

Slavinskaya Galina V. - doctor of chemical sciences, professor of chemistry department of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, Voronezh, e-mail: slavgv@rambler.ru



УДК 543.554.6:547.466.66

Потенциометрическое детектирование глицина, основанное на равновесии сорбции его ионных форм из водных растворов

Полуместная К.А., Паршина А.В., Бобрешова О.В., Коробова Д.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 28.09.2009 г.

Аннотация

Методом доннановского потенциала исследованы системы с ионообменными полимерами (ПСР, МА-41И) и водными растворами глицина. Показано, что в системах с катионообменными и анионообменными полимерами и водными растворами глицина при $\text{pH} \leq 7$ потенциалопределяющими являются соответственно равновесия ионов гидроксония/ гидроксила в фазе раствора и в фазе полимера. Показана возможность детектирования глицина в водных растворах в интервале $\text{pH} = 9,5-11,3$ методом доннановского потенциала с использованием МА-41И в исходной хлор-форме. Ошибка определения глицина не превышала 10%.

Ключевые слова: потенциометрия, водные растворы аминокислот, ионообменные полимеры, доннановский потенциал

The systems with ion-exchange polymers PSP, MA-41I and aqueous solutions of glycine are investigated by Donnan potential method. It is shown, that in systems with an anion-exchange and cation-exchange polymers and aqueous solutions of glycine at $\text{pH} \leq 7$ equilibriums of hydroxonium ions / hydroxyl ions in a phase of a solution and in a polymer phase determine the Donnan potential accordingly. The possibility of detecting of glycine in aqueous solutions in an interval $\text{pH} = 9,5-11,3$ by a Donnan potential method with use MA-41I in the initial chlorine-form is shown. The quantification error for determination of glycine did not exceed 10 %.

Keywords: potentiometry, aqueous solutions of amino acids, ion-exchange polymers, Donnan potential

Введение

На сегодняшний день в мире остро стоит проблема количественного контроля биологически активных веществ, в частности аминокислот, обусловленная возрастающей потребностью населения в продуктах пищевой и фармацевтической промышленности, содержащих данные вещества. В связи с этим необходимы методы контроля, использующие миниатюрные и простые измерительные приборы, которые позволяют получать информацию в режиме реального времени без сложных стадий пробоотбора и пробоподготовки.

Одним из наиболее перспективных методов количественного контроля биологически активных веществ в водных растворах является электрохимический

анализ. Для создания потенциометрических и амперометрических сенсоров используются ионообменные полимеры (ИП) [1].

В [2] разработан потенциометрический селективный сенсор на основе перфторированных сульфокатионитовых полимеров (ПСП) для определения моногидрохлорида лизина в индивидуальных и смешанных водных растворах нейтральных аминокислот. Аналитическим сигналом данного сенсора является доннановский потенциал на границе ионообменного полимера и исследуемого раствора. Следует отметить, что величина доннановского потенциала определяется, во-первых, свойствами ионов (заряд ионов, радиус гидратированного иона); во-вторых, соотношением концентраций ионов в фазе раствора и в фазе полимера; в-третьих, свойствами ионообменного полимера (гидрофильность, степень поперечной сшивки, обменная емкость, природа фиксированных групп). Таким образом, для создания сенсорных систем, аналитическим сигналом которых является доннановский потенциал, необходимо знать особенности электрохимического поведения аминокислот в фазах раствора и полимера, а также исследовать свойства межфазной границы раствор аминокислоты – ионообменный полимер.

Экспериментальная часть

Объекты исследования

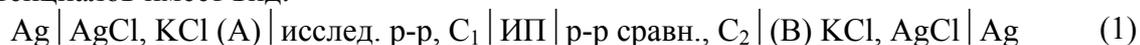
В работе использовали образцы гомогенных перфторированных сульфокатионитовых полимеров (ПСП), предоставленных ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург), и гетерогенных изопористых анионообменных мембран МА-41И. В качестве объектов исследования выбраны следующие электромембранные системы (ЭМС): ПСП – индивидуальные растворы глицина; МА-41И – индивидуальные растворы глицина; ПСП – смешанные растворы глицина и соляной кислоты; МА-41И – смешанные растворы глицина и гидроксида натрия. Концентрации глицина, соляной кислоты и гидроксида натрия в исследуемых ЭМС варьировались в интервале от 10^{-3} до 10^{-1} М. В работе использовали реактивы марки «ч.д.а.». Растворы готовили на дистиллированной воде, сопротивление которой составляло 0,35 МОм•см.

Оборудование и методы исследования

Все потенциометрические измерения выполняли на жидкостном анализаторе Эксперт–001–3 (0.1). Относительная погрешность прибора для измерения рН и ЭДС составляет $\pm 2\%$ и $\pm 1,5\%$ соответственно. Для контроля рН использовали стеклянный электрод марки ЭЛС-43-07 и хлоридсеребряный электрод сравнения марки ЭВС-1МЗ.1.

Для оценки доннановского потенциала использовали метод [3], в котором исследуемый ионообменный полимер одним концом, уподобляемым датчику в ионоселективном электроде, погружается в исследуемый раствор C_1 . Другим концом полимер погружен в раствор сравнения C_2 , концентрация которого близка к концентрации внутреннего раствора полимера. Измерение производится с использованием двух хлоридсеребряных электродов сравнения. Значение потенциала фиксируют чрез 7-10 минут. Схема измерительной ячейки представлена на рис. 1.

Электрохимическая цепь для определения доннановской разности потенциалов имеет вид:



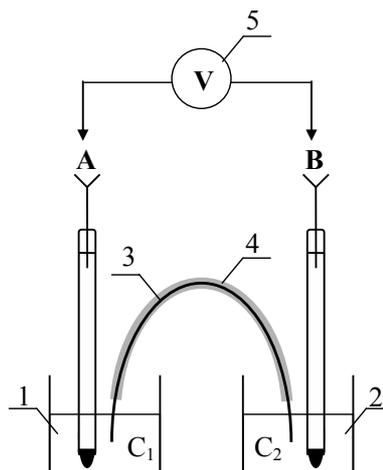


Рис. 1. Схема ячейки для определения доннановского потенциала на границе исследуемый раствор/ ионообменный полимер: 1 – исследуемый раствор, C_1 ; 2 – раствор сравнения, C_2 ; 3 – ИП; 4 – защитный полиэтиленовый кожух; 5 – вольтметр; А, В – хлоридсеребряные электроды

Общая ЭДС такой цепи складывается из разности потенциалов на каждой межфазной границе:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_A^0 + \Delta\varphi_{C_1}^{KCl} + \Delta\varphi_{ИП}^{C_1} + \Delta\varphi_{diff} + \Delta\varphi_{C_2}^{ИП} + \Delta\varphi_{KCl}^{C_2} - \Delta\varphi_B^0, \quad (2)$$

где $\Delta\varphi_{A(B)}^0$ – стандартный потенциал хлоридсеребряного электрода А (В); $\Delta\varphi_{C_1}^{KCl}$ – разность потенциалов на границе насыщенный раствор КСl/исследуемый раствор C_1 ; $\Delta\varphi_{ИП}^{C_1}$ – разность потенциалов на границе исследуемый раствор C_1 /ИП; $\Delta\varphi_{diff}$ – диффузионный потенциал в фазе ИП; $\Delta\varphi_{C_2}^{ИП}$ – разность потенциалов на границе ИП/раствор сравнения C_2 ; $\Delta\varphi_{KCl}^{C_2}$ – разность потенциалов на границе раствор сравнения C_2 /насыщенный раствор КСl.

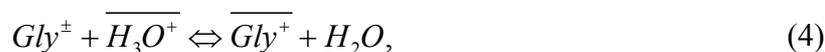
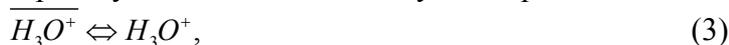
Вклады скачков потенциала в общую ЭДС цепи на всех границах, кроме доннановского потенциала на границе исследуемый раствор/ ИП пренебрежимо малы либо компенсируют друг друга [4].

Результаты и их обсуждение

Доннановская разность потенциалов в ЭМС с индивидуальными водными растворами глицина

Первым этапом работы явилось исследование систем с ИП и индивидуальными водными растворами глицина.

В индивидуальных водных растворах ($pH=5,4\div 6,5$) глицин находится преимущественно в форме цвиттер-ионов. Таким образом, для исследования индивидуальных водных растворов глицина методом доннановского потенциала были выбраны ионообменные полимеры в водородной и гидроксильной форме, на границе которых с данными растворами устанавливаются следующие равновесия:





Концентрационные зависимости доннановского потенциала для систем ПСП/ Gly и МА-41И/ Gly описываются уравнениями (7) и (8) с достоверностью аппроксимации 0,92:

$$\Delta\varphi_D = -19 \cdot \ln C_{\text{Gly}} - 187 \quad (7)$$

$$\Delta\varphi_D = -609 \cdot C_{\text{Gly}} + 231 \quad (8)$$

Следует отметить, что воспроизводимость отклика доннановского потенциала в системах с индивидуальными растворами глицина составляет 10 мВ, кроме того, для систем с ПСП тангенс угла наклона менее 20 мВ/лгС свидетельствует о низкой чувствительности данного метода, что не позволяет проводить количественное определение глицина в данных системах.

Доннановская разность потенциалов в ЭМС с кислыми растворами глицина

Следующим этапом работы явилось исследование ЭМС с ПСП в водородной форме и смешанными растворами глицина и соляной кислоты. При контакте кислого раствора глицина и ПСП в водородной форме на межфазной границе устанавливаются следующие равновесия:



На рисунке 2 представлены значения доннановского потенциала в системах с ПСП в водородной форме и кислыми растворами глицина.

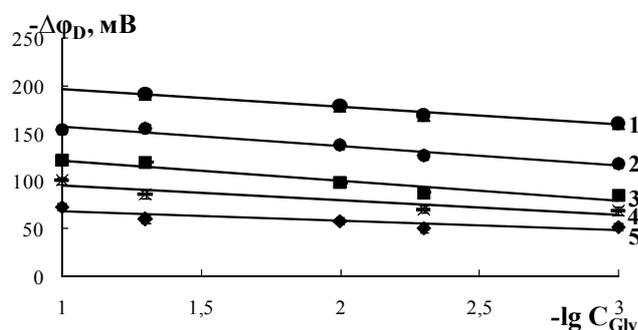


Рис. 2. Зависимость доннановского потенциала в ЭМС ПСП/ HCl+Gly от концентрации глицина при концентрациях соляной кислоты C_{HCl} , М:
1 – 0,001; 2 – 0,005; 3 – 0,010; 4 – 0,050; 5 – 0,100

Показано, что концентрационные зависимости доннановского потенциала являются логарифмическими с высокой достоверностью аппроксимации, а тангенс угла наклона при концентрациях соляной кислоты от 10^{-3} до 10^{-2} М приблизительно равен 20 мВ/лгС.

Для оценки вклада равновесий (9)-(11) в формирование доннановского потенциала были исследованы растворы с эквимольным соотношением глицина и соляной кислоты, в которых присутствуют все три компонента в соизмеримых концентрациях.

На рисунке 3 представлены концентрационные зависимости доннановского потенциала в ЭМС со смешанными растворами глицина и соляной кислоты и индивидуальными растворами соляной кислоты.

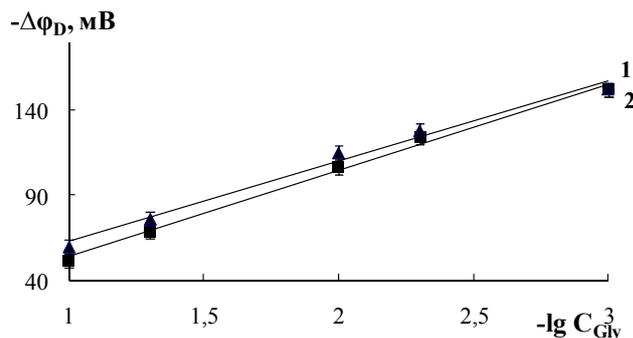


Рис. 3. Зависимость доннановского потенциала от логарифма концентрации:
1 – HCl+Gly; 2 – HCl

Показано, что зависимости доннановского потенциала в системах со смешанными растворами глицина и соляной кислоты и индивидуальными растворами соляной кислоты совпадают в пределах ошибки. Это свидетельствует о том, что потенциалопределяющей реакцией в ЭМС с кислыми растворами глицина является равновесие ионов гидроксония в фазе раствора и в фазе полимера.

Таким образом, детектирование глицина в кислых растворах с помощью ПСП в исходной водородной форме методом доннановского потенциала невозможно.

Доннановская разность потенциалов в ЭМС с щелочными растворами глицина

Следующим этапом работы явилось исследование ЭМС с МА-41И в гидроксильной форме и щелочными растворами глицина. На межфазной границе МА-41И в гидроксильной форме / раствор устанавливаются следующие равновесия:



На рисунке 4. представлены концентрационные зависимости доннановского потенциала в ЭМС с анионообменными мембранами МА-41И в гидроксильной форме и щелочными растворами глицина.

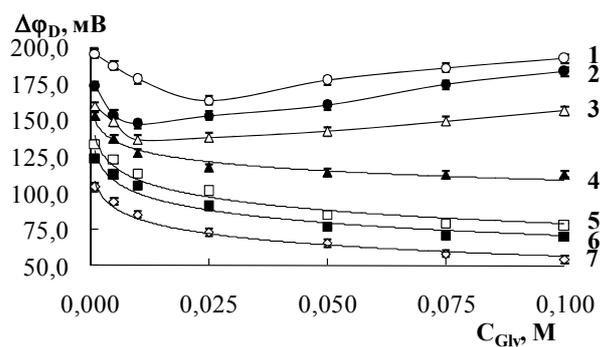


Рис. 4. Зависимость доннановского потенциала на границе водный раствор NaOH + Gly/ МА-41 от концентрации глицина при концентрациях щелочи C_{NaOH} , М:
1 – 0,001; 2 – 0,005; 3 – 0,010; 4 – 0,025; 5 – 0,050; 6 – 0,075; 7 – 0,100

Показано, что при содержании щелочи в растворах более 10^{-2} М логарифмический вид концентрационных зависимостей доннановской разности потенциалов соблюдается. При концентрациях щелочи менее 10^{-2} М наблюдаются минимумы, которые свидетельствуют о различных вкладах ионов гидроксила и

анионов глицина в формирование потенциала при различных соотношениях концентраций ионов гидроксила и анионов глицина в растворе. Рост доннановской разности потенциалов при концентрациях аминокислоты, превышающих концентрацию щелочи, обусловлен упорядочением структуры раствора за счет образования водородных связей между молекулами воды, цвиттер-ионами и анионами глицина. Возможность формирования цепочек водородных связей между цвиттер-ионами и анионами глицина была показана в работе [5] на основании кондуктометрического и вискозиметрического анализа исследуемых растворов.

Для оценки чувствительности доннановского потенциала к анионам глицина нами были исследованы растворы с эквимольным соотношением глицина и гидроксида натрия. Выбор такой системы обусловлен тем, что в данных растворах глицин находится преимущественно в виде анионов, а концентрации гидроксил ионов и цвиттер-ионов аминокислоты незначительны.

На рисунке 5 представлены концентрационные зависимости доннановского потенциала в ЭМС со смешанными растворами глицина и гидроксида натрия и индивидуальными растворами гидроксида натрия.

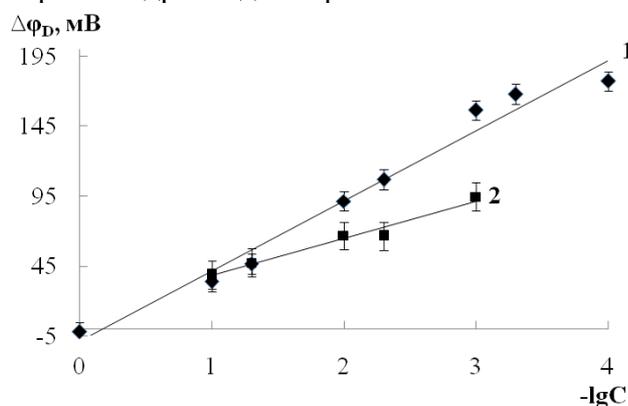


Рис. 5. Зависимость доннановского потенциала от логарифма концентрации электролита: 1 – МА-41И/ NaOH; 2 – МА-41И/ NaOH+Gly

Значения межфазной разности потенциалов в ЭМС со щелочными растворами глицина значительно меньше соответствующих значений в системах с индивидуальными растворами гидроксида натрия. Поскольку концентрация гидроксил ионов в данных растворах незначительна, то основной вклад в формирование доннановского потенциала вносят анионы глицина. Следует отметить, что величина тангенса угла наклона концентрационной зависимости доннановского потенциала в щелочных растворах глицина в интервале pH=9,5-11,3 составляет 25 ± 4 мВ/lgC, что позволяет использовать ее в качестве калибровочной.

Потенциометрическое детектирование глицина в щелочных растворах

С целью разработки сенсорной системы для потенциометрического детектирования глицина в щелочных растворах мы использовали гетерогенные анионообменные мембраны МА-41И в гидроксильной и хлоридной формах.

Выбор ионной формы анионообменных мембран МА-41И для организации сенсора зависел от чувствительности сенсора к компонентам исследуемых растворов. В табл. 1 представлены значения тангенса угла наклона (мВ/рС) калибровочных функций в исследуемых растворах для сенсоров, организованных на основе мембран МА-41И в гидроксильной и хлоридной формах.

Таблица 1. Чувствительность сенсора, организованного на основе анионообменных мембран МА-41И в гидроксильной и хлоридной формах к анионам OH^- и Gly^-

Ионная форма МА-41И	Чувствительность (тангенс угла наклона калибровочной функции (мВ/рС)) к компонентам исследуемых растворов	
	ОН ⁻	Gly ⁻
ОН ⁻	50±5	27±4
СГ	33±4	25±3

Показано, что чувствительность сенсора, откликом которого является доннановский потенциал, на основе анионообменных мембран МА-41И, к анионам глицина не зависит от ионной формы ионообменного полимера. Следует отметить, что чувствительность сенсора на основе мембран МА-41И в СГ-форме к гидроксил-ионам меньше, чем в ОН⁻-форме. Таким образом, хлоридная форма мембран МА-41И оптимальна для создания потенциометрического сенсора для детектирования глицина в щелочных растворах.

Для определения глицина в щелочных растворах использовали метод калибровочного графика. Зависимость доннановского потенциала на границе мембрана МА-41И/ исследуемый раствор от концентрации аминокислоты определяется уравнением (15) с достоверностью аппроксимации 0,98:

$$\Delta\varphi_D = 25 \cdot \lg Gly + 8, \quad (15)$$

Значительное отличие тангенса угла наклона калибровочной функции от нернстовского (58,1 мВ/рС при 20⁰С) связано с высокой гидрофильностью гетерогенных мембран, в результате чего в фазу мембраны поступают молекулы растворителя и необменносорбированного электролита, ухудшая электрохимические свойства гетерогенных мембран.

Для оценки ошибки определения глицина в щелочных растворах с помощью сенсора, организованного на основе гетерогенных анионообменных мембран в хлоридной форме, использовали метод «введено-найденно». В табл. 2 представлены фактические и определенные методом калибровочного графика значения концентраций глицина для некоторых исследуемых растворов.

Таблица 2. Теоретические и экспериментальные значения концентраций глицина для некоторых исследуемых растворов

Введено, М	Найдено, М	Относит. погр., %
10 ⁻³	10 ⁻³	≤ 10
10 ⁻²	10 ⁻²	
10 ⁻¹	10 ⁻¹	

Характеристики предлагаемого потенциометрического сенсора для определения глицина в щелочных растворах представлены в таблице 3.

Таблица 3. Основные характеристики потенциометрического сенсора для определения глицина в щелочных растворах

Тангенс угла наклона калибровочной функции, мВ/лгС (чувствительность)	25
Достоверность аппроксимации калибровочной функции	0,98
Dx, мВ(воспроизводимость)	±3
Рабочий интервал рН	9,6-11,5
Рабочий интервал концентраций, М	10 ⁻³ -10 ⁻¹
Время отклика, мин	7-10
Относительная погрешность, %	≤10

Заключение

Методом доннановского потенциала исследованы системы с ПСП, МА-41И и индивидуальными водными растворами глицина. Показано, что воспроизводимость доннановского потенциала в исследуемых системах составляет 10 мВ, кроме того, для систем с ПСП тангенс угла наклона, характеризующий чувствительность отклика, менее 20 мВ. Таким образом, использование ИП в исходных водородной и гидроксильной формах для детектирования глицина в индивидуальных растворах методом доннановского потенциала невозможно.

Методом доннановского потенциала исследованы системы с ПСП и кислыми растворами глицина. Показано, что детектирование глицина методом доннановского потенциала в водных растворах при $\text{pH} < 7$ невозможно, так как в таких системах потенциалопределяющим является равновесие ионов гидроксония в фазе раствора и в фазе полимера.

Методом доннановского потенциала исследованы ЭМС с анионообменными мембранами МА-41И и щелочными растворами глицина. Отмечено, что при концентрациях щелочи в растворах более 10^{-2} М межфазная разность потенциалов снижается по логарифмическому закону, т.е. в соответствии с соотношением Доннана. В слабо щелочных растворах глицина при концентрациях аминокислоты, превышающих концентрацию щелочи, наблюдается рост межфазной разности потенциалов. Это обусловлено упорядочением структуры раствора за счет водородных связей между молекулами воды, цвиттер-ионами и анионами глицина. Показана возможность детектирования глицина в водных растворах методом доннановского потенциала с использованием МА-41И в исходной гидроксильной форме в интервале $\text{pH} = 9,5-11,3$.

Разработан потенциометрический сенсор на основе гетерогенных анионообменных мембран МА-41И для определения глицина в щелочных растворах с эквимольным соотношением компонентов. Откликом сенсора является доннановский потенциал на индивидуальной границе мембрана/ исследуемый раствор. Ошибка определения глицина составила менее 10%.

Список литературы

1. Carla Heitner-Wirgin Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications // Journal of Membrane Science. – 1996. – № 120. – P. 1-33.

2. Бобрешова О.В., Агупова М.В., Паршина А.В. Потенциометрическое определение лизина в водных растворах с использованием модифицированных перфторированных мембран МФ-4СК // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64, №6. – С. 660-665.

3. Патент, приоритет от 24.04.2008. № 2008 1307448 Потенциометрический сенсор для определения лизина в водных растворах / Бобрешова О.В., Паршина А.В., Агупова М.В., Тимофеев С.В.

4. Способ определения доннановского потенциала: пат. № 2250456 / Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Новикова Л.А.; заявл. № 2003125467 от 18.08.2003; опубл. 20.04.2005.

5. Бобрешова О.В., Полуместная К.А., Федосова А.А. Ион-ионные и ион-дипольные взаимодействия в кислых и щелочных растворах глицина // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 367-341.

Бобрешова Ольга Владимировна – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Паршина Анна Валерьевна – аспирант 3-ого г/о кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Полуместная Ксения Андреевна – магистр кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Коробова Дарья Александровна – бакалавр кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Bobreshova Olga V. – d.c.s., the professor of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

Parshina Anna V. – the post-graduate student of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

Polumestnaja Ksenia A. – the undergraduate of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

Korobova Darya A. – the bachelor of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh



УДК 544

Определение концентрации паров летучих органических соединений при их совместном присутствии в газовых выбросах промышленных предприятий методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Волков С.М., Черновец А.Н.

Научно-производственное Общество с дополнительной ответственностью «Люкэп», Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 23.09.2009 г.

Аннотация

Предложена методика для определения содержания паров 1,4-диоксана, акрилонитрила, ацетона, бензола, и-бутанола, и-бутилацетата, изопентилацетата, изопропанола, п-ксилола, м-ксилола, о-ксилола, кумола, метанола, метилэтилкетона, н-бутанола, н-бутилацетата, н-пентилацетата, н-пентана, н-гексана, н-гептана, н-октана, сольвента нефтяного, псевдокумола, стирола, толуола, уайт-спирита, трихлорэтилена, этанола, этилацетата, этилбензола, этилцеллозольва в газовых выбросах промышленных предприятий при совместном присутствии с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии.

Методика обеспечивает измерение содержания анализируемых компонентов в промышленных выбросах с точностью около 20% в диапазоне концентраций от 10 мг/м³ до 5000 мг/м³ при отборе пробы объемом 100 - 500 см³.

Ключевые слова: газовая хроматография, капиллярная колонка, летучие органические соединения, промышленные выбросы, воздух, градуировка, паровоздушная смесь

The capillary gas chromatography method has been developed for the simultaneous determination of volatile organic compounds (VOC) in air samples.

Determined substances: Dioxane, Acrylonitrile, Acetone, Benzene, 2-Methyl-1-propanol, Isobutyl acetate, 2-Propanol, Isopentyl acetate, Styrene, Cumene, Methanol, 2-Butanone, m-Xylene, 1-Butanol, Butyl acetate, Hexane, Heptane, Octane, Pentane, Pentyl acetate, o-Xylene, p-Xylene, 1,2,4-Trimethylbenzene, Toluene, Trichloroethylene, Ethanol, Ethyl acetate, Ethyl benzene, 2-Ethoxyethanol, 1-Propanol, Propyl acetate.

The method gave a precision of about 20% in the range of 10 to 5000 mg/m³ for all related substances at sample volumes up to 500 ml.

Keywords: gas chromatography, capillary column, volatile organic compounds, VOC, industrial emissions, graduation, vapor/air mixture

Введение

Контролю качества воздуха посвящается в настоящее время большое число научных публикаций [1-5]. При контроле воздуха рабочей зоны промышленных предприятий и их газовых выбросов чаще всего приходится иметь дело с парами

органических растворителей. Исходя из вышесказанного, выбрали 29 приоритетных веществ, выделяемых окрасочными камерами, и предложили методику их определения в воздушных матрицах.

В отличие от существующих ранее стандартных методов экологического контроля с применением насадочных колонок [6], использовали макрокапиллярные колонки, высокая эффективность которых позволяет разделить многокомпонентную паровоздушную смесь летучих органических соединений без предварительного концентрирования.

Экспериментальная часть.

Аппаратура и материалы

Газовый хроматограф «Хромос ГХ-1000», снабженный ионизационно-пламенным детектором (порог чувствительности по пропану $1 \cdot 10^{-11}$ г/с.

Микрошприцы типа "HAMILTON": 10, 100, 1000 мм³, погрешность дозирования 1%.

Хроматографическая колонка 1: материал - стекло; длина 55-60 м; внутренний диаметр 0,6 - 0,65 мм; неподвижная фаза - полиэтиленгликоль (Карбовакс 20М), эффективность колонки не менее 60000 эфф. тт. по толуолу при 70°C, производства НП ОДО "Люкэп".

Хроматографическая колонка 2: материал - стекло; длина 55-60 м; внутренний диаметр 0,6 - 0,65 мм; неподвижная фаза - полидиметилсилоксан (SE 30), эффективность колонки не менее 50000 эфф. тт. по толуолу при 70°C, производства НП ОДО "Люкэп".

Градуированные стеклянные сосуды (виалы) для приготовления градуировочных проб емкостью 2 см³, снабженные завинчивающимися пробками и эластичными прокладками (Supelco).

Стеклянные сосуды для приготовления градуировочных газообразных проб емкостью 100-120 см³, снабженные завинчивающимися пробками и эластичными прокладками (Supelco). Электроаспиратор мод. 822 по ТУ 25-11.1660-85, приведенная погрешность $\pm 5\%$ (ротаметр 0-20 л/мин).

Подготовка посуды

Калибровку виал проводили при температуре $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Снабженные метками виалы тщательно промывали, высушивали и взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Затем заполняли дистиллированной водой до метки «1 мл» и снова взвешивали. Истинный объем вычисляли по формуле

$$V = (m_1 - m_2) / \rho \text{ (см}^3\text{)}, \quad (1)$$

где V – истинный объем виалы, см³; m_1 - масса заполненной виалы, г; m_2 - масса пустой виалы, г; ρ - плотность воды при температуре взвешивания, г/см³.

Калибровку сосудов проводили при температуре $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Стеклянные сосуды объемом примерно 100 см³ тщательно промывали, высушивали, вносили в него перемешивающий элемент магнитной мешалки и взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,1 г. Затем заполняли дистиллированной водой до верхнего среза горловины и снова взвешивали. Объем сосуда вычисляли по формуле

$$V = (m_1 - m_2) / \rho \text{ (см}^3\text{)}, \quad (2)$$

где V - объем сосуда, см³; m_1 - масса заполненного сосуда, г; m_2 - масса пустого сосуда, г; ρ - плотность воды при температуре взвешивания, г/см³.

В качестве пробки использовали плоскую резиновую прокладку, размещенную внутри завинчивающейся крышки и прилегающую к горловине сосуда сверху.

После повторной сушки внутреннюю поверхность сосуда силанизировали 10% раствором диметилдихромсилана в толуоле.

Приготовление градуировочных газообразных проб

Для воспроизведения единиц концентрации определяемых компонентов готовили исходный раствор определяемых компонентов методом смешивания чистых веществ с последующим их разбавлением. При проведении градуировки на колонке №1 (Карбовакс 20М) в качестве растворителя применяли *n*-пропилацетат, при проведении градуировки на колонке №2 (SE30) в качестве растворителя применяли *n*-пропанол. Допускается применение иного растворителя, пик которого на хроматограмме не интерферирует с пиками определяемых компонентов.

- Стандартный раствор 1. В калиброванную виалу вместимостью 2 см³, с помощью микрошприца на 50 мм³ (прокалывая прокладку завинчивающейся пробки виалы) вносили 15 – 20 мг каждого компонента, затем объем раствора в виале доводили до метки (1 см³) подходящим растворителем.

- Стандартные растворы 2-6. После тщательного перемешивания, определенный объем стандартного раствора 1 с помощью микрошприца вносили в калиброванную виалу вместимостью 2 см³, затем объем раствора в виале доводили до метки (1 см³) подходящим растворителем.

- Градуировочные смеси вредных веществ с воздухом. После тщательного перемешивания 30 мм³ стандартного раствора 2 - 6 с помощью микрошприца помещали на дно градуировочного сосуда, помещали в сосуд перемешивающий элемент, закрывали его пробкой и ставят на включенную магнитную мешалку. Перемешивание проводили в течение 40 – 60 минут.

Массовая концентрация C_i компонента i в газообразной градуировочной смеси равна

$$C_i = 1000 (K_i \cdot m_i \cdot V_{sol}) / (V_m \cdot V), \quad (3)$$

где C_i - концентрация компонента в градуировочной пробе, мг/м³; m_i - масса компонента, взятая для приготовления исходного раствора №1, мг; V_{sol} - объем раствора, вводимого в стеклянный калиброванный сосуд, мм³; V_m - истинный объем стандартного раствора №1, см³; V - объем стеклянного калиброванного сосуда, см³; K_i - коэффициент разбавления при приготовлении стандартного раствора №2, равный отношению объема стандартного раствора №1, помещенного в градуированную виалу к объему градуированной виалы 2 (V_{p-pa1}/V_{B2}).

Каждую градуировочную газообразную пробу хроматографировали 5 раз, начиная с самой низкой концентрации определяемых компонентов. Условия проведения градуировки приведены в таблице 2.

Отбор пробы из калиброванного сосуда производили путем прокалывания резиновой прокладки иглой газового шприца, ввод пробы в газовый хроматограф производят тем же газовым шприцем.

Отбор проб

Отбор проб производили в стеклянные контейнеры с помощью ветеринарных шприцов объемом 100 см³, достаточно пятикратного обмена анализируемого воздуха. В качестве контейнеров использовали градуировочные стеклянные сосуды. Объем стеклянных контейнеров – от 100 до 140 см³.

Каждую пробу отбирали в два отдельных контейнера для проведения двух параллельных определений.

Результаты и их обсуждение

Градуировочную характеристику, выраженную зависимостью площадей хроматографических пиков определяемых компонентов от концентраций их паров в градуировочной газообразной пробе, устанавливали по 5 смесям на каждой из двух колонок.

Применение градуировочных стеклянных сосудов небольшого объема для приготовления аттестованных пара-воздушных смесей возможно за счёт применения растворов низкой концентрации. Диапазон концентраций при котором сохраняется линейность градуировочной зависимости зависит от температуры кипения анализа. При температурах кипения не превышающих 150°C линейность сохраняется в диапазоне от 0 до 1000 мг/м³ для градуировочных сосудов объемом 120-140 см³. При интенсивном перемешивании градуировочных растворов полностью испаряется в закрытом сосуде в течении 30-40 минут (растворитель - н-пропилацетат, объем пробы 10 мкл).

В результате градуировки стандартное отклонение не превышало 8%, а коэффициент корреляции не опускался ниже 0,99 для линейной зависимости типа $y=ax$ по каждому компоненту. Линейная зависимость указанного типа сохранялась во всём диапазоне концентраций градуировочных растворов.

Таблица 1. Условия проведения градуировки

Показатель	Значение
Объем пробы, мм ³	300-500
Температура термостата колонки, °С:	70
Температура испарителя, °С	150
Температура детектора, °С	150
Суммарный расход газа-носителя, мл/мин (на одну колонку)	35
Коэффициент деления потока на входе в колонку	1/5
Расход газов для ионизационно-пламенного детектора, мл/мин:	
Водород	30
Воздух	300
поддув газа-носителя в детектор	30

В испаритель хроматографа вводили 300-500 мм³ пробы. Для получения количественных результатов использовали колонку, на которой производили градуировку хроматографа. Вторую колонку использовали для подтверждения идентификации компонентов. Измеряли площадь хроматографических пиков, соответствующих определяемым компонентам. Каждую пробу хроматографировали не менее трех раз.

Порядок элюирования компонентов:

– на колонке 1 (Карбовакс 20М): н-пентан, н-гексан, н-гептан, н-октан, ацетон, этилацетат, метилэтилкетон, метанол, изопропанол, танол, бензол, трихлорэтилен, акрилонитрил, и-бутилацетат, толуол, 1,4-диоксан, н-бутилацетат, и-бутанол, изопентилацетат, этилбензол, п-ксилол, м-ксилол, н-бутанол, кумол, о-ксилол, н-пентилацетат, этилцеллозольв, стирол, псевдокумол;

– на колонке 2 (SE 30): метанол, этанол, ацетон, изопропанол, акрилонитрил, н-пентан, метилэтилкетон, этилацетат, н-гексан, и-бутанол, н-бутанол, бензол, 1,4-диоксан, трихлорэтилен, этилцеллозольв, н-гептан, и-бутилацетат, толуол, н-

бутилацетат, н-октан, этилбензол, изопентилацетат, н-пентилацетат, п-ксилол, м-ксилол, стирол, о-ксилол, кумол, псевдокумол.

При определении количественного содержания паров углеводородов в промышленных выбросах использовали метод внешнего стандарта. Для этого использовали среднее арифметическое площадей пиков, полученных при обработке не менее 3 хроматограмм. Концентрацию компонента в воздухе (C , мг/м³) определяли из калибровочного графика или по формуле (7). В случае, если концентрация компонента в рабочей пробе превышает 1000 мг/м³, следует уменьшить объем пробы, вводимой в газовый хроматограф. Тогда концентрацию компонента в воздухе определяли по формуле

$$C_i = H_i \cdot V_g / (a \cdot V_a), \quad (4)$$

где V_g - объем пробы, вводимой в хроматограф на стадии градуировки, см³; V_a - объем пробы, вводимой в хроматограф на стадии анализа, см³.

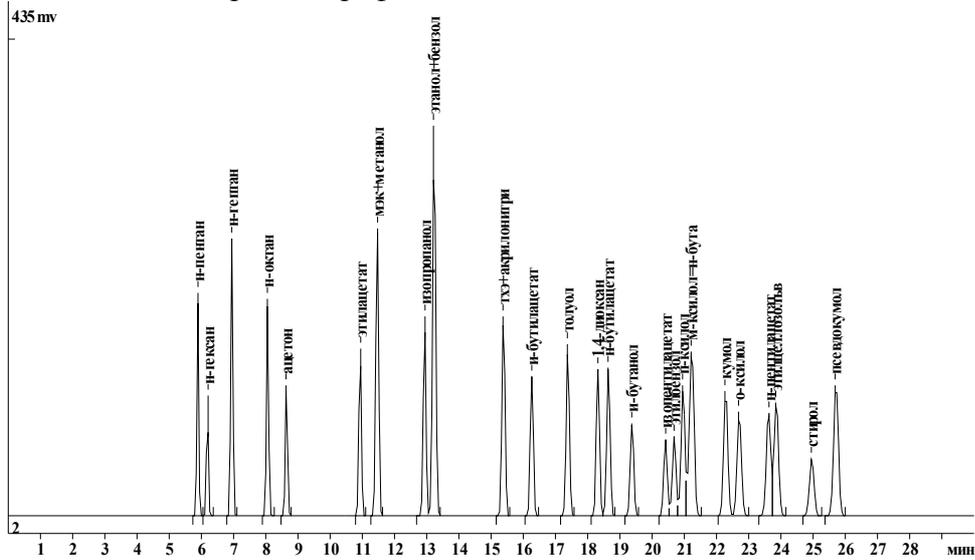


Рис. 1. Типовая хроматограмма смеси паров растворителей.
Колонка 1 (CW 20M)

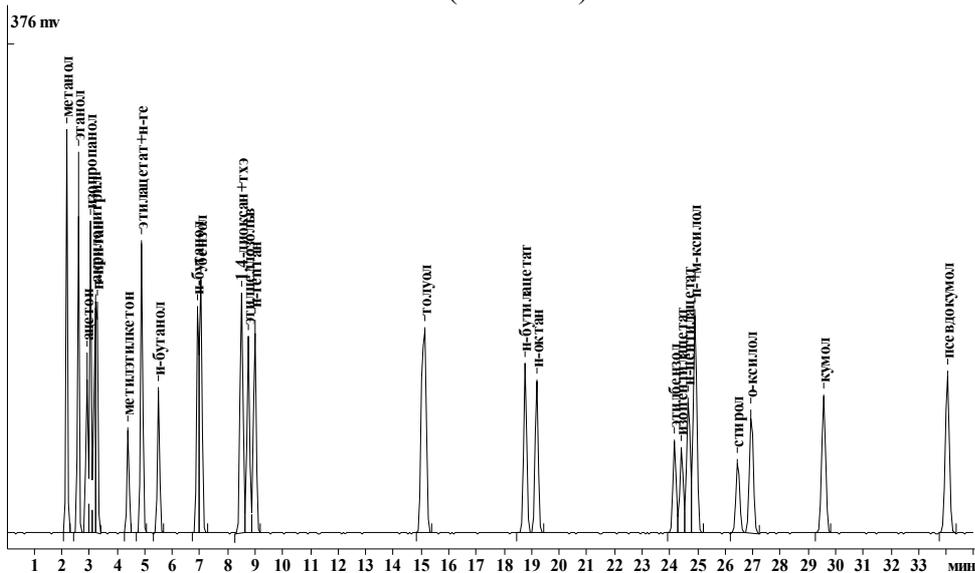


Рис. 2. Типовая хроматограмма смеси паров растворителей.
Колонка 2 (SE 30)

Список литературы

1. Котов Г.Н., Конопелько Л.А., Другов Ю.С. Газохроматографическое определение ароматических углеводов в городском воздухе// Журнал аналитической химии. 1999. Т.54. Вып 5. С. 531
2. Другов Ю.С., Ягодовский В.Д. Методы концентрирования при анализе воздуха // В сб.: Успехи аналитич. химии. – 1990. – Т. 4. – С. 113–143.
3. Buczynska A.J. et. al. Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic// Atmospheric Environment. 2009.Vol. 43, Iss. 2. P. 311
4. Manomaiphiboon K., Vongmahadlek C. Development of an inventory and temporal allocation profiles of emissions from power plants and industrial facilities in Thailand// Science of The Total Environment. 2008. Vol. 397, Iss. 1-3. P. 103
5. Begerow J., Jermann E., Keles T., Koch T. and Dunemann L. Screening method for the determination of 28 volatile organic compounds in indoor and outdoor air at environmental concentrations using dual-column capillary gas chromatography with tandem electron-capture-flame ionization detection// Journal of Chromatography A. 1996. Vol. 749, Iss. 1-2. P. 181
6. Дмитриев М. Т., Кознина Н. И. // Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. М.: Химия, 1989. С. 368.

Волков Сергей Михайлович – заместитель директора по науке НП ОДО «Люкэп», Минск, тел. (375) 17-233-40-67

Черновец Александр Николаевич – старший научный сотрудник НП ОДО «Люкэп», Минск, тел. (375) 29-762-92-95

Volkov Sergey M. – Deputy Director of Scientific Affairs of «Lucap» Ltd, Minsk, e-mail: vsm@tut.by

Chernovets Aleksandr N. – senior scientist of «Lucap» Ltd, Minsk, e-mail: lexchernovez@gmail.com



УДК 54.05

Влияние совместно-осажденных гидроксидов на сорбцию ионов тяжелых металлов

Марченко Л.А., Марченко А.А.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар

Поступила в редакцию 5.09.2009 г.

Аннотация

Разработана методика синтеза новых сорбентов на основе гидроксидов магния и алюминия. Установлен их качественный и количественный состав, приведены основные характеристики. Исследован механизм сорбции хрома (VI) и свинца (II) синтезированными сорбентами. Показана возможность применения сорбентов на основе совместно-осажденных гидроксидов магния и алюминия для очистки сточных вод, содержащих хром (VI) и свинец (II). Установлено, что в процессе эксперимента происходит адсорбция ионов кадмия и меди до норм ПДК.

Ключевые слова: сорбция, сорбенты, очистка, синтез, механизмы, тяжелые металлы, гидроксиды, совместное осаждение, примеси, токсичность

The technique of synthesis of new sorbents on a basis hydroxides magnesium and aluminium is developed. Their qualitative and quantitative structure is established, the basic characteristics are resulted. The mechanism sorption chrome (VI) and lead is investigated (II) synthesised sorbents. Possibility of application of sorbents on the basis of in common-besieged hydroxides magnesium and aluminium for the sewage treatment, containing chrome (VI) and lead (II) is shown. Found that the experiment is the adsorption of cadmium and copper ions to the rules of the MAC.

Keywords: sorbents, clearing, synthesis, mechanisms, heavy metals, hydroxides, joint sedimentation, impurity, toxicity

Введение

Необходимость поиска новых методов очистки сточных вод обусловлена рядом причин: отсутствием количественных аналитических методов определения всех токсических соединений; разнородным характером взаимодействия отдельных компонентов в смеси; вторично образуемыми соединениями, которые могут быть более токсичными, чем анализируемые вещества. Кроме того, большинство существующих методов очистки воды требуют применения дефицитных реагентов, которые изменяют ее физико-химический состав, а повышенная минерализация воды вредна как для живых организмов, так и для большинства технологических процессов.

Актуальной задачей является синтез новых модифицированных неорганических сорбентов со слоистым типом структуры на основе гидроксидов алюминия и магния, высокоселективных к ионам тяжелых металлов. Их отличает

сорбционная емкость, практически идентичная гранулированным аналогам, лучшие кинетические свойства, минимальное сопротивление потоку раствора при сорбции в динамических условиях, а главное, большие возможности модификации с целью придания им селективности.

Экспериментальная часть

Удобной матрицей для синтеза сорбентов является $Mg(OH)_2$, который обладает слоистой структурой бруситового типа. Хотя исходный гидроксид почти не проявляет сорбционных свойств, изоморфное замещение части ионов магния в структуре брусита ионами других металлов, в частности, алюминия, хрома или железа может привести к резкому возрастанию сорбционных свойств. В качестве сорбируемых ионов выбраны ионы хрома (VI), свинца, меди, и кадмия, содержание которых в сточных водах предприятий достаточно велико.

Синтез гидроксидов алюминия и магния и систем на их основе проводили путем одновременного сливания в пятикратный объем воды 1 н водных растворов нитратов алюминия и магния и осадителя - 1н раствора гидроксида натрия со скоростью 3-4 мл в минуту. Полученный раствор перемешивали магнитной мешалкой. При этом поддерживалось постоянное значение рН осаждения в течение всего процесса: так, осаждение гидроксида алюминия проводили при рН 8,6, гидроксида магния при рН 9,7, для СОГ(совместно-осажденных гидроксидов) рН-9,7-10,7. При получении систем СОГ непрерывным способом концентрацию солей металлов подбирали таким образом, чтобы их соотношение составило, соответственно, 80:20 %, 50:50% и 20:80%.

Преимущество непрерывного способа осаждения заключается в том, что при сливании исходных растворов одновременно и по каплям поддерживается постоянство рН раствора, не создаются условия для местных пересыщений, что позволяет получать осадки вполне определенного состава, не содержащие примесей основных солей.

Содержание алюминия и магния в смеси контролировали рентгенофлуоресцентным методом.

Для более полной характеристики структуры исследуемых систем СОГ проведен рентгенофазовый анализ, позволивший проанализировать штрихдиаграммы полученных образцов. Гранулирование материалов проводили методом высушивания при $393 \pm 2K$. Основную фракцию гранулированных материалов составляли частицы с размером 2,5-3мм. Образцы индивидуальных и совместно осажденных гидроксидов, подсушенные при определенной температуре, измельчали в агатовой ступке и уплотняли в кюветах, в которых проводили съемку.

Для идентификации полученных осадков использован метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения синтезированных образцов сняты в области частот $400-4000 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде пасты в вазелиновом масле.

Для исследования пористости исследуемых гидроксидов нами была использована ртутно-порометрическая установка П-3М, состоящая из комплекта порометров низкого и высокого давления. Давление, оказываемое на образец, варьировалось в пределах $0,3-2500 \text{ кг/см}^2$, что позволило исследовать эффективные радиусы пор в интервале от 30 до 260000 \AA^0 (26 мкм).

Результаты и их обсуждение

Полученные данные эксперимента указывают на то, что в процессе соосаждения алюминат магния не образуется ни при каких мольных соотношениях солей магния и алюминия, так как все штрихдиаграммы содержат слабые рефлексы, принадлежащие индивидуальным гидроксидам (рис. 1 (в) и (г)).

Введение Al(III) в состав гидроксида магния должно усиливать ковалентное взаимодействие гидроксидов и тем самым способствовать поглощению Cr(VI) и Pb(II).

Al(III) внедряется в межслоевые пространства бруситовой структуры, расширяет ее и стабилизируется в таком состоянии. При определенных соотношениях Al(III)-Mg(II) в межслоевых пространствах остается место для сорбируемых анионов. Обнаружен также эффект, связанный с выходом части ионов Al(III) из межслоевых пространств структуры под действием раствора щелочи, что приводит к росту сорбционной емкости смешанного гидроксида.

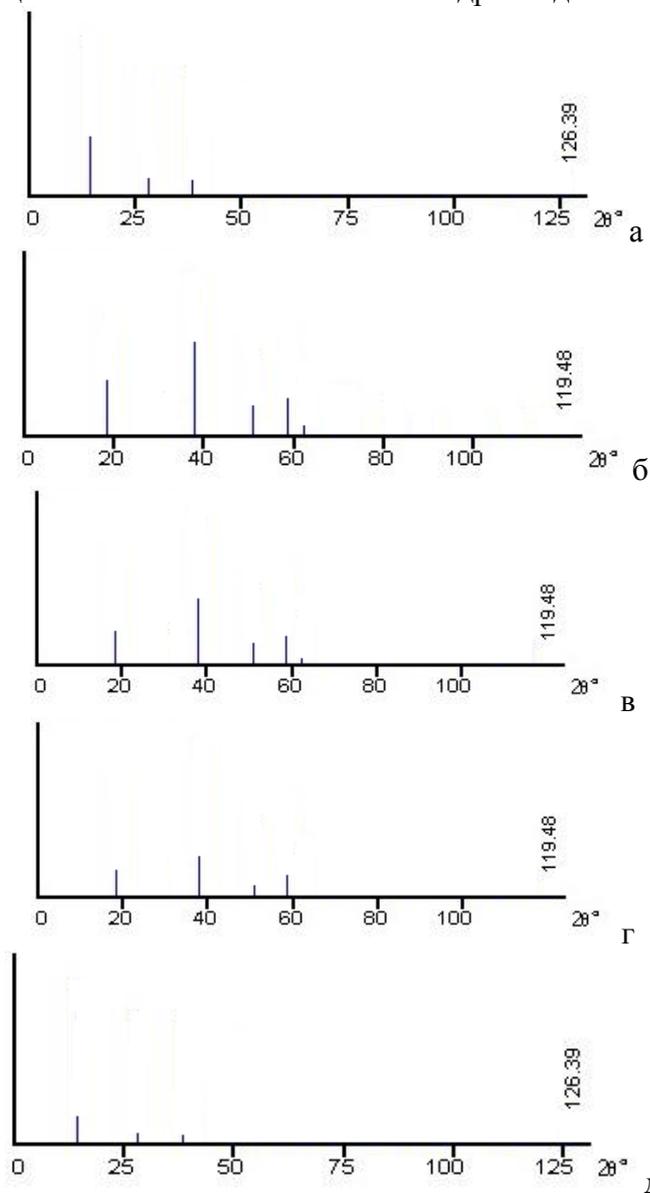


Рис. 1 Штрихдиаграммы индивидуальных алюминия и магния: а- AlOOH ; б- Mg(OH)_2 ; в-СОГ-(Mg(II)-80%); г-СОГ-(Mg(II)-50%); д-СОГ-(Mg(II)-20%)

На рис.1(а) представлена штрихдиаграмма свежесозданного гидроксида алюминия. Она имеет слабовыраженные дифракционные пики, что свидетельствует об образовании малокристаллизованной структуры. Вычисленные на основании штрихдиаграммы межплоскостные расстояния достаточно хорошо совпадают с литературными данными.

Показано, что условия осаждения гидроксида существенно влияют на константы фазовых превращений (температуры, дегидроксилирования, кристаллизации). В зависимости от содержания в них гидроксида магния продукты соосаждения в выбранных системах дают различные штрихдиаграммы. Продукт соосаждения, содержащий 80% магния сохраняет структуру индивидуального гидроксида магния, на штрихдиаграмме имеются рефлексы, принадлежащие самым сильным линиям $Mg(OH)_2$ (рис. 1(в)). При увеличении содержания $AlO(OH)$ до 50% эти рефлексы выражены слабее, очевидно оксигидроксид алюминия замедляет кристаллизацию гидроксида магния (рис.1(г)). В случае уменьшения содержания магния до 20%, рефлексы характерные для индивидуального гидроксида магния проявляются очень слабо, но при этом появляются рефлексы, принадлежащие самым интенсивным линиям $AlO(OH)$ (рис. 1(д)). Это позволяет сделать вывод о том, что в процессе осаждения образуются «двойные слоистые структуры», построенные из упорядоченных слоев гидроксида магния, между которыми расположены неупорядоченные слои оксигидроксида алюминия.

В ИК-спектре индивидуального гидроксида магния имеются следующие полосы поглощения: сильная узкая полоса в области валентных колебаний групп OH^- с хорошо выраженным максимумом при 3650 см^{-1} отвечает валентным колебаниям связи OH^- не возмущенным водородными связями, полоса при 860 см^{-1} представляет собой деформационные колебания групп OH^- гидроксида магния, полоса колебания связи $M-O$ проявляется слабо при 400 см^{-1} . В спектре индивидуального гидроксида алюминия в области валентных колебаний групп OH^- наблюдается сильная размытая полоса поглощения в области 3420 см^{-1} . Сдвиг полосы в низкочастотную область говорит о наличии водородной связи. Полоса поглощения при 1570 см^{-1} может быть отнесена к деформационным колебаниям воды. Полосы при 1020 и 735 см^{-1} вызваны плоскими деформационными колебаниями гидроксильных групп оксигидроксида хрома. Связь $Cr-O$ при 530 см^{-1} дает слабую полосу поглощения.

В ИК-спектрах CO_2 алюминия и магния в области валентных колебаний связи $-OH$ наблюдаются две полосы поглощения, одна из которых узкая при $3640-3610\text{ см}^{-1}$ отвечает валентным колебаниям связи $-OH$ не возмущенным водородными связями, а другая, широкая, в области $3460-3430\text{ см}^{-1}$, валентными колебаниями ассоциированных гидроксидов оксигидроксида алюминия. Полоса при 1570 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям воды, полосы при 1020 , 860 и 735 см^{-1} вызваны деформационными колебаниями групп OH гидроксидов. Связь $Me-O$ дает слабые полосы поглощения при 530 , 450 см^{-1} . Введение в состав продукта 20; 50; 80% магния смещает полосу валентного колебания гидроксидов, соответственно на 290 , 310 , 330 см^{-1} .

Таким образом, введение в состав продукта большего количества ионов Al^{3+} приводит к более сильному смещению полосы валентного колебания гидроксидов, что говорит об образовании более сильных водородных связей. Энергия водородной связи была оценена по формуле Соколова. Как показали расчеты, значения энергии водородной связи приблизительно равны: для образца содержащего 20% $Al(III)$ – $20,3 \cdot 10^3$ Дж/моль, для образца содержащего 50% $Al(III)$ – $21,8 \cdot 10^3$ Дж/моль, для образца содержащего 80% $Al(III)$ – $23,1 \cdot 10^3$ Дж/моль. Известно, что образование

сильных водородных связей препятствует внедрению частиц большого размера в межслоевые пространства структуры сорбента, что снижает его сорбционные свойства.

Наиболее общей характеристикой сорбента является величина его удельной поверхности, определяемая суммарным объемом и размерами пор. Величину удельной поверхности определяли по низкотемпературной адсорбции азота хроматографическим методом анализа, с последующей обработкой полученных данных по уравнению БЭТ, названный так по инициалам его авторов (Брунауэр, Эммет, Тейлор).

Для объяснения процессов, протекающих на поверхности твердого тела, важное значение имеют размеры его пор, так как они влияют на скорость диффузии исходных реагентов и продуктов реакции и обуславливают доступность внутренней поверхности сорбента.

Для определения пористости использована ртутнопорометрическая установка, состоящая из комплекса порометров низкого и высокого давления. На рис. 2 представлены интегральные структурные кривые зависимости суммарных объемов пор от давления. Анализ представленных кривых свидетельствует о том, что для оксигидроксида алюминия начиная с давления 100 кг/см^2 происходит довольно резкое вдавливание ртути, что свидетельствует о наличии переходных пор. В области больших давлений подъема кривой почти не наблюдается, что говорит о небольшом количестве мелких пор. Добавление к оксигидроксида алюминия 20% гидроксида магния практически не меняет характера хода кривой. Кривые 2 и 3 показывают, что в образцах СОГ, содержащих 20% и 50% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ преобладающими являются переходные поры. На кривой 4 видно, что в области малых давлений происходит резкий подъем, что свидетельствует о наличии в образце макропор. В области средних и больших давлений вдавливания ртути почти не происходит, что указывает на небольшое количество переходных и мелких пор. Аналогично проходит кривая 5 для образца, содержащего 80% магния.

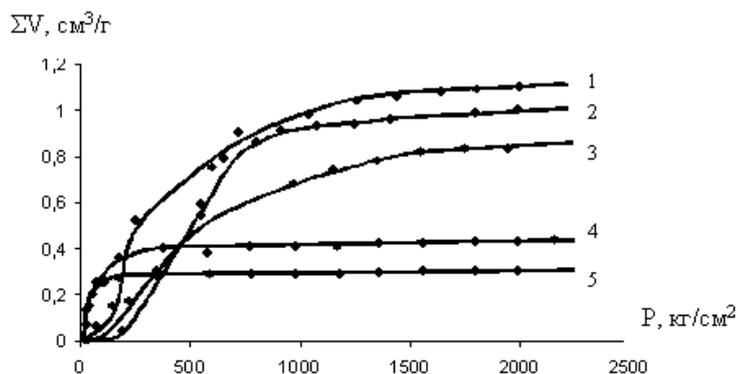


Рис.2. Интегральные структурные кривые зависимости суммарных объемов пор от давления: 1- AlOOH ; 2-СОГ($\text{Al}(\text{III})$)-80%); 3-СОГ($\text{Al}(\text{III})$)-50%); 4-СОГ($\text{Al}(\text{III})$ 20%); 5 - $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Анализируя полученные данные можно сделать вывод, что все образцы, за исключением гидроксида магния и системы СОГ с содержанием гидроксида магния 80%, имеют достаточно высокий суммарный объем пор, при этом более 70% пор – это переходные поры с радиусами $100\text{-}1000 \text{ \AA}$.

У гидроксида магния суммарный объем пор составляет $0,368$, из них 60% – это макропоры с радиусами $40000\text{-}80000 \text{ \AA}$. Для образцов СОГ содержанием $\text{Mg}(\text{II})$ 50% характерна неоднородная структура, так как наряду с мелкими порами

присутствуют макропоры. В табл.1 приведены данные по адсорбционно-структурным характеристикам образцов СОГ.

Таблица 1. Адсорбционно-структурные характеристики образцов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г		Эффективный радиус пор, °А
		Общий	Мелких	
AlOOH	195	1,15	0,13	50-100, 450-970
Mg(OH) ₂	81	0,35	0,018	35-50, 40000-80000
Al(III)-(80%)	174	0,98	0,147	50-100, 11000
Al(III)-(50%)	140	0,82	0,101	50-75, 1150-1400
Al(III)-(20%)	102	0,41	0,029	35-50, 20000-40000

Из приведенных данных видно, что выбор соответствующих условий получения СОГ позволяет изменять в широких пределах как общий объем пор, так и характер пористой структуры образцов. Результаты проведенных исследований по определению удельной поверхности и пористости позволяют оценить изученные вещества с точки зрения их эффективности и пригодности в качестве сорбентов.

Изучение сорбционной емкости сорбентов на основе СОГ проводили в статических и динамических условиях (рис. 3,4). Полученные результаты позволили считать синтезированные нами системы на основе гидроксидов магния и алюминия перспективными в качестве высокоэффективных сорбентов в отношении тяжелых металлов. Перед использованием полученных СОГ в качестве сорбентов последние были подвергнуты специальной обработке с целью формирования шаровидных зерен с заданным диаметром. Формирование сорбента проводили при температуре 150⁰С, при которой согласно нашим исследованиям развивается максимальная величина удельной поверхности. Следует отметить, что полученные нами сорбенты не требуют для формировки зерен добавок связующего вещества вследствие способности гидроксида магния к поликонденсации с образованием механически прочных структур. В последующих опытах по сорбции использовали гранулы сорбентов в виде шариков диаметром 2,5-3 мм.

В качестве адсорбатов использовали ионы меди, кадмия и ртути. Изучение сорбционной способности образцов проводили в статических и динамических условиях. В статических условиях опыты проводили по стандартным методикам. С целью выяснения механизма сорбции было изучено влияние среды раствора и определен оптимальный диапазон pH. Наибольшая эффективность сорбции Pb(II) достигается при pH 8-9, для Cu (II) при pH 7,5-8,5, для Cd (II) при pH 6,5-7.7.

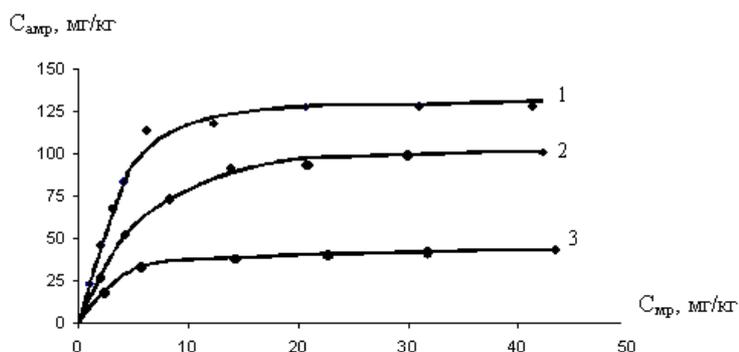


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов Pb (II) в статических условиях:
1-Al(III)-80%; 2-Al(III)-50%; 3-Al(III)-20%

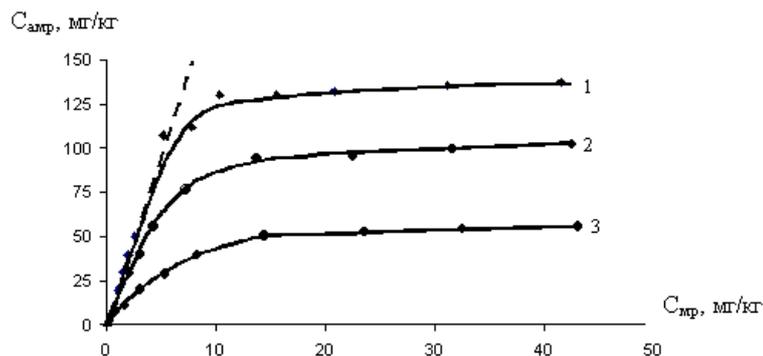


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов Cr(VI) в статических условиях:
1-Al(III)-20%; 2-Al(III)-50%; 3-Al(III)-80%

Анализируя ход кривых, можно сделать вывод о том, что наилучшими сорбционными свойствами по отношению Pb(II) обладает СОГ с содержанием магния 20%, а для Cr(VI) – СОГ с содержанием алюминия 20%.

Обработка изотерм позволила определить максимальную сорбционную ёмкость сорбента. Для образцов всех серий определена зависимость сорбционной ёмкости от количества содержания Al(III).

Десорбцию поглощенных Cr(VI) и Pb(II) осуществляли последовательной обработкой 4% раствором гидрофосфата натрия K_2HPO_4 и 4% раствором нитрата магния $Mg(NO_3)_2$. Гидрофосфат калия требовался для хорошей отмывки внешней и внутренней поверхности сорбента от образовавшихся структур и поскольку реакция среды в данном случае слабощелочная, то видимое растворение сорбента не наблюдалось.

Восстановление сорбционной активности сорбентов производилось за счет промывки их раствором нитрата магния. При этом происходило восстановление насыщения зерен сорбента ионами магния. При последовательной активизации в начале раствором гидрофосфата калия происходит переход сорбента в K^+ -форму и при последующей обработке раствором нитрата магния происходит переход сорбента в Mg^{2+} -форму. Проведено по 12 опытов сорбции и десорбции на каждом образце. Полученная зависимость сорбционной ёмкости $E_{Pb(II), Cr(vi)}$ от процентного содержания Al(III) имеет экстремальный характер. Так, для зависимости $E_{Cr(vi)}$ максимум приходится на образец с содержанием алюминия, равным 20%, а для зависимости $E_{Pb(II)}$ от процентного содержания Al(III) на образец с содержанием алюминия, равным 80%. Наблюдается корреляция между сорбционными свойствами образцов и присутствием в их составе фазы с расширенными межслоевыми пространствами. После обработки сорбента раствором гидрофосфата калия (стадия десорбции в первом цикле) значения сорбционной ёмкости вышеназванных образцов сорбентов несколько падают, но затем это падение замедляется. При высоком содержании Al(III) в образце для Pb(II) наблюдается даже рост $E_{Pb(II)}$ после первого цикла работы сорбента, что можно объяснить перераспределением Al(III) между «двойным гидроксидом» и фазой AlOОН.

В качестве примера на рис.5 приведена зависимость сорбционной ёмкости $E_{Cr(VI)}$ от состава сорбента.

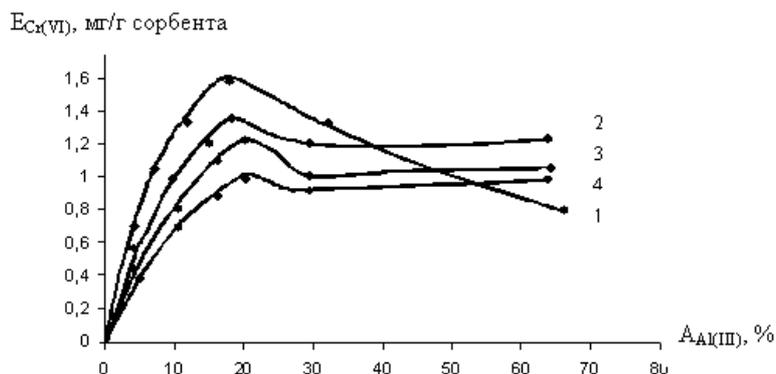


Рис. 5. Зависимость сорбционной емкости $E_{Cr(VI)}$ от состава сорбента: 1- СОГ ($Al(III)$ 20%); 2- СОГ ($Al(III)$ -50%); 3- СОГ ($Al(III)$ -80%); 4- $Al(OH)_3$

Установлено, что система, содержащая 80% $Al(III)$, обладает высокой сорбционной способностью в отношении $Pb(II)$, тогда как система, содержащая 20% $Al(III)$, более эффективна в отношении ионов меди и кадмия. Отчасти этот факт можно объяснить, проведя сопоставление радиусов адсорбатов. Так, $Pb(II)$ более изоморфен соединениям алюминия.

Выводы

1. Показано, что в процессе совместного осаждения при любых соотношениях компонентов образуются «двойные слоистые структуры», построенные из упорядоченных слоев гидроксида магния, между которыми располагаются неупорядоченные слои гидроксида алюминия.

2. Установлено, что наибольшей удельной поверхностью характеризуются образцы СОГ, содержащие 80% $Al(III)$, имеющие наибольшее количество переходных и микропор размером 50-100; $11000A^0$. С увеличением содержания $Mg(II)$ в образцах увеличивается содержание макропор размером 20000-40000 A^0 , что приводит к снижению удельной поверхности сорбента. Таким образом, в зависимости от условий синтеза можно изменять удельную поверхность и пористость сорбентов.

3. Установлено, что лучшими сорбционными свойствами по отношению к $Cr(VI)$ обладает СОГ с содержанием $Mg(II)$ 80%, а для $Pb(II)$ СОГ с содержанием $Al(III)$ 80%, сорбционная емкость по отношению к которым составила соответственно для $Cr(VI)$ 31,2мг/г сорбента, для $Pb(II)$ - 38,6мг/г сорбента.

4. Установлено, что полученные на основе СОГ сорбенты способны поглощать протонированные и депротонированные формы хрома(VI). Выявлен процесс внедрения хрома (VI) в межслоевые пространства сорбентов путем обмена с ОН-группами гидроксидов. Сорбция свинца (II) протекает в интервале рН 8-9 по смешанному механизму: ионный обмен и физическая сорбция за счет ван-дер-ваальсовых сил.

5. Проведена опытно-промышленная проверка синтезированного сорбента СОГ ($Al(III)$ -20%) по извлечению $Cr(VI)$ из сточных вод гальванических цехов ОАОТ «Краснодарский ЗИП». Установлено, что сорбент является высокоселективным к $Cr(VI)$ и устойчив при работе в многоциклическом режиме.

Результаты очистки составили 98,3%, кроме того, происходит адсорбция ионов кадмия и меди до норм ПДК.

Список литературы

1. Марченко Л.А., Белоголов Е.А., Боковикова Т.Н., Новый подход к очистке и обезвреживанию производственных сточных вод //Фундаментальные исследования. 2007. Вып.12. С.515-516.
2. Марченко Л.А., Белоголов Е.А., Боковикова Т.Н., Пирузян А.В. Применение сорбентов на основе гидроксидов металлов для очистки сточных вод пищевых предприятий // Фундаментальные исследования. 2007. Вып.12. С.516-517.
3. Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Шабанов А.С. Сорбционная доочистка сточных вод // Экология и промышленность России. 2007. Вып.10. С.53-55.

Марченко Людмила Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры неорганической химии Кубанского государственного технологического университета, Краснодар

Марченко Артем Андреевич – студент КубГТУ, Краснодар

Marchenko Lyudmila A.– (the senior lecturer of chair of inorganic chemistry of the Kuban state technological university, Krasnodar, e-mail: artemej@mail.ru)

Marchenko Artem A. – student KubGtU, Krasnodar



УДК 54.05

Новые пути синтеза сорбентов для решения сложных технологических задач

Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Белоголов Е.А., Марченко А.А.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар

Поступила в редакцию 5.09.2009 г.

Аннотация

Разработана новая методика синтеза сорбента на основе гидроксидов магния и алюминия со структурой гидроталькита с использованием золь-гель процесса. Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа установлены механизмы взаимодействия CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с совместно осажденным гидроксидом магния и алюминия со структурой гидроталькита.

Ключевые слова: сорбция, сорбенты, очистка, синтез, механизмы, тяжелые металлы, гидроксиды, совместное осаждение, примеси, токсичность.

The new technique of synthesis of a sorbent on a basis hydroxides magnesium and aluminium with structure hydrotalcite with use process zol-gel is developed. Methods of Ik-spectroscopy and x-ray the analysis establish interaction mechanisms CrO_4^{2-} - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ with in common besieged hydroxide magnesium and aluminium with structure hydrotalcite.

Keywords: sorption, sorbents, clearing, synthesis, mechanisms, heavy metals, hydroxides, joint

Введение

Решение проблемы предотвращения загрязнений окружающей среды зависит от успешной очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов. Нередко возникает необходимость удаления из промышленных сточных вод, например, гальванических производств, гексацианоферрат- и хромат-анионов. В производстве средств молекулярной электроники, антикоррозионных добавок в химические источники тока существуют отдельные участки, связанные с переработкой ртути и ее соединений, что требует решения задачи, связанной с обезвреживанием ртутьсодержащих сбросов. Очистка производственных стоков ртути до уровня ПДК (0,005 мг) возможна только с использованием сорбционной технологии.

В связи с этим создание на основе гидроксидов металлов ионообменных материалов, позволяющих за счет высоких емкостных и кинетических характеристик осуществить глубокую очистку технологических стоков от токсичных анионов и катионов, является чрезвычайно важной задачей. Следует отметить, что целый ряд эффектов, используемых для разделения ионов с помощью неорганических сорбентов, в принципе не может быть эффективно использован с применением ионообменных материалов на основе органических полимеров.

Исследования, проводимые в конце прошлого века многими учеными позволили разработать широкий спектр неорганических материалов, однако они не всегда отвечали требованиям, позволяющим широко использовать их на практике. Поэтому проблема создания работоспособных неорганических ионообменных материалов, обладающих достаточной механической прочностью, осмотической устойчивостью, приемлемой кинетикой массообменных процессов до сих пор является достаточно актуальной. На наш взгляд, одними из наиболее перспективных являются сорбенты на основе двойных гидроксидов металлов со структурой гидроталькита [1-3].

Экспериментальная часть

В лабораторных условиях нами синтезирован неорганический сорбент со структурой гидроталькита на основе совместно осажденного гидроксида (СОГ) магния и алюминия с использованием золь-гель процесса и исследована его сорбционная способность по отношению к ионам CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Hg I}_4]^{2-}$.

Для определения качественного и количественного анализа полученного сорбента применены методы рентгенофазового, ИК-спектроскопического, химического, атомно-адсорбционного анализа, потенциометрического титрования. Величину удельной поверхности образца определяли хроматографически по низкотемпературной адсорбции азота с последующей обработкой полученных результатов по методу БЭТ. Для определения пористости использована ртутная порометрия.

Для синтеза совместно осажденных гидроксидов магния и алюминия использовали 1 н растворы хлоридов магния и алюминия, смешанные в соотношении 4:1, что по литературным данным является оптимальными. Полученную смесь при интенсивном перемешивании добавляли к 1н раствору гидроксида натрия. Значение рН поддерживали в интервале 9,6-10. Осадок выдерживали в маточном растворе в течение 24 часов, затем отмывали дистиллированной водой методом декантации до отрицательной реакции на ионы Cl^- как в растворе, так и в самом осадке, после чего осадок отжимали и подвергали гранулированию, помещая пастообразный материал в формы и высушивая при температуре 120 °С.

Известно, что при замачивании высушенного материала в воде происходит частичное растрескивание исходных гранул. Причиной разрушения является возникновение напряжения, вызванного его усадкой при высушивании. В сухом материале эти напряжения компенсируются силами сцепления отдельных твердых фрагментов, при замачивании возникает дополнительная нагрузка, обусловленная образованием двойного электрического слоя на стенках пор или давлением, возникающим при заполнении капиллярной системы раствором. Эти процессы могут происходить в ходе эксплуатации сорбента. Поэтому для увеличения осмотической устойчивости применяли золь-гель процесс. Смесь солей хлоридов магния и алюминия, взятых в соотношении 4:1 капельно диспергировали в большую емкость с раствором NaOH, где происходит образование частиц твердой фазы. После отверждения гель-сферы промывали водой, а затем высушивали.

При использовании золь-гель процесса продуктом реакции является не аморфный осадок, а сферические частицы геля размером 5-8 мм. Согласно литературным данным малые размеры частиц геля приводят к относительно

небольшим линейным усадкам в ходе высушивания гидрогеля, что в свою очередь, препятствует возникновению и развитию трещин в высушиваемом материале. Данный метод получения позволяет получать сорбенты прочность гранул, которых значительно превосходит этот показатель для материалов, изготовленных путем осаждения в свободном объеме. Выбирая методику получения совместно осажденных гидроксидов с использованием золь-гель процесса, исходили из того, что она обеспечивает получение достаточно прочных гранул доступных для массообменных процессов. Отметим, что в данном случае не следует добавлять связующее вещество, так как гидроксид магния способен к поликонденсации с образованием механически прочных структур.

Результаты и их обсуждение

Для характеристики структуры СОГ применены рентгенофазовый анализ, метод ИК-спектроскопии, полученные данные подтвердили образование структуры типа гидроталькита с примесью фазы брусита ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

На ИК-спектрах образцов СОГ магния и алюминия (рис. 1) проявляется узкая полоса поглощения ν (ОН) в области $3660 - 3620 \text{ см}^{-1}$, которая отвечает валентным колебаниям связи ОН не возмущенным водородными связями и свидетельствующая о присутствии фазы $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Полоса при 1595 см^{-1} принадлежит деформационным колебаниям воды, полосы при $1020, 860$ и 735 см^{-1} вызваны деформационными колебаниями групп OH^- гидроксидов, связь $\text{Me}-\text{O}$ дает слабые полосы поглощения в области $510-470 \text{ см}^{-1}$.

Для характеристики пористой структуры определяли: удельную поверхность; объем пор, отнесенный к массе сорбента; распределение пористости по эквивалентным радиусам.

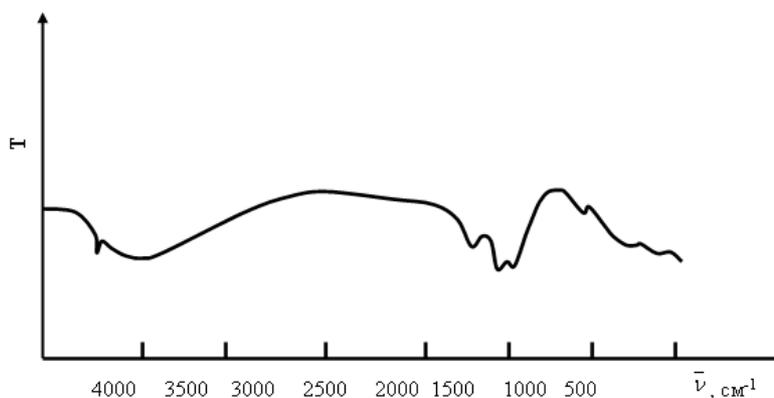


Рис. 1. ИК - спектр СОГ магния и алюминия

Размеры микропор (радиус меньше 0.15 нм) соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул, поэтому систему микропористый адсорбент – адсорбат рассматривали как однофазную, именно в микропорах размещаются сорбируемые ионы.

Мезопоры (радиусы от 0.15 до 200 нм) обеспечивают транспорт ионов в пределах гранул. При этом адсорбция электролитов на поверхности данных пор приводит к образованию двойного электрического слоя и возникновению расклинивающего давления.

Макропоры (от 200 до 2000 нм) рассматривали как систему магистральных трещин, развитие которых под действием нагрузок, возникающих в мезопорах, приводит к разрушению гранулы.

Адсорбционно-структурные характеристики образца совместно осажденного гидроксида, высушенного при температуре 120 °С приведены в табл. 1.

Таблица 1. Адсорбционно-структурные характеристики образца СОГ

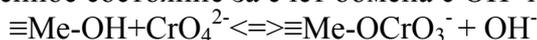
Удельная поверхность, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Распределение пористости по эквивалентным радиусам, нм				
		3-10	10 -10 ²	10 ² – 10 ³	10 ³ -10 ⁴	10 ⁴ -3·10 ⁴
135	0,34	0,135	0,147	0,012	0,028	0,008

Изучение сорбционной активности сорбентов на основе СОГ (совместно-осажденных гидроксидов) проводили в статических условиях по стандартным методикам, при этом использовали гранулы в виде шариков диаметром 2,5-3 мм. В качестве адсорбатов использовали Cr(VI), [Fe(CN)₆]⁴⁻, [Fe(CN)₆]³⁻. Результаты лабораторных исследований сорбции Cr (VI) представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты сорбции и десорбции оксоанионов Cr (VI) на СОГ

Значения E, ммоль CrO ₄ ²⁻ / г СОГ					
1		2		3	
Сорбция	Десорбция	Сорбция	Десорбция	Сорбция	Десорбция
1, 23	0,846	1,05	0,73	0,72	0, 57

Результаты эксперимента показывают, что ионы CrO₄²⁻ обмениваются с ионами OH⁻, входящими в состав совместно осажденных гидроксидов. При этом pH раствора увеличивается с 7,3 до 8,4. Эффект понижения сорбционной емкости в циклах сорбция-десорбция можно объяснить переходом части ионов CrO₄²⁻ в необменное состояние за счет обмена с OH⁻ группами слоев структуры



Поглощенные таким образом хромат-ионы участвуют в компенсации положительного заряда слоев структуры и тем самым уменьшают содержание межслоевых ионов, способных участвовать в анионном обмене. Образование связи Me-OCrO₃ подтверждают данные ИК-спектроскопии: в спектре продукта сорбции по сравнению с исходным образцом появляется дополнительная полоса при 860-910 см⁻¹, которая относится к колебанию связи -O-CrO₃⁻

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что насыщение образца ионами CrO₄²⁻ приводит к образованию новой фазы с меньшим межслоевым расстоянием по сравнению с исходной фазой. По литературным данным, такой результат возможен при образовании прямых связей Me-O-CrO₃. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что в процессе сорбции анионы обмениваются как с гидроксильными группами на поверхности сорбента, так и с гидроксильными группами, принадлежащими внутреннему объему фазы СОГ гидроксидов. Причем в данном случае полизарядные анионы могут обмениваться на гидроксо-группы гидроксидных слоев, связанных напрямую с атомами металла и, компенсируя оставшимся зарядом положительный заряд слоев, переходить в неионообменное состояние. Количество ионообменных ионов при этом уменьшается.

Цианидные комплексные анионы железа (II,III) характеризуются высокой устойчивостью, они практически не гидролизуются в водных растворах. Рассмотрим

результаты сорбции ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на СОГ (табл. 3). Следует отметить, что принципиальных различий в поведении ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ не обнаружено. Исследование эквивалентности ионного обмена показало, что в обмене могут участвовать не только анионы, но и катионы щелочных металлов, при этом образуются смешанные гексацианоферраты Mg-K.

Таблица 3. Результаты сорбции и десорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ на СОГ

Значения E, ммоль $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ / г СОГ					
1		2		3	
Сорбция	Десорбция	Сорбция	Десорбция	Сорбция	Десорбция
0,68	0,56	0,55	0,38	0,42	0,37

Образование новой фазы $\text{KMg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ подтверждено результатами рентгенофазового анализа. ИК-спектр продукта сорбции ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ СОГ магния и алюминия при $\text{pH} > 10$ включает полосу поглощения при 2100 см^{-1} , которую можно отнести к колебаниям гексацианоферрат (III)-ионов. Однако в ИК-спектре продукта сорбции при pH исходного раствора ниже 9 наблюдаются две полосы поглощения при 2170 см^{-1} и 2100 см^{-1} , что характерно для мостиковых групп $-\text{CN}-$, свойственных смешанному гексацианоферрату. При сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ образование смешанного гексацианоферрата происходит при $\text{pH} < 10,5$. Расщепление полос в спектре $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ носит более сложный характер, что, вероятно, может быть связано с частичным окислением кислородом воздуха железа (II) в комплексе.

Выводы

1. Определены адсорбционно-структурные характеристики, позволяющие предложить синтезированный совместно осажденный гидроксид магния и алюминия в качестве неорганического ионообменника. Величину удельной поверхности образца определяли по низкотемпературной адсорбции азота хроматографическим методом с последующей обработкой полученных результатов по методу БЭТ. Для определения пористости использована ртутная порометрия.

2. Полученный сорбент способен поглощать Cr (VI) за счет обмена как с поверхностными, так и межслоевыми OH^- группами СОГ. Показана возможность обмена хромат-ионов на гидроксогруппы гидроксидных слоев, связанных напрямую с атомами металла. При этом количество гидроксильных групп способных обмениваться на Cr(VI) уменьшается, так как Cr (VI) переходит в неионообменное состояние.

Показано, что сорбция гексацианоферрат-ионов зависит от pH и может протекать по двум механизмам: ионообменному, который лимитируется внутренней диффузией (при $\text{pH} > 10$), и ионообменному, сопровождающемуся образованием новой фазы смешанного гексацианоферрата $\text{KMg} [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (при $\text{pH} < 9$). Скорость данного процесса лимитируется скоростью гетерогенной обменной реакции.

3. Кинетика ионного обмена для всех вышеуказанных анионов лимитируется процессом внутренней диффузии ионов в транспортных порах сорбента. Экспериментальные данные сопоставлены с рассчитанными по моделям кинетики и динамики ионного обмена на зернистых сорбентах.

4. Полученные результаты показывают возможность применения полученного СОГ в качестве сорбента для очистки сточных вод, содержащих

ионы Cr(VI), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, что подтверждено проведением опытных испытаний по извлечению Cr(VI), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ из модельных растворов в лабораторных условиях.

Список литературы

1. Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Новоселецкая О.В., Полуляхова Н.Н. Синтез неорганических сорбентов на основе гидроксидов металлов и их систем// Известия вузов. Северо-Кавказский регион, технические науки. Ростов, 2005. Приложение к № 1. С.54-63.
2. Марченко Л.А., Новоселецкая О.В., Шерстова В.В., Шкода Н.Г. Технологические особенности получения сорбентов на основе гидроксидов металлов // Современные наукоемкие технологии. М., 2005. Вып.5. С. 43.
3. Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Шабанов А.С. Сорбционная доочистка сточных вод // Экология и промышленность России. 2007. Вып.10. С.53-55.

Марченко Людмила Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры неорганической химии Кубанского государственного технологического университета, Краснодар

Боковикова Татьяна Николаевна – д.т.н., профессор, зав. кафедрой неорганической химии Кубанского государственного технологического университета (КубГТУ),

Белоголов Ефим Анатольевич – аспирант кафедры неорганической химии КубГТУ, Краснодар

Марченко Артем Андреевич – студент КубГТУ, Краснодар

Marchenko Lyudmila A. – (the senior lecturer of chair of inorganic chemistry of the Kuban state technological university, Krasnodar, e-mail: artemej@mail.ru)

Bokovikova Tatyana N. – the professor, managing chair of inorganic chemistry of the Kuban state technological university, Krasnodar

Belogolov Efim A. – the post-graduate student of chair of inorganic chemistry of KubGtU, Krasnodar

Marchenko Artem A. – student KubGtU, Krasnodar



УДК 543.544.943.3-135

Влияние газовой фазы и мицелл пав на разделение производных фенола методом тонкослойной хроматографии

Сумина Е.Г., Воронцова М.А., Загниборода Д.А., Штыков С.Н.

ГОУ ВПО Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Поступила в редакцию 9.11.2009 г.

Аннотация

Методом тонкослойной хроматографии в герметичной камере на пластинках с обращенной фазой С-18 изучено влияние газовых модификаторов кислотного и основного характера на хроматографическое поведение фенольных соединений в водных подвижных фазах, содержащих пропанол-2, а также мицеллы ПАВ. Показано, что углекислый газ и ионы ПАВ уменьшают подвижность фенолов и ухудшают их разделение, а аммиак и мицеллы ПАВ, наоборот, увеличивают подвижность и улучшают разделение. Установлены основные закономерности поведения указанных сорбатов. Даны примеры применения аммиака для разделения самих фенолов и их смесей с бензойными кислотами и глюкозой.

Ключевые слова: тонкослойная хроматография, газовые и мицеллярные модификаторы подвижной фазы, фенолы

The chromatographic behavior of phenolic compounds in the hermetic chamber containing gas modifiers of acid and basic character was studied on C-18 reversed phase plates with mobile phases containing water, propanol-2 and surfactants. It was shown that carbon dioxide and surfactant ions decrease the mobility of phenols and their separation parameters as well as ammonia and micelles of surfactants increase the both parameters. The main regularities of the sorbats behaviour were established. The examples of application of ammonia for separation of phenol mixtures and their mixtures with benzoic acids and glucose were given.

Keywords: thin-layer chromatography, gas and micellar modifiers of mobile phase, phenolic compounds

Введение

Известно, что основным приемом повышения эффективности и селективности разделения в тонкослойной хроматографии (ТСХ) является варьирование природы неподвижной фазы (НФ), регулирование элюирующей силы подвижной фазы (ПФ), подавление или усиление ионизации сорбата при добавлении в ПФ кислот или оснований [1,2]. Ранее, на примере разделения бензойных кислот и ароматических аминов нами показано, что перечисленные характеристики в ТСХ также можно изменять динамическим модифицированием природы газовой фазы (ГФ) в замкнутом объеме хроматографической камеры [3-5]. Применяя кислотный

или основной газовый модификатор можно изменять рН подвижной фазы и, следовательно, ионное состояние протолитов без смены элюента.

Цель данной работы – оценка влияния газовой фазы на разделение фенольных соединений методом ТСХ в традиционном и мицеллярном вариантах.

Эксперимент

Хроматографирование проводили методом восходящей ТСХ на пластинках с неполярной неподвижной фазой RP-18 (“Merck”, Darmstadt, Germany) при термостатировании ($20 \pm 1^{\circ} \text{C}$) в специально сконструированной сэндвич-камере (рис. 1). Для модификации ГФ использовали газообразный CO_2 , вводимый через трубку 6, и NH_3 , помещаемый в вспомогательную емкость 2. Подвижной фазой служила смесь пропанол-2 – вода. Органический растворитель имел квалификацию “хроматографически чистый”. В мицеллярном варианте использовали водные ПФ, содержащие додецилсульфат натрия (ДДС), бромид цетилтриметиламмония (ЦТА) или ОП-10 и относящиеся к анионным, катионным или неионным поверхностно-активным веществам (ПАВ), соответственно. Все ПАВ содержали более 98 % основного вещества. Детектирование и количественную обработку хроматограмм проводили на видеоденситометре “Сорбфил” (АО “Сорбполимер”, Краснодар).

Модельными системами являлись смеси производных фенола, содержащие электронодонорные и акцепторные заместители: фенол (Ф), о-, м-, п-аминофенолы (АФ), о-, м-, п-бромфенолы (БФ), о-, м-, п-нитрофенолы (НФ) о-, м-, п-аминобензойная кислота (АБК) квалификации “ч.д.а.”.

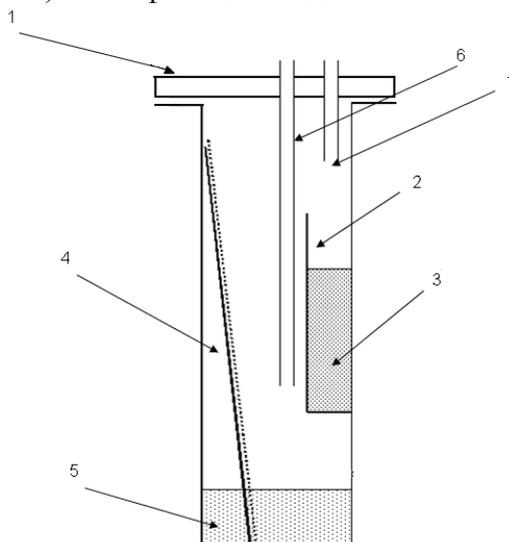


Рис. 1. Камера для хроматографирования

1 – крышка камеры; 2 – емкость для летучего модификатора (например, аммиака); 3 – жидкий летучий модификатор; 4 – пластинка ТСХ; 5 – элюент; 6, 7 – трубки для подачи и отвода газового модификатора, соответственно

Для расчета параметров эффективности и селективности использовали формулы:

$$N = 16 \left(\frac{L}{w} \right)^2 ; H = \frac{L}{N} = \frac{L \cdot w^2}{16l^2} ; R_s = \sqrt{N} \cdot \frac{R_{f_1} - R_{f_2}}{\sqrt{R_{f_1}} - \sqrt{R_{f_2}}}$$

где N – число теоретических тарелок; H – высота, эквивалентная теоретической тарелке; R_S – разрешение; L – расстояние от стартовой линии до линии фронта элюента; l – расстояние от стартовой линии до центра хроматографического пятна; w – расстояние от нижней до верхней границы пятна; R_{f_1} и R_{f_2} – значения подвижности, соответствующие двум компонентам смеси (нижнее и верхнее пятно).

Обсуждение результатов

Предварительное исследование показало, что в присутствии указанных модификаторов газовой фазы наилучшие эффективность и селективность разделения компонентов смеси достигаются при соотношении пропанол-2 – вода равном 6:4. Хроматографические зоны фенолов на полярных сорбентах (Сорбфил и Силуфол) были сильно размыты, поэтому использовали только пластинки с неполярной фазой RP-18.

Влияние углекислого газа. Полученные результаты, на примере amino- и нитрофенолов, представлены на рис. 2 и в таблице 1. Из рис.2 (а, б) видно, что при введении в камеру углекислого газа общая картина хроматографического поведения фенолов не изменяется. Сравнение величин R_F показало, что при действии газа подвижность фенолов незначительно (на 0.15 ед. R_F) уменьшается, причем почти на одну и ту же величину. Следовательно, действие углекислого газа является универсальным и связано, вероятно, с уменьшением рН ПФ [3] и протонизацией ионизированных гидроксильных групп фенолов, а также протонизацией не алкилированных ОН-групп сорбента. В связи с этим более гидрофобные недиссоциированные фенолы, как и бензойные кислоты [3], сильнее удерживаются сорбентом. Установлено, что хроматографическая эффективность разделения фенолов и разрешение зон при пропуске углекислого газа либо не изменяются, либо немного уменьшаются, т.е. модификация газом не дает положительных результатов.

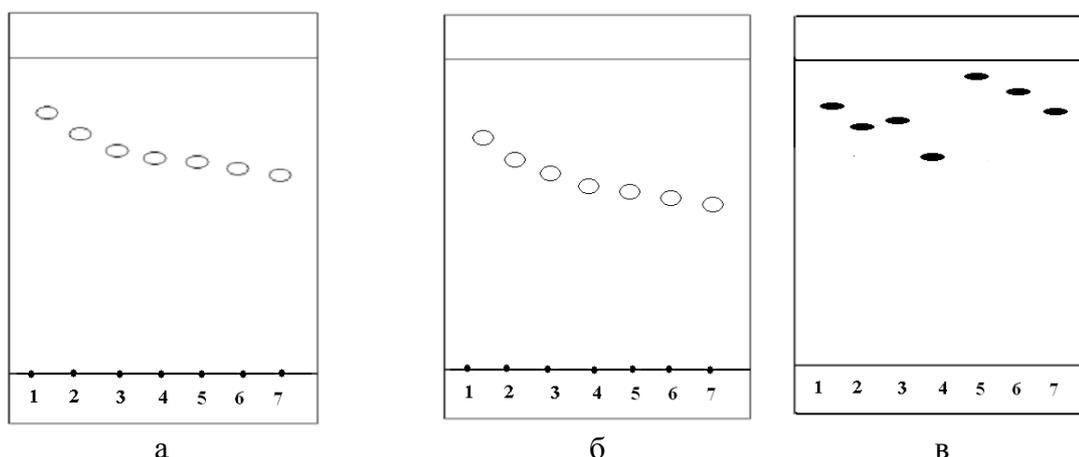


Рис. 2. Хроматограммы фенолов в отсутствие газового модификатора (а) и присутствии углекислого газа (б) и аммиака (в). НФ: RP-18; ПФ: пропанол-2 – вода (6:4). $C_R=1 \cdot 10^{-3}$ М. 1– о-АФ, 2 – м-АФ, 3 – п-АФ, 4 – Ф, 5–о-НФ, 6 – м-НФ, 7 – п-НФ

Влияние аммиака. Насыщение камеры аммиаком, наоборот, радикально изменяет подвижность фенолов, при этом наблюдается два эффекта (рис. 2 с):
- рост подвижности всех сорбатов, особенно нитропроизводных фенола;

- обращение ряда подвижностей amino- и нитропроизводных, в результате которого подвижности последних становятся больше первых (рис. 3).

Увеличение подвижности фенолов в присутствии аммиака сопровождается улучшением эффективности разделения и увеличением параметра разрешения R_S (табл. 1). Так, величины N для фенолов возрастают, а величины H , соответственно, уменьшаются в 1.5 – 2.0 раза, величина разрешения увеличивается в 1.3 – 1.4 раза.

Указанные изменения, как и в случае бензойных кислот [3], обусловлены увеличением рН подвижной фазы и диссоциацией фенольного гидроксила $\text{HF} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$. Известно, что между такими параметрами сорбатов как R_f , коэффициент распределения (k) (между органической и водной составляющими ПФ), соотношение объёмов органической и водной фаз (r), рН и константой диссоциации (K_a) существует взаимосвязь. Из них три параметра - K_a , r , k – постоянны для данных ПФ и HF. Поэтому значение R_f сорбата будет функцией рН подвижной фазы.

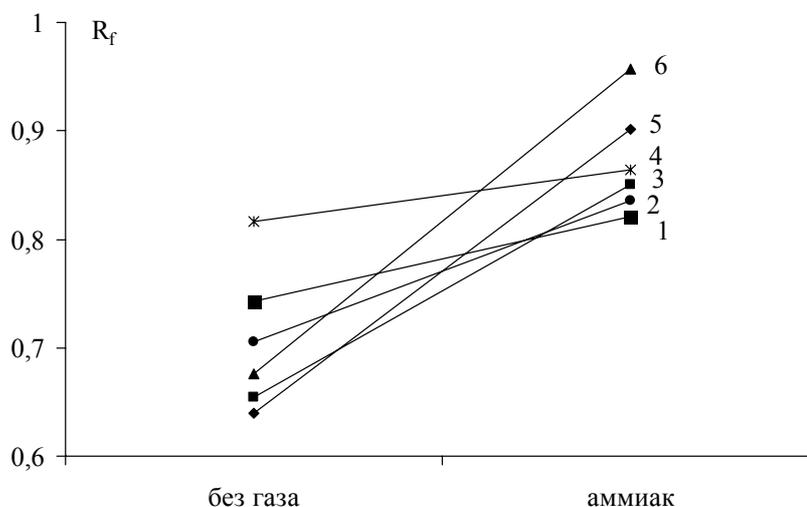


Рис. 3. Влияние аммиака на подвижность фенолов. Время пропускания газа 20 мин. HF: RP-18, ПФ: пропанол-2 – вода (6:4). $C_R=1 \cdot 10^{-3}$ М. 1 – о-АФ, 2 – п-АФ, 3 – м-НФ, 4 – м-АФ, 5 – о-НФ, 6 – п-НФ

Таблица 1. Параметры эффективности и селективности разделения некоторых фенолов в газовой фазе, содержащей аммиак ($n=3$, $p=0.95$)

Сорбат	Эффективность				Разрешение*	
	$N \cdot 10^{-3}$		H , мм		R_S	
	Без газа	NH_3	Без газа	NH_3	Без газа	NH_3
Ф	1.0	1.9	0.045	0.028	-	-
о-НФ	2.7	5.7	0.014	0.006	51	67
м-НФ	3.5	4.1	0.011	0.009	53	70
п-НФ	2.1	3.3	0.027	0.012	53	73
о-АФ	4.5	4.9	0.011	0.010	55	71
м-АФ	5.6	5.9	0.010	0.008	56	73
п-АФ	4.0	6.1	0.012	0.010	57	70

* - значение разрешения рассчитано относительно Ф.

Кривая зависимости $R_f = f(\text{pH})$ для электролитов кислотного характера имеет S-образный вид (рис. 4). Если два электролита отличаются коэффициентами распределения или константами диссоциации или двумя этими параметрами, они

будут давать две различные кривые $R_f = f(\text{pH})$. Значение pH , для наилучшего разделения двух кислотных сорбатов может быть найдено из формулы:

$$\text{pH}_{\text{max}} = \text{pH}_{\text{opt}} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K'_a + \text{p}K''_a) - \frac{1}{2} \cdot (\log k' \cdot r + \log k'' \cdot r)$$

Таким образом, оптимальное значение pH зависит не только от констант диссоциации разделяемых электролитов, но и от их коэффициентов распределения, т.е. от свойств используемой ПФ.

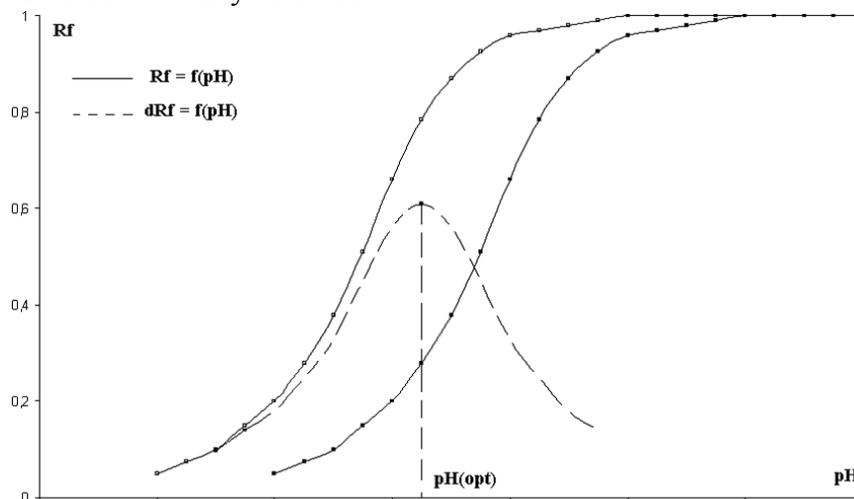


Рис. 4. Выбор оптимального параметра pH для разделения двух слабых кислот методом ТСХ

Для нитрофенолов, величины $\text{p}K_a$ которых меньше (7.21; 8.0 и 7.16 для о-НФ, м-НФ и п-НФ, соответственно), чем у аминофенолов (9.7; 8.16 для о-АФ и п-АФ, соответственно), диссоциация ОН-группы и рост подвижности при пропускании аммиака начинаются при меньших значениях pH , т.е. раньше по времени, обеспечивая опережающий рост подвижности их анионных форм. Большие величины R_f нитрозамещенных фенолов по сравнению с аминзамещенными, объясняются тем, что в о- и п-нитрофенолят-анионах отрицательный атом фенольного кислорода находится в прямом полярном сопряжении с нитрогруппой, которая стабилизирует анион [6]. Результатом стабилизации может быть и более сильная специфическая сольватация анионов нитрофенолов молекулами пропанола-2.

Таким образом эффекты и особенности, установленные нами ранее для бензойных кислот [3], подтвердились и для фенолов, демонстрируя направленное и положительное воздействие газовой фазы на процесс разделения ионизирующих соединений. Последовательная диссоциация разделяемых фенолов является основной причиной дифференцирования их хроматографических свойств, что согласуется с ранее полученными результатами [3-5].

Влияние ПАВ. Так как все производные фенола при хроматографировании в мицеллярных подвижных фазах (МПФ) ведут себя одинаково, для детального исследования выбрали один представитель фенолов - о-аминофенол. Оценивали зависимость подвижности о-АФ от концентрации ПАВ в растворе в интервале 0.2 – 10 величины критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ПАВ.

Установлено, что при концентрации ионных ПАВ меньше ККМ подвижность о-АФ почти в 2 раза уменьшается (рис. 5). Такое поведение вполне закономерно, поскольку объясняется образованием в растворе гидрофобных ионных ассоциатов [7], сильно удерживаемых неполярной НФ. В случае ЦТА ионная пара образуется по частично диссоциированной ОН-группе, а в случае ДДС – частично

протонированной аминогруппе фенола. Уменьшение подвижности о-АФ в присутствии нейтральных молекул ОП-10 не совсем понятно, поскольку каких-либо химических соединений в системе образоваться не может.

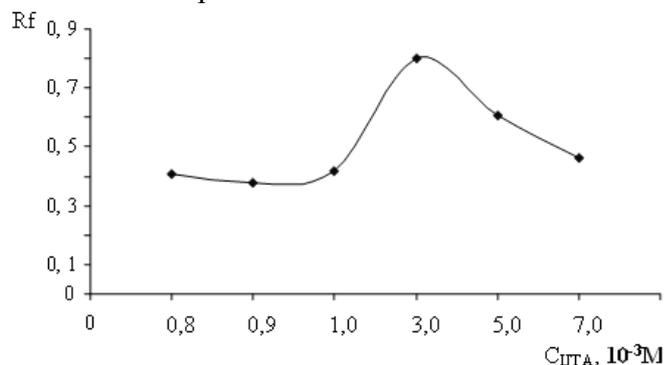


Рис. 5. Зависимость подвижности о-АФ от концентрации ЦТА. НФ: С18; ПФ: ЦТА- вода + пропанол-2 (3%); $C_R=1\cdot 10^{-3}\text{М}$. $\text{ККМ}_{\text{ЦТА}} \sim 1\cdot 10^{-3}\text{М}$

Возможно, что причиной может быть водородная связь между ОН- и NH₂-группами фенола и кислородом оксиэтиленовой цепи неионного ПАВ. Дополнительным фактором может быть адсорбция молекул ОП-10 на поверхности сорбента RP-18, придающая ей гидрофильный характер.

При увеличении концентрации ПАВ в растворе выше ККМ подвижность фенола постепенно растет, достигая максимума для ионных ПАВ примерно при $C_{\text{ПАВ}} = 3\text{ККМ}$, а затем снова уменьшается. Этот эффект объясняется тем, что мицеллы ПАВ сольбилизируют как фенолы, так и их гидрофобные ионные ассоциаты и, тем самым, увеличивают их подвижность [7]. Уменьшение подвижности при $C_{\text{ПАВ}} > 3\text{ККМ}$ связано с известным «эффектом разбавления», т.е. уменьшением концентрации мицелл в растворе.

На примере ЦТА также видно, что в водных ПФ, содержащих ПАВ, параметры эффективности и разрешения хуже, чем в водно-пропанольной ПФ (табл.2). С увеличением концентрации мицеллярного раствора ЦТА эти параметры несколько улучшаются, но не достигают значений, характерных для водно-органической ПФ (см. табл. 1). Аналогичное действие отмечено и для других ПАВ [8].

Таблица 2. Зависимость эффективности и разрешения о-АФ от концентрации ЦТА в подвижной фазе ($n=3$)

Сорбат	Концентрация ЦТА, М	Эффективность		Разрешение* R_s
		$N\cdot 10^{-3}$	H, мм	
о-АФ	-	4,5	0,011	55
о-АФ	$8\cdot 10^{-4}$	0,6	0,049	52
	$9\cdot 10^{-4}$	0,4	0,075	51
	$1\cdot 10^{-3}$	0,6	0,051	52
	$3\cdot 10^{-3}$	2,1	0,027	61
	$5\cdot 10^{-3}$	2,2	0,032	62
	$7\cdot 10^{-3}$	2,6	0,024	61

* - значение разрешения рассчитано относительно фенола

Влияние мицелл ПАВ и газа. Установлено, что в мицеллярных ПФ, как и в ПФ пропанол-2 – вода, пропускание через хроматографическую камеру углекислого газа дополнительно уменьшает подвижность фенолов и ухудшает параметры

эффективности. Уменьшение подвижности в водно-мицеллярных ПФ в 1.5-2 раза большее значительное по сравнению с системой без газа, особенно в ПФ, содержащей ЦТА и связано, как показано нами экспериментально, с уменьшением рН подвижной фазы с 6.2 до 4.3.

При пропускании аммиака подвижность фенолов, связанных в ионные пары или солубилизированных в мицеллы ПАВ, наоборот, растет, причем в разной степени для разных ПАВ. Так для ЦТА величина R_f увеличивается на 0.1 ед., для ДДС на 0.3-0.4 ед., для ОП-10 на 0.3 ед., т.е. в двух последних случаях – в 2 раза (рис. 6). Экспериментально показано, что пропускание аммиака в ПФ, содержащую ПАВ, увеличивает рН среды с 6.2 до 10.0–10.2. Отличие в поведении ЦТА может быть связано с тем, что увеличение диссоциации ОН-группы увеличивает и вероятность образования гидрофобных ионных ассоциатов $\Phi^-ЦТА^+$, причем не только в растворе, но и на поверхности сорбента, которая за счет гидрофобного взаимодействия привитых алкильных радикалов С-18 с алкильными радикалами ПАВ, приобретает положительный заряд. В мицеллярных растворах ДДС, поверхность сорбента, наоборот, получает отрицательный заряд и удерживание одноименно заряженных анионов фенолов сильно уменьшается. Из рис. 6, который типичен для всех систем, также следует, что наибольшее влияние оказывает объем газа, равный примерно двукратному объему хроматографической самой камеры (75 мл).

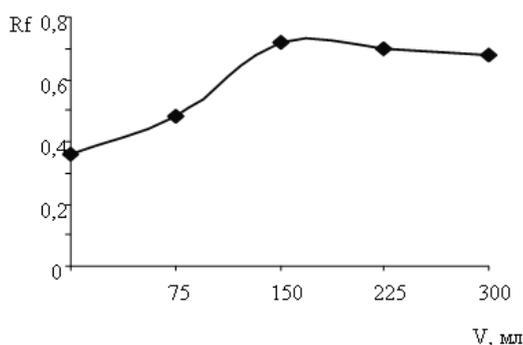


Рис. 6. Зависимость подвижности о-АФ от объема NH_3 , пропущенного в камеру. НФ: C_{18} ; ПФ: ДДС ($1 \cdot 10^{-2} M$)- вода + пропанол-2, 3%; $C_R = 1 \cdot 10^{-3} M$

Наряду с увеличением подвижности улучшается эффективность и параметр разрешения фенолов (табл.3).

Таблица 3. Зависимость параметров эффективности и разрешения о-АФ от объема NH_3 , пропущенного через хроматографическую камеру; МПФ на основе ДДС ($n=3$; $R=0.95$)

Объем NH_3 , мл	Эффективность		Разрешение*
	$N \cdot 10^{-3}$	H, мм	
0	0,1	0,29	50
75	0,3	0,063	66
150	0,9	0,039	78
225	1,3	0,027	74
300	0,9	0,039	77

* - значение разрешения рассчитано относительно фенола

Таким образом, развиваемый новый вариант тонкослойной хроматографии позволяет воздействовать на химическую форму сорбатов, химическую однородность неподвижной фазы и улучшить параметры разделения хроматографируемых веществ.

Примеры разделения при пропускании аммиака. Аналитические возможности метода продемонстрированы на примерах разделения смесей фенольных соединений. На рис. 7 представлены результаты разделения в смесях фенола с нитрофенолами и аминокислотами в отсутствие и в присутствии NH_3 . Из рисунка видно, что газообразный модификатор увеличивает значения ΔR_f между хроматографическими зонами сорбатов, улучшая практическое разделение смесей.

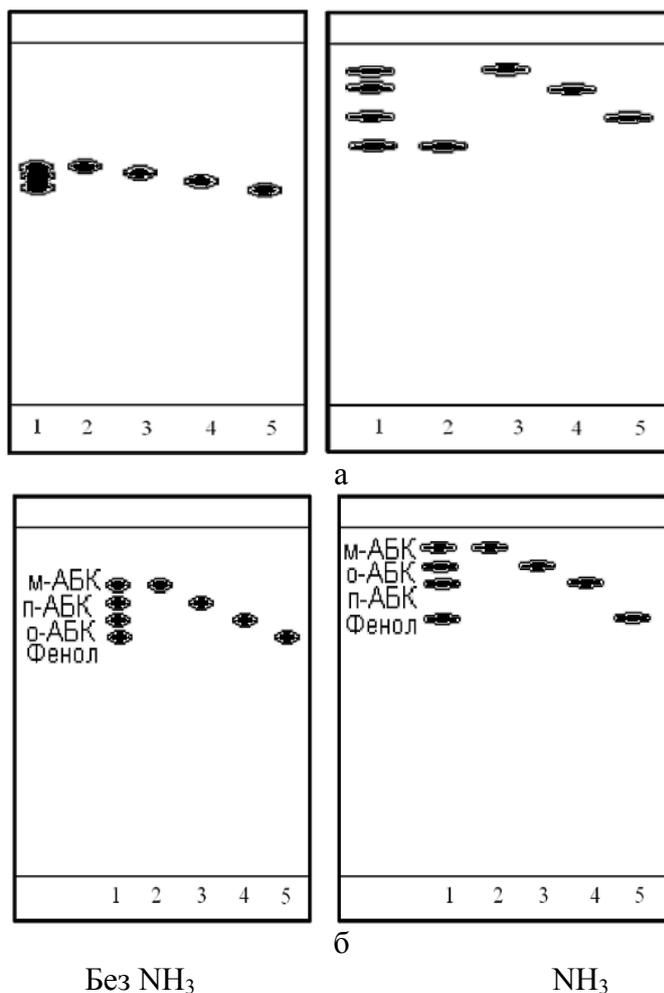


Рис. 7. Разделение смесей фенола с нитрофенолами (а) и аминокислотами (б). НФ: RP-18, ПФ: пропанол-2–вода (6:4). а: 1 – смесь, 2 – Ф, 3 – п-НФ, 4 – м-НФ, 5 – о-НФ), б: 1-смесь, 2,3,4,5 – «свидетели» о-АБК, м-АБК, п-АБК, Ф

Другим примером положительного влияния газовой фазы является разделение и количественное определение фенола в смеси с глюкозой в смеси, которая является одним из основных компонентов сточных вод целлюлозно-бумажных комбинатов. На рис. 8 и в табл. 4. представлены результаты разделения и определения компонентов этой смеси в отсутствие и присутствии аммиака. Применение аммиака позволило полностью разделить компоненты даже при более чем 500-кратном избытке глюкозы.

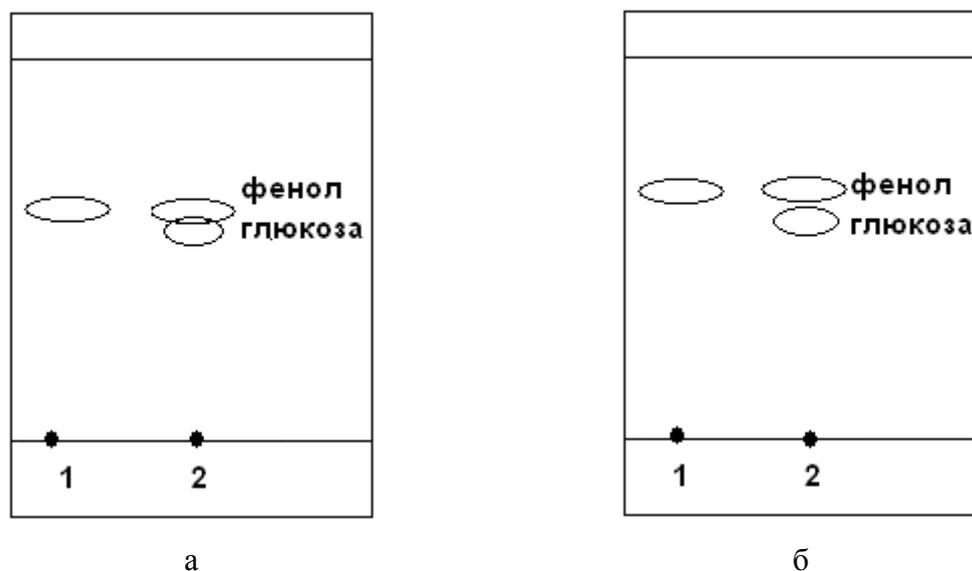


Рис. 8. Хроматограмма разделения смеси фенола и глюкозы. НФ: RP-18; ПФ: пропанол-2–вода (6:4). 1 – фенол; 2 – смесь фенола ($C=1.1 \cdot 10^{-3}$ М) и глюкозы ($C=0.55$ М) в отсутствие (а) и в присутствии (б) аммиака

Таблица 4. Результаты определения фенола в смеси с глюкозой ($n=3$, $P=0.95$) (метод «введено- найдено») ($C_{\text{глюкозы}} = 100$ мг/л)

Введено, мг/л	Найдено, мг/л	S_r	$t_{\text{эксп}}$	$t_{\text{теор}}$	Относительная погрешность, %
3.80	4.17 ± 0.04	0.015	3.4	4.3	11
4.70	4.26 ± 0.05	0.021	3.3		8.5
5.60	5.01 ± 0.06	0.025	3.1		11

Заключение

Исследовано модифицирующее действие газовой фазы кислотного и основного характера в герметичной хроматографической камере на разделение производных фенола в водно-органических и мицеллярных подвижных фазах на гидрофобных пластинках с фазой C-18. Показано, что применение углекислого газа ухудшает разделение, а аммиака – улучшает эффективность разделения и разрешение хроматографических зон. Мицеллы ПАВ и углекислый газ влияют одинаково, сильно увеличивая удерживание и ухудшая разделение. Действие мицелл и аммиака разнонаправлено: мицеллы уменьшают подвижность фенолов, а аммиак – увеличивает её. Показана возможность улучшения разделения фенола с нитрофенолами и бензойными кислотами, разработана методика разделения и количественного определения фенола в смесях, имитирующих стоки целлюлозно-бумажной промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 08-03-00725а

Список литературы

1. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия. 1986. 270 с.
2. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии. Планарная хроматография. М., 1999. Т.1/2.
3. Березкин В.Г., Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Загниборода Д.А., Атаян В.З. Новый метод тонкослойной хроматографии ионизируемых соединений, основанный на изменении кислотности подвижной фазы в процессе элюирования // Докл. акад. наук. 2006. Т.407, №3. С.349-351.
4. Berezkin V.G., Sumina E.G., Shtykov S.N., Atayan V.Z., Zagniboroda D.A., Nekhoroshev G.A. Effect of Chamber Gas Phase on Mobile Phase pH and Separation Efficiency in TLC. A New Mode of Chromatography // Chromatographia. 2006. V.64, №1/2. P.105-108.
5. Березкин В.Г., Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Загниборода Д.А., Атаян В.З. Динамическое модифицирование хроматографического разделения в ТСХ, основанное на свойствах газовой фазы // Сорбц. и хромат. процессы. 2007. Т.7, вып.1. С.28-32.
6. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии: Учебное пособие для вузов. Л.: Химия, 1979. 520 с.
7. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Поверхностно-активные вещества в тонкослойной хроматографии // Журн. аналит. химии. 2003. Т.58 № 8. С. 809-819.
8. Загниборода Д.А. Новый вариант тонкослойной хроматографии с управляемой газовой фазой. Дис. канд. хим. наук. Саратов. 2009. 26 с.

Сумина Елена Германовна – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии и химической экологии, Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Штыков Сергей Николаевич – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии и химической экологии, Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Воронцова Мария Алексеевна – студентка, Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Загниборода Дмитрий Анатольевич – аспирант кафедры аналитической химии и химической экологии, Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Sumina Elena G. – Doctor of Chemical Sciences (Dr. Sc., Highest Degree), Professor, Division of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, N.G. Chernyshevskii Saratov State University, SuminaEG@yandex.ru

Shtykov Sergei N. - Doctor of Chemical Sciences (Dr. Sc., Highest Degree), Professor, Division of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, N.G. Chernyshevskii Saratov State University

Vorontsova Mariya A. – student, N.G. Chernyshevskii Saratov State University

Zagniboroda Dmitrii A. – post-graduate student, Division of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, N.G. Chernyshevskii Saratov State University



УДК 544.725

Особенности структуры ионообменных полиамидокислотных мембран, синтезированных при различных температурах

Соколова С.А., Дьяконова О.В.

Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Зяблов А.Н.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 10.11.2009 г

Аннотация

Исследованы особенности структуры новых ионообменных полиамидокислотных (ПАК) мембран, полученных термической обработкой раствора сополимера 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом в диметилформамиде. Методом ИК-спектроскопии показано, что в зависимости от температуры синтеза можно в широких пределах варьировать содержание функциональных карбоксильных групп, а также соотношение амидных и имидных групп в фазе мембраны и, как следствие, изменять ее физико-химические свойства. С помощью методов ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля и ЭПР определены структурные характеристики транспортных каналов в гелевых участках мембран. Различия в структуре мембран, полученных при разных температурах, доказаны методом эталонной порометрии. Состояние поверхности изучено методом сканирующей зондовой микроскопии.

Ключевые слова: полиамидокислотные мембраны; ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопия; сканирующая силовая микроскопия

The structure features of new ion-exchange polyamidoacid membranes getting by heat-treating the solution of copolymer 1,2,4,5-benzeltetracarboxylic acid with 4,4'-aminobiphenyl oxide in dimethylformamide were investigated. By IR-spectroscopy it was shown, that a synthesis temperature can control the quantity of functional carboxylic groups within the wide range and also a ratio amido and imido groups in a membrane phase and as consequence to change membrane physical and chemical properties. The structural characteristics of transport channels in membrane gel sites were determined by nuclear magnetic resonance with a pulse gradient magnetic field and EPR. The structural membrane differences making under different temperatures was provided by the method of porometry. The surface condition was studied by scanning probe microscopy.

Keywords: polyamidoacid membranes, IR-, NMR-, EPR-spectroscopy, Scanning Force Microscopy

Введение

Получение новых мембранных материалов, обладающих высокой селективностью, термостойкостью, механической прочностью, является

необходимым условием для широкого использования мембранных процессов разделения в решении актуальных технологических и экологических задач. В этой связи большой интерес представляют полиамидоимидные мембраны, полученные термической обработкой ароматических полиамидокислот.

Изменяя температуру воздействия на ПАК, мы получили материалы, сочетающие свойства ионообменников, полиамидов и полиимидов [1]. Полученные мембраны характеризуются широким диапазоном варьирования обменной емкости, оптимальным гидрофобно-гидрофильным балансом, хорошей термической устойчивостью, высокой селективностью к однозарядным катионам металлов.

Для выявления механизмов функционирования данных мембран в различных процессах разделения необходима информация о структурных особенностях, как поверхности, так и объемной фазы мембран. С этой целью был задействован целый комплекс физико-химических методов исследования: сорбция, ИК, ЯМР, ЭПР-спектроскопия, эталонная порометрия, сканирующая зондовая микроскопия.

Эксперимент

При проведении ИК-спектроскопических исследований воздушно-сухие образцы ПАК мембран выдерживались в эксикаторе трое суток при комнатной температуре (313 К). ИК-спектры снимались на приборе Spekord-IR-75 в интервале 400 - 4000 см⁻¹. Обработка ИК-спектров проходила путем расчета положения максимумов (см⁻¹) в спектре исследуемого образца [2].

При исследовании мембран методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля образцы мембран помещались в бюксы с дистиллированной водой и выдерживались в течение 48 часов. Для измерения на ЯМР-спектрометре набухшие мембраны после удаления внешней воды помещались в стандартные ампулы, которые сразу же запаивались. Для измерения коэффициентов самодиффузии молекул воды была использована импульсная последовательность "стимулированного эха"-90(gδ)τ-90-τ₁-90-(gδ)τ-эхо, где g- амплитуда, δ- длительность импульсов градиента магнитного поля. Частота ЯМР для протонов составляла 100 МГц. Значения коэффициентов самодиффузии D_{si} и относительных долей диффузанта p_i мембране определяли из анализа зависимостей амплитуды сигнала спинового эха от величины g^2 (диффузионных затуханий), которые аппроксимировали соотношением:

$$A(g^2) = \sum_i^N p'_i \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 t_d D_{si}) \quad (1)$$

$$p'_i = \frac{p_i \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2i}} - \frac{\tau_1}{T_{1i}}\right)}{\sum_i^N p_i \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2i}} - \frac{\tau_1}{T_{1i}}\right)} \quad (2)$$

T_1 , T_2 - времена ядерной спин-решеточной и спин-спиновой релаксации, γ - гиромагнитное отношение резонирующих ядер, $t_d = \Delta\delta/3$ - время диффузии, где Δ - интервал между импульсами градиента магнитного поля, N - число фаз, если мембрана неоднородна [3].

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре ER-420 *Endor* фирмы *Bruker* при температуре 293 К [4]. Были изучены ПАК мембраны в медно-кислой форме,

полученные частичным вымыванием ионов меди из мембран 0.1 М раствором соляной кислоты.

При проведении порометрических исследований предварительно взвешенный на аналитических весах пакет исследуемых набухших мембран помещался в прижимное устройство между двумя эталонами с известным распределением пор по радиусам. Сушка комплекта осуществлялась при 298 К. После удаления путём испарения некоторого количества жидкости комплект разбирался, все образцы взвешивались, после чего рассчитывалось текущее значение удалённого объёма воды для каждого образца. Далее с помощью порометрической кривой для эталонов определялась величина размеров пор, соответствующая данному значению объёма. Все определения повторялись до практически полного удаления жидкости из исследуемых мембран. По полученным с помощью эталонов значениям радиусов пор и текущим значениям удалённых объёмов воды, отнесённым к массе сухого образца, строилась порометрическая кривая [5].

Для исследования состояния поверхности полученных мембран использован сканирующий силовой микроскоп (ССМ), реализованный на установке ФемтоСкан-001. Исследование образцов ПАК и ПИ мембран проводили на воздухе, в контактном режиме. Мембраны закрепляли в держателе в горизонтальном положении. Сканирование осуществляли зондом фирмы MikroMasch модели CSC-12 длиной $300 \pm 5 \mu\text{m}$, жесткость 0.05 Н/м [6].

Обсуждение результатов

Состояние воды в ПАК мембранах с различной степенью имидизации по данным ИК-спектроскопии

ИК-спектры приведены на рис. 1. Состояние воды в ионообменниках характеризует область спектров в пределах частот $3675\text{-}2400\text{см}^{-1}$. Характер изменения спектральных характеристик в этой области свидетельствует об усилении процесса дегидратации с повышением температуры синтеза ПАК мембран. В области $3627\text{-}3420\text{см}^{-1}$ проявляются максимумы, характерные для ассоциатов “вода-вода” с разупорядоченной структурой (с одной - двумя водородными связями на молекулу воды - $3627, 3527, 3467\text{см}^{-1}$).

Для характеристики параметров водородной связи были использованы уравнения, по которым можно рассчитать ее энергию ΔE_{H} , энтальпию образования ΔH , а также длины водородных мостиков водород-кислород

(-COOH...OH₂) $R_{O...O}$ и водород-азот (-CO-NH...OCO⁻) $R_{N...O}$:

$$- E_{\text{H}} = \frac{\Delta \nu / \nu_{\text{OH}}^0}{1,6}, \quad (3) \quad [7]$$

$$- \Delta H = \left(\frac{\Delta \nu}{80} \right)^{1/2} \cdot 2,9, \quad (4) \quad [7],$$

$$R_{O...O} = 2,84 - \frac{\Delta \nu}{4,4 \cdot 10^3}, \quad (5) \quad [8]$$

$$R_{N...O} = 3,21 - \frac{\Delta \nu}{5,48 \cdot 10^2}, \quad (6) \quad [8]$$

где ν_{OH}^0 - характеристическая частота соответствующая полностью разупорядоченной структуре воды (3675см^{-1}), $\Delta \nu$ - смещение характеристической частоты максимума.

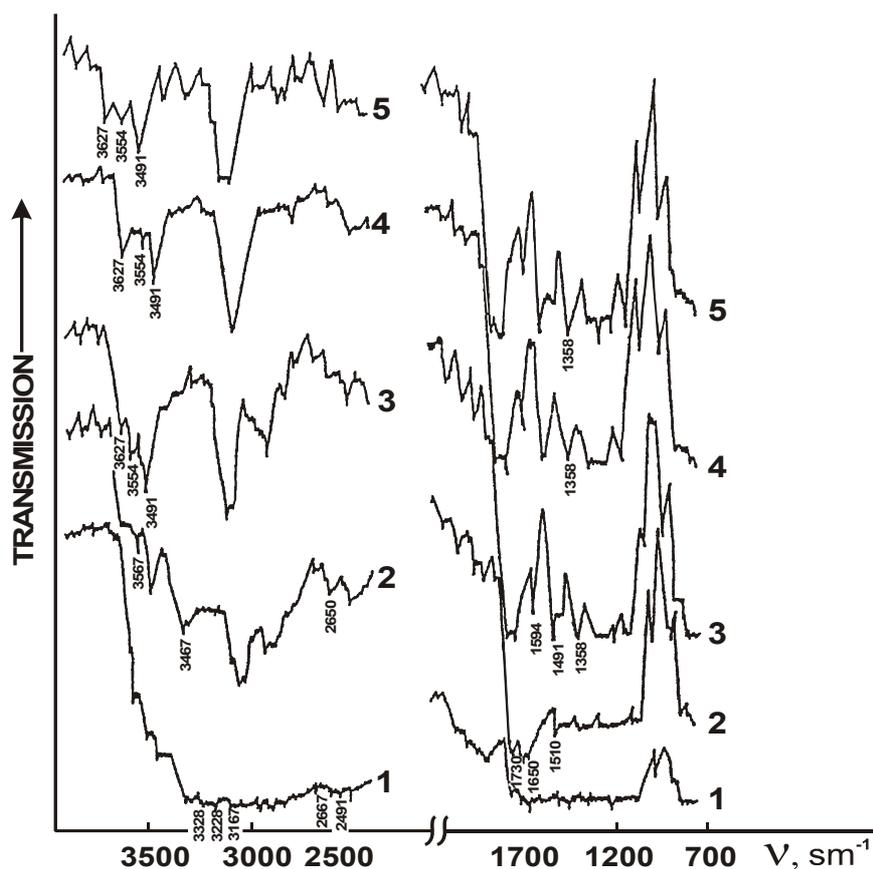


Рис. 1. ИК-спектрограммы ПАК мембран
Температура синтеза, К: 1- 393; 2- 423; 3- 473; 4- 523; 5- 573

Результаты расчета термодинамических характеристик в этой области приведены в табл. 1. По сравнению со структурой “свободной” воды энергия водородных связей в мембранах характеризуется меньшей величиной ~ 20 кДж/моль. Принимая допущение, что энергия водородной связи, рассчитанная согласно уравнению 3, представляет собой свободную энергию образования водородной связи, было рассчитано изменение энтропии, которое для данных структур близко к изменению энтропии замерзания воды (22 Дж/К·моль). Частичная дегидратация является одной из причин образования межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей, что следует из проявления максимумов в области 3328см^{-1} (“вода...-NH-”), 2667см^{-1} (“вода...O=C< в карбоксильных и карбонильных группах”) и 2491см^{-1} (связь -COOH...H₂O...NH<). Сдвиг максимума 2491см^{-1} к 2440см^{-1} с повышением степени имидизации объясняется уменьшением количества связей -COOH...H₂O...NH< и ростом числа ассоциатов иминогруппа-карбоксильная группа, имеющих на каждый фрагмент две водородные связи и образующие шестичленные циклы. На это же указывает и увеличение энергии связей (таблица 1). В области максимумов $2667\text{-}2630\text{см}^{-1}$ наблюдается аналогичный эффект. Значения ΔS в области $3300\text{-}2400\text{см}^{-1}$ свидетельствуют о разупорядоченности в структурных составляющих мембран, в том числе и гидратных. При этом с ростом температуры синтеза и, следовательно, степени имидизации ПАК, этот эффект проявляется более ярко.

Таблица 1. Параметры водородного мостика в ПАК мембранах в H⁺-форме

Тсинтеза, К (степень имидазации, %)	V_2 , см ⁻¹	ΔV_2 , см ⁻¹	-E _n , кДж/моль	- ΔH, кДж/моль	R _{O...O} , Е	R _{N...O} , Е	ΔS, Дж/К·моль
393 (17.8)	3627	48	3.4	9.4	2.83	-	-20.1
	3567	108	7.7	14.1	2.82	-	-21.5
	3467	208	14.8	19.6	2.79	-	-16.1
	3420	255	18.2	21.7	2.78	-	-11.7
	3328	347	24.7	25.3	2.76	2.58	-4.0
	3276	399	28.4	27.1	2.75	-	+4.4
	3167	508	36.2	30.6	2.72	-	+18.8
	2667	1008	71.8	43.1	2.61	-	+96.3
	2491	1184	84.3	46.7	2.57	1.05	+126.2
423 (36.6)	2650	1025	73.0	43.5	2.61	-	+99.0
	2452	1223	87.1	47.5	2.56	0.98	+132.9
473 (70.9)	2630	1045	74.4	43.9	2.60	-	+102.3
	2450	1225	87.2	47.5	2.56	0.97	+133.2
523 (90.0)	2440	1235	87.9	47.7	2.56	0.96	+134.9

По величинам интенсивностей максимумов (рис.1) было рассчитано распределение воды с различной связанностью в мембранах. Расчет интенсивностей характеристических максимумов проводили методом базовой линии по отношению их интенсивности (h_i) к интенсивности хорошо проявляющегося на спектрограммах максимума 3050см^{-1} (h_0), характерного для валентных колебаний С-Н групп в бензольных циклах [8]. Затем определяли процентное содержание воды, C_i , соответствующее i - максимуму, по формуле:

$$C_i = \frac{h_i / h_0}{\sum_{i=1}^n h_i / h_0} \cdot 100\% \quad (7)$$

На рис. 2. показаны зависимости C_i от степени имидазации ПАК мембран в водородной форме. Все кривые можно разделить на две группы - убывающие и возрастающие с повышением степени имидазации. Первая группа кривых (1,2,3) соответствует области сильных водородных связей, таких как свободная вода набухания (3420см^{-1}) и вода гидратных оболочек у имино- (3328см^{-1}) и карбоксильных (2667см^{-1}) групп. Уменьшение содержания как свободной, так и гидратной воды связано с дегидратацией мембран, тем большей, чем выше температура синтеза и степень имидазации. Особенно сильно этот эффект проявляется при 2667см^{-1} ($\text{OH}_2\text{...O}=\text{C}<$) в карбоксильных и карбонильных группах.

Вторая группа кривых (4,5,6) соответствует воде с разупорядоченной структурой (максимумы $3627, 3567, 3467\text{см}^{-1}$). Увеличение ее содержания связано с повышением степени имидазации, сопровождаемой вытеснением молекул воды из гидратных оболочек имино- и карбоксильных групп. Это подтверждается уменьшением содержания воды, соответствующей этим группам (максимумы 3328 и 2667см^{-1}). При относительно невысоких степенях имидазации какого-либо значительного преимущества по величине не имеет ни один из видов воды. Молекулы равномерно распределены между фрагментами полимера и выполняют

роль “смазки” при миграции ионов в ПАК мембранах, что характерно также для ионообменных мембран на основе полиамидов [9].

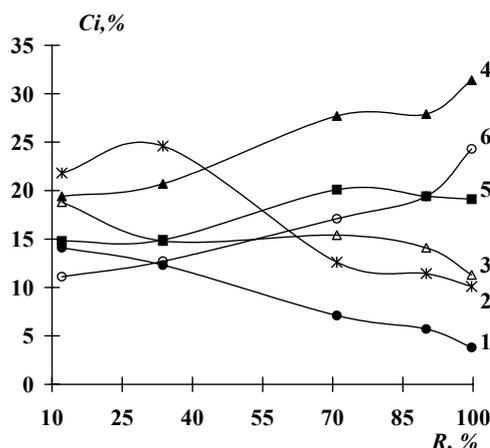


Рис. 2. Зависимость относительного распределения воды (C_i) в ПАК мембранах в водородной форме от степени имидизации (R). Частоты характеристических максимумов, см^{-1} :
1- 2667; 2- 3328; 3- 3420; 4- 3467; 5- 3567; 6- 3627

Результаты эталонно-порометрического исследования ПАК мембран

Вода в ПАК мембранах имеет широкий диапазон распределения по порам от 1 до 10000 нм.

С повышением температуры синтеза наблюдается гидрофобизация полимерной матрицы. При этом снижение доли воды, содержащейся в крупных порах, проходит более интенсивно, чем в мелких.

Сравнение кривых рис. 3 показывает, что отношение содержания воды в мелких порах (около 1 нм) составляет 1.1-1.2, в то время как в крупных (1000–10000 нм) – 1.8–2.0.

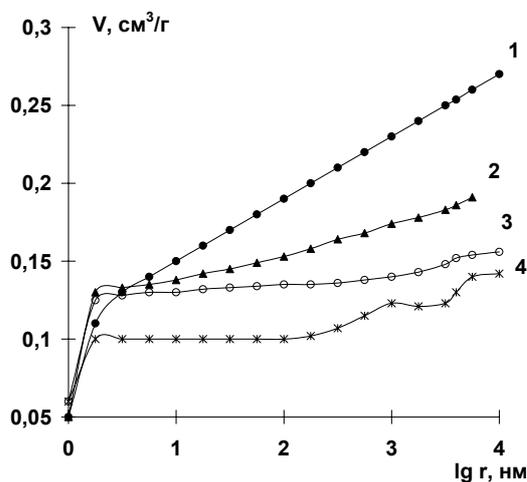


Рис. 3. Интегральные кривые распределения воды по радиусам пор ПАК мембран. Температура получения мембран, К: 1-383; 2- 393; 3- 403; 4- 423

На рис 4. приведены дифференциальные кривые распределения пор по радиусам ПАК мембран. Характер кривых говорит о значительной доле мелких пор в образцах, полученных при всех температурах, что выражается в наличии узких максимумов в области, близкой к 1 нм. Эти максимумы соответствуют области

гелевых участков мембран, содержащих связанную воду в гидратных оболочках фиксированных ионов, противоионов и в микропорах. Сравнение данных рис. 4 с результатами ИК - спектроскопического исследования распределения воды в ПАК мембранах (рис. 1) позволяет предположить, что “разупорядоченная” вода с одной-двумя водородными связями между молекулами более характерна как раз для этих микропор. При этом вода с нормальной сеткой водородных связей должна перераспределяться в более крупных порах.

Для мембран, полученных при температурах 383 – 403 К (рис. 4 б, кривые 1 – 3), в области $\lg r = 0,5 - 2,0$ ($r = 3 - 100$ нм) на зависимостях наблюдаются горизонтальные участки, параллельные оси абсцисс. Это указывает на равномерно изменяющуюся полидисперсность ПАК мембран в данной области. При этом с повышением температуры синтеза при сохранении того же характера полидисперсности доля пор этого интервала на кривых постепенно снижается, что указывает на протекание процесса сшивки полимерных цепей. Что же касается кривой 4 (рис. 4 б), характеризующей ПАК мембрану, полученную при температуре 423 К, то в интервале $\lg r = 0,2-2,0$ $\Delta V/\Delta \lg r = 0$, что говорит об отсутствии в структуре мембран пор данного размера.

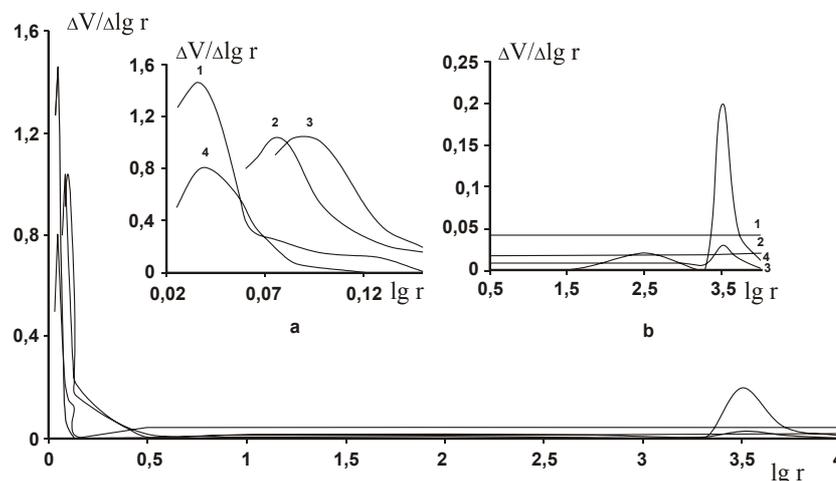


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам ПАК мембран в водородной форме.

Температура получения мембран, К: 383; 2- 393; 3- 403; 4- 423

Значительные отличия наблюдаются у мембран, полученных при 423К, близкой к температуре кипения растворителя ДМФА. Два максимума, наблюдаемые при $\lg r = 2.5$ и 3.6 (соответственно радиусы пор $3 \cdot 10^2$ и $4 \cdot 10^3$ нм) свидетельствуют о значительных дефектах в структуре ПАК мембран в области мезо- и макропор [10].

Самодиффузия воды и особенности структуры мембран по данным ЭПР и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля

Малые молекулы, введенные в фазу мембраны в качестве диффузанта, являются своеобразным молекулярным зондом, с помощью которого можно получить информацию о структуре транспортных каналов в мембране [3].

Для образцов мембран в Na^+ форме, с коэффициентом влагоемкости 5-6 молекул воды, приходящихся на среднее молекулярное звено полимера, зависимость амплитуды сигнала спинового эха от величины квадрата градиента магнитного поля (диффузионное затухание) является двухэкспоненциальной (рис.5). Этот факт доказывает наличие в структуре мембран транспортных каналов двух различных

типов, время обмена молекулами между которыми много больше времени диффузии t_d , реализуемого в эксперименте. Таким образом, подвижность молекул воды можно охарактеризовать двумя значениями коэффициентов самодиффузии D_{s1} и D_{s2} . При 20°C коэффициенты самодиффузии D_{s1} и D_{s2} , а также относительные доли воды в каналах 1 и 2 соответственно равны $9.1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ и $3.5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, 0.54 и 0.46. Поскольку значение коэффициента D_{s1} близко к аналогичной величине для свободной воды при той же температуре ($D_s = 2.3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$), можно предположить, что канал 1 представляет собой крупные межгелевые участки в фазе полимера (дефектные области). Величина коэффициента D_{s2} сопоставима с аналогичными значениями в ионогенных транспортных каналах мембран на основе сульфосодержащих ароматических полиамидов [11]. Поэтому с большой вероятностью можно утверждать, что транспортный канал 2 представляет собой области с повышенной локальной концентрацией заряженных функциональных групп (карбоксилат-анионов COO^-) и связанных с ними гидратированных противоионов.

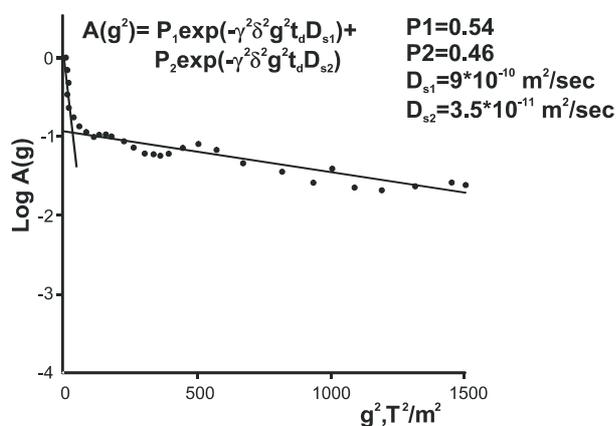


Рис. 5. Зависимость амплитуды сигнала спинного эха от величины квадрата градиента магнитного поля (диффузионное затухание) для ПАК мембраны в Na^+ - форме при низком влагосодержании

Существование ионогенных транспортных каналов в фазе мембраны подтверждается данными, полученными методом ЭПР ионов Cu^{2+} , на образцах ПАК-мембран в смешанной медно-кислой форме. Анализ формы спектра ЭПР (рис.6) позволяет говорить о существовании в фазе полимера областей с повышенной локальной концентрацией карбоксильных групп и противоионов меди. Состав образованных функциональными группами, противоионами и молекулами воды микрокластеров (комплексов) соответствует формуле $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{COO})_2$. Микрокластеры организуют ионогенные проводящие каналы для молекул воды, подвижность которых, как следует из приведенных выше данных ЯМР, существенно ниже, чем в свободной воде. При комнатной температуре вращение комплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{COO})_2$ затруднено, следовательно, размеры ионогенных каналов сопоставимы с размерами тетрааквакомплексов меди (II) и составляют величину порядка 1 нм. Температурные зависимости средних коэффициентов самодиффузии подчиняются закону Аррениуса. Средние значения коэффициентов самодиффузии воды в ПАК-мембранах зависят от температуры их получения, а, следовательно, от их структуры. Для мембран полученных при температурах 383, 403 и 423К, величины энергии активации самодиффузии воды составили соответственно 25.3; 23.3; 19.0 кДж/моль. Эти величины хорошо коррелируют с данными для сульфосодержащих ароматических полиамидов, где перенос молекул воды при низком влагосодержании (коэффициенте влагоемкости 5-6 молекул воды на

элементарное звено полимера) осуществляется путем перескока молекул от одного центра гидратации к другому [11]. По-видимому, подобная ситуация реализуется и в ПАК-мембранах. Центрами гидратации здесь являются ионогенные группы и противоионы. Диффузионное перемещение молекул воды лимитируется в ионогенных транспортных каналах.

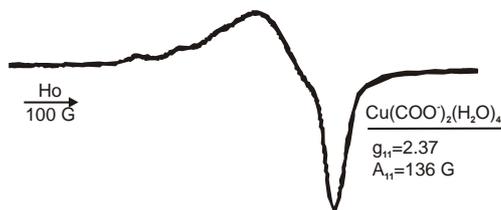


Рис.6. ЭПР спектр ионов Cu^{2+} для ПАК мембран, полученный при комнатной температуре

Исследование поверхности мембран методом сканирующей зондовой микроскопии

На рис.7 представлены изображения поверхности ионообменных ПАК мембран, полученных при различных температурах. Мембраны, синтезированные при низких температурах, обладают достаточно однородной поверхностью с незначительным количеством глобул полимера. С увеличением температуры синтеза поверхность ПАК мембран становится более разветвленной с большей величиной глобул полимера.

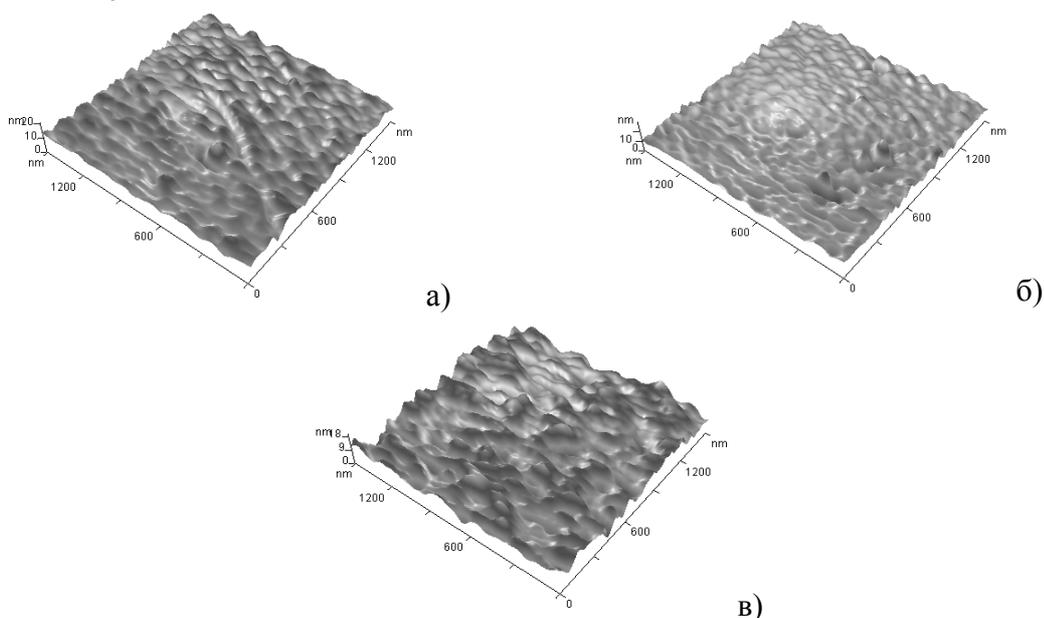


Рис. 7. ССМ-изображение поверхности ПАК мембран, полученных при 393 К (а), 403 К (б), 423 К (в)

Рассчитаны структурные характеристики поверхности: пористость и средний радиус пор. Полученные данные показывают, что во всех образцах присутствует приблизительно одинаковое количество мелких пор радиуса порядка 25 нм. С повышением температуры синтеза в ПАК мембранах увеличивается доля макропор радиуса порядка 150 нм, пористость, а также средний радиус пор. Это указывает на то, что при синтезе ПАК мембран при повышенных температурах идут процессы дефектообразования. Наличие пор в ПАК мембранах облегчает преодоление

поверхностного барьера малыми молекулами и катионами, поэтому лимитирующим является их перемещение в объемной фазе полимера.

Заключение

Исследование состояния воды в ПАК мембранах выявило их относительно низкое влагосодержание, тем меньше, чем выше степень имидизации. При этом для относительно низкотемпературных мембран имеет место равномерное распределение воды между элементами структуры. Гидрофобизация мембран с повышением степени имидизации сопровождается перераспределением воды между функциональными группами матрицы и межгелевыми участками, заключающемся в снижении количества воды у полярных групп и повышении доли воды с разупорядоченной структурой.

Данные порометрических исследований показали, что в структуре ПАК мембран, синтезированных при температурах 303 – 403К, присутствует значительная доля мелких пор радиуса порядка 1 нм. С ростом температуры синтеза (более 423К) усиливается протекание процесса сшивки полимерных цепей, а также в структуре мембран присутствуют макропоры радиуса порядка $3 \cdot 10^2$ и $4 \cdot 10^3$ нм, что свидетельствует о значительном дефектообразовании, проявляющимся вблизи температуры кипения растворителя – диметилформамида (426К).

Диффузионные перемещения молекул воды осуществляются в ионогенных транспортных каналах, имеющих размер порядка 1 нм, и в дефектных межгелевых участках (макропорах) полимерной фазы. Причем, коэффициенты самодиффузии воды в различных структурных каналах различаются почти на порядок. Перенос молекул воды в объемной фазе мембран лимитируется в диффузией в ионогенных транспортных каналах.

Данные, полученные с помощью ССМ-микроскопии, подтверждают полученные результаты ЯМР-спектроскопии и эталонной порометрии. Наиболее перспективными для использования в различных видах мембранных процессов являются ПАК мембраны, полученные при 393 К, так как они содержат самое большое количество фиксированных карбоксильных групп, имеют малую долю сшивки структуры без значительного дефектообразования, что, как было установлено ранее [12], обуславливает их высокую электрохимическую активность.

Список литературы

1. Дьяконова О.В., Котов В.В., Селеменев В.Ф., Воищев В.С. Ионообменные свойства полиамидокислотных пленок с различной степенью имидизации // Журн. физ. хим. – 1998. – Т. 72. – № 7. – С. 1275–1279.
2. Углянская В. А., Чикин Т. А., Селеменев В. Ф., Завьялова Т. А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. – Воронеж: изд-во ВГУ, 1989. – 208 с.
3. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. – Казань: изд-во Казанского госуниверситета, 1987. – 224 с.
4. Вишневская Г.П., Молочников Л.С., Сафин Р.Ш. ЭПР в ионитах. М.: Наука, 1992. – 243 с.
5. Березина Н. П., Вольфович Ю. М., Кононенко Н. А. и др. Изучение распределения воды в гетерогенных ионообменных мембранах методом эталонной порометрии // Электрохимия. – 1987. – Т. 23. – № 7. – С. 912–916.

6. Иогансен А. В. Инфракрасная спектроскопия и спектральное определение энергии водородной связи. – М.: Наука, 1981. – С.111.
7. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь / Под ред. В. М. Чулановского. – М.: Мир, 1964. – 462 с.
8. Кирш Ю.Э., Малкина И.М., Федотов Ю.А., Тимашев С.Ф. Селективный перенос одно- и двухвалентных катионов в мембранах из сульфатсодержащих ароматических полиамидов // Журн. физ. химии. – 1993. – Т.67. – №11. – С. 2312-2314.
9. Вольфович Ю. М., Лужин В.К., Ванюлин А. Н. и др. Применение метода эталонной порометрии для исследования пористой структуры ионообменных мембран // Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – № 5. – С. 656–664.
10. Волков В.И., Корочкова С.А., Нестеров И.А., Кирш Ю.Э., Тимашев С.Ф. Диффузионная подвижность молекул воды в катионообменных мембранах на основе сульфатсодержащих полифениленфталамидов по данным магнитного резонанса // Журн. физ. химии. – 1994. – Т.68. – №7. – С. 1310–1316.
11. Дьяконова О.В., Соколова С.А., Котов В.В., Волков В.И. Структура и электрохимические свойства катионообменных мембран на основе частично имидизированной полиамидокислоты // Электрохимия. – 2002. – Т.38. – № 8. – С. 994–997.

Соколова Светлана Анатольевна - доцент кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета; Воронеж, тел. (4732)537-678

Дьяконова Ольга Вячеславовна - доцент кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета; Воронеж, тел. (4732)537-678

Зяблов Александр Николаевич – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского госуниверситета; Воронеж, тел. (4732)208-932

Sokolova Svetlana A. - assistant professor Chair of Chemistry Voronezh State Agriculture University; Voronezh

Dyakonova Olga V. - assistant professor Chair of Chemistry Voronezh State Agriculture University; Voronezh

Zyablov Alexander N. - assistant professor Chair of Analytical Chemistry Voronezh State University; Voronezh, e-mail: alex-n-z@yandex.ru



УДК 541.13:541.183.12

Влияние природы ионогенных групп катионообменных мембран на колебательную неустойчивость концентрационного поля в стратифицированных электромембранных системах при высокоинтенсивных токовых режимах

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

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 26.11.2009 г.

Аннотация

Предложен способ *in situ* локально-распределительного анализа колебательного концентрационного поля в растворе методом лазерной интерферометрии, основанный на одновременном цифровом описании колебаний нескольких интерференционных полос в произвольной точке пространства. Сравнение характеристик «сигнал/шум», полученных при изучении колебательной неустойчивости концентрационного поля в электромембранных системах, выявило зависимость шумовой составляющей сигнала от природы ионогенных групп мембран, плотности тока и их ориентации в гравитационном поле.

Ключевые слова: концентрационное поле, лазерная интерферометрия, электромембранные системы, ионогенные группы, диссоциация воды

The way *in situ* the local-distributive analysis of an oscillatory concentration field in a solution by a laser interferometry method, based on the simultaneous digital description of fluctuations of several interferences fringes in any point of space is offered. Comparison of characteristics "the signal/noise" received at studying of oscillatory instability of a concentration field in electromembranes systems, has revealed dependence of a noise component of a signal on density of a current, the nature ionogenes groups of membranes and their orientation in a gravitational field.

Keywords: concentration field, laser interferometry, electromembrane system, ionogenes groups, water dissociation

Введение

Развитие вторичных конвективных течений и установление автоколебательного характера концентрационного поля на границе мембрана-расвор являются одной из причин роста интенсивности массопереноса в электромембранной системе (ЭМС) при токах, превышающих предельную диффузионную величину [1]. Сравнительный анализ возникновения и развития колебательной неустойчивости концентрационного поля в ЭМС с катионообменными мембранами, содержащими ионогенные группы разной природы, представляет актуальную научную задачу, так как целенаправленный

подбор ионообменных материалов для проведения интенсивных режимов электродиализа способствует повышению его эффективности.

В первых работах по исследованию конвективной неустойчивости в ЭМС различной природы с использованием шлиррен-метода более интенсивная конвекция в растворе вблизи межфазной границы катионообменной мембраны МК-40 по сравнению с анионообменной МА-40 объяснялась неодинаковой гидратацией катионов и анионов, а также образованием на поверхности анионообменной мембраны пленок с пониженной концентрацией ионогенных групп [2]. Связь характера конвекции с природой мембран была подтверждена в более систематических исследованиях с помощью лазерной интерферометрии [1,3-8]. Певницкой М.В. и Ивановой С.Н. [4, 5] установлено, что отношение тока регистрации гидродинамической неустойчивости к предельному току i_{lim} катионообменных мембран МК-40 и МК-41 лежит в области значений (1,27-1,33) i_{lim} , хотя сульфо- и фосфорнокислые группы различаются по степени диссоциации и взаимодействию с водой. Анализ апериодических автоколебаний при электродиализе в секции обессоливания в работах Козадеровой О.А. и Шапошника В.А. [7-8] показал, что фосфорнокислотные катионообменные мембраны генерируют спектр колебаний большей амплитуды и частоты по сравнению с сульфокислотными мембранами.

Результаты исследования электромембранных систем при различной ориентации относительно гравитационного поля Земли методом лазерно-интерферометрического локального анализа позволили принципиально расширить представления о состоянии примембранных слоев. Установлено, что автоколебательный характер концентрационного поля в ЭМС при устойчивой и неустойчивой концентрационно-температурной стратификации связан с возникновением конвективной неустойчивости разной природы, масштаба и интенсивности, которые определяются электрическими, гидродинамическими и геометрическими параметрами ЭМС [1,6, 9, 10].

Задача настоящей работы состоит в исследовании влияния природы ионогенных групп мембран на образование и развитие колебательной неустойчивости концентрационного поля в растворах стратифицированных электромембранных систем.

Методика эксперимента

Методы изучения флуктуационной динамики концентрационного поля.

Локально-распределительный динамический анализ растворов.

Исследование колебательного концентрационного поля в растворе на границе с мембраной проводили методом лазерной интерферометрии с использованием интерферометрической установки типа Маха-Цендера [11]. Изменение концентрации ΔC , связанное с изменением показателя преломления раствора Δn , выразилось 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.

Результаты измерений флуктуаций интерференционных полос записывали в виде временных рядов длиной $(2-3) \cdot 10^3$ отсчетов. Для этого интерференционная картина регистрировалась видеокамерой с частотой дискретизации 15 Гц, которая затем была представлена в цифровом виде. Для оцифровки результатов использовали программное обеспечение, основанное на регистрации изменения интенсивности цвета в локальных точках и одновременном цифровом описании флуктуаций нескольких интерференционных полос в произвольной точке пространства.

Измерение полезной и шумовой составляющей аналитического сигнала. При высокоинтенсивных токовых режимах формирование концентрационного поля в электромембранных системах сопровождалось генерацией шумов, экспериментально проявлявшихся в динамических нерегулярностях смещения интерференционной полосы. В связи с этим возникала неопределенность, связанная с детектированием и декодированием аналитического сигнала (смещения интерференционной полосы).

При декодировании интерференционной картины в качестве полезной компоненты сигнала рассматривалось среднее значение смещения интерференционной полосы. Шум вызывал смещение интерференционной полосы в растворе на границе с мембраной относительно средней величины \bar{S} . Мгновенные изменения смещения принимали как положительные, так и отрицательные значения.

Фактор шума важен в области предела обнаружения аналитического сигнала. Шум может настолько перекрывать полезный сигнал, что последний может стать трудноразличимым. Такие данные обычно характеризуют отношением «полезный сигнал/шум». В аналитической химии отношением сигнал-шум является отношение разности средних значений сигнала (\bar{X}_S) и шума (\bar{X}_N) к их дисперсии $s(\Delta \bar{X})$ [12, с. 71]:

$$S/N = \frac{\bar{X}_S - \bar{X}_N}{s(\Delta \bar{X})} \quad (2)$$

$$s^2(\Delta \bar{X}) = \left[\frac{1}{N_S - N_N - 2} \right] \left[\frac{1}{N_S} + \frac{1}{N_N} \right] [s_S^2(N_S - 1) + s_N^2(N_N - 1)], \quad (3)$$

где \bar{X}_S – среднее значение величины сигнала; \bar{X}_N – среднее значение величины шума; N_S – число измерений сигнала; N_N – число измерений шума; $(N_S + N_N - 2)$ – число степеней свободы; s_S^2 – дисперсия сигнала; s_N^2 – дисперсия шума.

Расчет полезной компоненты сигнала (\bar{X}_S), доверительного интервала и дисперсии был осуществлен с помощью рутинной программы системы компьютерной математики Matlab [13]. Члены выборочной совокупности экспериментальных значений шума определялись как абсолютное значение разности между мгновенным максимальным значением смещения интерференционной полосы и ее средней величиной. Затем были оценены параметры распределения шума (среднее значение \bar{X}_N , дисперсия и доверительный интервал).

Фурье-анализ флуктуаций концентрационного поля. Традиционно применяемый при исследовании шумов Фурье-анализ [14, с.477] хорошо приспособлен для описания стационарных процессов, характеризующихся гладкими функциями.

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 . Проведённые преобразования позволяют исследовать структуру шумов, возникающих в растворе на границе с мембраной при высокоинтенсивных токовых режимах [15].

Электромебранная система. В настоящей работе особенности формирования концентрационного поля при высокоинтенсивных токовых режимах были изучены в стратифицированных электромебранных системах, содержащих наиболее широко используемую сульфокатионообменную мембрану МК-40 и более слабо изученную фосфорнокислотную мембрану МК-41. Первая изготовлена на основе сильнокислого катионообменника КУ-2, имеющего в своем составе $-\text{SO}_3\text{H}$ активные группы. Мембрана МК-41 изготовлена на основе среднекислого катионообменника КФ-1, ионогенными группами которого являются $-\text{PO}_3\text{H}_2$, имеющими две ступени диссоциации с $\text{p}K_1=2,3$ и $\text{p}K_2=6,9$. Использование мембраны МК-41 в электродиализном аппарате может быть перспективно по сравнению с МК-40, так как, являясь более эффективным генератором водородных ионов, она уменьшает опасность осадкообразования из-за снижения pH раствора в камере концентрирования [7].

Эксперименты были проведены в электродиализаторе, разделенном на семь секций чередующимися катионообменными МК и анионообменными мембранами МА-40 производства ОАО «Щекиноазот» (рис. 1). 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 ($\text{Re}=2$). Электродиализ проводили в гальваностатическом режиме.

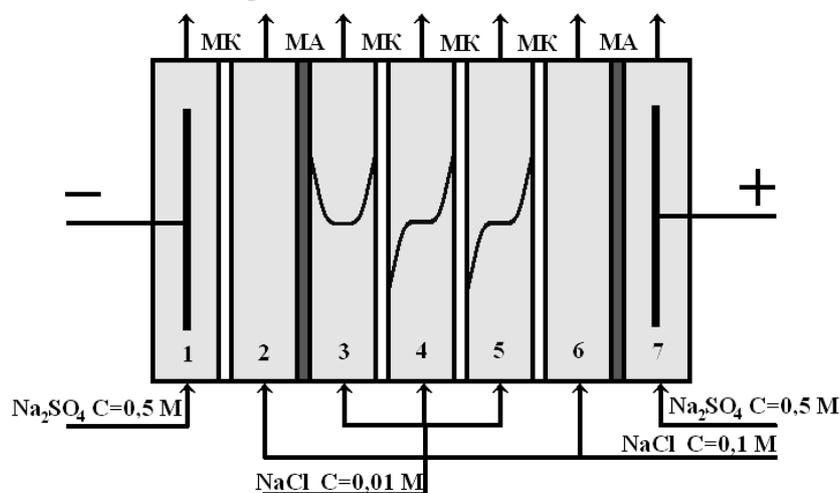


Рис. 1. Семисекционный электродиализный аппарат

Исследуемая секция 4 состояла из однотипных катионообменных мембран, имеющих одинаковые электро- и теплофизические характеристики, что позволило рассматривать мембрану со стороны катода как индивидуальную [10]. 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 локализованы у межфазных границ, что уменьшает неравномерность распределения внутренних источников теплоты, формирующих нелинейную среду и конвективную неустойчивость.

В первом случае ток был направлен таким образом, что противоионы двигались вверх, обеднённый диффузионный слой находился под мембраной 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 и в системе при определённых условиях могли возникать самопроизвольные вторичные (сопряжённые) конвективные течения.

Для получения температурной характеристики у поверхности мембраны была установлена дифференциальная медь-константовая термопара. Один спай термопары располагался на расстоянии $3 \cdot 10^{-4}$ м от поверхности изучаемой мембраны, а другой – находился в среде с характеристической температурой таяния льда. Минимально определяемая разность температур составила $0,02^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждение

Выявлены заметные различия формирования автоколебательного концентрационного поля в зависимости от природы ионогенных групп исследуемых мембран. При устойчивой стратификации ЭМС колебания концентрационного профиля в растворе на границе с сульфокатионообменной мембраной МК-40 возникали при превышении предельной диффузионной плотности тока в 1,3-1,5 раза. В отличие от нее зарождение конвективной неустойчивости у фосфорнокислотной мембраны МК-41 было обнаружено при значительно больших токах $i > 3i_{lim1}$, где i_{lim1} – ток, соответствующий первому изменению наклона вольтамперной кривой для исследуемой мембраны.

На границе с сульфокатионообменной мембраной МК-40 генерируются колебания большей амплитуды и частоты по сравнению с фосфорнокислотной мембраной МК-41. Значения амплитуды и средней частоты колебаний интерференционных полос, вызванных появлением мелкомасштабных конвективных вихрей при неустойчивой стратификации системы, в области незначительного превышения предельной плотности тока практически совпадали для обеих мембран (рис.2). Однако, при токах, превышающих предельную диффузионную величину в 7-10 раз, амплитуда и период колебаний были значительно выше для сульфокатионообменной мембраны.

Сравнение характеристик «сигнал-шум» в ЭМС с разной природой ионогенных групп мембран при различной ориентации их в гравитационном поле выявило более значительную шумовую составляющую сигнала для сульфокатионообменной мембраны МК-40 по сравнению с фосфорнокислотной

мембраной МК-41 (рис.3). Для обеих мембран отношение «сигнал-шум» имело минимальные значения при неустойчивой стратификации системы.

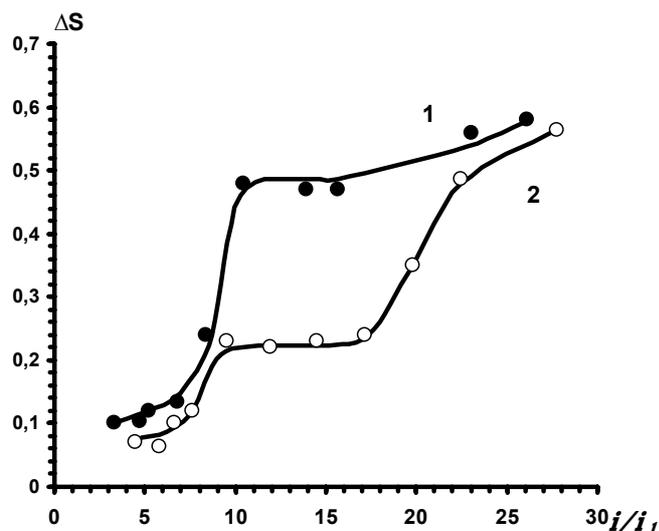


Рис. 2. Амплитуда колебаний интерференционной полосы в растворе на границе с катионообменной мембраной МК-40 (1) и МК-41 (2) при неустойчивой стратификации; $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$, $h=2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$

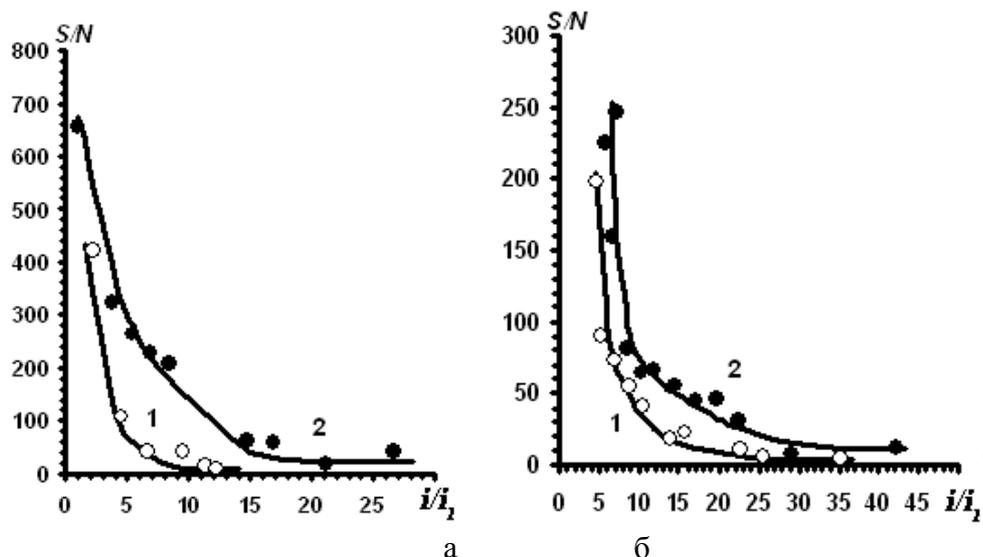


Рис. 3. Соотношение сигнал-шум при устойчивой (а) и неустойчивой (б) стратификации системы с мембранами МК-40 (1) и МК-41 (2); $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$, $h=2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$

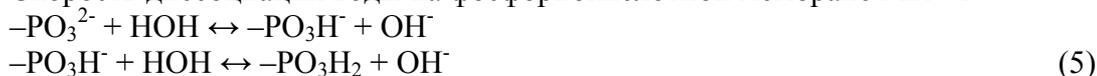
Выявленные различия в образовании конвективной неустойчивости и характере флуктуаций интерференционных полос были обусловлены различным вкладом протекающих на границе раствор-мембрана процессов (диссоциация воды, нарушение электронейтральности раствора и электроконвекция, гравитационная конвекция и т.д.). 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. В работах [16-18] установлено, что

особенности образования и развития конвективной неустойчивости у мембран различного типа обусловлены разной скоростью гетеролитической реакции диссоциации воды на каждой из мембран. Певницкой М.В. и Ивановой С.Н. [19] отмечено, что отношение тока, при котором регистрируется появление гидродинамической неустойчивости, к предельному диффузионному току лежит в области (1,2-1,6) i_{lim} , если числа переноса продуктов диссоциации воды не превышают величину 0,05, и существенно возрастает по мере роста чисел переноса сверх значения 0,1.

В ряду каталитической активности ионогенных групп по отношению к реакции диссоциации воды, составленном на основании обобщения результатов экспериментальных исследований [17], каталитическая активность сульфогрупп катионообменной мембраны МК-40 меньше, чем каталитическая активность фосфорнокислотных групп мембраны МК-41:



Скорость диссоциации воды на фосфорнокислотной мембране МК-41



почти на три порядка выше, чем на сульфокислотной мембране МК-40



Суммарные эффективные константы скоростей псевдомолекулярной реакции диссоциации воды с учетом реакций рекомбинации определены в работе [20] и равны соответственно 250с^{-1} и 0.4с^{-1} .

Зафиксированные флуктуации интерференционных полос в случае устойчивой стратификации составленного из одностипных мембран канала наиболее вероятно связаны с электроконвекцией, развитие которой не зависит от ориентации мембраны в гравитационном поле. Появление в диффузионном пограничном слое ионов водорода и гидроксила приводит к уменьшению области пространственного заряда и снижению его плотности [21]. Интенсивная реакция диссоциации воды у мембраны с высокой каталитической активностью ионогенных групп «сбивает» пространственный заряд и его величины недостаточно для возникновения электроконвекции. В разбавленных растворах и при высоких плотностях тока локальная плотность объемного электрического заряда в ОПЗ для мембраны МК-40 превышает 50%, в то время как для мембраны МК-41 эта же величина не более 10% [22]. Данные факты объясняют ослабление шумов концентрационного поля в гравитационно стабильном положении при замене мембраны с низкой (сульфокислотная МК-40) на мембрану с высокой (фосфорнокислотная МК-41) каталитической активностью функциональных групп.

Выявленные различия амплитуды (рис. 2) и шумовой составляющей сигнала (рис. 3б) при неустойчивой концентрационно-температурной стратификации были обусловлены тем, что эндотермический эффект интенсивно протекающей у поверхности фосфорнокислотной мембраны МК-41 реакции диссоциации воды компенсирует выделение джоулева тепла в растворе на межфазной границе и уменьшает вклад термоконвекции в развитие колебательного характера концентрационного поля по сравнению с мембраной МК-40. Экспериментальные данные, представленные на рис. 4, демонстрируют более значительный разогрев раствора на границе с мембраной МК-40 по сравнению с МК-41.

Различия в спектрах мощности шума при устойчивой и неустойчивой стратификации систем с мембранами МК-40 и МК-41, подтвердили возможность электроконвективного механизма колебательного характера концентрационного

поля и свидетельствовали о подавляющем влиянии реакции диссоциации воды на развитие конвективной неустойчивости в растворе (рис.5).

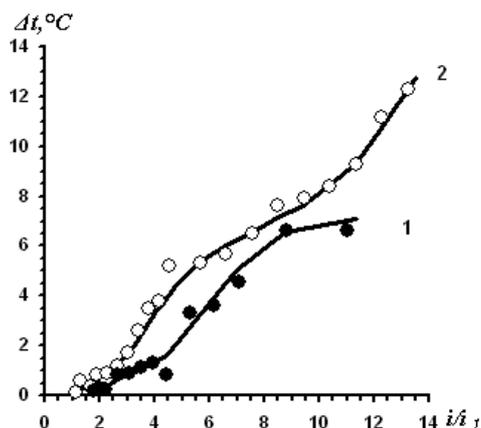


Рис. 4. Изменение локальной температуры в растворе на границе с мембранами МК-41 (1) и МК-40 (2) при устойчивой стратификации в гравитационном поле; $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$, $h=2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$

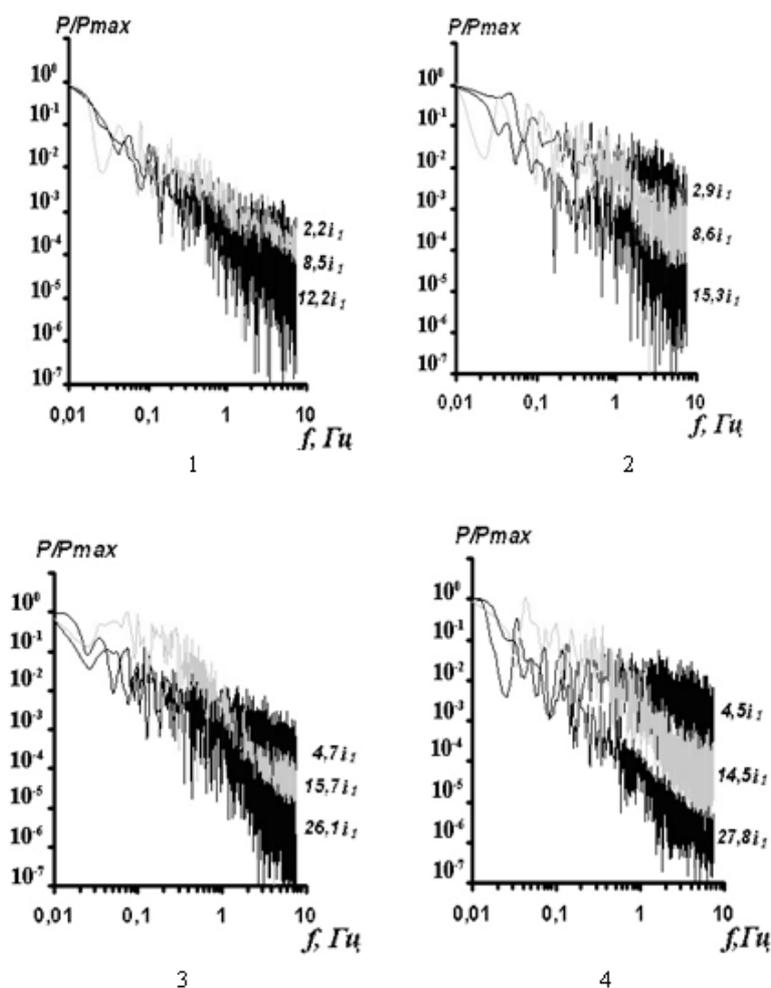


Рис. 5. Спектры мощности флуктуаций интерференционной полосы у поверхности мембраны МК-40 (1,3) и МК-41 (2,4) при устойчивой (1,2) и неустойчивой (3,4) стратификации; $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$, $h=2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$

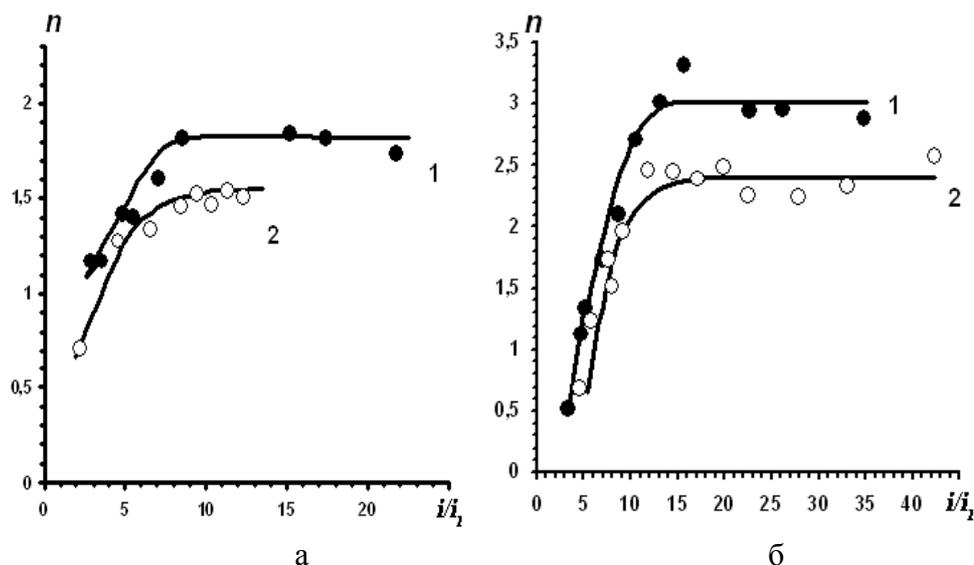


Рис. 6. Зависимость параметра n от плотности тока при устойчивой (а) и неустойчивой (б) стратификации электромембранных систем с сульфокатионообменной мембраной МК-40 (1) и фосфорнокислотной мембраной МК-41 (2). $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ($Re=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ (0,64L)

Доказательством более высокой эффективности перемешивания раствора на границе с сульфокатионообменной мембраной МК-40 при неустойчивой стратификации являлось более значительное возрастание параметра n по сравнению с фосфорнокислотной мембраной МК-41 (рис.6). Коэффициент n отражает относительный вклад в исходный сигнал различных частот: при $n = 0$ («белый» шум) сигнал содержит преимущественно высокочастотные компоненты, при $n = 3$ – низкочастотные.

Возрастание показателя степени n в спектре мощности шума интерференционной полосы отражало постепенный переход характера движения жидкости от ламинарного к предельно турбулизованному по мере увеличения плотности тока. Согласно [23, 24], 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. 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 для устойчивой стратификации системы по сравнению с неустойчивой. Появление дополнительного механизма привело к предельно турбулизованному режиму ($n=3,0$) раствора в примембранной области сульфокатионообменной мембраны МК-40.

Сульфо- и фосфорнокислотные группы существенно различаются и по степени диссоциации и по каталитической активности к гетеролитической реакции диссоциации воды. Однако экспериментальные результаты показывают, что для изученных типов мембран природа ионогенных групп проявляется не столь значительно, как можно было прогнозировать. Причина в том, что фосфорные группы являются двухосновными и обладают более высокой селективностью к

ионам водорода, чем высокоионизированные сульфогруппы. При высокоинтенсивных токовых режимах в результате генерации на межфазной границе водородных ионов катионообменные мембраны частично переходят в водородную форму. При этом двухзарядные фосфорнокислые группы превращаются в однозарядные, мало отличающиеся по каталитической активности от сульфогрупп. Данный эффект отмечен авторами [25] при сравнении потоков и чисел переноса ионов водорода через мембраны МК-40 и МК-41 при электродиализе на разных стадиях поляризации.

Заключение

Методом лазерной интерферометрии исследованы концентрационные поля в электромембранных системах с катионообменными мембранами при высокоинтенсивных токовых режимах. Отмечена более высокая шумовая составляющая колебаний концентрационного поля для системы с сульфокатионообменной мембраной, характеризующейся низкой каталитической активностью функциональных групп по отношению к гетеролитической реакции диссоциации воды, по сравнению с фосфорнокислой мембраной (высокая каталитическая активность) вследствие развития конвективной неустойчивости и снижения скорости диссоциации воды на межфазной границе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09.03.97567р_центр_а

Список литературы

1. Васильева В.И. Концентрационные поля и явления переноса в электромембранных системах : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.05. Воронеж, 2008, 475с.
2. Варенцов В.К., М.В. Певницкая Перенос ионов через ионообменные мембраны при электродиализе// Изв. Сиб. отд-ния АН СССР. Сер. хим. наук. 1973. Вып.4. № 9. С.134-138.
3. Пономарев М. И., Теселкин В.В., Гребенюк В.Д. Лазерная интерферометрия диффузионных пограничных слоев у поверхности поляризованных ионитовых мембран. Химия и технология воды. 1985. Т.7. №4. С. 78-80.
4. Иванова С.Н., М.В. Певницкая Исследование массопереноса через границу ионообменная мембрана-раствор. Конвекция на границе ионообменная мембрана - раствор при высоких плотностях тока// Электрохимия в решении проблем экологии. Новосибирск : Наука, Сиб. отд-ние, 1990. С.99-104.
5. Певницкая М.В. Интенсификация массопереноса при электродиализе разбавленных растворов// Электрохимия. 1992. Т.28. №11. С.1708-1715.
6. Васильева В.И., Шапошник В.А., Заболоцкий В.И. и др. Диффузионные пограничные слои на границе мембрана-раствор при высокоинтенсивных режимах электродиализа// Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т.5. Вып.4. С.545-560.
7. Козадерова О.А. Перенос ионов и диссоциация воды при электродиализе водных растворов с катионообменной фосфоновокислой мембраной: Автореферат дис. ... канд. хим. наук 02.00.05. Воронеж, 2008. 22с.

8. Козадерова О.А., Шапошник В.А., Шапошник Д.А. Колебательная неустойчивость концентрационного поля в сопряженных секциях концентрирования и обессоливания при интенсивных режимах электродиализа/ Сорбционные и хроматографические процессы. 2009.Т.9, Вып. 3. С 320-327.
9. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V. et al. The membrane-solution interface under high-performance current regimes of electrodiagnosis by means of laser-interferometry// Desalination. 2006. Vol. 192. P. 408-414.
10. Васильева В.И., Григорчук О.В. Ботова Т.С. и др. Колебательная неустойчивость стратифицированных электромембранных систем при высокоинтенсивных токовых режимах// Сорбционные и хроматографические процессы. 2008.Т.8, Вып. 3. С 359-379.
11. Вест Ч. Голографическая интерферометрия. М.: Мир. 1982. 502с. Электрохимия. 2006. Т.42. № 5. С.595-601.
12. Шараф. М.А., Иллмен Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика. Л.: Химия, 1989. 272с.
13. Дьяконов В. MATLAB. Обработка сигналов и изображений. Спец. справочник. СПб.: Питер. 2001. 608с.
14. Кельнер Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмер Г.М. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. М. : Мир. 2004. Т.2. 728с.
15. Васильева В.И., Жильцова А.В., Малыхин М.Д. и др. Спектральные свойства флуктуаций концентрационного поля в стратифицированных электромембранных системах с катионообменной мембраной МК-40// Сорбционные и хроматографические процессы. 2009.Т.9. Вып. 2. С. 196-207.
16. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. Влияние природы ионогенных групп на константу диссоциации воды в биполярных ионообменных мембранах// Электрохимия. 1986. Т.22. № 12. С.1676-1679.
17. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами// Успехи химии. 1988. Т.57. № 6. С.1403-1414.
18. Письменная Н.Д. Сопряженные эффекты концентрационной поляризации в электродиализе разбавленных растворов : дис. ... д-ра хим. наук : 02. 00. 05. Краснодар, 2004. 405с.
19. Певницкая М.В., Иванова С.Н. Роль природы противоиона в трансмембранном переносе при запредельных плотностях тока// Химия и технология воды. 1992. Т. 14. №19. С. 653-658.
20. Умнов В.В, Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Вольт-амперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны// Электрохимия. 1999. Т.35. №8. С. 982-991.
21. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Корженко Н.М., Сеидов Р.Р., Уртенев М.Х. Влияние гетеролитической диссоциации воды на массоперенос ионов соли в электромембранной системе при нарушенной электронейтральности в области диффузионного слоя// Электрохимия. 2002. Т.38. № 8. С.911-920.
22. Шарафан М.В. Механизм транспорта ионов и диссоциации воды в мембранных системах с вращающимся мембранным диском: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05. Краснодар. 2006. 152с.
23. Графов Б.М., Мартемьянов С.А., Некрасов Л.Н. Турбулентный диффузионный слой в электрохимических системах. М. : Наука. 1990. 294 с.
24. 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.

25. Козадерова О.А., Кастючик А.С., Шапошник В.А. Перенос ионов через катионообменные мембраны МК-40 и МК-41 при электродиализе на разных стадиях поляризации// Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. Вып.5. С. 811-814.

Жильцова Анна Владимировна – студентка кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Малыхин Михаил Дмитриевич – к.х.н., докторант кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Васильева Вера Ивановна – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Zhiltsova Anna V. – the student of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh, e-mail: Zhiltsova-Ann@mail.ru

Malykhyn Mikhail D. – C. Sc. Chem. Voronezh state university, Voronezh

Vasil'eva Vera I. – Dr. Sc. Chem. The docent of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh