



# Математическая модель динамики массообменных процессов в сорбционно-мембранном микронасосе

Тетерин К.А., Тихонов Н.А

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

Бастрыкина Н.С., Хамизов Р.Х.

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

---

## Аннотация

Данная работа посвящена исследованию процессов, протекающих в анодной и катодной микроколонках сорбционно-мембранного микронасоса. Описана математическая модель динамики массообмена в системе.

В предложенной модели учитываются процессы диффузии и переноса ионов водорода и меди под действием электрического поля, диффузии молекулярного и атомарного водорода, обмена ионов в слоях сильнокислотного и слабокислотного катионита, изменения электрического сопротивления в системе из-за изменения ионных форм катионитов.

При помощи модели изучены экспериментально не определяемые характеристики: формы и динамика переноса концентрационных профилей (фронтов обмена) в микроколонках, а также проведено сравнение эксперимента и теории для наиболее точно определяемого параметра: зависимости тока от времени

---

## Введение

Ранее было дано подробное описание электрокинетического микронасоса [1] для тонкого и управляемого дозирования жидкостей на уровне микро- и нанолитров в минуту. Важнейшими составными частями микронасоса являются сорбционно-мембранные системы, отделяющие электроды первого рода от поликапиллярного тела, являющегося переносчиком жидкости. В таких системах экспериментальное исследование закономерностей формирования и поведения фронтов обмена является весьма сложной задачей. В то же время, эти характеристики чрезвычайно важны для управления микронасосом, в том числе расчета времени одного рабочего цикла, после которого анодную и катодную камеры необходимо переставить местами. Проблема может быть решена с помощью математической модели, которая учитывает как диффузионно протекающие ионообменные и молекулярные процессы, так и электромиграцию ионов под действием электрического поля.

---

## Краткое описание модели

Со стороны многоканальной системы в катодную камеру, включающую микроколону с двумя слоями катионита (рис.1) поступают ионы водорода. Под действием поля, а также за счет механизма диффузии они движутся в сторону катода, частично сорбируясь на ионите, в результате чего высвобождаются ионы меди (находившиеся в ионите) и по тем же причинам движутся в сторону катода, на котором восстанавливаются и осаждаются. В анодной камере протекают противоположные процессы, с эквивалентным медленным растворением медного электрода и движением фронта обмена  $H^+$  -  $Cu^{2+}$  в направлении, соответствующем обогащению катионита ионами меди и вытеснению в раствор ионов водорода. Для написания полной модели следует учитывать возможность протекания "паразитных" процессов. Одним из таких процессов в катодной микроколоне является возможность проникновения ионов водорода к катоду с восстановлением до атомарного водорода и последующим образованием молекулярного водорода в виде газа. Так как на атомы не действует электрическое поле, они по диффузионному механизму движутся во все стороны, в том числе, обратно в микроколону. При контакте с ионами меди, движущимися в противоположную сторону, возможны различные процессы химического восстановления ионов меди, результирующий итог которых можно свести к реакции:

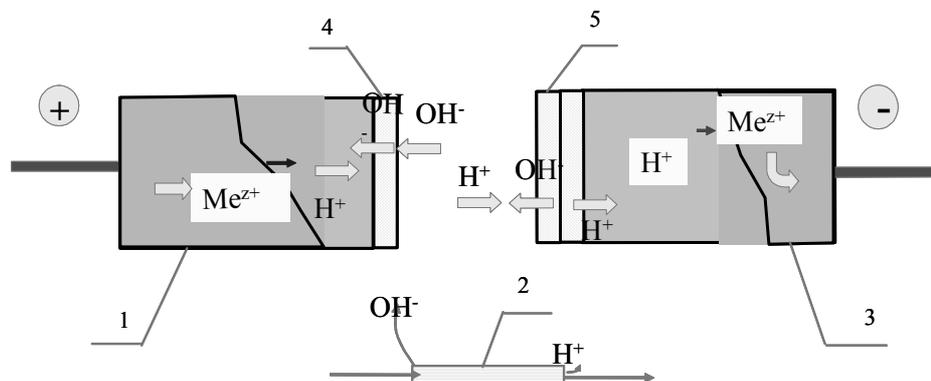
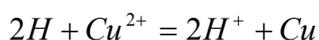


Рис.1. Ионообменные микроколоники в анодной (1) и катодной (3) камерах микронасоса; 2- поликапиллярный столбик, расположенный между камерами; 4 и 5 - анионитная и биполярная мембраны, соответственно

В соответствии с указанной реакцией, может иметь место частичное осаждение меди в слое сорбента в микроколонке, что представляет собой второй паразитный процесс, приводящий к неполной эквивалентности изменения масс электродов первого рода.

Указанные паразитные процессы становятся незначительными при использовании двухслойных микроколонок с расположением слоя слабокислотного катионита ближе к электродам.

В анодной камере, в процессе перехода ионита из H-формы в Cu-форму, может иметь место уменьшение объемов слоев ионитов в микроколонке, вследствие чего может повышаться удельное сопротивление ионита и уменьшение во времени электрического тока до выхода его на стационарный режим.

В соответствии с перечисленными физическими процессами, могут быть составлены приведенные ниже дифференциальные уравнения:

$$\begin{cases} \frac{\partial Cu^{++}}{\partial t} + \alpha ED_{Cu} \frac{\partial Cu^{++}}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial a_{Cu}}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} kE \frac{\partial a_{Cu}}{\partial z} - D_{Cu} \frac{\partial^2 Cu^{++}}{\partial z^2} = -\beta h^2 Cu^{++} & (1) \\ \frac{\partial H^+}{\partial t} + \alpha ED_H \frac{\partial H^+}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial a_H}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} kE \frac{\partial a_H}{\partial z} - D_H \frac{\partial^2 H^+}{\partial z^2} = \beta h^2 Cu^{++} & (2) \\ \frac{\partial h}{\partial t} - D_h \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = -\beta h^2 Cu^{++} & (3) \end{cases}$$

Уравнение (1) характеризует процесс переноса ионов меди, а также меди в сорбированном виде под действием электрического поля и диффузии (только для ионов), где  $Cu^{++}$ -концентрация ионов меди, г-ион/дм<sup>3</sup>;  $t$ - время, с;  $\alpha$  - постоянная, причем  $\alpha = \frac{F}{RT}$ , где  $F=96486,7$  Кл/моль- константа Фарадея,  $R=8,31 \cdot 10^2$  кг\*дм<sup>2</sup>(моль\*с<sup>2</sup> К)- универсальная газовая постоянная,  $T=300$  К- температура.  $E$  - напряженность поля;  $\varepsilon$  - порозность;  $k=5 \cdot 10^{-10}$  дм<sup>2</sup>/(Вольт\*с) - коэффициент переноса;  $D_{Cu}=1,2 \cdot 10^{-6}$  дм<sup>2</sup>/с-коэффициент диффузии ионов меди;  $\beta=2 \cdot 10^6$  дм<sup>6</sup>/ (моль<sup>2</sup> \*с)- некий коэффициент;  $h$ -концентрация атомарного водорода.

Уравнение (2) характеризует процесс переноса ионов водорода, а также водорода в сорбированном виде под действием электрического поля и диффузии (только для ионов), где  $H^+$  - концентрация ионов водорода;  $D_H = 1,2 \cdot 10^{-6}$  дм<sup>2</sup>/с - коэффициент диффузии ионов водорода.

В соответствии с законом Нерста-Планка поток ионов, вызванный действием электрического поля, равен:

$$J = \alpha E D c,$$

где  $J$  - поток ионов;  $D$ -коэффициент диффузии этих ионов;  $c$ -концентрация.

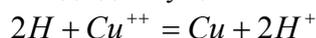
По аналогии поток ионов в сорбенте создаваемый полем равен:

$$J = k E a,$$

где  $a$  - концентрация ионов в сорбенте.

Уравнение (3) характеризует диффузию атомов водорода, где  $D_h = 5 \cdot 10^{-8}$  дм<sup>2</sup>/с-коэффициент диффузии атомарного водорода.

Атомы водорода движущиеся от катода под действием диффузии, взаимодействуют с ионами меди движущимися к катоду по реакции:



Появление членов " $\pm \beta h^2 Cu^{++}$ " является результатом указанной выше реакции.

$$a_{Cu} + a_H = a_{\Sigma} \quad (4)$$

Емкость сорбента выражается уравнением (4), где  $a_{Cu}$ -количество меди в сорбенте;  $a_H$  - количество водорода в сорбенте;  $a_{\Sigma} = 4$  г-экв.

Мы считаем, что ионы меди и водорода переносятся с одним и тем же эффективным коэффициентом диффузии и поле, действующее на них одно и тоже. Тогда будет выполняться следующее равенство:

$$Cu^{++} + H^+ = C_{\Sigma} \quad (5),$$

где  $Cu^{++}$  - концентрация ионов меди;  $H^+$  - концентрация ионов водорода;  $C_{\Sigma}$  - суммарная концентрация, равная  $10^{-5}$  г-экв

Закон действующих масс выражается уравнением

$$\frac{H_p^+}{a_H} = K \left( \frac{C_{p}^{++}}{a_{Cu}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6),$$

где  $K$  - коэффициент ионного обмена, для КУ-2:  $K=1,41$ ; для КБ-4:  $K=0,112$ ;  $H_p^+$ ,  $C_{p}^{++}$  -

равновесные концентрации водорода и меди в растворе соответствующие двум концентрациям в сорбенте  $a_H$  и  $a_{Cu}$ ;

$$\frac{\partial H^+, Cu^{++}}{\partial t} = \gamma(H_p^+, Cu_p^{++} - H^+, Cu^{++}).$$

Для упрощения нашей модели будем полагать, что  $\gamma = \infty$

$$C_{H, Cu_p} = C_{H, Cu}$$

$D_{Cu} = D_{H^+}$  - эффективные коэффициенты диффузии для ионов меди и водорода соответственно.

$$\frac{\partial h}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \text{ - левое граничное условие для атомов водорода; } z \text{ - координата,}$$

параллельная оси цилиндра;  $z = 0$  - координата стенки камеры, соприкасающаяся с многоканальной структурой.

$$D_h \frac{\partial h}{\partial z} \Big|_{z=L} = -D_H \frac{\partial H^+}{\partial z} \Big|_{z=L} + \alpha E D_h H^+ \Big|_{z=L} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} k E a h \Big|_{z=L} \text{ - правое граничное}$$

условие для атомов водорода;

$$z = l \text{ - координата катода, } l = 0,19 \text{ дм.}$$

$$h \Big|_{t=0} = 0 \text{ - начальное условие для атомов водорода.}$$

$$H^+ \Big|_{z=0} = C_\Sigma; \text{ - начальное условие для ионов водорода;}$$

$C_\Sigma$  - суммарная концентрация в единицу объема раствора

$$Cu^{++} \Big|_{z=0} = 0 \text{ - начальное условие для ионов меди.}$$

Выражение (7) показывает уменьшение электрического поля в катодной камере вследствие падения электропроводности в анодной камере:

$$E = \frac{E_0}{1 + \frac{\log a^4}{\log(a/z_0)}} \quad (7),$$

где  $E$  - сила поля (напряженность поля в катодной камере);  $E_0$  - начальная напряженность поля в катодной камере,  $E_0 = 131,6$  В/дм;  $a$  - некий коэффициент,  $a = 3 \cdot 10^6$ ;

Отношение объема сорбента в медной форме к общему объему сорбента в анодной камере находится по формуле:

$$z_0 = \frac{0,9Cu}{S a_\Sigma (1-\varepsilon)L},$$

где  $Cu$  - количество заряда (в молях) растворенной меди,  $\varepsilon$  - порозность,  $\varepsilon = 0,4$ ;  $S$  - площадь сечения,  $дм^2$ ,  $S = 0,013$   $дм^2$ ;  $L$  - длина камеры,  $дм$ ;

Для КУ-2  $L = 0,11$   $дм$ ;

Для КБ-4  $L = 0,08$   $дм$ .

## Результаты моделирования

На рисунках 2.1-2.4. изображены рассчитанные для различных моментов времени концентрационные профили (фронты) для ионов водорода, меди и атомов водорода в (1- фронт атомов водорода, 2- фронт ионов водорода, 3- часть камеры с ионитом КУ-2, 4- фронт ионов меди, 5- часть камеры с ионитом КБ-4). Рис.2.1. соответствует моменту "прорыва" ионов  $H^+$  в ионит КБ-4, при этом видно, что фронт ионов  $H^+$  становится заметно круче, чем в ионите КУ-2.

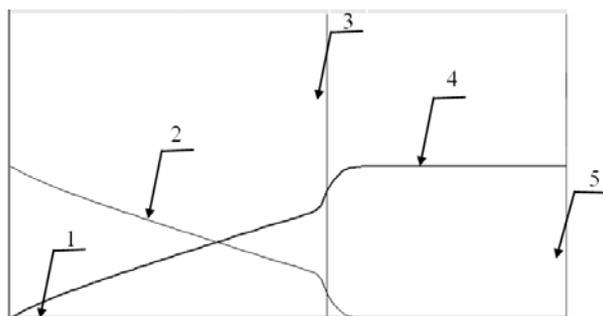


Рис.2.1. Изображение прорыва ионов  $H^+$  в ионит КБ-4

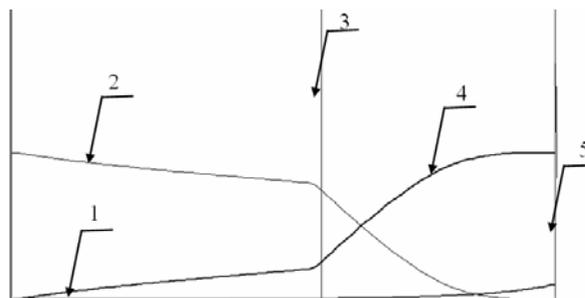


Рис.2.2. Изображение прорыва ионов  $H^+$  к катоду, образование атомов водорода и его движение под действием диффузии

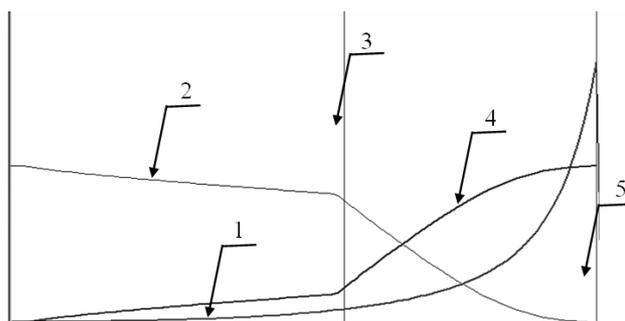


Рис.2.3. Изображение видов фронтов при большем времени по сравнению с рис.1.2.

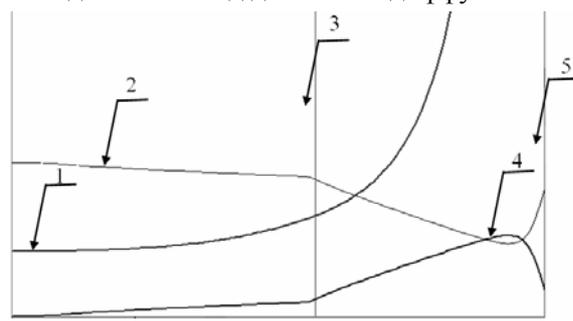


Рис.2.4. Изображение видов фронтов на момент завершения одного рабочего цикла (225,5 ч) для последующего переключения анодной и катодной камер

С целью верификации предложенной модели сопоставлены расчетная и экспериментальная кривые изменения во времени силы тока через микронасос, т.е. кривые для хорошо измеряемого результирующего параметра. Несмотря на определенные различия для начального периода выхода микронасоса на стационарный режим, из кривых, приведенных на рис.3, видно удовлетворительное совпадение результатов расчета и эксперимента.

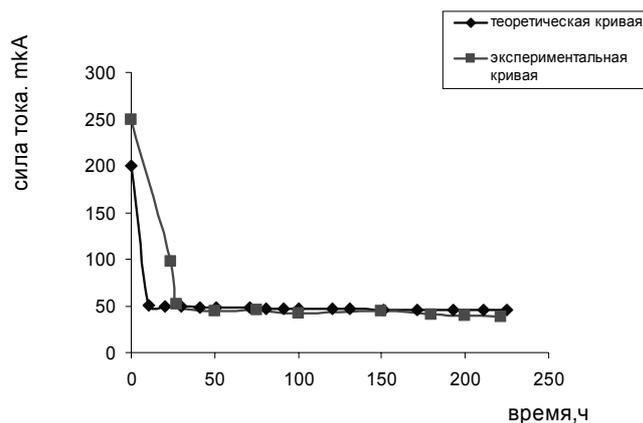


Рис.3. Зависимость силы тока от времени

### **Заключение**

Предложена и апробирована математическая модель для описания динамики процессов массопереноса в сорбционно-мембранном электрокинетическом эксперименте.

### **Список литературы**

1. Бастрыкина Н.С., Хамизов Р.Х., Воронов А.А., Кумахов М.А., Никитина С.В., Матвеева О.А. Сорбционно-мембранный электрокинетический микронасос. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 1. с. 11-27.

2. Н.А. Тихонов Колебания проводимости ионообменной мембраны в процессе диффузии и электромиграции сквозь нее ионов при стационарных внешних условиях // Ж.Физ. Химии, 2005, т.79, 8, С 1514-1519.



## Исследование ионообменного процесса с образованием пересыщенных растворов соединений йода

Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Пинаева И.П., Бычков А.М.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва*

### Аннотация

Ионообменное извлечение йода из природных высокоминерализованных вод обычно приводит к образованию  $I_2Cl$ -формы высокоосновного анионита. В процессе диспропорционирования сорбированного йода раствором наблюдается эффект ионообменного пересыщения (ИПИО). При распаде пересыщенного фильтрата на выходе из колонки образуется кристаллическая фаза переменного состава, отвечающего общей формуле  $Na_xI_yO_z \cdot wH_2O$ , где величина  $y/x$  изменяется в пределах 4:1 - 1:3, а  $w/x$  в пределах 0-6, при этом методом рентгено-фазового анализа показано, что 90% кристаллической фазы в продуктах составляет  $NaIO_3 \cdot H_2O$ . По эффективности и скорости процесса десорбции йода и по составу образующихся регенерационных растворов исследованный процесс имеет ряд преимуществ перед описанным в литературе процессом щелочной десорбции йода

### Введение

Эффект образования пересыщенных растворов, сохраняющих стабильность в течение времени пребывания в пористых средах, в частности, в компактном слое ионообменника (ИПИО), и спонтанно распадающихся после выхода раствора из слоя, наблюдался для различных по своей природе органических и неорганических веществ [1-3]. Это явление позволяет проводить ионообменные процессы с использованием концентрированных растворов, направленно сдвигать ионообменное равновесие, совмещать в одной стадии десорбцию, регенерацию и выделение твердых продуктов, селективно выделять индивидуальные вещества и создавать условия для их ионообменного синтеза [1-7]. Описаны эффективные и экологически безопасные процессы получения чистых препаратов аминокислот [8-10], пресной воды [11,12], минеральных удобрений [13], магния и других ценных компонентов [11,12,14] из технологических растворов, природных и сточных вод. Актуальным представляется поиск новых ионообменных систем, в которых возможно проявление эффекта изотермического пересыщения и разработка на этой основе новых технологических процессов концентрирования и разделения веществ. Эффект ИПИО обнаружен, в частности, при пропускании раствора щелочи через слой высокоосновного анионита АВ-17, содержащего иод в форме анионов  $I_2Cl^-$  и  $I_3^-$  [15]. Предполагается, что в образующемся многокомпонентном растворе имеет место пересыщение  $IO_3^-$ -ионов.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса десорбции иода с высокоосновного анионита АВ-17 растворами щелочи в условиях пересыщения иодат-иона и оценке возможности его применения для регенерации анионита при ионообменном извлечении иода из гидроминерального сырья.

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводили на высокоосновном анионите АВ-17, удельная емкость исследуемого образца, определенная из динамических опытов, составляла 2,66 мг-экв/мл. Из возможных форм анионита АВ-17, содержащих  $I(0)$ , для настоящего исследования были выбраны смеси  $I_2Cl^-$  – и  $Cl^-$  – форм, в которых доля  $I_2Cl^-$  составляла 1, 0,5 и 0,33 от общей емкости анионита, что отвечает составу анионитов, отработанных из рассолов в промышленных условиях [16]. Образцы анионита указанного состава готовили в статических условиях. Для этого контактировали рассчитанные количества  $Cl^-$  – формы анионита, растворов  $KI, KJO_3$  известной концентрации и концентрированной  $HCl$  до полного поглощения зернами анионита кристаллов  $I_2$ , образующихся при смешении указанных компонентов. Некоторые характеристики полученных для настоящего исследования образцов представлены в табл. 1.

Известный процесс десорбции йода из йодсодержащего анионита растворами щелочей, основан на реакциях [16]:



где  $X^-$  - галогенид-ион ( $Cl^-$  или  $I^-$ ).

Из стехиометрических соотношений реакции (1) очевидно, что при диспропорционировании йода концентрация йодат-иона (г-ион/л) составит 1/5 от израсходованной концентрации щелочи (г-ион/л). Исходя из этого, минимальная концентрация щелочи для получения пересыщенных растворов йодатов должна превышать величину 2,9 моль/л для  $NaOH$  (растворимость  $NaIO_3$  при комнатной температуре 0,48 и 2,3 для  $KOH$  (растворимость  $KIO_3$  - 0,38) моль/л. Эксперименты проводили с использованием растворов,  $NaOH$  приводящих к образованию более растворимого йодата натрия.

Таблица 1. Характеристики анионита АВ-17 в зависимости от содержания  $I_2Cl^-$  - формы

Форма образца	Масса образца в в/с состоянии, г	Объем образца, набухшего в 0,1М NaCl, мл	Удельный объем, мл/г	ПОЕ, мг-экв/мл
$I_2Cl^-$ – форма	5,7	5	0,88	2,82
$I_2Cl : Cl^- = 1 : 1$	4,2	4,9	0,86	2,66
$I_2Cl : Cl^- = 1 : 3$	3,5	5,3	0,64	2,66
$Cl^-$ – форма	5,0	10,3	0,48	2,66

При этом была выбрана относительно небольшая степень пересыщения - 1,5. Требуемая для этого концентрация раствора  $NaOH$  составляет 4,4 моль/л. Для упрощения системы ограничились получением экспериментальных данных, характеризующих только

процесс диспропорционирования, (десорбцию иода проводили растворами, не содержащими вытесняющего электролита, которым обычно является  $NaCl$ ). В этом случае большая часть емкости регенерируемого анионита переходит в  $I^-$  – форму и в элюаты поступает лишь небольшая доля этого иона, образующегося в ходе диспропорционирования. Соответственно, процесс будет характеризоваться заниженными степенями регенерации. Выбор составов регенерирующего раствора, обеспечивающих удовлетворительное вытеснение образующихся при диспропорционировании ионов иода, представляется отдельной задачей.

Эксперименты проводили на лабораторных ионообменных колонках, в которые помещали ионит в исследуемой форме. Растворы  $NaOH$  подавали с помощью перистальтического насоса с постоянной для каждого опыта скоростью. Фракции фильтрата, в которых наблюдалось образование твердой фазы, разделяли на стеклянных фильтрах с пористым дном. Осадки промывали очень малым количеством охлажденной до  $+1- +2^{\circ}C$  дистиллированной воды, присоединяя промывные воды к фильтратам после измерения объема последних. В равновесных растворах и осадках, высушенных до постоянного веса на воздухе, определяли содержание  $I^-$ -иона, окисленного йода; натрия и гидроксил-иона и строили кривые зависимости концентрации компонентов в этих фазах от прошедшего объема раствора.

Для определения состава исходных и равновесных смесей при подготовке образцов анионита, а также растворов и кристаллических фаз, образующихся в ходе экспериментальных исследований, использовали методы:

1) йодометрического титрования (определение  $IO_3^-$ ), рассчитывая концентрацию определяемого компонента из соотношения:

$$N_{IO_3^-} = \frac{5 \cdot N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{V_{al} \cdot 6}, \text{ г-экв/л; } (3)$$

2) йодатометрического титрования (определение  $I^-$ ) с предварительным определением содержания  $IO_3^-$  в пробе. В случаях, когда концентрация  $IO_3^-$  в пробе,  $C_{IO_3^-}$  была больше величины  $2C_{I^-}$  и взаимодействие компонентов в анализируемой пробе завершалось до добавления титрующего раствора, титрование пробы проводили в присутствии добавки раствора  $NaI$  или  $KI$  известной концентрации. Концентрацию определяемого компонента рассчитывали из соотношения:

$$C_{I^- \text{пробы}} = \frac{C_{IO_3^- \text{пробы}} \cdot V_{al} + C_{IO_3^- \text{станд}} \cdot V_{титр} - 2C_{I_{доб}} V_{доб}}{2 \cdot V_{al}}, \text{ г-ион/л; } (4)$$

3) ацидиметрического титрования с индикатором фенолфталеином (определение концентрации  $OH^-$ -ионов).

Концентрацию ионов  $Na^+$  определяли методом атомной эмиссии на приборе ААС-1. Идентификацию кристаллических фаз, образующихся в элюатах в условиях ИПИО, проводили методом рентгенофазового анализа на приборе ДРОН 3 с использованием  $Si K\alpha$  - излучения в интервале сканирования углов от  $4$  до  $64 2\theta$ .

## Результаты и обсуждение

Условия, в которых наблюдается эффект ИПИО выбирали экспериментально, варьируя скорость пропускания регенерационного раствора ( $v$ , см/с), длину слоя АВ-17 ( $l$ , см) и, соответственно, время контакта ( $\tau$ , с). Опытами, проведенными при скорости пропускания раствора  $1.92 \pm 0,64 \cdot 10^{-3}$  см/с, было показано, что в коротких слоях анионита

( $l \leq 8 \text{ см}, \tau \leq 5000 \text{ с.}$ ) образование пересыщенных растворов не наблюдается. При достаточных временах контакта для исследованного интервала скоростей в ходе регенерации образцов были получены растворы, из которых после выхода из колонки выпадали осадки белого кристаллического вещества, т.е., наблюдался эффект изотермического пересыщения. В области пика концентрации окисленной формы йода в выходящем растворе распад его происходил практически сразу после выхода из колонки. На последующих стадиях образование осадков наблюдалось в течение нескольких часов или после интенсивного встряхивания фильтратов. В нескольких случаях наблюдалось кратковременное появление кристаллов в слое анионита, не сопровождающееся нарушением гидродинамического режима процесса. Результаты исследования процесса регенерации анионита АВ-17 в  $I_2Cl$  – форме в условиях ИПИО при скоростях пропускания раствора  $0,41 - 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$  представлены в табл. 2.

Таблица 2. Оценка влияния условий десорбции на выход кристаллического продукта при концентрации  $\text{NaOH } 4,46 \pm 0,006 \text{ г-ион/л}$

№, состав образца	Объем мл	Высота слоя, см	Скорость, см/с	t конт., с	масса осадка, мг	Макс. конц. окисл. формы, г-экв/л	Равновесная конц. окисл. формы, г-экв/л
1(рис.1) $I_2Cl$	43	11,88	0,00041	32532	230	1,78	0,91 - 1,70
2(рис.2) $I_2Cl$	43	11,88	0,00127	9325	760	0,34	0,16-0,17
3 $I_2Cl$	4	4,94	0,00192 $\pm 6,4 \cdot 10^{-4}$	2521	отс.		
4 $I_2Cl$	8	9,88		4965	отс.		
5(рис.3) $I_2Cl$	43	11,88		6525	650	1,70	1,05-0,58
6(рис.4) $I_2Cl$	43	11,88	0,00293	4264	1460	0,45	0,13 - 0,16
7(рис.5) $I_2Cl$	43	11,88	0,00803	1479	1740	2,04	0,64 - 0,54
8(рис.6) $I_2Cl$ - Cl 1:1	43	11,88	0,00087	13669	740	2,42	0,65 - 0,50
9(рис.7) $I_2Cl$ - Cl 1:3	43	11,88	0,00087	13652	210	1,24	0,66 - 0,59

На рисунках 1-5 сопоставлены данные, полученные для одинаковых загрузок анионита АВ-17 в  $I_2Cl$  – форме при различных линейных скоростях потока.

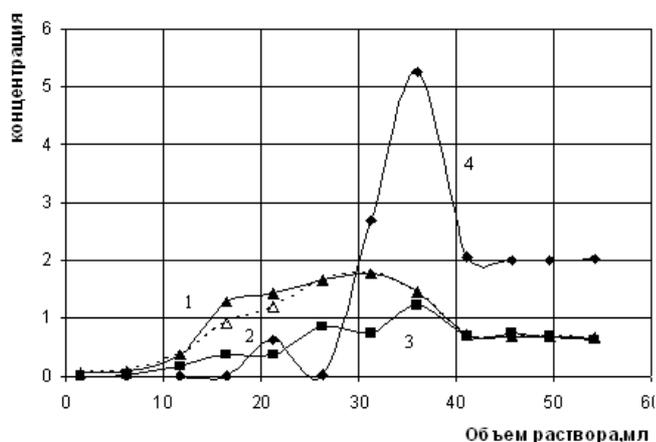


Рис.1. Изменение концентрации компонентов, г-экв/л:  $I$  окисленный в пересыщенном растворе,  $I$  окисленный в равновесном растворе,  $I^-$ ,  $OH^-$  при регенерации  $I_2Cl$ -формы 4,47 н раствором  $\text{NaOH}$ . Объем образца 43 мл,  $S=3,62 \text{ см}^2$ ,  $L=11,9 \text{ см}$ ,  $v=0,365 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$ . Время контакта регенерирующего раствора с анионитом 32602,7с

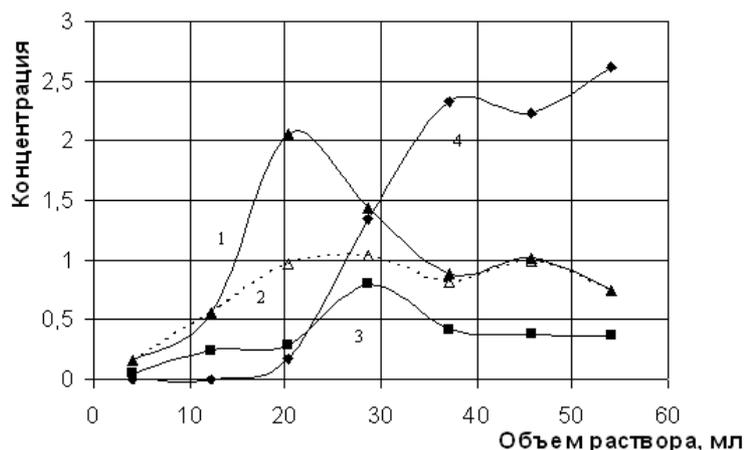


Рис.2.Изменение концентрации компонентов, г-экв/л:  $I$  окисленный в пересыщенном растворе,  $I$  окисленный в равновесном растворе,  $I^-$ ,  $OH^-$  при регенерации  $I_2Cl$ -формы 4,47 н раствором NaOH от объема пропущенного раствора. Объем образца - 43 мл;  $S=3,62 \text{ см}^2$ ;  $L=11,9 \text{ см}$ ;  $v=1,3 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$ . Время контакта регенерирующего раствора с аниономитом 9153,8 с

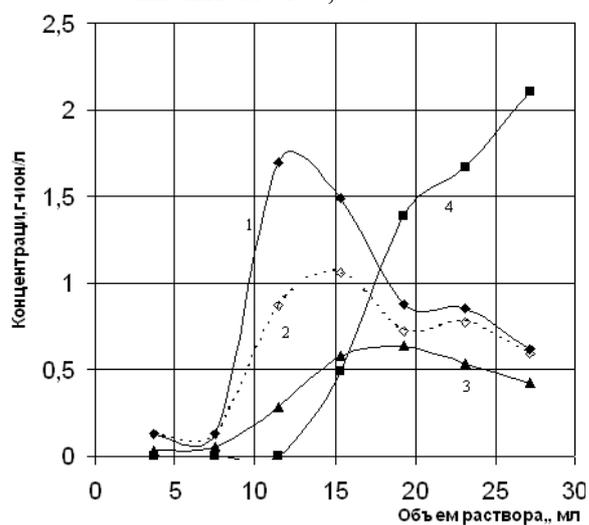


Рис.3.Изменение концентрации компонентов, г-экв/л:  $I$  окисленный в пересыщенном растворе,  $I$  окисленный в равновесном растворе,  $I^-$ ,  $OH^-$  при регенерации  $I_2Cl$ -формы 4,47н. раствором NaOH от времени. Объем образца 43мл.  $S=3,62 \text{ см}$ ,  $L=11,9 \text{ см}$ ,  $v=1,82 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$ . Время контакта регенерирующего раствора с аниономитом 6538,5 с

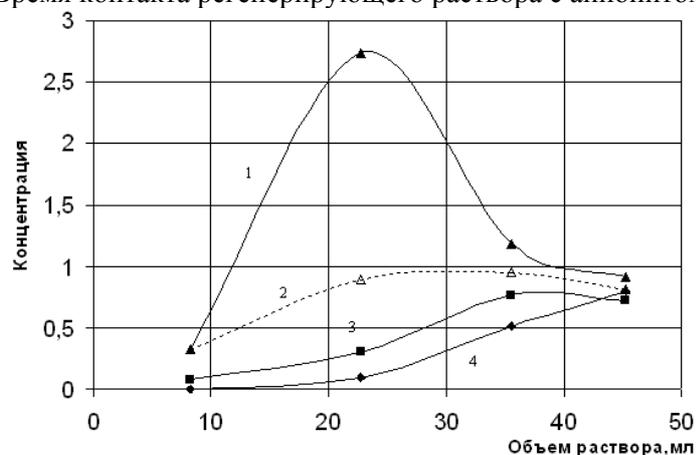


Рис.4.Изменение концентрации компонентов от времени, г-экв/л:  $I$  окисленный в пересыщенном растворе,  $I$  окисленный в равновесном растворе,  $I^-$ ,  $OH^-$  при регенерации

$I_2Cl$ -формы 4,4н раствором NaOH. Объем образца 43 мл;  $S=3,62\text{см}^2$ ;  $L=11,88\text{ см}$ ,  $v=2,79\cdot 10^{-3}\text{см}^3/\text{с}$ . Время контакта регенирующего раствора с анионитом 4258,1с

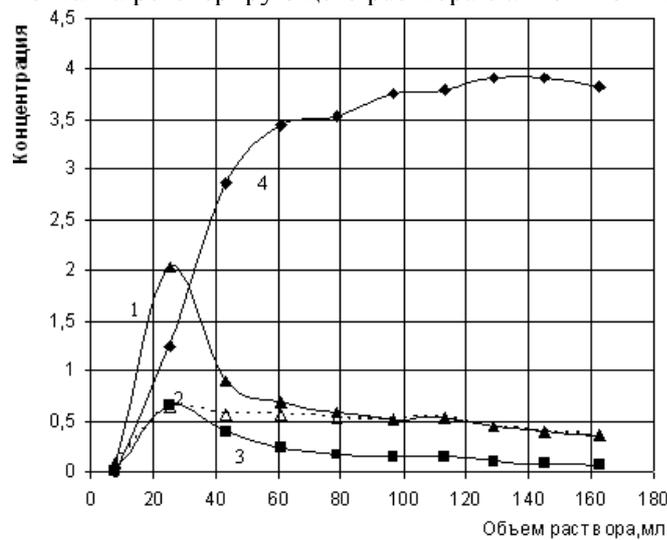


Рис.5.Изменение концентрации компонентов от времени, г-экв/л:  $I$  окисленный в пересыщенном растворе,  $I$  окисленный в равновесном растворе,  $I^-$ ,  $OH^-$  при регенерации  $I_2Cl$ -формы 4,4н р-ром NaOH. Объем образца 43мл.  $S=3.62\text{см}^2$ ,  $L=11.88\text{см}$ ,  $v=8,03\cdot 10^{-3}\text{ см}^3/\text{с}$ .  
Время контакта регенирующего раствора с анионитом 1479,4 с

Результаты, полученные для образцов АВ-17, содержавших смесь анионов  $I_2Cl^- - Cl^-$  в соотношениях 1/2 и 1/3 представлены на Рис.6 и 7, соответственно.

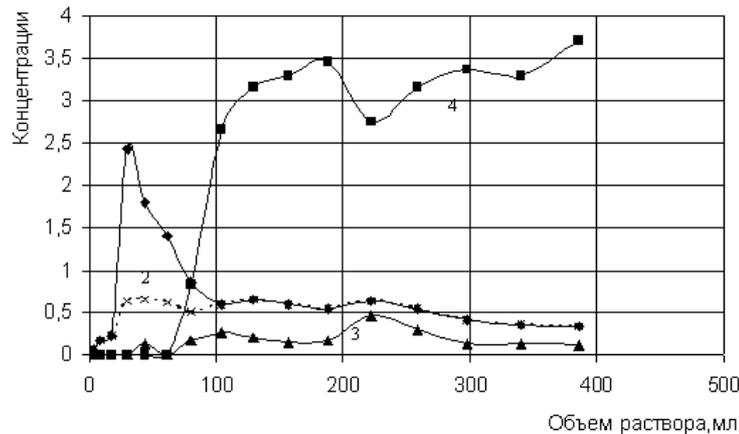


Рис.6.Изменение концентрации компонентов от времени, г-экв/л:  $I$  окисленный в пересыщенном растворе,  $I$  окисленный в равновесном растворе,  $I^-$ ,  $OH^-$  при регенерации  $I_2Cl-Cl^-$ -формы в соотношении 1:1 4,47н раствором NaOH. Объем образца 43 мл.  $S=3.62\text{см}^2$ ,  $L=11.9\text{см}$ ,  $v=0,87\cdot 10^{-3}\text{см}^3/\text{с}$ . Время контакта регенирующего раствора с анионитом 13678 с

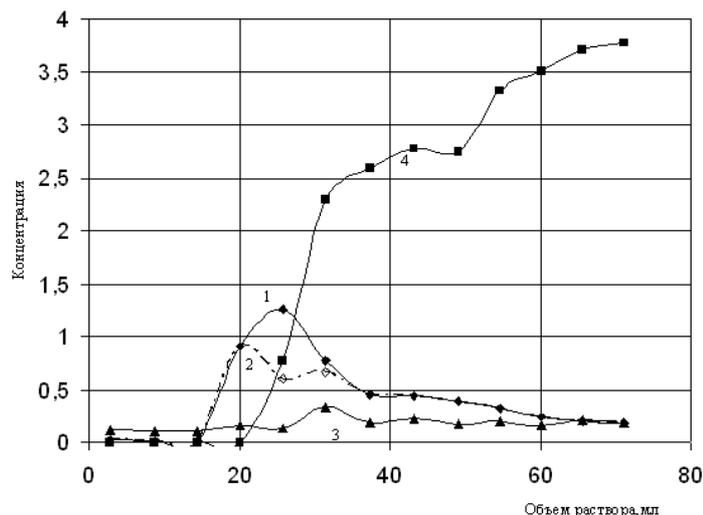


Рис.7. Изменение концентрации компонентов от времени, г-экв/л:  $I$  окисленный в пересыщенном растворе,  $I$  окисленный в равновесном растворе,  $I^-$ ,  $OH^-$  при регенерации  $I_2Cl-Cl^-$ -формы в соотношении 1:3 4,52н р-ром NaOH. Объем образца 52 мл.  $S=3.62\text{см}^2$ ,  $L=14.4\text{см}$ ,  $v=4,6 \cdot 10^{-3}\text{см/с}$ . Время контакта регенерирующего раствора с анионитом 3130 с

Исследования образующихся твердых фаз методом рентгено-фазового анализа показали, что все дифрактограммы имеют аналогичный вид. Установлено, что 90% кристаллической фазы в продуктах составляет  $NaIO_3 \cdot H_2O$ . Приведенные в Таблице 3 рентгенометрические данные одного из образцов (опыт рис.3) практически полностью соответствуют данным картотеки ASTM для указанного соединения.

Таблица.3. Табличные и экспериментальные данные рентгено-фазового анализа

табулированные значения для $NaIO_3 \cdot H_2O$		экспериментальные данные		табулированные значения для $NaIO_3 \cdot H_2O$		экспериментальные данные	
d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>
7	80	6,99	40	2,67	40	2,392	10
5,9	100	5,83	50	2,42	68	2,345	5
4,82	25	4,77	20	2,28	30	2,117	10
4	60	3,972	100	2,25	4	1,991	10
3,8	4	3,789	10	2,11	16	1,9317	10
3,45	80	3,448	40	2,02	10	1,8983	10
3,2	40	3,187	40	1,97	40	1,8214	10
3,02	80	2,971	30	1,93	4	1,6859	10
2,9	16	2,823	10	1,87	16	1,6294	10
2,78	30	2,656	40	1,83	16	1,5946	40

Межплоскостные расстояния (d) соответствуют табулированным значениям. Изменения интенсивности (I), скорее всего, связаны с изменением содержания воды в кристаллогидрате. На рентгенограммах присутствуют рефлексы других фаз, но их содержание не превышает 5% от общего объема продуктов реакции, следовательно, количественное присутствие других форм, например, иодита и гипоиодитов можно считать рентгенографически не идентифицируемым. На основании этого химический анализ исследуемой системы и расчет количественных соотношений проводили, исходя из

предположения, что образующаяся в процессе диспропорционирования окисленная форма иода является иодат-ионом (иод в степени окисления +V).

Из представленных данных видно, что в исследованном интервале линейных скоростей концентрация пересыщенного раствора и равновесной с ним жидкой фазы изменяются в пределах 1,70 - 2,73 и 0,54 - 1,05 г-экв/л, соответственно ( $I_2Cl$  – форма), 1,24 - 2,42 и 0,50 - 0,66 г-экв/л, соответственно ( $I_2Cl^- - Cl^-$  - формы). Степень пересыщения в точке максимума на выходных кривых окисленной формы иода изменяется в пределах приблизительно 1,6 - 4.

Концентрация насыщенного раствора  $NaIO_3^-$  – иона составляет 9,5 г/100 мл (0,48 моль/л), что в окислительно-восстановительных эквивалентах составит величину 2,88 г-экв/л. Концентрации экспериментально полученных, насыщенных по окисленной форме иода растворов, ни в одном из проведенных опытов не достигали этой величины и при этом не оставались постоянными в ходе регенерации образца, (в отличие от процессов, описанных в [4-7], где на кривых изменения концентрации насыщенного по десорбируемому компоненту раствора имело место плато). Полученный результат противоречит сделанному на основе литературных данных и результатов рентгено-фазового анализа предположению о том, что образующаяся при диспропорционировании окисленная форма йода является йодатом натрия.

В табл. 4 представлены данные о количестве твердых фаз, образующихся в различных условиях проведения процесса десорбции иода с анионита АВ-17 щелочными растворами и результаты их химического анализа. Из этих данных видно, что соотношение

$$\frac{I(\text{мг} - \text{экв})}{Na(\text{мг} - \text{ион})}$$

в полученных твердых фазах, за исключением лишь нескольких образцов, изменялось в пределах 1-4, что также не соответствует формуле  $NaIO_3$ , для которой это соотношение равно 5. По-видимому, в исследованной области условий проведения процесса образуются пересыщенные растворы смеси солей натрия с анионами различных кислородсодержащих кислот иода, либо смешанные соли. Исходя из предположения, что конечным продуктом процесса диспропорционирования в условиях избытка  $OH^-$  являются кислородсодержащие соли общей формулы  $Na_x I_y O_z \cdot wH_2O$ , в которых степень окисления йода равна 5, можно рассчитать брутто-состав образующихся продуктов (атомные и массовые соотношения  $Na$ ,  $I$ ,  $O$  и  $H_2O$ ). При расчете принимали  $x=1$ . Экспериментально определенное соотношение количеств

$$\frac{I(\text{мг} - \text{экв})}{Na(\text{мг} - \text{ион})}$$

(Табл.4) равно произведению  $y$  на степень окисления, т.е.,  $y \cdot 5$ , откуда находим  $y$ . Очевидно, что  $z = (1 + y \cdot 5)/2$  (1 и 2 - степени окисления  $Na$  и  $O$ ). Масса безводной соли в образце, выраженная через известную из данных анализа  $e$  массу натрия в нем, составляет

$$m_{\text{безвод.соли}} = m_{Na} \left( 1 + \frac{127}{23} y + \frac{16}{23} z \right) \quad (5)$$

а масса кристаллогидратной воды

$$m_{H_2O} = m - m_{\text{безвод.соли}} = m_{Na} \frac{18}{23} w, \quad (6),$$

откуда определяем  $w$ .

Из представленных в табл. 4 результатов расчета видно, что с ошибкой не более 0,1 от массы исследуемого образца полученные твердые фазы, за исключением одного, могут быть формально представлены как безводные соли или кристаллогидраты с атомными соотношениями  $Na : I$  в пределах 4:1 - 1:3 и с содержанием кристаллогидратной воды на один атом  $Na$  до 6.

Таблица 4. Расчет состава твердых фаз, образующихся в процессе десорбции иода с анионита АВ-17 4,4-4,6 н растворами NaOH

Опыт	№ образца	Экспериментальные данные					Расчет				
		m, г	I мг-экв	Na		$y\alpha = I/Na$ г-экв/г-ион	y	z	$m_{безв.соли}$	w	$\frac{m - m_{расч}}{m}$
				мг-ион	г						
$I_2Cl^-$											
рис. 1	5	не определяли массу	2,12	0,73	0,017	2,9	0,58	1,95			
	6		1,29	0,37	0,008	3,5	0,7	2,25			
рис 2	3	0,5167	8,60	3,68	0,085	2,3	0,47	1,67	0,4016	1,74	0
	4	0,2075	3,51	1,30	0,030	2,7	0,54	1,85	0,1577	2,13	0
	5	0,0239	0,50	0,13	0,003	3,8	0,76	2,40	0,0208	1,32	0
	6	0,011	0,23	0,10	0,002	2,4	0,48	1,69	0,0107	0	0,03
рис. 3	3	0,3535	7,85	2,52	0,058	3,1	0,62	2,06	0,3403	0	0,04
	4	0,1601	4,08	0,94	0,022	4,3	0,87	2,67	0,1656	0,00	-0,03
	5	0,1148	1,42	0,47	0,011	3,0	0,60	2,01	0,0620	6,24	0
	6	0,0214	0,65	0,09	0,002	7,2	1,44	4,10	0,0245	-	не соотв. ф-ле
рис 4.	2	1,0782	22,95	7,96	0,183	2,9	0,58	1,94	1,0134	0,45	0
	3	0,1446	2,98	0,77	0,018	3,8	0,77	2,42	0,1235	1,52	0
	4	0,0385	0,66	0,49	0,011	1,3	0,27	1,17	0,0373	0	0,03
рис 5	2	1,4668	31,06	7,72	0,178	4,0	0,80	2,51	1,2770	1,37	0
	3	0,2932	6,98	1,51	0,035	4,6	0,93	2,82	0,2799	0,49	0
	4	0,1421	2,45	1,25	0,029	2,0	0,39	1,48	0,1209	0,94	0
	5	0,0636	0,80	0,61	0,014	1,3	0,26	1,16	0,0459	1,60	0
$I_2Cl^- : Cl^- = 1:1$											
рис 6	4	0,3071	6,42	2,97	0,068	2,2	0,43	1,58	0,3065	0	0,002
	5	0,1959	3,28	1,15	0,026	2,9	0,57	1,93	0,1451	2,45	0
	6	0,1646	2,70	1,89	0,044	1,4	0,29	1,21	0,1488	0,46	0
	7	0,0696	1,18	0,56	0,013	2,1	0,42	1,54	0,0569	1,25	0
$I_2Cl^- : Cl^- = 1:3$											
рис 7	5	0,256	4,39	2,14	0,049	2,1	0,41	1,53	0,2129	1,12	0
	6	0,0318	0,73	0,24	0,005	3,1	0,62	2,04	0,0317	0	0,003

Соединения такого состава в химии йода не описаны и, по-видимому, их образование обусловлено специфическими условиями исследуемой системы.

Сопоставляя данные химического (табл.4) и рентгено-фазового анализа, следует предположить, что значительная часть твердого продукта, получаемого в исследуемом процессе, находится в рентгено-аморфном (вероятно, мелкокристаллическом) состоянии. Необходимо подчеркнуть, что приведенные соотношения компонентов в исследованных образцах являются формальными и, возможно, лишь приблизительно характеризуют их природу. Детальное описание состава и структуры этих веществ требует большого объема физико-химических исследований и выходит за рамки предлагаемой работы.

Для оценки перспективности процесса десорбции иода с анионита АВ-17 в условиях ИПИО сравним некоторые результаты щелочной десорбции иода с высокоосновного анионита в исследованных условиях (с ИПИО) и результаты аналогичного процесса по известным из литературы технологическим схемам [17] (без ИПИО). Эти данные сопоставлены в табл. 5. Из Таблицы видно, что достигнутые результаты, даже без применения вытесняющего электролита вполне сопоставимы с литературными данными, полученными в условиях, рекомендованных для промышленного применения. Неизбежное в увеличение остаточной концентрации NaOH в регенерационных растворах, обусловленное

повышением его концентрации на входе в колонку в несколько раз по сравнению с данными [17], несомненно, может быть сведено к минимуму применением более длинных слоев сорбента и использованием десорбирующих растворов, содержащих вытесняющий электролит. Преимуществом такого способа может являться возможность получения части конечного продукта непосредственно на стадии десорбции, без дополнительных затрат реагентов, причем в виде ценных кислородсодержащих солей йода.

Таким образом, рассмотренный способ десорбции йода с высокоосновного анионита растворами щелочи представляется достаточно перспективным, и целесообразно проведение детального изучения механизма этого процесса, количественного описания и выбора рациональных условий его практической реализации.

Таблица 5. Результаты процесса десорбции йода с анионита АВ-17 при различных исходных загрузках анионита

Параметры	По данным [17]	$I_2Cl^-$ – форма	$I_2Cl : Cl = 1 : 1$	$I_2Cl : Cl = 1 : 3$
Исходная загрузка анионита, кг/кг	0,3	0,89	0,445	0,30
мг йода	9684*)	29052	14526	9684
Исходная концентрация $NaOH$ в растворе, г/л	8	179	180,8	179
Пропущено кол. об.	10	2,4	4,3	1,7
Конечная концентрация $NaOH$ в растворе г/л	4	60,4	110,4	77,6
Исходная концентрация $NaCl$ в растворе, г/л	75-85	-	-	-
Продолжительность процесса, час	40	3,9	17	6,5
Средняя концентрация йода в растворе	14	71,6	50,6	32,6
Десорбировано йода мг	6020*)	7389	9356	2383
%	0,62*)	0,25	0,64	0,25
Максимальная концентрация йода в растворе, г/л		112	109	62,3

\* - рассчитано по данным, приведенным в [17]

## Заключение

1. Исследован процесс диспропорционирования йода в форме  $I_2Cl^-$ , сорбированного высокоосновным анионитом АВ-17, раствором  $NaOH$  в фазе анионита в условиях пересыщения. Показано наличие эффекта ИПИО в широком интервале степеней заполнения анионита йодом и скоростей пропускания десорбирующего раствора.

2. Установлено, что при распаде пересыщенного фильтрата на выходе из колонки образуется кристаллическая фаза переменного состава, отвечающего общей формуле  $Na_xI_yO_z \cdot wH_2O$ , где величина  $y/x$  изменяется в пределах 4:1 - 1:3, а  $w/x$  в пределах 0-6, при этом методом рентгено-фазового анализа показано, что все дифрактограммы имеют аналогичный вид и 90% кристаллической фазы в продуктах составляет  $NaIO_3 \cdot H_2O$ .

3. По эффективности и скорости десорбции и по составу образующихся продуктов исследованный процесс имеет преимущества перед описанным в литературе процессом щелочной десорбции йода, в связи с чем целесообразно его дальнейшее исследование.

### Список литературы

1. Хамизов Р.Х., Миронова Л.И., Тихонов Н.А. Ионнообменное изотермическое пересыщение растворов неорганических веществ// Тез. докл. 3-й регион. конф. «Проблемы химии и химической технологии». -Воронеж, 1995.- с.15-16
2. Хамизов Р.Х., Миронова Л.И., Тихонов Н.А., Киршин В.В. Ионнообменное изотермическое пересыщение растворов неорганических веществ// Тез. докл. VIII Всеросс. конф. « Физико-химические основы и практическое применение ионнообменных процессов». -Воронеж, 1996.- с.57.
3. Putnis A., Prieto M., Fernandez-Diaz L. Fluid supersaturation and crystallization in porous media//Geol.Mag.-1995.-V.132, N.1.-P.1-13.
4. . Хамизов Р.Х., Мясоедов Б.Ф., Тихонов Н.А., Руденко Б.А. Об общем характере явления изотермического пересыщения в ионном обмене// ДАН.- 1997.- Т. 356, N 2.- С. 216-220.
5. Muraviev D., Khamizov R., Tikhonov N. Ion exchange isothermal supersaturation//, in: Ion Exchange: Theory and Practice . Highlights of Russian Science. Marcel Dekker Inc.- New York. 1998.- Chapter 4
6. Muraviev D., Khamizov R., Tikhonov N. and Kirshin V. Dynamics of Ion Exchange in Supersaturated Solutions// Langmuir.- 1997.- V.13, N 26.- P.7186 -7192.
7. Muraviev D., Khamizov R., Tikhonov N.A. Ion-Exchange Isothermal Supersaturation// Solv. Extr. Ion Exch.-1998- V.16, N 1.-P.151-221.
8. Муравьев Д.Н. Ионнообменное изотермическое пересыщение аминокислот// Журн. физ. химии. - 1979. -Т. 53. N.2.- С. 438-442 .
9. Муравьев Д.Н., Горшков В.И. Очистка L -глутаминовой кислоты от примеси рацемата методом ионнообменного изотермического пересыщения// Журн. физ. химии.- 1982.- Т.56, N. 6.- С.1560-1562.
10. Селеменев В.Ф., Орос Г.Ю., Огнева Л.А., Трубецкий Г.В., Чикин Г.А. Некоторые особенности взаимодействия глутаминовой кислоты с анионитом АВ-17-2П// Журн. физ. химии.- 1984.- Т. 58, N.10.- С. 2525-2528.
11. Khamizov R., Muraviev D., Warshawsky A. Recovery of valuable minerals from seawater by ion-exchange and sorption methods. // In: Ion Exchange and Solvent Extraction. Ser. Adv. Chem. V.12/ Eds. J. Marinsky and Y. Marcus.- Marcel Dekker Inc.- New York. 1995.- Chapter 3, P.93-148 (глава в монографии).
12. Патент РФ 2089511, МКИ С 02 F 1/42, С 02 F 1/28. Способ комплексной переработки морской воды/Хамизов Р.Х., Мясоедов Б.Ф., Руденко Б.А., Миронова Л.И., Абрамов Е.Г., Фокина О.В., Новицкий Э.Г. Василевский В.П., Гдалин С.И., Черняев В.Д., Шварц М.Э., Джарджиманов А.С., Дмитриевский А.Н., Басниев С.К., Рахманин Ю.А. - Оpubл. 10.09.97 г. Бюл. N 25.
13. Muraviev D., Khamizov R., Tikhonov N., Krachak A., Zhiguleva T., Fokina O. Clean Ion-Exchange Technologies. I Synthesis of Chlorine-Free Potassium Fertilizers by Ion-Exchange Isothermal Supersaturation // Ind. Eng. Chem. Res. - 1998.-
14. Khamizov R.Kh., Mironova L.I., Tikhonov N.A., Bychkov A.V., Poezd A.D. Recovery of Pure Magnesium Compounds from Sea Water with the Use of the Supersaturation Effect in Ion-Exchange Processes // Sep. Sci. and Techn.- 1996.- V. 31, N 1. - P.1-20.
15. Khamizov R., Krachak A., Muraviev D., Fokina O. Isothermal supersaturation of inorganic substances in polymeric ion-exchangers of gel-type and potentials of technological application of this phenomenon// Abstr. 8-nd Intern. Congr. on Polymer Based Technology (POC-98) .-Ma'ale Nachamisha, Israel, 1998.- P.73.

16. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений.- М.: Химия, 1979.-304с.

17. Жилин А.Г. Исследование десорбции йода в аппарате с движущимся слоем анионита АВ-17-8// Химическая технология и химия.-1975.-Вып.3, Рига.-С.88-92.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 02-03-33144*



## Очистка артезианской питьевой воды от иона аммония на природном клиноптилолитсодержащем туфе. Математическое моделирование и расчет процесса сорбции

Никашина В.А., Серова И.Б., Кац Э.М.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва*

### Аннотация

Проведено исследование сорбции  $\text{NH}_4^+$  из артезианской питьевой воды на природном клиноптилолите Чугуевского месторождения. Получены равновесные и кинетические характеристики сорбционного процесса. На основе этих данных выбрана математическая модель динамики сорбции иона аммония, позволяющая рассчитывать выходные кривые. Показано соответствие расчетных и экспериментальных выходных кривых. Рассчитаны режимы работы укрупненной установки по очистке воды от аммония в зависимости от различных параметров (высота слоя, зернение сорбента, скорость фильтрации и т.д.)

### Введение

Как известно, клиноптилолитсодержащие туфы (КЛТ) различных месторождений проявляют весьма высокую селективность к ионам аммония. Коэффициент распределения этого иона на клиноптилолите из природных питьевых вод в зависимости от месторождения и содержания клиноптилолита в цеолитовом туфе составляет  $10^3$ -  $2 \cdot 10^3$  [мл/г], что является основой использования КЛТ в технологии очистки природных и сточных вод от иона аммония [1-5].

Используя клиноптилолит, можно очищать воду от  $\text{NH}_4^+$ , практически не изменяя состава исходной воды по макрокатионам. Доказательством целесообразности использования природного клиноптилолита для очистки воды от  $\text{NH}_4^+$  являются многочисленные исследования, проводимые в различных странах (Франция, Германия, Венгрия, Чехия и т.д.).

Цель исследования - рассчитать режимы работы конкретной производственной установки с клиноптилолитом Чугуевского месторождения для обеспечения заданного качества питьевой воды. Как известно, это можно осуществить на основе математического моделирования ионообменного процесса [6-8]. В связи с этим в соответствии с разработанной ранее методологией проведено исследование сорбции  $\text{NH}_4^+$  из артезианской питьевой воды на природном клиноптилолите Чугуевского месторождения для получения необходимых исходных данных, позволяющих с использованием моделирования рассчитать режимы работы укрупненной установки по очистке воды от аммония в зависимости от различных параметров (высота слоя, зернение сорбента, скорость фильтрации и т.д.) и в соответствии с требованиями СанПин 2.1.4.1116-02 "Вода питьевая".

## Экспериментальная часть

Состав артезианской питьевой воды, мг/л:  $\text{Na}^+$ -60.0;  $\text{Mg}^{2+}$ -10.0;  $\text{Ca}^{2+}$ -11.0;  $\text{Cl}^-$ -25.4;  $\text{NH}_4^+$ -3.0;  $\text{SO}_4^{2-}$ -40.0;  $\text{HCO}_3^-$ -159.0; pH = 6.5-7.0

В исследовании был использован клиноптилолитсодержащий туф (КЛТ) Чугуевского месторождения. Предварительно были определены его фазовый и химический состав, полная катионообменная емкость, порозность сорбента по известным методикам [6,8,9]. Химический состав КЛТ был определен методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии (спектрометр PW 1600, Rh - анод, 50 кV, 40  $\mu$  A, градуированный по 40 стандартным образцам горных пород). Содержание КЛТ в туфе и минеральный состав был определен методом количественной порошковой дифрактометрии на дифрактометре Дрон -4 и CoK  $\alpha$  излучением.

Полученные исходные характеристики сорбента приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Химический состав клиноптилолитсодержащего туфа Чугуевского месторождения

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ппп*	Сумма
64,88	0,2	12,48	1,27	0,036	0,11	2,27	0,17	3,40	0,03	13,95	98,88

\*) ппп – потери при прокаливании

Таблица 2. Фазовый состав клиноптилолитсодержащего туфа Чугуевского месторождения.

Содержание КЛТ, %	Другие минералы
51	сметит, кварц

В соответствии с ранее разработанной в лаборатории сорбционных методов методологией исследования ионообменных процессов [6-8] необходимо получить исходные данные для математического моделирования исследуемого процесса. К ним относятся:

- равновесные характеристики (изотерма ионообменной сорбции, из которой рассчитывают коэффициент распределения, и если необходимо, константу обмена);
- кинетические внешнедиффузионные ( $\beta$ ) и внутридиффузионные ( $D$ ) коэффициенты, характеризующие исследуемый процесс в динамических условиях.

Эти характеристики позволяют выбрать математическую модель процесса по критерию Н ( $N = \beta r^2 / D\Gamma$ , где  $\beta$  -внешнедиффузионный кинетический коэффициент, сек<sup>-1</sup>;  $D$  – коэффициент внутренней диффузии, см<sup>2</sup>/сек;  $\Gamma$ - коэффициент распределения, безразмерный,  $r$  - радиус зерна сорбента, см.) и, используя решение для выбранной модели, осуществить соответствующие расчеты, например, определить время защитного действия слоя сорбента в зависимости от параметров динамического эксперимента. [6-8].

## Результаты и их обсуждение

По методикам, описанным в [6-8], на модельном растворе артезианской воды была проведена серия экспериментов, позволивших получить как равновесные, так и кинетические характеристики процесса сорбции аммония на клиноптилолите Чугуевского месторождения различного зёрнения. Были получены изотерма сорбции (рис. 1) и выходные кривые иона аммония на различных высотах слоя и зёрнения сорбента и различных скоростях фильтрования (рис. 2 и 3). Из этих экспериментов рассчитаны коэффициенты распределения (из изотермы) и эффективные коэффициенты распределения и эффективные коэффициенты внутренней диффузии (из выходных кривых). Внешнедиффузионные коэффициенты были также рассчитаны по величинам удельной электропроводности обмениваемых ионов [8]. В табл.3 приведены расчетные, полученные по величинам удельной электропроводности обмениваемых ионов, и экспериментальные внешнедиффузионные коэффициенты, полученные из динамических выходных кривых для

различных условий сорбции, в том числе и для условий, реализуемых в промышленной колонне.

Кроме того, нами были также определены полная обменная емкость исследуемого образца для его характеристики как ионообменника и порозность сорбента, необходимая для расчетов.

Основные выходные кривые и полученные в результате обработки выходных кривых равновесные и кинетические характеристики приведены на рис.1-4. и в табл. 3,4.

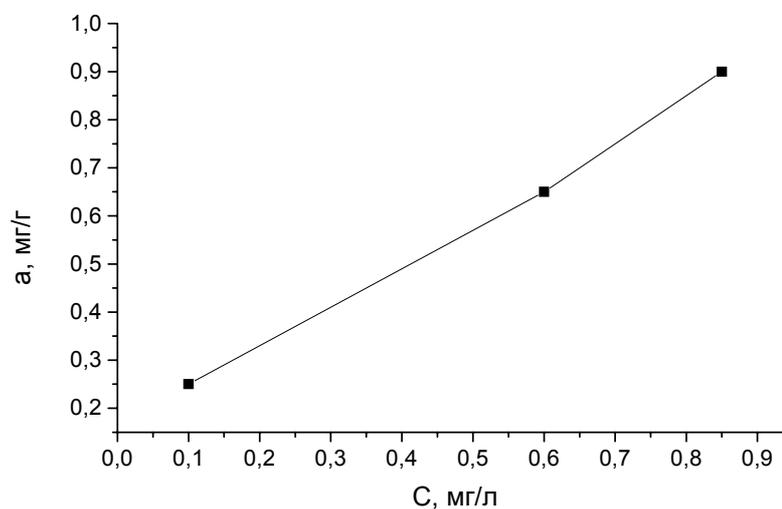


Рис.1 Изотерма сорбции  $\text{NH}_4^+$  из модельного раствора артезианской воды на клиноптилолите Чугуевского месторождения. Временя контакта 15 суток

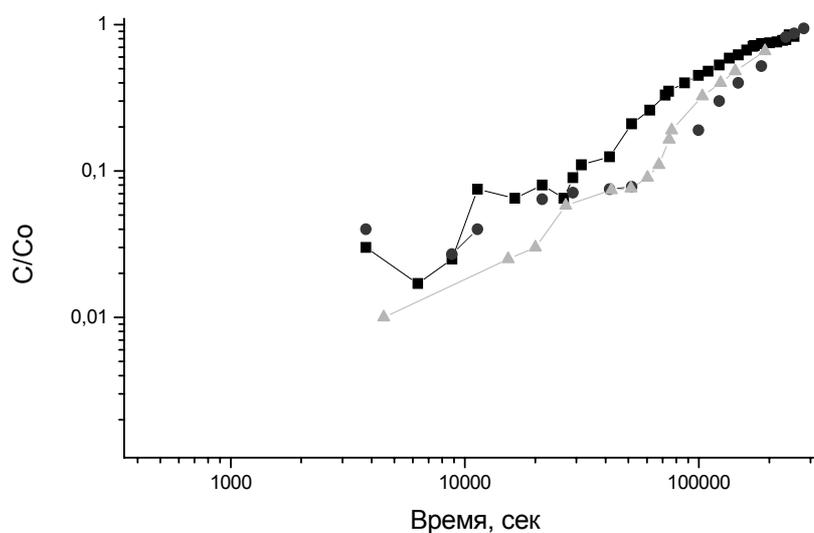


Рис. 2. Выходные кривые иона аммония на Na- форме клиноптилолита Чугуевского месторождения. (опыт 2, 4, 5)

▲-▲ опыт 2, объем сорбента 5,6 мл, зернение 0,5-2,5 мм, скорость фильтрования 0,026 см/сек. ■-■ опыт 4, объем сорбента 3,2 мл, зернение 0,5-2,5 мм скорость фильтрования 0,016 см/сек. ●-● опыт 5, объем сорбента 3,2 мл, зернение 0,5-1,0 мм, скорость фильтрования 0,017 см/сек.

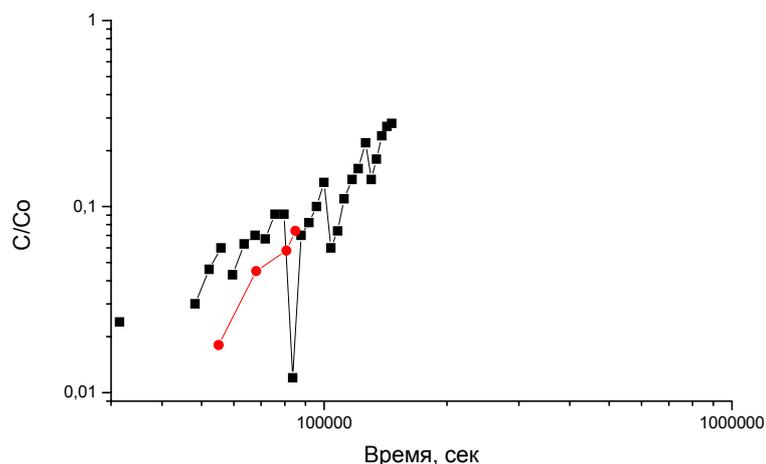


Рис. 3 Выходные кривые иона аммония на Na- форме клиноптилолита Чугуевского месторождения. Объем сорбента 44 мл.

■-■ 1-ая сорбция, скорость фильтрования 11 мл/мин = 0,067 см/с. ●-● 2-ая сорбция после регенерации 1,0 н раствором NaCl в противотоке. Скорость фильтрования 9,5-10 мл/мин = 0,06 см/сек.

Таблица 3. Проведенные эксперименты и результаты их обработки

Условия эксперимента	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5	Опыт 5*)	Опыт 6	Опыт 6*)	Опыт 7	Опыт 8
V, см/сек	0,015	0,026	0,03	0,016	0,017	0,017	0,067	0,067	0,017	0,067
Объем сорбента, мл	6,0	5,6	4,2	3,2	3,2	3,2	44	44	3,2	44
Высота слоя, см	8,2	7,3	5,5	4,4	4,2	4,2	16	16	4,2	16
Сечение, см <sup>2</sup>	0,73	0,78	0,76	0,73	0,76	0,76	2,74	2,74	0,76	2,74
d зерна, мм	1-2	исх*)	исх*)	исх. *)	0,5-1,0	0,5-1,0	исх. *)	исх. *)	0,5-1,0	исх. *)
Коэф. распредел. Г, мл/мл (из изотермы)	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Коэф. распредел. Г, мл/мл (из динамики)	-	700	-	700-800	1000	1000	800	800	1000	1000
Внешнедифф. коэф. β, сек <sup>-1</sup>	-	0,02	-	0,016	-	-	0,030	-	0,024	-
Коэф. внутренней диффузии D, см <sup>2</sup> /с	1,1·10 <sup>-8</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-

исх\*) - клиноптилолитсодержащий туф, предоставленный фирмой "Экотех" - заказчиком проведенного исследования, характеризуется зернением 0,5-2,5 мм.

Как видно из представленных данных, расчетные и экспериментальные внешнедиффузионные коэффициенты практически совпадают между собой для зернения 0,12 см.

Таблица 4. Экспериментальные и расчетные величины внешнедиффузионного коэффициента,  $\beta$ , в зависимости от скорости фильтрования раствора и зернения сорбента

Внешнедиффузионный коэффициент, $\beta$ , сек <sup>-1</sup>	Опыт 2 V=0,026 см/сек	Опыт 4 V=0,016 см/сек	Опыт 6 V=0,067 см/сек	Опыт 7 V=0,016см/сек d=0,08см	Производст. колонна V=0,2 см/сек
эксперимент	0,02	0,016	0,032	0,024	-
расчет для d = 1,2 мм	0,02	0,015	0,03	0,024	0,053
для d = 1,7 мм	0,011	0,087	0,018	0,027	0,031

Таким образом, получены основные исходные данные, необходимые для расчета динамических выходных кривых аммония на клиноптилолите из модельного раствора питьевой артезианской воды.

#### 1. Равновесные характеристики

- Полная обменная емкость клиноптилолита, как показал эксперимент, составляет 1,58 мгэкв/мл.

- Изотерма ионного обмена аммония на цеолите, характеризующаяся на линейном участке коэффициентом распределения 1000[мл/мл].

Из динамических выходных кривых получен эффективный коэффициент распределения. Как показывает сравнение этих данных (табл. 3), они достаточно близки между собой.

#### 2. Кинетические характеристики

- Коэффициент внутренней диффузии иона аммония на клиноптилолите составляет  $1,1 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с (см. табл.)

- Внешнедиффузионный кинетический коэффициент  $\beta$ . Получена экспериментальная зависимость внешнедиффузионного кинетического коэффициента от скорости фильтрования и зернения цеолита, практически совпадающая с расчетными данными, если принять экспериментально полученную порозность сорбента, равной 0,4 (см. табл.4.)

На основе равновесных и кинетических характеристик выбрана математическая модель, описывающая исследуемый процесс ( т.к. величина критерия Н изменяется в экспериментах в интервале от 10 до 20, то это- смешаннодиффузионная модель при линейной изотерме). С использованием соответствующего решения динамики сорбции осуществлен расчет выходной кривой иона аммония на 44 мл клиноптилолита при скорости фильтрования раствора 11 мл/мин = 0,067 см/сек, проведена экспериментальная проверка расчета. Результаты представлены на рис. 4.

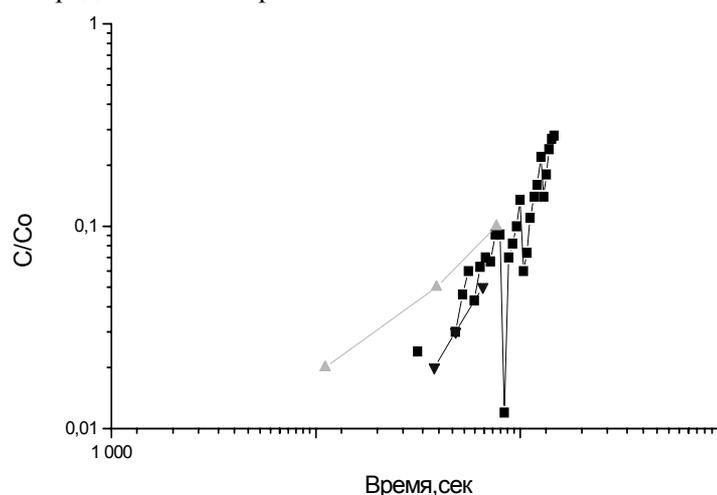


Рис. 4 Экспериментальная (■-■) и расчетные выходные кривые иона аммония на Na- форме клиноптилолита Чугуевского месторождения. Объем сорбента 44 мл, скорость фильтрования 0,067 см/с. ▼-▼ расчетная выходная кривая, размер зерна сорбента d=1,2 мм; ▲-▲ расчетная выходная кривая, размер зерна d=1,7 мм

Как видно из рис. 4, расчетные и экспериментальные данные хорошо совпадают между собой, если средний размер зерна принят равным 1,2 мм и коэффициент распределения 1000.

Эти результаты позволили нам на основе выбранной модели рассчитать время защитного действия колонны с клиноптилолитом Чугуевского месторождения в зависимости от глубины очистки ( $C/C_0$ ). Высота загрузки сорбента 1 м, скорость фильтрования 7 м/ч = 0,2 см/сек. Результаты расчета представлены в таблице 5.

Таблица 5. Время защитного действия слоя клиноптилолита высотой 1 м (часы/раб.дни) по иону аммония при очистке артезианской воды в зависимости от глубины очистки. Условия сорбции: скорость фильтрования 7 м/час = 0,2 см/с;  $C_{исхNH_4} = 3$  мг/л. Размер зерен цеолита был задан 1,7 мм и 1,2 мм, коэффициент распределения -1000

Глубина очистки ( $C/C_0$ )	d = 1,7 мм	d = 1,2 мм
0,02	58/7,2	68/8,5
0,05	73/9,2	78,6/9,8
0,1	86/10,7	90,8/11,4

## Заключение

1. Получены равновесные и кинетические характеристики сорбции иона аммония на КЛТ Чугуевского месторождения как основа для последующего моделирования и расчета исследуемого процесса.

2. Показана возможность использования решения задачи смешаннодиффузионной динамики сорбции при линейной изотерме для описания начальных участков выходных кривых иона аммония на Na- форме клиноптилолитсодержащего туфа Чугуевского месторождения.

3. Рассчитано время защитного действия слоя клиноптилолитсодержащего туфа высотой 1 м в зависимости от глубины очистки ( $C/C_0$ ) для 2-х зернений сорбента и заданной скорости фильтрования.

4. Описанные подходы могут быть использованы для обоснованного выбора режимов очистки артезианской воды от иона аммония.

## Список литературы

1. J.Hlavay, J.Inczedy, K. Foldy-polyak, M. Zimonyi Pilot plant study for removal of ammonia from drinking water with natural zeolite. Occurance, Properties and Utilization of Natural Zeolite, eds. D.Kallo, H.S. Sherry, Budapest, p.p. 483-490 (1988).
2. H.M. Abd. El-Hady, A.Grunwald, K. Vlckova, J. Zeithammerova Ammonia removal from drinking water using clinoptilolite and lewattit S100. Zeolites and mesoporous materials at dawn of the 21<sup>st</sup> Century, eds. A. Galarneau, F.Di Renzo, F. Fajula, J.Vedrine, V.135, p. 370 (2001).
3. Гаспар М, Неве А, Мартен Ж. Использование клиноптилолита для получения питьевой воды. Связывание ионов  $NH_4^+$ . Water Res. V.17, N3, pp. 279-288 (1983).
4. Koon J.H., Kaufmann W.J. Ammonia removal from municipal waste waters by ion exchange J.Wat.Poll.Contr. Fed. 47, 448-464 (1975).
5. H.M. Abd. El-Hady, A.Grunwald, K. Vlckova, J. Zeithammerova Ammonia removal from drinking water using clinoptilolite and lewattit S100. Zeolites and mesoporous materials at dawn of the 21<sup>st</sup> Century, eds. A. Galarneau, F.Di Renzo, F. Fajula, J.Vedrine, V.135, p. 370 (2001).
6. В.А.Никашина, Галкина Н.К., Сенявин М.М., Расчет сорбции ионов металлов ионообменными фильтрами. Депон. в ВИНТИ 19.09. 1977, № 3368-77 Деп.
7. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред, М., Наука, 1983, 237 с.

8. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов// Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Веницианов Е.В. и др. М., Наука, 1972, 175 с.

9. Nikashina V.A., Galkina N.K., Komarova I.V., Anfilov B.G. , Argin M.A. Evaluation of clinoptilolite-rich tuffs as ion-exchangers, in: Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use. D.W. Ming and F.A. Mumpton (Eds.) 1995. Inter. Comm. Natural Zeolites, Brockport, New York, P. 289-293.



## Визуализация процесса ионообменного умягчения воды с целью прогнозирования и управления

Комарова И.В., Галкина Н.К., Анфилов Б.Г., Шептовецкая К.И.

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

### Аннотация

При разработке системы контроля и управления процесса ионообменного умягчения воды предлагается использовать адекватные математические модели процесса очистки и регенерации. Это дает возможность рассчитать и отобразить состояние фильтра в течение процесса, зная производительность и состав воды, поступающей на вход фильтра, в разные моменты времени. Результат расчета позволяет прогнозировать момент времени, когда необходимо произвести изменение режима.

Разработано Windows приложение расчета и визуализации режимов работы ионообменного фильтра при умягчении воды. Приложение позволяет в режиме «on line» фиксировать время изменения исходных данных и вводить новые значения производительности и состава воды для этого момента времени. Учитывая состояние фильтра в момент изменения входных параметров, производится дальнейший расчет всех стадий процесса умягчения с изменившимися входными параметрами.

В приложении задается последовательность основных этапов процесса. При этом предоставляется возможность варьировать расчет этих этапов изменением исходных данных. Результаты расчетов представляются в виде графиков выходных кривых и распределений по слою ионита сорбированных компонентов

### Введение

В промышленных системах умягчения воды, как правило, отсутствуют данные о состоянии ионообменных фильтров в разные моменты времени проведения процесса. Переключение фильтров на регенерацию проводится по данным анализов в периодически отбираемых пробах на выходе из фильтра. Такой способ контроля за ходом процесса является недостаточным и может привести к существенным проскокам целевого компонента, так как выходные кривые кальция и магния достаточно крутые. Информация о протекании процесса регенерации обычно отсутствует, что затрудняет выбор условий регенерации. Особенно усложняется решение вопроса при изменении входных параметров, которыми являются производительность и состав воды, поступающей на очистку. В этом случае невозможно предсказать продолжительность фильтроцикла.

Преодоление этих трудностей может быть осуществлено на основе использования математической модели процесса. В ГЕОХИ РАН на основе многолетних фундаментальных исследований разработаны математические модели ионообменных процессов обессоливания и умягчения воды [1-4]. Адекватность математических моделей реальному процессу для стадий очистки, регенерации и отмывки доказана для целого ряда укрупненных и промышленных фильтров [5-10]. Ранее на базе математических моделей стадий очистки и регенерации создан комплекс программ расчета и визуализации процесса химводоочистки с

блочным включением фильтров [6], который позволяет рассчитать состояние фильтра в заданный момент времени и получить кривые распределения поглощенных компонентов по высоте фильтра. Это позволяет отобразить состояние фильтра в момент времени, интересующий оператора-технолога, и прогнозировать момент времени, когда необходимо осуществить переключение стадий процесса. Ограниченность этой программы состоит в том, что она работает с постоянными по времени входными данными.

Очевидно, что состав очищаемой воды и производительность фильтра могут меняться в течение фильтроцикла, что должно привести к изменению режима работы (моменту отключения фильтра на регенерацию, условий регенерации).

Расчет фильтроцикла с учетом изменений исходных данных в течение процесса очистки позволяет дать рекомендации оператору технологу по изменению режима отключения фильтра на регенерацию в связи с изменившимися условиями.

Кроме того, возможность расчета состояний фильтров в рабочем режиме и режиме регенерации позволит решать задачу поиска оптимальных режимов процесса по экономическому критерию при ограничениях на производительность и качество очищенной воды непосредственно для каждого цикла.

В связи с этим в развитие ранее проведенных работ в ГЕОХИ РАН разработана программа расчета и визуализации режимов работы ионообменного фильтра при умягчении воды. Программа позволяет в режиме «on line» фиксировать изменения исходных данных, новые значения производительности и состава воды и на основании этого проводить расчет всех стадий процесса умягчения. Результаты расчета представляются в виде графиков.

Иллюстрация работы программы приводится для процесса очистки воды от кальция, что характерно для процесса умягчения воды и очистки сточных вод от избыточного кальция, как способа предварительной очистки воды перед мембранными установками.

## Работа с программой визуализации

Пример исходных данных для работы программы представлены в табл. 1.

Таблица 1. Пример исходных данных

Фильтры						
Высота слоя	L	см	25			
Сечение фильтра	S	м <sup>2</sup>	25,25 10 <sup>-4</sup>			
Сорбент	КУ-2					
Порозность сорбента	p		0,4			
Диаметр зерна сорбента	d	см	0,06			
Раствор						
Время изменения	t	мин	0	50	100	120
Количество изменений			3			
Содержание натрия	Na	г-экв/л	0,011	0,011	0,011	0,011
Содержание магния	Mg	г-экв/л	0,018	0,008	0,018	0,018
Содержание кальция	Ca	г-экв/л	0,016	0,026	0,036	0,036
Производительность	V	м <sup>3</sup> /час	0,01	0,012	0,011	0,01
Сорбция						
Останов по проскоку кальция	C <sub>пр</sub>	г-экв/л	0,015			
Регенерация						
Производительность	V	м <sup>3</sup> /час	0,005			
Концентрация хлорида натрия	C <sub>NaCl</sub>	г-экв/л	2			
Время	T	мин	20			
Состав воды для приготовления реагента	Na	г-экв/л	0			
	Mg	г-экв/л	0			
	Ca	г-экв/л	0			

Таблица 1. Пример исходных данных(продолжение)

Отмывка			
Производительность	V	м <sup>3</sup> /час	0,005
Время	T	мин	20
Состав отмывочной воды	Na	г-экв/л	0
	Mg	г-экв/л	0
	Ca	г-экв/л	0

Стадии регенерации и отмывки рассчитываются последовательно при заданных значениях параметров (время регенерации, концентрация хлорида натрия, состав воды для приготовления реагента и отмывки фильтра, а также время отмывки). В результате получаем степень регенерации и распределения по слою после восстановления емкости. Данные, представленные в табл. 1, вводятся в программу с помощью системы меню и «окон» (рис. 1,2).

Рис. 1. Окно ввода информации на стадии сорбции

После расчета стадии сорбции в окне ввода данных (рис. 1) появляется значение продолжительности фильтроцикла. Переход от стадии сорбции к регенерации и отмывке происходит по команде оператора нажатием кнопки «на регенерацию». В момент окончания стадии сорбции оператор имеет возможность продолжить расчет, т.е. перейти к следующей стадии, либо посмотреть результаты расчета проведенной стадии, вызвав соответствующие графики, либо ввести изменения в исходные данные, если они произошли в реальном процессе. Изменения в составе воды или производительности, вводятся командами «ввести» и «сохранить» (рис. 1). Вводится время изменения и значения соответствующих параметров. Все изменения отражаются на графиках зависимости производительности и состава воды от времени (рис. 3) и хранятся до окончания данной стадии очистки. Перед каждым циклом существует возможность изменить исходные данные для любой стадии процесса, а для стадии сорбции эти изменения можно ввести во время цикла.

Расчет стадий регенерации и отмывки начинается нажатием кнопки “RW”. После окончания стадий выдается информация о степени регенерации в окне ввода исходных данных для регенерации (рис.2). Перед началом следующей стадии очистки может

производится расчет регенерации и отмывки, с варьированием времени регенерации, концентрации хлорида натрия и времени отмывки с целью выбора условий регенерации и отмывки. У оператора есть возможность выбора: продолжить расчет, просчитать несколько вариантов условий регенерации или посмотреть графики результатов. Для перехода к следующей стадии используется кнопка «на сорбцию».

Рис. 2. Окно ввода информации на стадии регенерации

Рис. 3 представляет визуализацию процесса очистки на полностью регенерированном катионите – изменение значения производительности и состава исходной воды, выходные кривые кальция и магния и распределение по слою катионита сорбированных компонентов. На рисунке 3 видно, что в момент времени, равный 50 минутам, произошло увеличение производительности и изменение состава исходной воды – выросла концентрация кальция и уменьшилась концентрация магния. Следующее изменение этих параметров произошло через 100 минут от начала процесса – производительность уменьшена, концентрация магния такая же, как в начале процесса, но концентрация кальция снова увеличилась. В момент времени, равный 120 минутам состав воды не изменился, а производительность уменьшена до первоначального уровня. Продолжительность фильтроцикла с учетом всех изменений составила 192 минуты, что существенно меньше продолжительности фильтроцикла (339 минут) при постоянных первоначально заданных значениях производительности и состава очищаемой воды.

На рис. 3 показана шкала времени, двигаясь по которой, можно получить численные значения концентраций выбранного компонента в отмеченном графике. На графике выходных кривых показано значение концентрации кальция в момент окончания фильтроцикла ( $t=192$  минуты).

Результаты расчета фильтроцикла с учетом всех изменений представлены на рис. 3 в виде выходных кривых кальция и магния и распределения всех компонентов по слою катионита в момент окончания фильтроцикла. Распределения компонентов по слою катионита в моменты времени, соответствующие проведенным изменениям режима, можно просмотреть, используя шкалу под этим графиком.

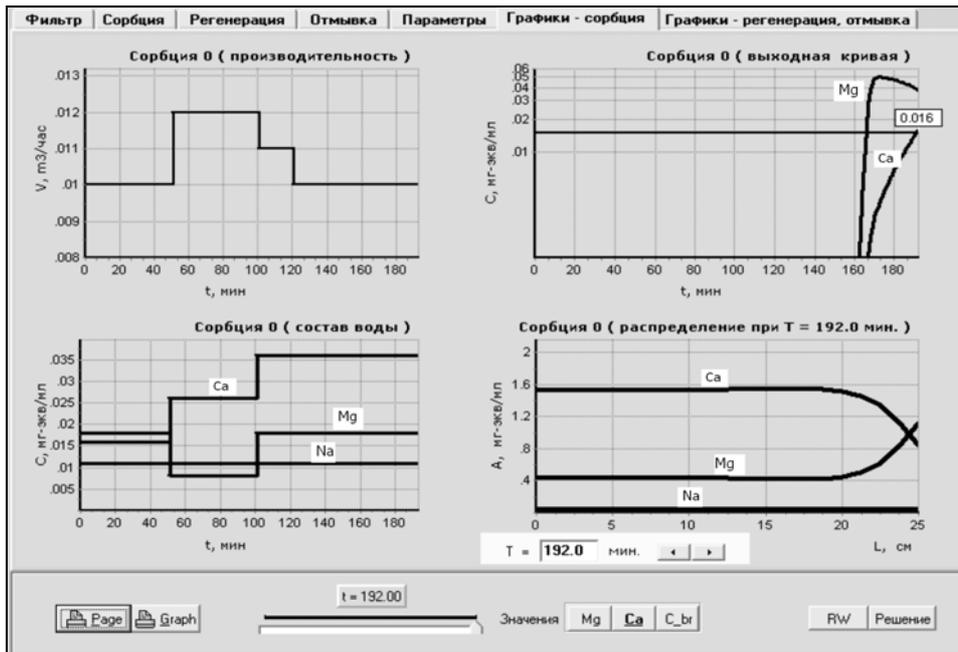


Рис. 3. Визуализация основных показателей сорбции во время фильтроцикла на полностью регенерированном катионите

На рис. 4 приведены графики распределения по слою катионита для каждого указанного момента времени. Пользователю предоставляется возможность выбирать на графиках распределения координаты, для которых он может получить значения концентрации выбранного компонента. На графиках распределений компонентов по слою приведены максимумы значения концентраций магния в разные моменты времени.

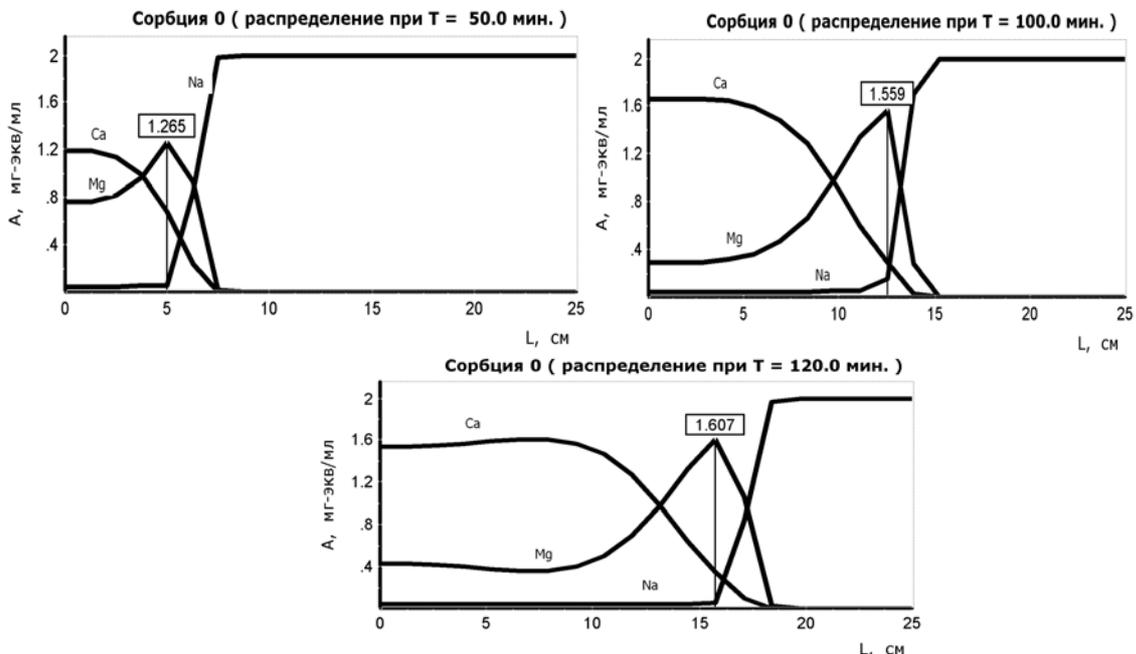


Рис. 4. Распределение компонентов по слою катионита в разные моменты времени

На рис. 5 приведены графические результаты расчета стадий регенерации и отмывки, из которых можно получить информацию о выходных кривых этих стадий, а также распределения компонентов в начале и конце стадий. Значения концентраций компонентов в заданные по шкале моменты времени вызываются таким же образом, как на стадии сорбции.

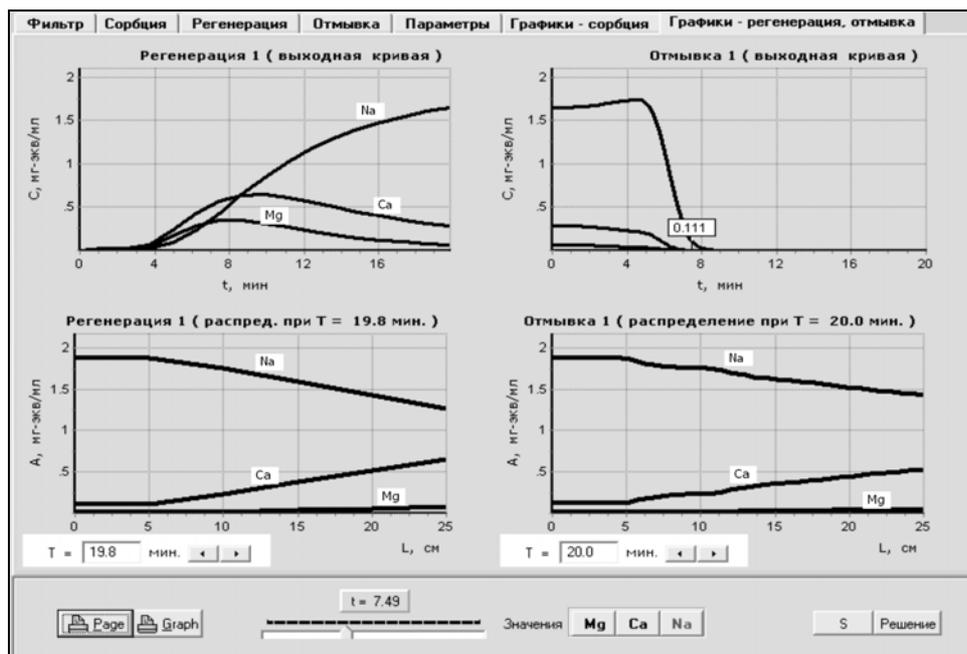


Рис. 5 Визуализация основных показателей регенерации и отмывки

Рапорт варианта Тест		Фильтроцикл 1		15.08.2007 15:36:01	
<b>Фильтр</b>	Высота слоя, см	25			
	Сечение фильтра, м2	25.25e-4			
<b>Сорбция</b>					
Раствор, г-экв/л	t = 0	50	100	120	
Натрий	0.011	0.011	0.011	0.011	
Магний	0.018	0.008	0.018	0.018	
Кальций	0.016	0.026	0.036	0.036	
Производительность, м3/час	0.01	0.012	0.011	0.01	
Остановка сорбции	по компоненту	Ca	концентрация	1.5e-2	г-экв/л.
<b>Регенерация</b>					
Состав раствора, г-экв/л					
Натрий	0.000	Время регенерации, мин	20		
Магний	0.000	Концентрация NaCl, г-экв/л	2		
Кальций	0.000	Расход воды, м3/час	5.0E-0003		
<b>Отмывка</b>					
Состав раствора, г-экв/л					
Натрий	0.000	Время отмывки (мин)	20.000		
Магний	0.000	Расход воды, м3/час	5.0E-0003		
Кальций	0.000				
<hr/>					
Продолжительность фильтроцикла, мин	146.0				
Рабочая обменная емкость, г-экв/л	1.951				
<b>Вода, м3:</b>	Очищенной воды	1.580			
	На регенерацию	0.099			
	На отмывку	0.100			
	На собственные нужды	0.199			
<hr/>					
Концентрация NaCl, г-экв/л	2				
Степень регенерации после отмывки	0.836				

В результате расчета цикла регенерация, отмывка, сорбция пользователь получает полную информацию о проведенном процессе в виде рапорта, в котором отражены исходные данные и результаты этого фильтроцикла. Результаты последнего фильтроцикла сохраняются в файлах и графиках до расчета следующего.

## Заключение

Работа пользователя с приложением осуществляется через систему меню и «окон» ввода и вывода информации. В приложении задается последовательность основных этапов процесса умягчения. При этом предоставляется возможность варьировать расчет этих этапов изменением исходных данных расчета процесса, ввод исходных данных, осуществляется вывод информации в виде таблиц и графиков. В приложении предусмотрены простые переключения «окон» расчетов и «окон» графиков / значений.

За счет быстрого получения результатов расчета, оператор может остановить фильтр на регенерацию, не допустив при этом проскока целевого компонента.

Использование приложения при разработке системы контроля и управления процессом ионообменного умягчения воды дает возможность рассчитать и отобразить состояние фильтра в разные моменты времени, основываясь на данных о составе воды, поступающей на вход фильтра, и величине производительности, учитывая изменение этих величин в течение процесса. Полученная информация позволяет прогнозировать момент времени, когда необходимо произвести изменение режима ведения процесса.

## Список литературы

1. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Комарова И.В., Смагин В.Н., Ярошевский Д.А., Галкина Н.К., Никашина В.А. Теоретические основы деминерализации пресных вод.-М.: Наука.-1975. - 325с.
2. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Веницианов Е.В., Галкина Н.К., Комарова И.В., Никашина В.А. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М.1972.- 172с.
3. Комарова И.В., Галкина Н.К., Махалов Е.М., Ипполитова О.Д., Колотилина Н.К., Шептовецкая К.И., Гвоздев В.Ф. Решение задач ионообменной водоподготовки на основе математического моделирования с применением ЭВМ.// Теория и практика сорбционных процессов.1989. Вып.20. Воронеж. С.30-41.
4. Галкина Н.К., Комарова И.В., Анфилов Б.Г., Шептовецкая К.И. Математическая модель глубокой отмывки ионообменного фильтра.// Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т.4. Вып.5. С.644-652.
5. Закова И.М., Комарова И.В., Одинцов К.Ю., Лебедев В.Ю. Моделирование технологических процессов в ионитных фильтрах. //Теплоэнергетика. 1983. №7. С.13-16.
6. Калинина А.Г. Акмамедов С., Комарова И.В., Сенявин М.М. Расчет процесса умягчения на основе математической модели// Теплоэнергетика.1981. №9. С.53-55.
7. Комарова И.В., Галкина Н.К., Анфилов Б.Г., Свечинский В.Б., Руденко Б.А. Комплекс программ расчета процесса химводоочистки на основе математической модели.//Наука производству. 1998. №2 (4). С.53-56.
8. Юрчевский Е.Б., Комарова И.В., Галкина Н.К., Яковлев А.В., Анфилов Б.Г., Киселева С.А. Прогнозирование технологических характеристик противоточных ионообменных фильтров с использованием математического моделирования. // Теплоэнергетика 2003. №7. С.29-34
9. Комарова И.В., Галкина Н.К., Шептовецкая К.И., Анфилов Б.Г., Хамизов Р.Х. Комплексная очистка промышленных сточных вод с повышенным содержанием сульфата кальция Сообщение 1 Ионообменная очистка сточной воды// Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 2. С.187-196.
10. Комарова И.В., Галкина Н.К., Шептовецкая К.И., Кац Э.М., Анфилов Б.Г. Комплексная очистка промышленных сточных вод с повышенным содержанием сульфата кальция Сообщение 2 Безотходный способ регенерации ионитов// Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. Вып. 2. С.197-204.



## **Мицеллярная и ион-парная ТСХ ионизированных соединений в растворах ПАВ в присутствии газовых модификаторов в хроматографической камере**

Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Загниборода Д.А., Атаян В.З.

*Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов*

Березкин В.Г.

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, Москва*

---

### **Аннотация**

Предложен новый вариант мицеллярной и ион-парной тонкослойной хроматографии, основанный на управлении свойствами хроматографической системы в результате направленного воздействия потока газовой фазы на процесс элюирования. Потенциальные возможности нового метода продемонстрированы на примере разделения бензойных кислот при замене исходной газовой атмосферы хроматографической камеры газом кислотного и основного характера. Этот метод позволяет значительно улучшить как хроматографические характеристики сорбатов, так и разделение соединений

---

### **Введение**

Известно два основных варианта динамической модификации метода тонкослойной хроматографии (ТСХ) с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ) – мицеллярный и ион-парный [1-3]. В первом случае концентрация ПАВ в водной подвижной фазе (ПФ) превышает критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) и разделение веществ основано на их избирательной солюбилизации в мицеллы ПАВ [4-5]. Во втором – концентрация ПАВ в растворе ниже ККМ и они выполняют функцию гидрофобных противоионов разделяемых веществ [6]. Разные варианты ТСХ с модификацией ПАВ позволили расширить возможности метода и в ряде случаев эффективно разделить смеси, особенно нейтральных и ионизированных органических соединений.

Нами впервые показано [7-10], что на свойства ионизированных соединений влияет и газовая фаза (ГФ) внутри хроматографической камеры, обычно состоящая из смеси воздуха и паров растворителей, содержащихся в ПФ. Варибельность ГФ также может использоваться для дополнительного направленного изменения в динамическом режиме свойств разделяемых веществ в обращенно-фазовой (ОФ) и нормально-фазовой ТСХ. Целью данной работы является изучение влияния ГФ на разделение веществ в мицеллярной (МТСХ) и ион-парной (ИПТСХ) тонкослойной хроматографии.

---

## Эксперимент

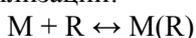
Модельными соединениями служили смеси бензойных кислот (БК), разделение которых проводили в специально сконструированной герметичной и термостатируемой камере в присутствии кислотного ( $\text{CO}_2$ ) или основного ( $\text{NH}_3$ ) газовых модификаторов, которые присутствовали в камере в течение всего времени протекания хроматографического процесса, либо вводились через фиксированный промежуток времени. Хроматографирование проводили методом восходящей ТСХ на пластинах с неполярной (С18, Merck, Germany) неподвижной фазой (НФ). В качестве БК использовали: бензойную (БК), о-, м-, п-аминобензойную (АБК), о-, м-, п-нитробензойную (НБК), о-, м-, п-хлорбензойные (СБК), о-, м-, п-бромбензойные (ВгБК) фталевую (ФК) и терефталевую (ТФК) кислоты. Все реагенты имели квалификацию не ниже “ч.д.а.” Концентрация их водных растворов составляла  $1 \cdot 10^{-3}$  М.

В мицеллярной ТСХ подвижными фазами являлись водные мицеллярные растворы бромиды цетилтриметиламмония (ЦТА) квалификации “хроматографически чистый”. В ион-парной ТСХ – смеси пропанол-2 – вода (6:4) в присутствии ЦТА при концентрациях ниже ККМ.

Детектирование и количественные измерения хроматограмм проводили с помощью видеоденситометра “Сорбфил” (АО “Сорбполимер”, Краснодар).

## Обсуждение результатов

Предварительные исследования показали, что с возрастанием концентрации ЦТА в *мицеллярном растворе* величина подвижности ( $R_f$ ) исследуемых веществ линейно возрастает. Этот факт согласуется с известными литературными данными [4, 11] и результатами собственных исследований авторов [12-17]. Он объясняется усилением связывания реагентов (R) с мицеллами ПАВ в ПФ вследствие смещения вправо равновесия солюбилизации:



где M – мицелла, M(R) – мицелла ПАВ с солюбилизированным реагентом.

Повышение концентрации ЦТА в *молекулярном растворе* в случае ИП ТСХ, наоборот, уменьшает подвижность БК, по-видимому, вследствие преимущественной сорбции гидрофобных ионных пар, образующихся в ПФ, на неполярной неподвижной фазе [6, 18].

Направленное динамическое воздействие газовой фазы как в методе МТСХ, так и ИП ТСХ позволило улучшить параметры эффективности и селективности хроматографического процесса. Наиболее характерные результаты представлены на рисунках 1-4 и в таблицах 1, 2. Применение нового подхода характеризуется следующими, *однотипными* для обоих методов, эффектами, выявляющимися на примере БК его преимущества перед традиционными приемами динамического модифицирования в ТСХ.

1. Установлено, что газовая фаза кислотного или основного характера изменяет подвижность бензойных кислот как солюбилизированных в мицеллах, так и образующих ионные пары с противоионами ПАВ в водной фазе (рис. 1-4). Так, при пропускании углекислого газа величина  $R_f$  производных БК уменьшалась (рис. 2), а при воздействии аммиака, наоборот, увеличивалась (рис. 3). Найденные эффекты могут быть объяснены *селективной* динамической модификацией ПФ и находящихся в ней разделяемых компонентов.

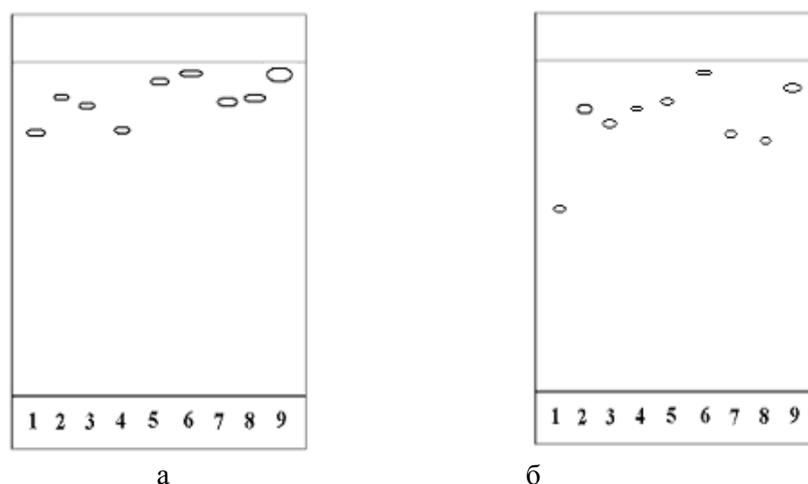


Рис. 1. Хроматограммы бензойных кислот в отсутствие (а) и присутствии (б) углекислого газа в хроматографической камере. НФ:  $C_{18}$ ;  $C_R=1 \cdot 10^{-3}M$ ;  $C_{ЦТА}=4 \cdot 10^{-3}M$  (МТСХ). 1 – о-АБК, 2 – м-АБК, 3 – п-АБК, 4 – БК, 5 – ФК, 6 – ТФК, 7 – о-НБК, 8 – м-НБК, 9 – п-НБК. Время контакта с  $CO_2$  60 мин

2. Изменение свойств подвижной в присутствии газового модификатора фазы связано с уменьшением величины рН с 7.1 – 7.5 до 3.1 – 3.5 при пропускании  $CO_2$  и увеличением рН с 7.1 – 7.5 до 10.5 при пропускании  $NH_3$ .

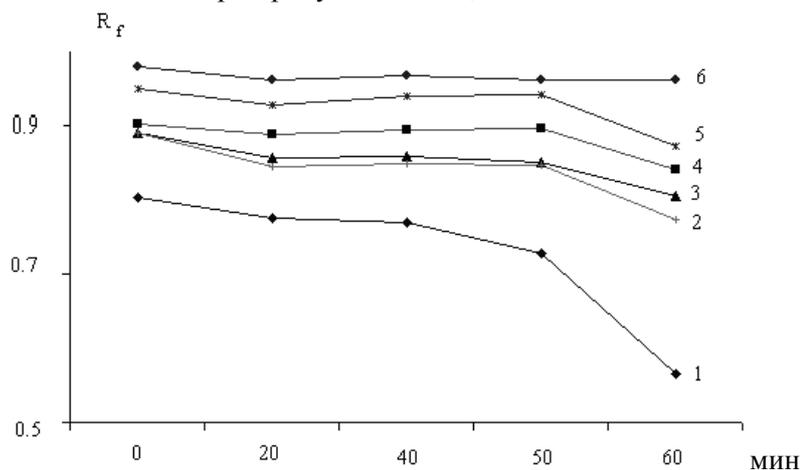


Рис. 2. Изменение  $R_f$  бензойных кислот с увеличением времени контакта с углекислым газом. НФ:  $C_{18}$ ;  $C_R=1 \cdot 10^{-3}M$ ;  $C_{ЦТА}=4 \cdot 10^{-3}M$  (МТСХ); 1 – о-АБК, 2 – о-НБК, 3 – п-АБК, 4 – м-АБК, 5 – ФК, 6 – ТФК.

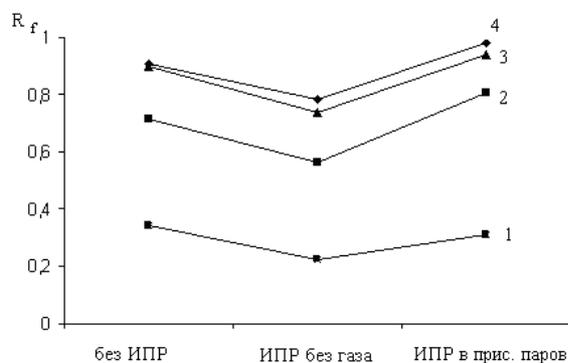


Рис. 3. Значение подвижности бензойных кислот в отсутствие и присутствии паров аммиака в хроматографической камере. НФ:  $C_{18}$ ;  $C_R=1 \cdot 10^{-3}M$ ;  $C_{ЦТА}=4 \cdot 10^{-4}M$  (ИП ТСХ). 1 – п-ВрБК, 2 – о-ВрБК, 3 – п-СіБК, 4 – о-СіБК. Время контакта с  $NH_3$  60 мин

3. В свою очередь, изменение кислотности подвижной фазы изменяет протолитическое равновесие в растворах в растворах бензойных кислот  $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ . В первом случае равновесие смещается влево, во-втором – вправо. Поэтому, уменьшение подвижности бензойных кислот в присутствии  $\text{CO}_2$  связано с преобладающей в процессе хроматографирования менее полярной химической формы  $\text{HA}$ , которая сильнее сорбируется неполярной  $\text{HФ}$ .

При пропускании  $\text{NH}_3$  в растворе преобладает диссоциированная форма БК, более активно переносимая положительно заряженными мицеллами и анионами ЦТА.

4. Найдено, что в присутствии аммиака хроматографические зоны бензойных кислот становятся более компактными (рис. 4), т.е. происходит улучшение их разрешения и, следовательно, разделения смесей указанных соединений. Подтверждением этому является и улучшение селективности разделения веществ (табл. 1, 2).

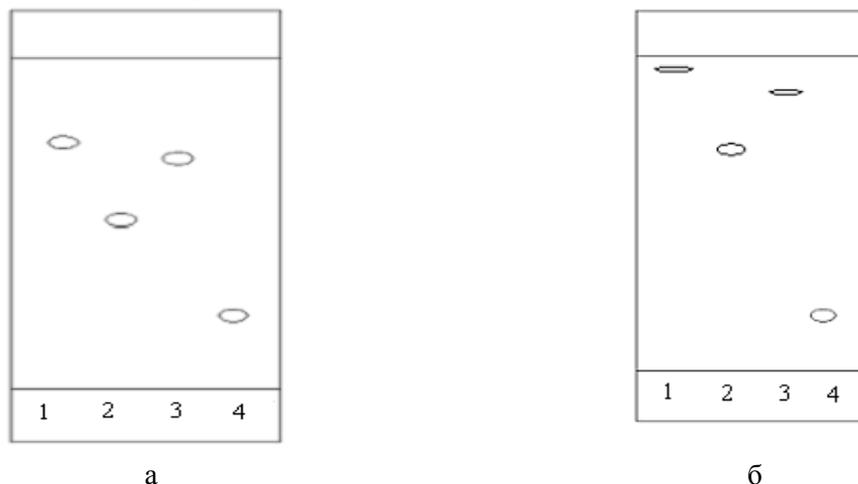


Рис. 4. Хроматограммы бензойных кислот в отсутствие (а) и присутствии (б) паров аммиака в хроматографической камере.  $\text{HФ}$ :  $\text{C}_{18}$ ;  $\text{C}_R = 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ;  $\text{C}_{\text{ЦТА}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{M}$  (ИП ТСХ). 1 – о-СИБК, 2 – п-СИБК, 3 – о-ВгБК, 4 – п-ВгБК. Время контакта с  $\text{NH}_3$  60 мин

5. Анализ количественных характеристик эффективности хроматографического процесса, т.е. числа теоретических тарелок ( $N$ ), высоты, эквивалентной теоретической тарелке ( $H$ ) показал, что в присутствии  $\text{NH}_3$  эти характеристики также улучшаются (табл. 1, 2). В присутствии  $\text{CO}_2$  параметры  $N$ ,  $H$  и  $\alpha$  либо не меняются, либо несколько уменьшаются.

Таблица 1. Параметры эффективности и селективности разделения бензойных кислот методом МТСХ в отсутствие и присутствии паров аммиака в хроматографической камере ( $n=3$ ,  $p=0.95$ )

Исследуемые вещества	Эффективность						Селективность*		
	$N_{\text{ср.}}$			$H_{\text{ср.}}, \text{мм}$			$\alpha$		
	Без ЦТА и паров $\text{NH}_3$	В присутствии		Без ЦТА и паров $\text{NH}_3$	В присутствии		Без ЦТА и паров $\text{NH}_3$	ЦТА	В присутствии ЦТА и паров $\text{NH}_3$
		ЦТА	ЦТА и паров $\text{NH}_3$		ЦТА	ЦТА и паров $\text{NH}_3$			
о-АБК	4,6	4,4	69	0,011	0,013	0,0009	1,1	1,2	5,0
м-АБК	3,1	11	18	0,015	0,006	0,003	0,9	2,0	2,6
ТФК	1,7	88	332	0,027	0,001	0,0002	0,7	5,6	11
о-НБК	9,5	19	16	0,007	0,004	0,004	1,8	1,8	2,5
м-НБК	28	19	10	0,002	0,004	0,006	2,9	2,9	2,0

\* – Значение селективности рассчитано относительно БК.

6. При действии паров аммиака найден порядок изменения параметров  $N$ ,  $H$  и  $\alpha$ , который, например, при разделении терефталевой, амино- и нитробензойных кислот в варианте МТСХ можно представить рядом ТФК > о-АБК > м-АБК > о-НБК > м-НБК > п-НБК, для ИП ТСХ ряд имеет вид о-СБК > о-ВрБК > п-СБК > п-ВрБК.

7. Сравнение обоих вариантов ТСХ показывает, что газовая фаза основного типа в МТСХ оказывает наибольшее влияние на хроматографические свойства о-аминобензойной и терефталевой кислот, в случае ИП ТСХ на свойства о-хлор- и п-хлорбензойных кислот.

Таблица 2. Параметры эффективности и селективности разделения бензойных кислот методом ИП ТСХ в отсутствие и присутствии паров аммиака в хроматографической камере ( $n=3$ ,  $p=0.95$ )

Исследуемые вещества	Эффективность						Селективность*		
	$N_{ср.}$			$H_{ср.}, мм$			$\alpha$		
	Без ЦТА и паров $NH_3$	В присутствии		Без ЦТА и паров $NH_3$	В присутствии		Без ЦТА и паров $NH_3$	ЦТА	В присутствии ЦТА и паров $NH_3$
		ЦТА	ЦТА и паров $NH_3$		ЦТА	ЦТА и паров $NH_3$			
о-СБК	4,6	6,9	191	0,011	0,008	0,0002	-	-	-
п-СБК	3,5	9,8	32	0,010	0,004	0,001	1,15	1,35	8,3
о-ВрБК	9,4	9,4	44	0,005	0,005	0,001	1,22	1,44	8,6
п-ВрБК	0,078	0,28	0,76	0,098	0,052	0,022	0,86	1,12	6,8

\* – Значение селективности рассчитано относительно о-СБК.

Следует отметить, что эффекты, выявленные для бензойных кислот в мицеллярном и ион-парном вариантах в присутствии газовых модификаторов, соответствуют таковым в ОФ ТСХ бензойных кислот в газовой фазе [8, 9]. Как в случае обращенно-фазовой ТСХ в газовой фазе, мы предполагаем, что выявленные изменения хроматографических характеристик являются результатом последовательного изменения кислотно-основных свойств бензойных кислот в соответствии со значениями их  $pK$  диссоциации, которые приводят к постепенному и дифференцированному изменению формы состояния реагентов в растворе вследствие изменения  $pH$  подвижной фазы.

Таким образом, предлагаемый новый вариант динамического модифицирования пригоден не только для нормально-фазовой и ОФ ТСХ, но может быть применен в обращенно-фазовой мицеллярной и ион-парной тонкослойной хроматографии. Развиваемый подход позволяет направленно воздействовать на химическую форму сорбата и  $pH$  подвижной фазы, а также улучшить селективность разделения веществ.

## Список литературы

1. Pelizzetti E., Pramauro E. Analytical applications of organized molecular assemblies // *Anal. Chim. Acta*. 1985. V.169. P.1-29.
2. Berthod A., Girard I., Gonnet C. Micellar liquid chromatography. Retention study of solutes of various polarities // *Anal. Chem.* – 1986. – Vol. 58, № 7. – С. 1359-1362.
3. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Поверхностно-активные вещества в тонкослойной хроматографии // *Журн. аналит. химии*. 2003. Т.58, №. С.808-818.
4. Armstrong D.W., Terril R.Q. Thin Layer Chromatography separation of Pesticides, Decachlorobiphenyl and Nucleosides with Micellar Solutions // *Anal. Chem.* 1979. V.51, №13. P.2160-2163.
5. Armstrong D.W., McNeely M. Use of micelles in the TLC separation of polynuclear aromatic compounds and amino acids // *Anal. Lett.* 1979. V.12. P.1285-1291.
6. van Petegheim C., Bijl J. // *J. Chromatogr.* 1981. V.210, №1. P.113-125.

7. Berezkin V.G., Sumina E.G., Shtykov S.N., Atayan V.Z., Tyurina N.V., Zagniboroda D.A., Gaidamakin D.V. New Variant of Planar Chromatography with Time-Dependent Properties of Chromatographic System upon Contact with Acidic and Basic Gas Stream // In: Planar Chromatography 2005: Proc. Intern. Symp., Siofok. 2005. P.273-277.

8. 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.

9. 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.

10. 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.

11. Armstrong D.W., Stine J.Y. Evaluation of partition coefficients to micelles and cyclodextrins via planar chromatography // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V.105, №10. P.2962-2964.

12. Shtykov S.N., Sumina E.G., Smushkina E.V., Tyurina N.V. Thin layer chromatography of fluoresceine derivatives on direct and reversed stationary phases with aqueous micellar solutions // J. Planar. Chromatogr. 1999. V.12, №2. P.129-134.

13. Shtykov S.N., Sumina E.G., Tyurina N.V. Micellar mobile phases in TLC separation of some transition metal ions and their 1,3-diketonates // J. Planar. Chromatogr. 2000. V.13, №4. P.264-268.

14. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Паршина Е.В., Лопухова С.С. Применение мицеллярных подвижных фаз для разделения производных флуоресцеина методом ТСХ // Журн. аналит. химии. - 1995. - Т.50, №7. - С.747-751.

15. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Гидрофобная ТСХ фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда в мицеллах ПАВ // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 2001. - Т.44, №4. - С.10-13.

16. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Физико-химические особенности метода мицеллярной тонкослойной хроматографии // Журн. физ. химии. - 2002. - Т.76, №9. - С.1697-1702.

17. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Тюрина Н.В. Мицеллярная тонкослойная хроматография: особенности и аналитические возможности // Рос. хим. журн. - 2003. - Т.47, №1. - С.119-126.

18. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Дорофеева С.В. Ион-парная обращенно-фазовая тонкослойная и высокоэффективная жидкостная хроматография бензойных кислот // Журн. аналит. химии. - 2002. - Т.57, №3. - С.257-261.

*Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ, № 05-03-33178.*



## Влияние термообработки на сорбционные свойства хитозанов по данным обращенной газовой хроматографии

Котельникова Т.А.

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

---

### Аннотация

Методом обращенной газовой хроматографии изучена сорбция органических соединений различных классов термомодифицированными хитозанами. Показано, что отжиг при 120°C увеличивает их сорбционный объем и уменьшает специфичность. Метанол и хлороформ по отношению к хитозанам проявляют свойства поверхностно-активных веществ

---

### Введение

Хитозаны – производные природного полисахарида хитина, построенного из остатков N-ацетил-β-D-глюкозамина с 1→4 связями между ними. Получают хитозаны частичным или полным деацетилированием хитина нагреванием со щелочами. Ежегодное пополнение хитина исчисляется десятками миллиардов тонн. Неисчерпаемые запасы хитина и уникальность свойств объясняют неизменный интерес со стороны исследователей, изучающих этот материал и создающих на его основе новые [1, 2].

Сорбционные свойства хитозанов важны не только потому, что эти полисахариды обладают исключительно высокой гидрофильностью и также являются эффективными сорбентами неполярных соединений (белков, красителей, ПАВ) и ионов тяжелых металлов, что делает их перспективными для целей очистки и анализа [1-3]. Сорбция – важнейший этап таких сложных многостадийных процессов как катализ, растворение, набухание, поверхностные химические реакции, транспорт низкомолекулярных веществ через мембраны. Хитозаны могут быть использованы как материал для создания селективно-проницаемых мембран, и знания свойств хитозанов как сорбентов необходимы при решении задач мембранного разделения [4-6].

Сорбционные методы изучения хитозанов, среди которых все более широко используют обращенную газовую хроматографию (ОГХ) [напр.7-9], позволяют получить представление о степени сродства хитозанов к самому широкому кругу веществ, о механизме взаимодействия с ними, описать природу и распределение сорбционных центров, получить информацию о надмолекулярной структуре.

Хитозаны как сорбенты являются носителями химически и геометрически неоднородного поля. В структуре солевой формы хитозана помимо солевых групп присутствуют остаточные ацилы, полуацетальные концевые гидроксилы, гидроксилы пиранозного кольца. Химическая неоднородность увеличивается за счет примесей белков, минеральных кислот, значительного количества сорбированной воды. Высока

неоднородность надмолекулярной структуры хитозанов: имеют место и кристаллические и аморфные области, причем для сорбции доступна главным образом аморфная часть.

Для модификации хитозанов с целью достижения лучших эксплуатационных свойств, уменьшения растворимости и увеличения механической прочности пленок из хитозана достаточно часто используют термообработку. Отжиг солей хитозанов в интервале 50-400°C сопровождается значительными изменениями в структуре полисахарида. При этом удаляется сорбированная вода, происходит дегидратация солевых групп и происходит N-ацилирование аминогрупп, что характерно для хитина, возможно также появление аминогрупп. Уменьшается степень кристалличности, повышается однородность аморфной фазы, увеличивается сшивка макроцепей [4-6].

В настоящей работе продолжено [7,8] изучение сорбционных свойств ацетатов хитозанов и влияния на них термообработки. При этом рассмотрена возможность использования разработанного авторами варианта ОГХ, позволяющего получать воспроизводимые хроматографические характеристики удерживания низкомолекулярных веществ на высоко неоднородных сорбентах [10].

## Эксперимент

Изучены хитозаны, полученные из хитина панцирей криля и панцирей краба, образцы Х-550 и Х-60. Средняя молярная масса образцов - 550 и 60 КДа, влажность, определенная термообработкой при 120°C, - 9,03 и 10%, степень деацетилирования - 0,87. Хитозаны из раствора в 1,5% водной уксусной кислоте в солевой форме, в форме ацетатов, были нанесены в виде микропленок на зерна инертного носителя Inerton Super при непрерывном перемешивании и вакуумировании. Концентрация полимера в сорбенте, определенная отжигом в муфельной печи при 550°C, составляла 5,9 и 4,8% мас.

Также изучены образцы, отожженные при 120°C, (Х-550-120 и Х-60-120) в хроматографической колонке в токе гелия в течение 8 час.

Опыты проводили на газовом хроматографе Chrom-5, газ-носитель - гелий, расход гелия 3-6 мл/мин, детектор по теплопроводности, ток моста - 100 Ма. Для каждого сорбата записывали элюативные кривые во всем возможном интервале объема проб до проскока. Через максимумы пиков проводили плавную кривую  $l$ , которая является распределением: высота пика в максимуме,  $h$ , - время удерживания от момента выхода несорбирующегося газа,  $\tau$ , соответствующее этому максимуму. Для каждой точки на этой кривой рассчитывали концентрацию сорбата в полимере  $a$ , и соответствующие ей значения давления пара в газовой фазе  $p$  и удерживаемого объема  $V$  по формулам:  $a = b S_a / M g$ ,  $p = b u h R T / M w$ ,  $V = \tau w g$ , где  $S_a$  - площадь на диаграммной ленте между моментом выхода несорбирующегося газа и частью кривой  $l$  до этой точки,  $b$  - отклик детектора для сорбата при скорости диаграммной ленты  $u$ ,  $M$  - молярная масса сорбата,  $g$  - масса полимера в колонке,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $T$  - температура опыта,  $w$  - расход газа-носителя, приведенный к условиям опыта (10,11). Все хроматографические опыты проводили при температуре 50°C. Перед измерениями образцы кондиционировали в хроматографической колонке в токе газа-носителя при температуре опыта в течение 8 час.

В качестве молекулярных зондов использованы органические соединения различных классов: алканы ( $n$ -гексан -  $n$ -нонан), ароматические углеводороды (бензол, толуол, этилбензол), нормальные предельные одноатомные спирты (метанол, этанол, пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, пентанол-1), галогенопроизводные углеводородов (хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорбензол).

## Обработка результатов опыта

Изотермы сорбции некоторых гомологов одного ряда органических соединений, представленные в координатах  $a, \text{мкмоль/г}$ -  $p/p_s$ , где  $p_s$  – давление насыщенного пара вещества при данной температуре, совпадают (напр. рис.1).

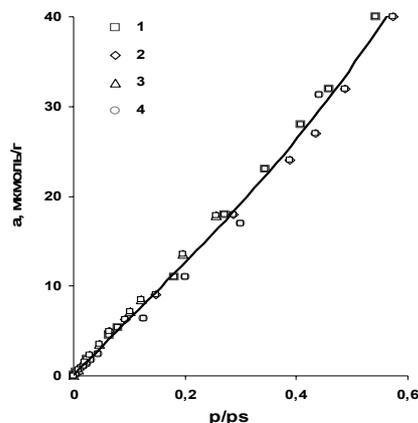


Рис. 1. Изотерма сорбции ароматических углеводородов: толуола (1), этилбензола (2), хлорбензола (3), бензола (4) на хитозане X-60

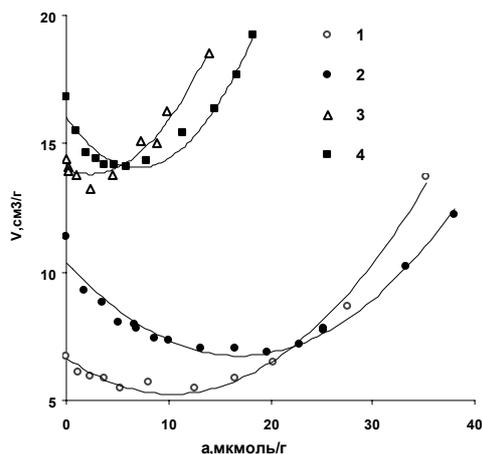


Рис. 2. Зависимость  $V(a)$  *n*-гептана на хитозанах X-550 (1), X-550-120 (2) и *n*-октана на хитозанах X-60 (3) и X-550 (4)

Такое совпадение можно рассматривать как указание на то, что при одинаковом относительном давлении пара сорбатов в газовой фазе образуется одинаковое число сорбционных комплексов на единицу массы сорбента, и сорбируются эти вещества по одному механизму. Если процесс сорбции рассматривать как обратимую равновесную реакцию, то можно считать, что сорбция таких гомологов описывается квазихимическими уравнениями с одинаковой стехиометрией. Очевидно, что такие классовые изотермы более содержательны, и для описания сорбционных свойств и структурных характеристик полисахаридов в данной работе использовали изотермы такого вида.

Зависимость изостерических величин удерживаемого объема от концентрации молекулярного зонда в полисахариде  $V(a)$  также дает представление о процессе сорбции. Так, вид  $V(a)$  *n*-алканов (рис.2) характерен для веществ, которые взаимодействуют с полимером за счет физической адсорбции. Вначале сорбция происходит на наиболее активных центрах, и удерживание велико, затем за счет увеличения доли менее активных центров, принимающих участие в сорбции, удерживание падает. Дальнейший подъем ветви  $V(a)$  связан с образованием полислоев, возможно формирование мениска и далее происходит объемное заполнение полостей свободного объема за счет капиллярной

конденсации, то есть наблюдается тенденция к насыщению сорбента сорбатом. Эта область значений  $a$  позволяет оценить сорбционную емкость полисахарида.

Все изотермы и кривые  $V(a)$  описывают полиномы второй и третьей степени с хорошим приближением ( $R$  до 1). По положению минимума  $V(a)$  (равенство нулю первой производной) и точки перегиба на изотерме (равенство нулю второй производной) оценивали предельную концентрацию единичных комплексов  $a_m$ . В случае физической адсорбции величина  $a_m$  аналогична понятию монослоя в теории БЭТ, с момента достижения  $a_m$  начинается образование полислоев.

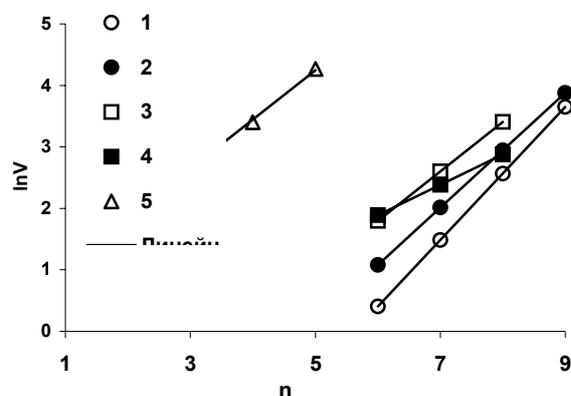


Рис. 3. Зависимость  $\ln V(n)$   $n$ -алканов (1,2) для  $a \rightarrow 0$ , ароматических углеводородов (3,4) и спиртов (5) на образцах X-60 (1,3,5) и X-60-120 (2,4) для  $a=10$  мкл

Из полиномов  $V(a)$  рассчитывали  $V$  для различных степеней заполнения  $a$ . Величина  $V$  для предельно малой концентрации сорбата в сорбенте (область концентраций, к которой традиционно относят характеристики удерживания в хроматографии), соответствует сорбции на первичных наиболее активных сорбционных центрах. Зависимость  $\ln V(n)$ , где  $n$  – число атомов углерода в молекуле гомологов (рис.3), линейна, если механизм сорбции гомологов тождественен. По наклону этой прямой можно оценить теплоту сорбции на метиленовую разность, для  $a \rightarrow 0$  наклон характеризует активность первичных сорбционных центров сорбента по отношению к сорбатам определенной природы. Для всех гомологических рядов также получены уравнения  $\ln V(n)$  для ряда  $a$  во всем интервале заполнений.

## Результаты и обсуждение

Изотермы сорбции  $n$ -алканов на полисахаридах X-60 и X-60-120 вогнуты к оси давлений, а на образцах X-550 и X-550-120 имеют слабо выраженный S-образный характер (рис.4). Такой вид изотерм и вид  $V(a)$  (рис.2) характерен для сорбатов со слабым сродством к сорбенту [11]. Это – ожидаемый результат:  $n$ -гексан –  $n$ -нонан адсорбируются гидрофильными хитозанами за счет неспецифических дисперсионных сил, величину которых определяет средняя молекулярная поляризуемость  $\alpha$ . Поскольку алканы индифферентны к специфике сорбционных центров и сорбция их вызывает минимальное возмущение исходной упаковки цепей, они были использованы как молекулярные зонды для сравнительной оценки свободного объема хитозанов.

Изотермы сорбции насыщенных углеводородов для образца с большей молярной массой в области малых заполнений сорбента сорбатом  $a$  лежат несколько выше, и изотермы термомодифицированных образцов располагаются гораздо выше исходных во всем интервале  $a$ .

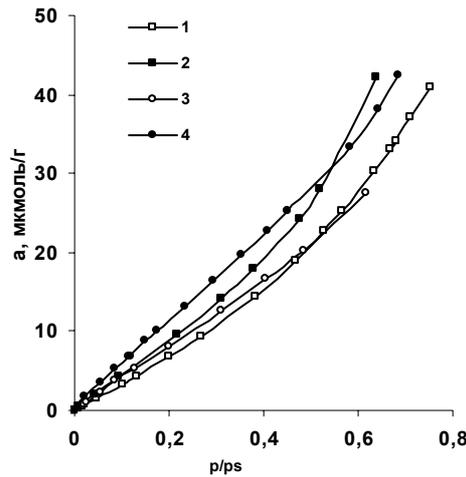


Рис. 4. Изотермы сорбции *n*-алканов на хитозанах X-60 (1), X-60-120 (2), X-550 (3) и X-550-120 (4)

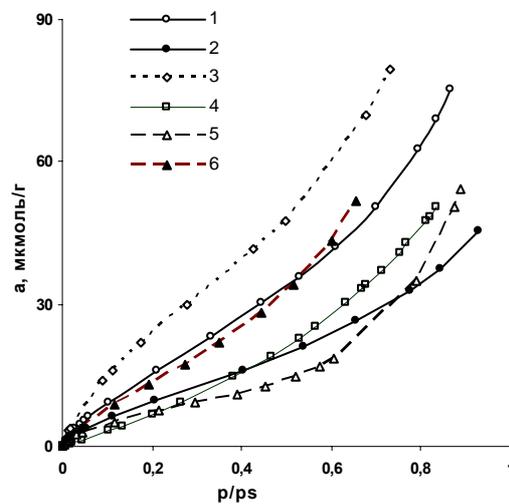


Рис. 5. Изотермы сорбции спиртов этанол-пентанол-1 на хитозанах X-60 (1), X-60-120 (2), X-550 (3), *n*-алканов на хитозане X-60 (4) и пропанола-2 на хитозанах X-60 (5) и X-60-120 (6)

Величина  $a_m$  *n*-алканов для образцов X-60 и X550 составляет  $\sim 2$ -3 и  $\sim 8$ -10 мкмоль/г, соответственно. Значения величин удерживания  $V$  в области малых  $a$  для хитозанов с большей молярной массой выше (рис.2), и подъем ветви  $V(a)$ , указывающий на объемное заполнение полостей хитозана, начинается в области больших концентраций *n*-алканов в полимере.

Отжиг при 120<sup>0</sup>С приводит к некоторому увеличению  $a_m$  для обоих образцов – минимум зависимости  $V(a)$  образца X-60-120 смещается к  $\sim 4$  мкмоль/г, а для образца X-550-120 – к 20 мкмоль/г. Для термомодифицированных образцов практически для всех  $a$  эта зависимость лежит выше  $V(a)$  исходных, и подъем ветви  $V(a)$ , указывающий на объемное заполнение полостей хитозана, начинается значительно позже (рис.2). Это может быть связано с удалением при прокаливании сорбированной воды, уменьшением степени кристалличности и увеличением доли аморфных участков [4-6], а, следовательно, к увеличению свободного объема полимера и увеличением концентрации сорбционных центров.

Зависимость  $\ln V(n)$  *n*-алканов, где  $n$  – число атомов углерода в молекуле гомолога, линейна для всех образцов во всем интервале концентраций сорбата в сорбенте  $a$ , и наклон этой прямой для  $a \rightarrow 0$  несколько выше для хитозана X-60 (рис.3).

Таким образом, анализ характера и взаимного расположения изотерм и корреляций  $V(a)$  и  $\ln V(n)$  позволяет сделать вывод, что хитозаны с большей молярной массой (X-550 и X-

550-120) характеризуются большей сорбционной емкостью чем хитозаны X-60 и X-60-120, и прокаливание хитозанов при  $120^{\circ}\text{C}$  увеличивает их сорбционную емкость по отношению к *n*-алканам. При этом энергия сорбции алканов на первичных сорбционных центрах хитозана X-60, и прокаливание эту активность центров несколько снижает, что указывает на изменение химической природы сорбционных центров при отжиге сорбента.

Спирты, как полярные молекулярные зонды, сорбируются хитозанами гораздо сильнее *n*-алканов. Основной вклад дают специфические взаимодействия с уже сорбированной водой и с

полярными группами полисахарида (гидроксильные, амино-, ацетильные группы), силу которых определяет величина дипольного момента сорбата  $\mu$ . Классовые изотермы сорбции спиртов этанол – пентанол-1 на этих полимерах в области малых заполнений выпуклы к оси концентраций (рис.5), что закономерно и указывает на высокое сродство полярных спиртов к гидрофильным хитозанам, и располагаются гораздо выше изотерм *n*-алканов. С ростом  $a$  на изотермах спиртов появляется точка перегиба, и скорость сорбции с увеличением равновесного давления растет. Такой вид изотерм, согласно [3] указывает на изменение механизма сорбции по мере увеличения концентрации сорбата в сорбенте, связано образованием полислоев, и, возможно, с включением механизма растворения

На хитозанах с большей молярной массой X-550 и X-550-120 спирты сорбируются лучше, чем на образцах X-60 и X-60-120. Изменение сорбции спиртов на хитозанах при прокаливании полисахаридов определяют два фактора: увеличение свободного объема и уменьшение гидрофильности сорбата.

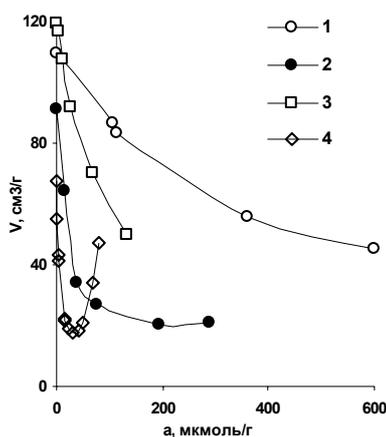


Рис. 6. Зависимость  $V(a)$  метанола на хитозанах X-60 (1), X-60-120 (2), X-550 (3), пропанола-1 на хитозане X-550 (4)

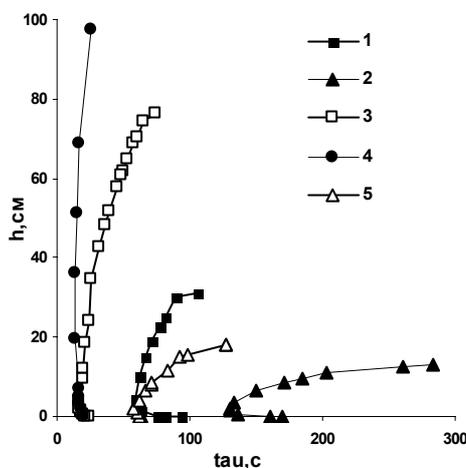


Рис.7. Кривые распределения  $h$ - $\tau$  толуола (1), этилбензола (2), *n*-гептана (3), бензола (4) и *n*-октана (5) на хитозане X-60

Прокаливание, несмотря на увеличение сорбционного объема, приводит к уменьшению сорбции спиртов (рис.5). Концентрация сорбционных центров полисахаридов, способных к специфическим взаимодействиям со спиртами, у хитозанов из панцирей криля, X-550 и X-550-120 составляет 40 и 30 мкмоль/г. У полисахарида из панцирей краба, X-60 и X-60-120, она меньше – 20-25 и 15 мкмоль/г. Таким образом хитозаны с меньшей молярной массой характеризуются меньшей гидрофильностью. Необходимо отметить, что термомодифицированные образцы сохраняют на своей поверхности достаточно высокую концентрацию специфически сорбирующих центров, то есть сохраняют достаточно высокую гидрофильность. Следовательно, процесс N-амидирования хитозанов при 120°C проходит в незначительной мере, и падение специфичности можно отнести, главным образом, за счет удаления сорбированной воды, а не структурной. Возможно поэтому отожженные при этой температуре пленки из ацетата хитозана сохраняют свою растворимость в воде.

Вид зависимости  $V(a)$  для спиртов указывает, что в области исследованных концентраций хитозаны сорбируют спирты этанол – пентанол-1 ограниченно, и в области малых  $a$  реализуется механизм физической адсорбции. Это подтверждает то, что разветвленный пропанол-2 сорбируется исходными хитозанами значительно слабее линейного изомера, хотя их значения  $\mu$  очень близки ( $\mu$  для пропанола-1 и пропанола-2 составляют 1,64 и 1,68 D, соответственно [13]) за счет того, что при адсорбции пропанол-2 контактирует с поверхностью меньшим числом точек. Также как и линейные изомеры пропанол-2 лучше сорбирует хитозан X-550, обладающий большим свободным объемом и концентрацией специфически сорбирующих центров. Однако, прокаливание в отличие от линейных спиртов, увеличивает сорбцию пропанола-2 (рис.5), то есть прокаленные образцы сорбируют этот спирт лучше исходных.

Метанол по своим характеристикам удерживания из гомологического ряда выпадает. Его изотермы располагаются гораздо выше изотерм гомологов для всех хитозанов, и точки перегиба на них не наблюдаются. На кривой  $V(a)$  отсутствует подъем ветви, указывающий на объемное заполнение полостей свободного объема хитозана метанолом (рис.6), и на прямую  $\ln V(n)$  более тяжелых гомологов значения  $\ln V$  метанола не ложатся, а располагаются гораздо выше для всех  $a$ . Очевидно, что механизм сорбции метанола отличен от такового для его гомологов. Накопившись в местах первичной сорбции он активно влияет на структуру полисахарида, раздвигает цепи полимера, и в процессе сорбции создает новый объем, поэтому тенденции к насыщению хитозана этим спиртом не наблюдается. Следует ожидать, что хитозаны в метаноле будут набухать. В отличие от более тяжелых гомологов, метанол лучше сорбируется образцом с меньшей молярной массой, X-60, возможно за счет меньшей плотности аморфной части. Прокаливание хитозанов приводит к снижению сорбции этого спирта, более значительному, чем для спиртов этанол-пентанол. Это снижение следует отнести не только за счет уменьшения концентрации первичных гидрофильных центров, но и за счет увеличения сшивки макроцепей.

Ароматические углеводороды как неполярные (бензол), так и слабо полярные (толуол и этилбензол) удерживаются гидрофильными хитозанами гораздо сильнее  $n$ -алканов с тем же числом атомов углерода в молекуле (близкой поляризуемостью), и почти также сильно, как полярные спирты. Это очевидно уже из кривых распределения  $h$ - $\tau$  и изотерм (рис.7,8)). Изотерма ароматических углеводородов по характеру близка к изотерме алканов (вогнута к оси давлений, не имеет точки перегиба), но расположена значительно выше и практически находится на одном уровне с изотермой спиртов этанол – пентанол-1. Это возможно не только за счет специфических взаимодействий  $\pi$ -электронов ароматического ядра с полярными группами полисахаридов. Важным фактором является также геометрическое подобие ароматического ядра аренов и пиранозного цикла сахаридов, благодаря которому при соответствующей ориентации молекул бензола и его гомологов относительно сорбционных фрагментов полимера удерживание должно быть значительнее. В данном случае это обстоятельство проявляется в том, что на изотерму ароматических углеводородов ложится изотерма хлорбензола, а зависимость  $V(a)$  хлорбензола очень близка к таковой для этилбензола. Значение дипольного момента хлорбензола намного выше  $\mu$  этилбензола (1,69 и 0,59D), а значения их поляризуемости близки (13,2 и 14,36Å<sup>3</sup>) [13],

следовательно, сорбция ароматических углеводов происходит в основном за счет неспецифических сил. Ее значительность обусловлена выгодной ориентацией ароматических молекул относительно сорбционных фрагментов полисахарида, а, следовательно, пиранозные кольца доступны для такого взаимодействия. При этом природа заместителя в молекуле арена, расположенного аксиально относительно плоскости ароматического ядра, маловажна, так как в сорбционном комплексе удалена от поверхности сорбента.

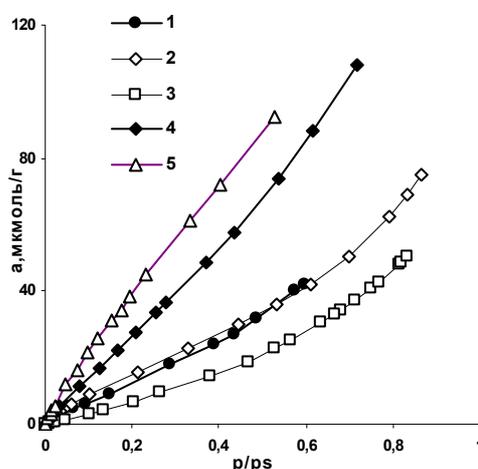


Рис.8 Изотермы ароматических углеводов (1), спиртов этанол-пентанол-1, (2), *n*-алканов (3),  $\text{CCl}_4$  (4) и  $\text{CHCl}_3$  (5) на хитозане X-60

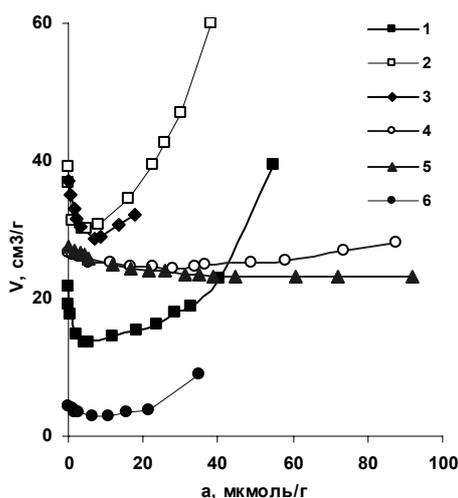


Рис.8. Зависимость  $V(a)$  толуола (1), этилбензола (2), хлорбензола (3),  $\text{CCl}_4$  (4),  $\text{CHCl}_3$  (5) и бензола (6) на хитозане X-60

Характер зависимости  $V(a)$  для ароматических углеводов на хитозане X-60 такой же как и для *n*-алканов. Термообработка этого образца при  $120^\circ\text{C}$  вызывает некоторое увеличение значений  $V$  для бензола, незначительное падение для толуола и сильное падение этой величины для этилбензола. Корреляцию  $\ln V(n)$  для исходного образца X-60 и прокаленного X-60-120 описывают линейные уравнения :  $\ln V=0.8047n-3.032$  ( $R=0.9999$ ) и  $\ln V=0.4927n-1.0661$  ( $R=0.9996$ ). Уравнения приведены для  $a \approx 10$  мкмоль/г, заполнения соответствующего началу подъема ветви  $V(a)$ . То есть гомологи на обоих образцах сорбируются по одному механизму, но прокаливание приводит к значительному снижению энергии сорбции на метиленовую разность. На это указывает уменьшение наклона этой прямой почти вдвое. Таким образом, отжиг хитозана при  $120^\circ\text{C}$  не только удаляет сорбированную воду и увеличивает сорбционный объем, но и вызывает структурные перестройки, приводящие к изменению химии сорбционного поля.

Четыреххлористый углерод и хлороформ сорбируются гораздо сильнее, чем другие молекулярные зонды (рис.7 и 8), хотя слабее метанола. В области малых заполнений, близких к нулевому, значения  $V$  для этих зондов одинаковы. Это закономерно, если предположить, что при этом реализуется механизм физической адсорбции, и молекулы сорбатов ориентированы относительно поверхности тремя атомами хлора, и в сорбции принимают участие одинаковое число сорбционных центров. Но далее с увеличением  $a$  для  $CCl_4$  наблюдается тенденция к насыщению, а  $CHCl_3$  начинает проявлять свойства поверхностно активного вещества, активно влияет на полисахарид, раздвигает полимерные цепи, создавая при этом новые сорбционные центры. То есть здесь проявляется тот же механизм взаимодействия с хитозанами, что и для метанола, и также как в метаноле в хлороформе хитозаны должны набухать.

Принципиально различны и изотермы этих хлорзамещенных алканов. Если изотерма  $CCl_4$  вида  $a(p/p_s)$  имеет слабовыраженный S-образный характер, ее описывает полином третьей степени вида  $a=114,2x^3 - 70,316x^2 + 141,78x + 0,239$  ( $R=1$ ), то изотерма  $CHCl_3$  выпукла к оси концентраций, точки перегиба не имеет, ее описывает полином второй степени вида  $a=-60,376x^2 + 202,65x + 1,1877$  ( $R=0.9960$ ). Прокаливание полисахарида увеличивает его сорбционную емкость по отношению к хлорпроизводным алканов.

Представленные данные находятся в соответствии с результатами, полученными методом электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, перапарации [4-6].

Автор благодарит доктора химических наук Агеева Евгения Петровича, доктора химических наук Иванова Владимира Александровича за участие в обсуждении результатов и написании статьи и доктора химических наук Вихореву Галину Александровну за предоставление исходного материала.

## Список литературы

1. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение. Под ред. Скрябина К.Г. М.: Наука, 2002. 364 с.
2. Muzzarelli R.A.A., «Chitin», Oxf.-N.Y., 1977.
3. Majeti N.V., Ravi Kumar. A review of chitin and chitosan application. // *Reactive & Functional polymer*. 2000. V.46. P.1-27.
4. Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Гальбрайт Л.С., Матушкина Н.Н., Чайка Е.М., Яминский И.В. Получение и свойства пленок хитозана и пленок полиэлектролитных комплексов хитозана и карбоксиметилхитина. // *Высокомолек. соед. А*. 1998. Т.40. №7. С.1198.
5. Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Зоткин М.А., Матушкина Н.Н., Герасимов В.И., Зезин С.Б., Оболонкова Е.С. Структура и транспортные свойства хитозановых пленок, модифицированных термообработкой. // *Высокомолек. соед. А*. 2004. Т.46. №12. С. 2035-2041.
6. Зоткин М.А., Вихорева Г.А., Кечежян А.С. Термомодификация хитозановых пленок в форме солей с различными кислотами. // *Высокомолек. соед. Б*. 2004. Т.46. №2. С.359.
7. Котельникова Т.А., Агеев Е.П., Смирнов М.А., Вихорева А. Изостерические хроматографические характеристики удерживания n-алканов и спиртов на хитозанах различной молекулярной массы. // «Яльчик –2003». X Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик -Казань. 2003. 30 июня – 5 июля. Сборник статей. Выпуск X. Часть 2. С.226-230.
8. Котельникова Т.А., Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Смирнов М.А. Сорбционные свойства хитозанов по данным обращенной газовой хроматографии. // *Материалы Y11 международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана»*. Санкт-Петербург – Репино. 2003. 15-18 сентября. Сборник статей. Изд-во ВНИПО, Москва. С.323-326
9. Колядина О.А., Муринов К.Ю., Муринов Ю.И. Термодинамические характеристики сорбции спиртов на хитозане. // *Журн. физич. химии*. 2002. Т.76. №5. С.905-908.

10. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. Сорбционные свойства некоторых полимерных материалов по данным нелинейной газовой хроматографии.// Высокомолек. соед. 2002. А. Т.44. №8. С.1433-1443.
11. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия. 1987.
12. Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органического соединения. М.: Мир. 1968. С. 229.
13. Справочник химика. Под ред. Никольского Б.В. и др. Л.: Химия, 1971.Т.1.



## Хроматографические и оптические характеристики стабильных наночастиц железа, полученных в обратных мицеллах в присутствии кверцетина в качестве восстановителя

Ревина А.А., Ларионов О.Г., Волков А.А., , Белякова Л.Д.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

Суворова О.В.

*ООО «Лаборатория нанокompозитных материалов», Москва*

---

### Аннотация

Методами спектрофотометрии и хроматографии исследованы стабильные наночастицы железа, НЧ Fe, синтезированные химическим методом в обратных мицеллах при различных значениях степени гидратации,  $\omega=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$ . Выбраны условия хроматографирования. Достигнуто разделение наночастиц на две фракции. Показано, что так же, как в случае наночастиц железа, синтезированных радиационно-химическим методом, хроматографические характеристики мицеллярных растворов зависят от степени гидратации и, соответственно, размера водного пула мицелл, который влияет на оптические и адсорбционные свойства получаемых наночастиц

---

### Введение

Существенным недостатком многих из используемых в настоящее время методов синтеза наночастиц металлов в жидкой фазе является их низкая концентрация и невысокая стабильность, что затрудняет фундаментальные исследования механизма их формирования и свойств, а также разработку путей создания композитных материалов на их основе. Методы радиационно-химического и биохимического синтеза наночастиц металлов в обратных мицеллах, позволяют получать наночастицы металлов, стабильные как в жидкой фазе (в мицеллярных растворах и водных дисперсиях), так и в полимерных матрицах или в адсорбированном состоянии на различных твердых носителях. Методы синтеза наночастиц (НЧ) основаны на восстановлении ионов металлов в обратно-мицеллярной системе общего состава  $\text{Me}^{n+} (\text{H}_2\text{O})/\text{AOT}/\text{n-алкан}$  активными восстановительными частицами радиолитического восстановления: сольватированным электроном, атомарным водородом или другими радикалами - радиационно-химический синтез [1] или природными флавоноидами – биохимический синтез [2]. Для исследования свойств и функциональной активности стабильных наночастиц удается успешно применять современные физико-химические методы: UV-VIS спектрофотометрии, ТСХ, ВЭЖХ, переменноточковой вольтамперометрии [3]. Для изучения

---

размерных эффектов используются методы фотонной корреляционной спектроскопии, АСМ и ТСМ. В работе [4] представлены результаты, полученные при использовании ВЭЖХ наночастиц железа, полученных методом радиационно-химического синтеза в обратных мицеллах в анаэробных условиях. Показана широкая возможность этого метода в изучении природы частиц, их разделении на фракции и в определении условий, влияющих на их адсорбционные свойства. В настоящей работе рассмотрены результаты исследования НЧ железа, полученных химическим методом. Особое внимание уделено изучению влияния условий синтеза наночастиц железа на их спектральные и хроматографические характеристики. Для химического восстановления ионов железа в обратно-мицеллярной системе в качестве восстановителя использован кверцетин (Q<sub>r</sub>). Способ получения наночастиц основан на способности ионов железа к образованию обратимых комплексов с гетероциклическими соединениями (хелаторами) и молекулой кислорода (mX...nFe<sup>n+</sup>...pO<sub>2</sub>), а также последующему агрегированию в организованной дисперсной среде, например, в обратно-мицеллярной системе и формированию наноразмерных частиц Fe<sub>1</sub><sup>k+</sup> [5].

Предварительно методами переменного-токовой вольтамперометрии и спектрофотометрии было доказано, что формирование наночастиц металлов в организованных мицеллярных системах происходит за счет внутримолекулярного переноса электрона в тройном кислородсодержащем металлокомплексе с частичным переносом заряда [Me<sup>n+</sup>...Qr...O<sub>2</sub>]. Комплексы кверцетина с Fe<sup>2+</sup> идентифицированы спектрофотометрически по батохромному смещению полосы оптического поглощения Qr в присутствии ионов железа и по изменению потенциала восстановления молекулы кислорода в этих растворах. Изучение влияния молекулярного кислорода на образование наночастиц металлов в обратных мицеллах при использовании в качестве восстановителя кверцетина показало, что процесс формирования наночастиц происходит только в присутствии молекулярного кислорода.

## Эксперимент

### Синтез наночастиц железа

Для получения водно-органических мицеллярных растворов использовали АОТ (бис-(2-диоктил)сульфосукцинат натрия, Aldrich или Acros), изооктан (чда), водный раствор соли FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O и кверцетин (3,5,7,3',4' -пентагидроксифлавонон, Merck). Структурная формула Qr представлена на рис. 1.

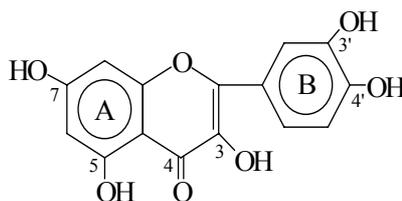


Рис. 1. Структурная формула, кверцетина - 3,5,7,3',4' -пентагидроксифлавонона

В 0.15 М раствор АОТ в изооктане, кверцетин вводили в виде порошка в соответствии с заданной концентрацией, равной 100 мкМ. Раствор выдерживали в течение нескольких суток до полной солубилизации кверцетина. Затем, в соответствии с разными значениями коэффициента солубилизации  $\omega = [H_2O]/[AOT]$  от 1,5 до 10,0 добавляли соответствующие количества раствора соли железа выбранной концентрации. В этом эксперименте концентрация соли составляла 0.5 моль/дм<sup>3</sup>. Таким образом при одинаковой концентрации соли железа в водном пуле, содержание ионов железа в водно-органическом обратно-мицеллярном растворе возрастает пропорционально вводимому количеству водного раствора соли.

### Спектрофотометрические измерения

Спектры оптического поглощения исходных растворов Qr/АОТ/изооктан после введения соли железа регистрировали через определенные промежутки времени с помощью спектрофотометра "Specord M-40" относительно раствора АОТ/изооктан. Длина оптического пути кварцевой кюветы - 1 мм.

#### Метод ВЭЖХ. Аппаратура и материалы

Измерения проводили на хроматографе Милихром А-02 с ультрафиолетовым детектором, позволяющим осуществлять многоволновое детектирование в области 190-360 нм. Колонки для ВЭЖХ (Knauer) из нержавеющей стали длиной 75 мм, внутренним диаметром 2 мм заполняли сухим способом силикагелем МСА-750 с размером частиц 10 мкм. Масса адсорбента в колонке составляла 0,11-0,12 г (определяли по разности взвешиванием на аналитических весах до и после заполнения колонки). В качестве элюента использовали изооктан и его растворы с АОТ и пропанолом-2 (ИПС). Детектирование проводили на длинах волн 230 нм, 254 нм, 280 нм, 330 нм и 360 нм. В исследуемых системах последние две длины волны присущи только раствору НЧ Fe. Поэтому появление пиков при этих длинах волн свидетельствовало об элюировании наночастиц.

Заполненную колонку устанавливали в хроматограф и промывали изооктаном до получения устойчивой нулевой линии. Затем с помощью автосамплера вводили определенный объем раствора наночастиц и элюировали их изооктаном или смесью изооктана с АОТ и ИПС. Скорость элюирования была выбрана равной 100 – 200 мкл/мин.

### Обсуждение результатов

Влияние размера водного пула обратной мицеллы на форму и интенсивность полос оптического поглощения наночастиц железа представлено на рис. 2.

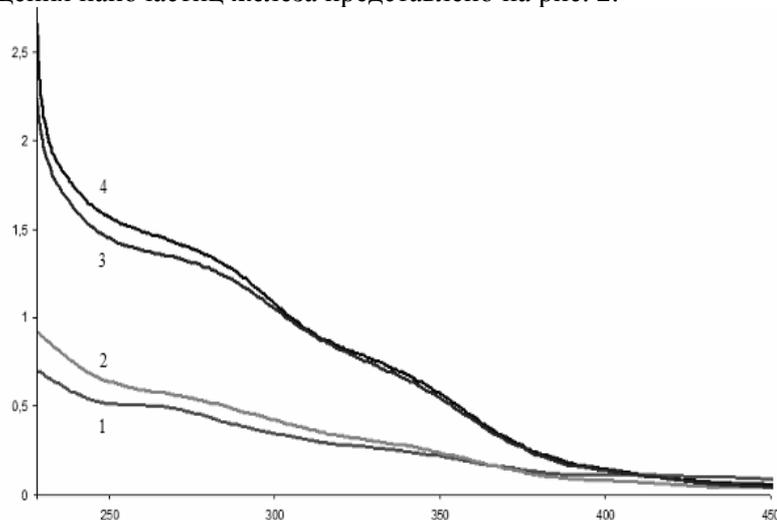


Рис. 2. Спектры оптического поглощения НЧ железа в зависимости от величины  $\omega$  мицеллярного раствора соли железа.  $\omega=1.5$  (1),  $\omega=3$  (2),  $\omega=5$  (4),  $\omega=10$  (5)

Как видно из рисунка, с изменением  $\omega$  исходного раствора меняется и общая интенсивность спектра поглощения света, что может быть связано с повышением общей концентрации НЧ железа в изучаемой системе и может свидетельствовать о различной природе получаемых наночастиц.

Как было показано ранее, наночастицы железа, синтезированные в мицеллярных растворах АОТ-изооктан радиационно-химическим методом (FePX), при хроматографировании на исходном МСА-750 сильно удерживаются и первые порции не вымываются изооктаном (20-40 колоночных объёмов [4]). Однако, в определенных условиях их удается элюировать и даже до известной степени разделить в адсорбционных условиях.

Аналогично ведут себя НЧхим. Поэтому при разделении НЧхим мы использовали те же условия хроматографирования, что и в случае FePX.

На рис.3-6 приведены хроматограммы НЧхим, синтезированных при различных значениях  $\omega$ , равных 1,5, 3,0, 5,0 и 10,0.

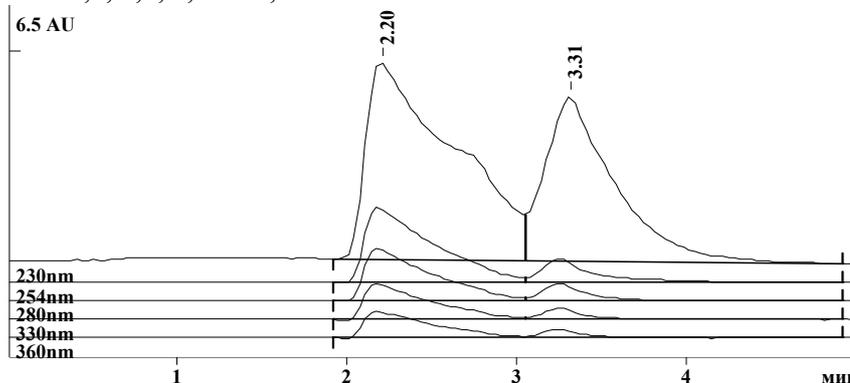


Рис. 3. Хроматограммы мицеллярных растворов наночастиц (НЧхим) железа с  $\omega=1,5$ . Колонка 2x75 мм заполнена силикагелем МСА-750, размер частиц 10 мкм. Поток 100 мкл/мин, элюент А: изооктан; В 0.15 М АОТ в изооктане/ ИПС (изопропанол) 1:1; 4% В в А. Пробу 15 мкл раствора НЧ вводили после предыдущей элюции

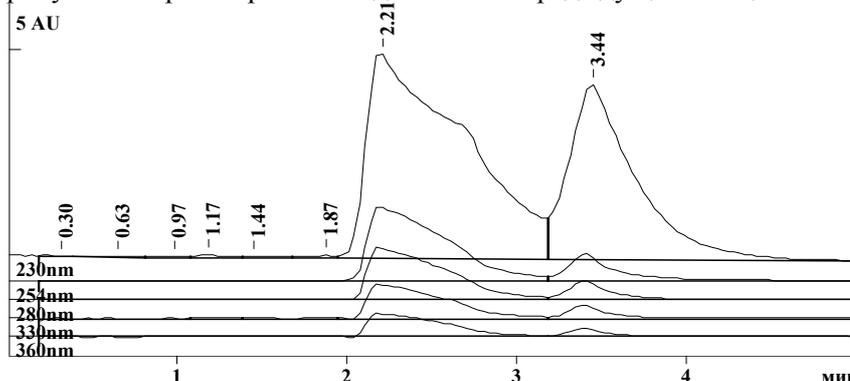


Рис. 4. Хроматограмма мицеллярных растворов рананочастиц (НЧхим) железа с  $\omega=3$ . Колонка 2x75 мм заполнена силикагелем МСА-750, размер частиц 10 мкм. Поток 100 мкл/мин, элюент А: изооктан; В 0.15 М АОТ в изооктане/ ИПС (изопропанол) 1:1; 4% В в А. Проба 15 мкл раствора НЧ

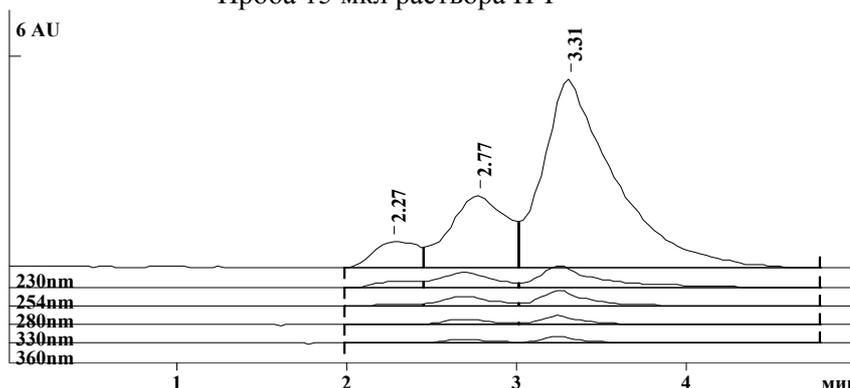


Рис. 5. Хроматограмма мицеллярных растворов наночастиц (НЧхим) железа с  $\omega=5$ . Колонка 2x75 мм заполнена силикагелем МСА-750, размер частиц 10 мкм. Поток 100 мкл/мин, элюент: - А: изооктан; В - 0.15 М АОТ в изооктане/ ИПС (изопропанол) 1:1; 4% В в А. Проба 15 мкл раствора НЧ

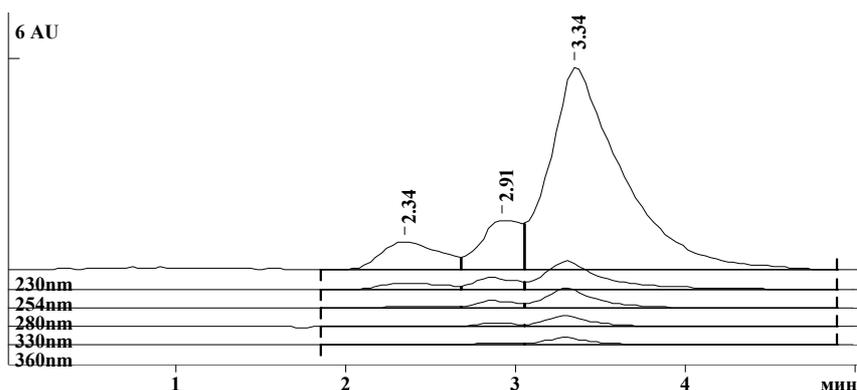


Рис. 6. Хроматограмма мицеллярных растворов наночастиц (НЧхим) железа с  $\omega=10$ . Колонка 2x75 мм заполнена силикагелем МСА-750, размер частиц 10 мкм. Поток 100 мкл/мин, элюент А: изооктан; В 0.15 М АОТ в изооктане/ ИПС (изопропанол) 1:1; 4% В в А. Проба 15 мкл раствора НЧ

На приведённых хроматограммах для всех образцов различимы три основных пика, которые проявляются и на больших длинах волн, из чего можно сделать вывод о присутствии в каждом пике наночастиц железа. Появление трёх пиков говорит о наличии в системе частиц с различными физико-химическими свойствами.

В табл. 1 приведены результаты обработки полученных хроматограмм: времена удерживания  $t_R$ , площади пиков  $S$ , суммарной площади хроматограммы  $\sum S$ , отношения интенсивностей поглощения на различных длинах волн по отношению к поглощению на длине волны 230 нм  $I_{\lambda_x}/I_{\lambda_{230}}$  (спектральные отношения).

Из анализа хроматограмм и результатов, представленных в таблице, видно, что на хроматограммах можно различить 3 пика (на первых двух хроматограммах второй пик проявляется в виде плеча с временем удерживания 2.7-2.8 мин) Так же как на спектрофотограмме (рис.2) хроматограммы можно объединить в две группы. Для НЧ с  $\omega$  1,5 и 3,0 наиболее интенсивными являются пики с  $t_R$  2, 2.2 мин. У них относительно высокое спектральное отношение на всех и особенно на больших длинах волн.

Таблица 1. Времена удерживания  $t_R$ , площади пиков  $S$  и отношения интенсивностей поглощения  $I_{\lambda_x}/I_{\lambda_{230}}$  внутри пиков

$\Omega$	1,5		3.0		5.0			10.0		
$t_R$	2,20	3,31	2,21	3,44	2,27	2,77	3,31	2,34	2,91	3,34
$S$	145,8	60,0	132	63	6,5	34,4	110,9	13,4	18,6	129,2
$\sum S$	205,8		195		151,8			161,2		
$\lambda_{230}/230$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\lambda_{254}/230$	0,39	0,164	0,309	0,168	0,256	0,262	0,099	0,248	0,341	0,100
$\lambda_{280}/230$	0,275	0,124	0,260	0,122	0,091	0,203	0,071	0,088	0,247	0,071
$\lambda_{330}/230$	0,190	0,082	0,170	0,080	0,012	0,130	0,041	0,012	0,144	0,039
$\lambda_{360}/230$	0,144	0,062	0,116	0,055	0,006	0,094	0,029	0,008	0,102	0,026

У второй группы НЧ с  $\omega=5$  и 10 наблюдаются три пика с примерно теми же временами удерживания. Однако спектральные отношения в этих пиках значительно отличаются. В пиках с  $t_R$  2.2 мин практически отсутствует поглощение на длинах волн 330 и 360 нм. В пиках 2.7-2.9 мин спектральные отношения достаточно высокие на всех длинах волн, хотя количества вещества (площади пиков) невелики. Пики с  $t_R$  3.3-3.4 мин имеют спектральные отношения более низкие, чем у тех же пиков на первых двух хроматограммах, однако они существенны для всех длин волн. Площади этих пиков составляют 180-210% от площади тех же пиков для  $\omega=1,5-3,0$ . Интересно отметить, что суммарные площади пиков для НЧ с различными  $\omega$  располагаются в ряд:  $S(\omega 1.5) > S(\omega 3.0) > S(\omega 10) > S(\omega 5.0)$ .

---

Наличие на хроматограммах пиков с близкими временами удерживания для всех  $\omega$  говорит в пользу предположения, что при всех  $\omega$  образуются наборы однотипных НЧ. Однако значительные отличия в распределении интенсивности пиков и в значениях спектральных отношений для растворов с различными  $\omega$  свидетельствует о влиянии размера водного пула мицеллы на соотношение НЧ разного типа.

### **Заключение**

Полученные результаты показали, что метод жидкостной адсорбционной хроматографии позволяет детектировать наноразмерные частицы металлов, исследовать физико-химическую неоднородность НЧ металлов, синтезированных различными методами в обратных мицеллах. В совместных использованиях хроматографии и спектрофотометрии получается дополнительная информация о физико-химических свойствах таких систем.

*Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ проектов 06-08-01014-а; 06-08-01084-а и программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН 4.2 2007 г.*

### **Список литературы**

1. Ревина А.А. Система модифицирования объектов наночастицами. Патент РФ № 2212268.
2. Egorova E.M., Revina A.A. Synthesis of metallic nanoparticles in reverse micelles in the presence of quecetin.// Colloids and surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. Vol. 168. P.87.
3. Е.М.Егорова, А.А.Ревина. Оптические свойства и размеры наночастиц серебра в мицеллярных растворах. // Коллоидный журнал. 2002. Т.64. №3. С.334-345.
4. Ревина А.А., Ларионов О.Г., Волков А.А., Суворова О.В. Исследование хроматографическим и спектрофотометрическим методами стабильных наночастиц железа, полученных радиационно-химическим синтезом в обратных мицеллах //Сорбционные и хроматографические процессы.2007. В печати
5. А.А. Ревина. Заявка 2006106833/28, приоритет изобретения от 07.03.2006 г.



## Исследование химии поверхности ультрадисперсного алмаза методом газовой хроматографии

Белякова Л.Д., Ларионов О.Г., Паркаева С.А., Спицын Б.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

Буланова А.В.

*Самарский государственный университет, Самара*

---

### Аннотация

Газохроматографическим методом изучены образцы ультрадисперсного алмаза: УДА-СП, УДА-СП-Н<sub>2</sub>, УДА-СП-ССl<sub>4</sub>, полученные детонационным синтезом с последующей обработкой различными модификаторами. Измерены времена удерживания 11 тестовых веществ в интервале температур от 393 до 493 К. Рассчитаны удельные удерживаемые объемы, дифференциальные теплоты адсорбции при постоянном объеме и дифференциальные молярные энтропии адсорбции, а также определены вклады дисперсионного и специфического взаимодействия в общую энергию адсорбции

---

### Введение

Ультрадисперсный алмаз (УДА) представляет собой частицы, имеющие размеры до 10 нм (средний размер 4.2 нм). Исследования последнего времени показали, что УДА можно получать с заданными свойствами и успешно применять в качестве сорбентов, катализаторов, лекарственных препаратов.

Свойства УДА существенным образом зависят от метода получения. Основным методом производства синтетического алмаза и алмазных порошков остается фазовое превращение графита в алмаз при температурах до 1600°C, давлениях около 6 ГПа в присутствии катализаторов, НРНТ (high pressure high temperature) - метод. Альтернативными методами получения синтетических алмазов являются детонационный синтез из взрывчатых веществ (ультрадисперсные алмазы) и химическое осаждение из паровой (газовой) фазы, CVD (chemical vapor deposition) - метод [1].

Исследованный в работе УДА, получен путем химических превращений на фронте детонационной волны при взрыве мощных ВВ (смесь тротила и гексогена) [1,2]. В газах, образующихся при детонации ряда взрывчатых веществ, содержится значительное количество свободного углерода, из которого в условиях высоких температуры и давлений, достигаемых при взрыве, формируется алмазная фаза углерода. Время образования алмазной фазы составляет порядка 1 микросекунды, выход алмазного продукта при этом составляет 4-10 % от массы взрывчатого вещества, диаметр основной совокупности частиц 2-20 нм, плотность 3000-3100 кг/м<sup>3</sup>. Параметр кристаллической решетки  $\alpha=0.356$  нм.

---

Элементный состав: С – (81-87); N – (1.9-2.5); H – (0.1-1.2); O – (9-15) масс.%, соответственно. Параметры кристаллической решетки получаемого алмазного порошка совпадают с характеристиками для природных алмазов.

Вследствие особенностей проведения синтеза образцы УДА имеют специфический набор примесей. Кроме фазы алмаза, вместе с неалмазным углеродом они содержат неуглеродные примеси в виде оксидов и карбидов железа и других металлов, а также могут содержать значительные количества химически связанных кислорода, водорода и азота. В основном последние элементы входят в состав молекул и радикалов, находящихся в форме функциональных поверхностных групп на доступной поверхности наноалмаза или оставшихся в «захлопнутых» порах. Вследствие этого их удаление представляет значительные трудности. Химический состав наноалмазов детонационного синтеза приведен в табл. 1 [3].

Таблица 1. Химический состав исследуемых наноалмазов

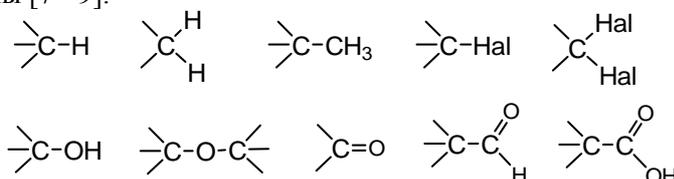
Элемент и его содержание, %(масс.)	Химическая форма элемента	Характеристика примеси
C <sub>общ</sub> - 80-88	Алмазный С (90-97%), Неалмазный С (3-10%)	Трудноудаляемый неалмазный углерод
O – 10; H – 0.5 – 1.0; N – 2-3	Адсорбированные газы, вода, кислоты	Трудноудаляемые летучие вещества
Fe, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb и др. – 0.5 – 8.0	Соли, оксиды, карбиды	Трудноудаляемые твердые вещества

Первичные кластеры наноалмаза имеют узкое (от 2 до 10 нм) распределение по размерам и сложное строение [4]. Это обстоятельство особенно привлекательно с точки зрения применимости кластеров наноалмаза как модельного материала при исследовании наноразмерных эффектов. Форма кластера определяется условиями синтеза [5].

В настоящее время наиболее признана следующая модель первичного кластера наноалмаза: внутри алмазное ядро, затем нарушенная углеродная оболочка и далее поверхностная оболочка из функциональных групп [6].

Скорость образования наноалмаза очень велика, и стабилизация частиц происходит за счет образования одной или двух связей поверхностных атомов с другими элементами - водородом, азотом, кислородом. Поэтому относительное содержание функциональных групп в наноалмазе высоко, и природа поверхностных групп будет определять химическое состояние поверхности НА, а, следовательно, и многие его свойства.

Методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и другими на поверхности алмаза были идентифицированы различные функциональные группы [7 - 9].



Помимо указанных углеводородных, галоидных и кислородсодержащих групп, синтезированный наноалмаз в зависимости от условий его обработки, на своей поверхности могут содержать азотсодержащие (аминные, амидные, циано- и нитрогруппы), сульфоновые и др. группы [10].

Наличие большого количества функциональных поверхностных групп приводит к тому, что наноразмерные алмазы склонны к агрегации с образованием более прочных первичных и менее прочных вторичных [11,12] структур. Вследствие агломерации могут образоваться частицы размером до нескольких микрон [10].

Таким образом, очевидно, что наноалмаз не является чисто углеродным материалом, к тому же сам углерод находится в нем одновременно в нескольких модификациях, и только

одна из них соответствует структуре алмаза. Именно поэтому наноалмаз представляет собой особый тип алмазного материала, свойства которого в наибольшей степени определяются химическим состоянием его поверхности [13].

Целью настоящего исследования явилось изучение методом газовой хроматографии химии поверхности ультрадисперсных алмазов марок УДА-СП, УДА-СП-Н<sub>2</sub>, УДА-СП-ССl<sub>4</sub>. Выбор метода обусловлен уникальными особенностями метода хроматографии – корректное изучение межмолекулярных взаимодействий в области практически бесконечного разбавления, возможность использования малых количеств веществ для исследования, прецизионность [14,15]. В работах [16-18] методом газовой и жидкостной хроматографии изучены образцы УДА других марок.

## Эксперимент

Хроматографические исследования проводили на газовом хроматографе 3700 с пламенно-ионизационным детектором. Использовали колонку 25 см, с внутренним диаметром – 3 мм. Колонки были заполнены твердым носителем CHROMATON-N-AW-DMCS с иммобилизованными частицами УДА.

В работе изучали образцы наноалмаза, полученные детонационным методом: УДА-СП – первичный продукт детонационного синтеза; УДА-СП-Н<sub>2</sub> – исходный образец обработан водородом при 850° в течение 1 часа; УДА-СП-ССl<sub>4</sub> – первичный продукт синтеза предварительно отмыт в азотной кислоте для удаления примесей металлов, обработан затем ССl<sub>4</sub> в аргоне в течение 1 часа при 500°С.

В качестве газа-носителя использовали азот особой чистоты. Скорость газа-носителя – 20-30 мл/мин. Адсорбаты дозировали микрошприцом, пробы разбавляли воздухом до достижения предела чувствительности прибора. Температуру колонок поддерживали с точностью ± 0.1 К. Все опыты проводили при избыточном давлении 9.81 кПа газа-носителя на входе в колонку.

Колонки с исследуемыми образцами перед газохроматографическими опытами прогревали в токе газа-носителя – азота при 473 К в течение 6 часов. Для всех образцов наблюдали постоянство ионизационного тока детектора после прогрева при 473 К. Эксперимент проводили в интервале температур 393-473 К.

В качестве тестовых веществ выбраны соединения особой чистоты, способные проявлять различные типы взаимодействий: нормальные алканы (С<sub>6</sub> – С<sub>9</sub>) – дисперсионные взаимодействия, бензол – взаимодействие по π-связи, спирты – водородные связи, ацетонитрил, нитрометан и ацетон – донорно-акцепторные, диэтиловый эфир – взаимодействия по эфирной группе. При хроматографировании веществ, способных к специфическим взаимодействиям, пики не всегда были симметричными. В этих случаях времена удерживания определяли как по максимуму, так и по медиане пика. Времена удерживания  $t_R$  для таких соединений, рассчитанные по медианам, имеют несколько большие значения, чем определенные по вершинам пиков.

При достаточно высоких температурах колонки и малых пробах изотерма адсорбции подчиняется закону Генри [19]. По данным исправленных времен удерживания адсорбатов  $t_R$  при разных температурах для исследованных адсорбентов рассчитаны с использованием программы ThermoChrom удельные удерживаемые объемы  $V_{g,1}$  и термодинамические характеристики адсорбции (ТХА), а именно изменение дифференциальной мольной внутренней энергии адсорбции  $-\Delta \bar{U}_1$ , равное дифференциальной теплоте адсорбции при постоянном объеме  $\bar{Q}_1$ , и изменение стандартной дифференциальной мольной энтропии адсорбции  $-\Delta \bar{S}_1^\circ$  [19, 16]. Для специфически сорбирующихся веществ определяли вклад энергии специфического взаимодействия  $\Delta \bar{Q}_1$ , спец. в общую энергию адсорбции, который оценивали по разности  $\bar{Q}_1$  данного вещества и неспецифически сорбирующегося нормального алкана с тем же значением поляризуемости  $\alpha$ :

$$\Delta \bar{Q}_{1, \text{ спец.}} = \bar{Q}_1 - \bar{Q}_{1 (\text{н-алкана})}, \text{ кДж/моль.}$$

Проводили статистическую обработку полученных данных.

## Обсуждение результатов

Изучение поверхностных свойств исследуемых УДА основывалось на оценке их способности вступать в различные виды взаимодействия с тестовыми соединениями. Определяющими параметрами при этом являются физико-химические свойства как самих УДА, так и тестовых сорбатов. В табл. 2 приведены физико-химические характеристики последних.

Таблица 2. Физико-химические характеристики тестовых соединений

(M – молекулярная масса;  $\alpha$  – поляризуемость,  $\text{Å}^3$ ;  $\mu$  – дипольный момент, D; DN, ккал/моль – электронодонорные энергетические характеристики молекул, ккал/моль; AN, ккал/моль – электроноакцепторные энергетические характеристики молекул, ккал/моль [20, 21])

Тестовое соединение	M	$\alpha$	$\mu$	DN	AN
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,2	11,8	0	0	0
<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	13,6	0	0	0
<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	15,4	0	0	0
<i>n</i> -C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128	17,2	0	0	0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,1	10,6	0	0,1	8,2
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	61	6,0	3,54	2,7	20,5
CH <sub>3</sub> CN	41,1	5,4	3,94	14,1	18,9
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	58,1	6,4	2,85	17,0	12,5
CH <sub>3</sub> OH	32,1	3,4	1,7	20	41,3
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,1	5,1	1,68	20	37,1

На рис.1 приведены величины удельных удерживаемых объемов  $V_{g,1}$  (см<sup>3</sup>/г) некоторых тестовых соединений при 453 К для исследованных образцов.

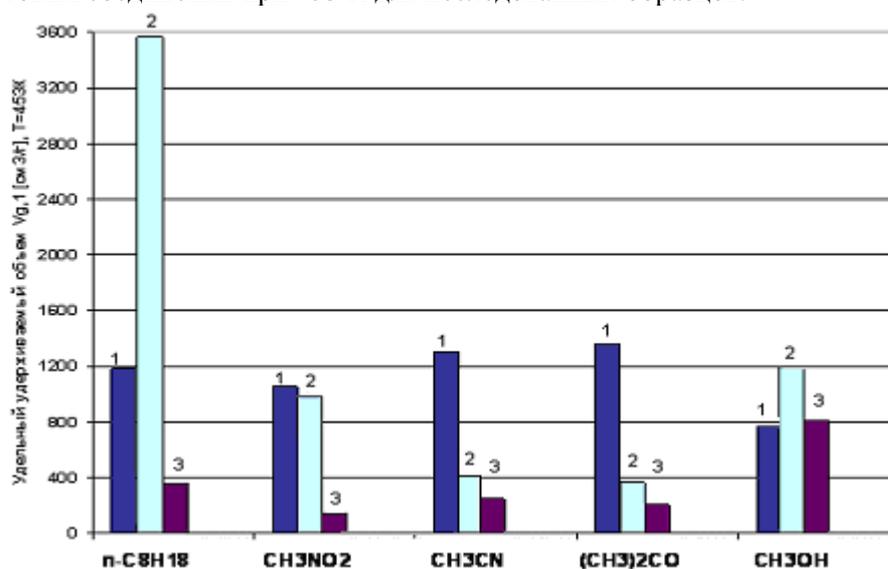


Рис. 1. Величины удельных удерживаемых объемов  $V_{g,1}$  (см<sup>3</sup>/г) некоторых тестовых соединений при 453 К для образцов: 1 - УДА-СП, 2 – УДА-СП-Н<sub>2</sub>, 3 – УДА-СП-СCl<sub>4</sub>

Данная гистограмма наглядно показывает, что  $V_{g,1}$  всех исследованных соединений и ответственных за дисперсионное взаимодействие и за специфические взаимодействия

зависят от способа модифицирования наноалмаза. Можно отметить большие удерживаемые объемы  $V_{g,1}$  *n*-октана и метанола для образца УДА-СП-Н<sub>2</sub>. Наименьшие величины удельных удерживаемых объемов всех адсорбатов, кроме метанола, наблюдаются для образца УДА-СП-СCl<sub>4</sub>.

В табл. 3 представлены значения ТХА адсорбированных молекул на исследованных образцах УДА.

Таблица 3. Значения теплот адсорбции ( $\bar{Q}_1$ ) и энтропии ( $-\Delta\bar{S}_1^\circ$ ) тестовых адсорбатов на исследованных адсорбентах

Адсорбаты	УДА-СП		УДА-СП-Н <sub>2</sub>		УДА-СП-СCl <sub>4</sub>	
	$\bar{Q}_1$ ,	$-\Delta\bar{S}_1^\circ$ ,	$\bar{Q}_1$ ,	$-\Delta\bar{S}_1^\circ$ ,	$\bar{Q}_1$ ,	$-\Delta\bar{S}_1^\circ$ ,
н-С <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	25	26	49	71	49	81
н-С <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	46	63	60	83	56	91
н-С <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	63	90	68	89	61	94
н-С <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	90	139	78	103	70	107
С <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	38	45	58	82	45	66
СН <sub>3</sub> CN	43	75	35	36	35	39
(СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> СО	38	32	46	61	28	24
СН <sub>3</sub> ОН	26	15	25	25	21	-
С <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН	30	20	36	35	-	-
СН <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	62	86	38	36	37	48
(С <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> О	31	30	-	-	39	56

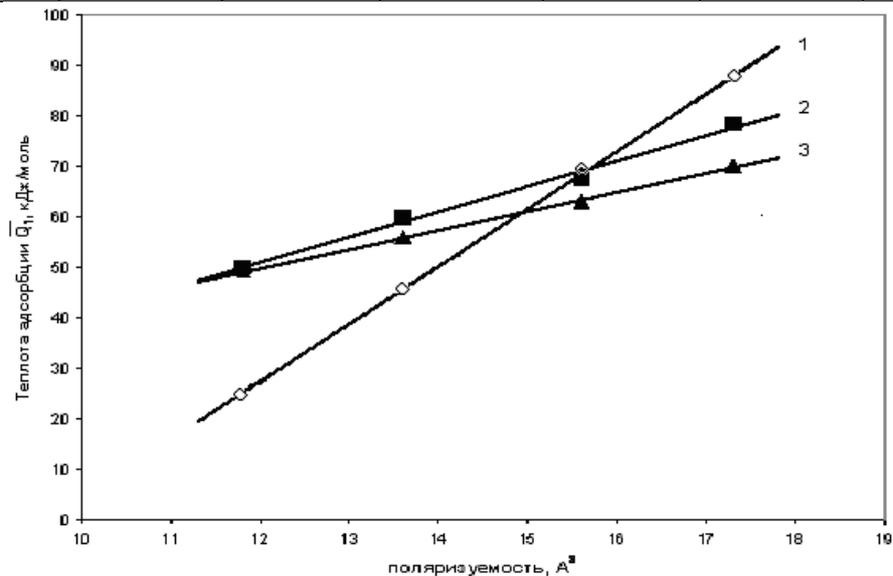


Рис. 3. Зависимость теплоты адсорбции  $\bar{Q}_1$  *n*-углеводородов С<sub>6</sub>-С<sub>9</sub> от их полярисзуемости  $\alpha$  на образцах: 1 – УДА-СП, 2 – УДА-СП-Н<sub>2</sub>, 3 – УДА-СП-СCl<sub>4</sub>

На рис. 3 проведено сравнение зависимостей дифференциальной теплоты адсорбции  $\bar{Q}_1$  *n*-углеводородов от их полярисзуемости для исследованных образцов. Как видно, для исходного образца УДА-СП зависимость сильно отличается от зависимости для модифицированных образцов. Зависимость для УДА-СП ближе к зависимости на активированных углях [22,23], что связано с наличием на его поверхности довольно толстого слоя аморфного углерода. На модифицированных образцах найденные зависимости ближе к зависимости на неспецифическом однородном непористом адсорбенте – графитированной термической саже (ГТС) [19]. Модифицирование наноалмаза в значительной степени удаляет аморфный углерод. Теплоты адсорбции *n*-углеводородов на модифицированных УДА

несколько превышают измеренные на ГТС [19], что указывают на большую шероховатость поверхности этих образцов по сравнению с поверхностью ГТС.

Для расчета вкладов дисперсионного и специфического взаимодействий в общую энергию адсорбции по данным табл. 3, построены графики зависимости дифференциальной теплоты адсорбции  $\bar{Q}_1$  от поляризуемости  $A^2$  тестовых веществ (рис. 4-6).

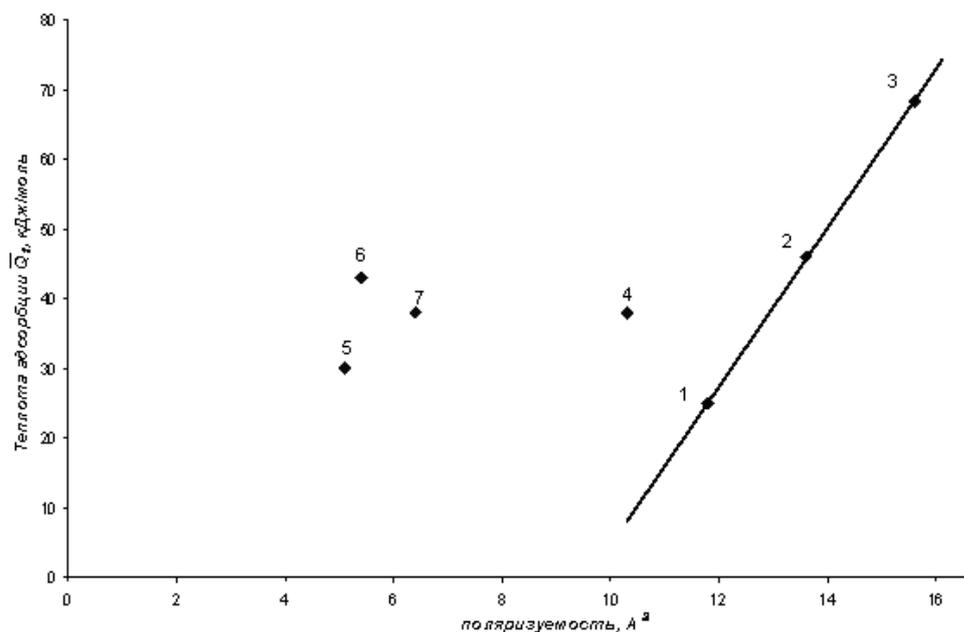


Рис. 4. Зависимость теплоты адсорбции  $\bar{Q}_1$  от поляризуемости адсорбируемых молекул на образце УДА-СП: 1-3 – н-алканы  $C_6-C_8$ , 4 – бензол, 5 – этанол, 6 – ацетонитрил, 7 – ацетон

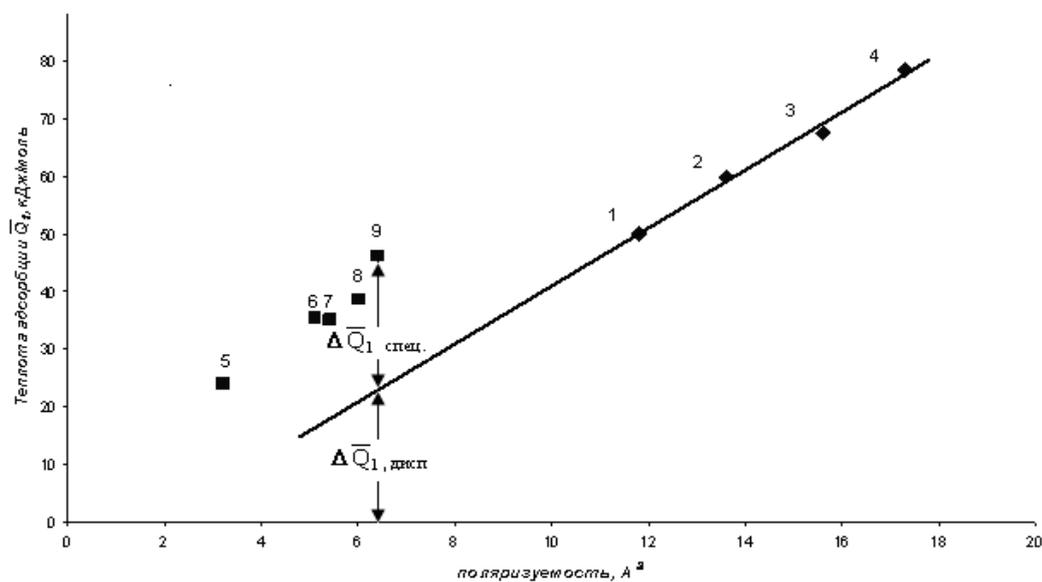


Рис. 5. Зависимость теплоты адсорбции  $\bar{Q}_1$  от поляризуемости адсорбируемых молекул на образце УДА-СП- $H_2$ : 1-4 – н-алканы  $C_6-C_9$ , 5 – метанол, 6 – этанол, 7 – ацетонитрил, 8 – нитрометан, 9 – ацетон

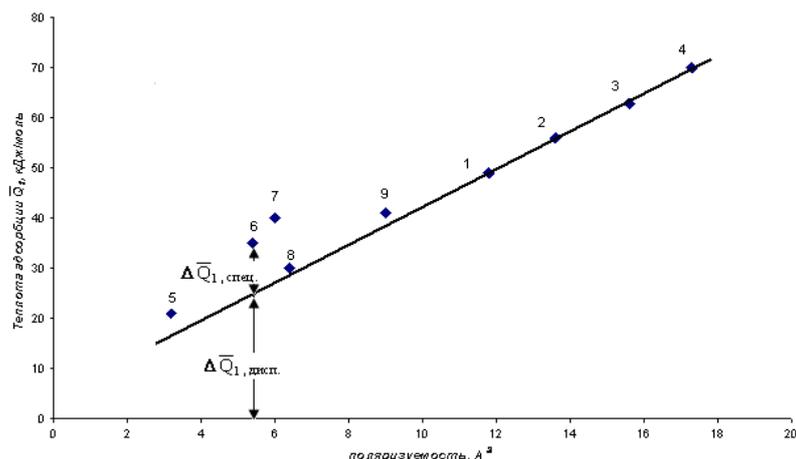


Рис. 6. Зависимость теплоты адсорбции  $\bar{Q}_1$  от поляризуемости  $\alpha$  адсорбируемых молекул на образце УДА-СП-ССl<sub>4</sub>: 1–4 – н-алканы C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>, 5 – метанол, 6 – ацетонитрил, 7 – нитрометан, 8 – ацетон, 9 – диэтиловый эфир

Как видно из табл. 3 и рис. 3-6, для УДА-СП, в отличие от его модифицированных образцов, в ряду н-углеводородов ТХА резко возрастают с увеличением числа атомов углерода. Из рисунков также видно, что наблюдается линейная зависимость теплот адсорбции нормальных углеводородов от поляризуемости, при этом вклады энергии адсорбции, приходящиеся на СН<sub>2</sub>-группу ( $\Delta \bar{Q}_1, \text{CH}_2$ ), составляют для УДА-СП около 20 кДж/моль, для СП-УДА-Н<sub>2</sub> – около 10 кДж/моль, для УДА-СП-ССl<sub>4</sub> – около 6 кДж/моль. Значения  $\Delta \bar{Q}_1, \text{CH}_2$  около 20 кДж/моль характерны для активированных углей [22,23], что также указывает на наличие в УДА-СП участков неалмазного графита, содержащих микропоры. Высокие значения теплот адсорбции полярных веществ указывают на наличие в образце УДА-СП большого количества функциональных групп.

Из графиков зависимости  $\bar{Q}_1$  от поляризуемости тестовых веществ на исследованных образцах рассчитаны вклады специфического взаимодействия некоторых молекул. Результаты расчета для УДА-СП-Н<sub>2</sub> и УДА-СП-ССl<sub>4</sub> приведены в табл. 4 и 5.

Таблица 4. Вклады специфического взаимодействия некоторых молекул на УДА-СП-Н<sub>2</sub>

Адсорбат	DN/AN	$\bar{Q}_1$ , кДж/моль	$\Delta \bar{Q}_1, \text{спец.}$	$\Delta \bar{Q}_1, \text{спец.} / \bar{Q}_1, \%$
н-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0	50	0	0
н-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0	59	0	0
н-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0	67	0	0
CH <sub>3</sub> CN	14/19	35	17	48
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	17/12	45	22	48
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	3/20	38	17	45
CH <sub>3</sub> OH	20/41	25	17	70
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	20/37	35	18	53

Как видно из данных табл. 4, для УДА-СП-Н<sub>2</sub> наблюдается большой вклад специфических взаимодействий в общую энергию адсорбции, особенно для спиртов. Это объясняется наличием в образце УДА гидроксильных групп, которые образовались вследствие высокотемпературной водородной обработки ультрадисперсного алмаза, полученного детонационным синтезом [24].

Для УДА-СП-ССl<sub>4</sub> вклад специфического взаимодействия составляет всего 10-35 % от общей энергии взаимодействия. Для ацетонитрила и нитрометана имеет место большое значение электроноакцепторной энергетической константы. Для этих молекул вклад

специфических взаимодействий составляет 30 – 35 %, что указывает на наличие в модифицированном  $\text{CCl}_4$  образце донорных групп.

Таблица 5. Вклады специфического взаимодействия некоторых молекул на УДА-СП- $\text{CCl}_4$

Адсорбат	DN/AN	$\bar{Q}_1$ , кДж/моль	$\Delta \bar{Q}_{1,\text{спец.}}$	$\Delta \bar{Q}_{1,\text{спец.}}/\bar{Q}_1$ , %
н- $\text{C}_6\text{H}_{14}$	0	49	0	0
н- $\text{C}_7\text{H}_{16}$	0	56	0	0
н- $\text{C}_8\text{H}_{18}$	0	61	0	0
$\text{CH}_3\text{CN}$	14/19	35	11	31
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	17/12	30	3	10
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	19/4	41	4	10
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	3/20	40	14	35
$\text{CH}_3\text{OH}$	20/41	21	6	25

## Заключение

Таким образом, исследования показали, что ультрадисперсный алмаз УДА-СП, а также УДА-СП- $\text{H}_2$ , УДА-СП- $\text{CCl}_4$ , по-разному обработанные после взрыва, имеют различную химическую природу поверхности. Так, образец УДА-СП имеет на наноалмазных частицах большой слой пористого графита. Образец УДА-СП- $\text{H}_2$  наряду с неполярными участками на поверхности наночастиц имеет и значительное количество гидроксильных групп. Наиболее однородной поверхностью из исследованных образцов обладает образец УДА-СП- $\text{CCl}_4$ , для которого вклад энергии специфического взаимодействия в общую энергию не велик.

В дальнейшем планируется на основе полученных данных провести теоретические расчеты по определению вклада в общую энергию адсорбции не только дисперсионных и специфических взаимодействий, но также ориентационных и индукционных, электроноакцепторных и электронодонорных вкладов по уравнению, предложенному в работе [25].

Авторы признательны за предоставление исходных образцов наноалмаза А.П. Корженевскому и Ф.Н. Олесуку, а также С.А. Денисову и А.Г. Чопиевой - за его модифицирование.

## Список литературы

1. Спицын Б.В., Алексенко А.Е. Развитие работ по химической кристаллизации алмаза в ИФХ РАН. Сб. Современные проблемы физической химии. Изд-во "Граница". 2005. С. 350-368.
2. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. Санкт-Петербург.: изд-во ЛГУ. – 1996. – 256 с.
3. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия. – 1975. – 265 с.
4. Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Vul' A. Ya. e.a. // Phys. Solid State. - 1999. – V. 41. – P. 668- 672.
5. A.Ya. Vul'. Proc. Of NATO Advanced Research Workshop «Innovative superhard materials and sustainable coating». Kyiv (Ukraine): mai 12-15. – 2004. – 29 p.
6. Долматов В.Ю., Суцев В.Г., Веретенникова М.В. Сверхтвердые материалы. – 2004. – № 1. – С. 23-29.
7. Shergold H.L., Hartley C.J. The surface chemistry of diamond. // Int. J. Miner. Process. – 1982. – V. 9. – №3. – P. 219-233.

8. Vidali G., Cole M.W., Weinberg W.H., Steele W.H. Helium as a probe of the {111} surface of diamond // Phys. Rev. Lett. – 1983. – V.51. – №2. – P. 118-121.
9. Shergold H.L., Hartley C.J. The surface chemistry of diamond. // Int. J. Miner. Process. – 1982. – V.9. – №3. – P. 219-233.
10. Кулакова И.И. Химия поверхности наноалмазов. // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – Вып. 4. – С. 621-628.
11. Сакович Г.В., Брыляков П.М., Губаревич В.Д. и др. // ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1990. – Т. 35. – № 5. – С. 600-602.
12. Кулакова И.И., Тарасевич Б.Н., Руденко А.П. и др. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 1993. – Т. 34. - № 5. - С.506-510.
13. Гусев А.И. Успехи физ. наук, 1998, т. 168, 1, с. 55–83.
14. Ларионов О. Г., Белякова Л. Д., Буряк А. Н., Татаурова О.Г. Применение и перспективы использования хроматографии в физико-химических исследованиях / Сб. 100 лет хроматографии. М.: Наука. -2003. - С. 439-477.
15. Белякова Л.Д., Буряк А.К., Ларионов О.Г. Применение хроматографии в физико-химических исследованиях / Сб. “Современные проблемы физической химии”. М.: “Граница”. - 2005. -С. 264 -287.
16. Белякова Л.Д., Кудинова А.Н., Ларионова А.О., Ларионов О.Г., Спицын Б.В. Исследование поверхностных свойств ультрадисперсного алмаза методом газовой хроматографии // Журн. физ. химии. – 2008. – Т.82. – №3.
17. Карпец А.В., Ларионов О.Г., Корольков В.В., Кочетова М.В., Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. Исследование сорбционных и хроматографических свойств модифицированного пористого дисперсного алмаза. Тезисы Всерос-о симпозиума “Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях”. Москва. – 2007. – С.50.
18. Нестеренко П. Н., Федянина О. Н. Адсорбционные и хроматографические свойства мелкодисперсного синтетического алмаза. Тезисы X Межд. конф «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии». Москва. - 2006. - С. 264.
19. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука. – 1967. – 256 с.
20. Gutmann V. Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents // Electrochimica Acta. – 1976. – V. 21. – P. 661-670.
21. Самадани Лангеруни Наргез. Адсорбционные и каталитические свойства оксидов кремния, алюминия и циркония, модифицированных соединениями железа. Канд. дис. Химич. фак-т МГУ им. М.В. Ломоносова. 2007 г. с.
22. Белякова Л.Д., Волощук А.М., Воробьева Л.М., Ларионова А.О., Ларионов О.Г. Влияние пористой структуры углеродных адсорбентов на хроматографическое удерживание адсорбатов различной природы // Журн. физ. химии. – 1995. – Т.69. – №3. – С.501-505.
23. Бардина И.А., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С. Хроматографическое удерживание и термодинамические характеристики адсорбции ряда органических соединений в области Генри на активном угле // Журн. физ. химии. - 2004. - Т.78. - №6. - С.1119-1123.
24. Денисов С.А., Чопурова А.Г., Спицын Б. В. Воздействие газовой обработки на поверхностные свойства наноалмаза // Успехи в химии и химической технологии. -2007. – Т. XXI. - № 8 (76). – С.67-71.
25. Larionov O.G., Petrenko V.V., Platonova N.P. Determination of sorbent polarity and selectivity by linear regression of retention indices // J. Chromatogr. – 1991. – V. 552. – P. 31- 41.

*Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (номер проекта 06-08-01014-а) и программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН 4.2 2007 г.*



## Определение катехоламинов и их метаболитов в различных режимах капиллярного электрофореза с использованием макроциклических и ион-парных реагентов

Карцова Л.А., Сидорова А.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*

Ганжа О.В.

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

---

### Аннотация

Рассмотрены возможности определения катехоламинов и их метаболитов (адреналин, норадреналин, дофамин, метанефрин, норметанефрин) в режимах капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) и мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) с нормальной и обращенной полярностью. Обсуждается влияние макроциклических (18-краун-6, 4,13-диаза-18-краун-6) и ион-парных реагентов (додецилсульфат натрия, октилсульфонат натрия), органических модификаторов (ацетонитрил, триэтаноламин, циклогексиламин) в составе буферного электролита на эффективность и селективность разделения аналитов

---

### Введение

Катехоламины и их метаболиты играют важную роль в регуляции деятельности сердечно-сосудистой, нервной и эндокринной систем [1, 2]. Измерение их содержания в биологических образцах является актуальной задачей в клинической диагностике различных заболеваний (болезнь Паркинсона, Альцгеймера, феохромоцитомы, нейроblastомы и др.) [2].

Основными методами определения катехоламинов и их метаболитов без перевода в производные являются обращенно-фазовая ВЭЖХ с амперометрическим детектированием и различные варианты капиллярного электрофореза, характеризующиеся высокой эффективностью [3 – 6].

Важным требованием при анализе биологических жидкостей (моча, плазма крови) помимо чувствительности является высокая селективность разделения близких по структуре компонентов пробы [4, 6].

В данной работе рассматриваются возможности определения катехоламинов и их метаболитов в различных режимах капиллярного электрофореза с использованием макроциклических и ион-парных реагентов. Исследованы возможности зонного капиллярного электрофореза и мицеллярной электрокинетической хроматографии с

---

нормальной (положительной) и обращенной (отрицательной) полярностью; последний – обычно реализуется в кислых мицеллярных системах с рН рабочего буфера ниже 2,5 при использовании немодифицированного кварцевого капилляра. При этом электроосмотический поток (ЭОП) полностью подавлен, и движение аналитов осуществляется за счет движения мицелл к аноду.

Улучшение параметров разрешения близких по химической структуре соединений можно добиться введением в рабочий буфер комплексообразующих добавок. Известно, что макроциклы (краун-эфиры, циклодекстрины, макроциклические антибиотики) при взаимодействии с субстратами различной природы (анионной, катионной и нейтральной), могут образовывать комплексы с аналитами по типу «гость-хозяин» [7 – 10], устойчивость которых определяется как природой аналита, так и макроцикла (размер полости, число и тип гетероатомов), это, в свою очередь, приводит к изменению хроматографических и электрофоретических характеристик определяемых соединений.

Наличие в молекулах катехоламинов аминогрупп, которые при  $\text{pH} < 7$  протонированы, обеспечивает дополнительный резерв в селективности разделения при добавлении в рабочий электролит 18-членных краун-эфиров (18-краун-6, бензо-18-краун-6 и 4,13-диаза-18-краун-6), размер полости которых (2,6 – 3,2 Å) практически совпадает с размером иона аммония (2,86 Å) и, соответственно, протонированной первичной аминогруппы [10]. Рассмотрено влияние 18-краун-6 на эффективность и селективность определения катехоламинов.

Еще один способ увеличения селективности разделения аналитов – использование поверхностно-активных веществ в составе буферного электролита или матрицы пробы, в качестве ион-парных и мицеллообразующих агентов [11 – 13].

## Эксперимент

**Аппаратура.** Использовали систему капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ 105» (ООО «Люмэкс», г. Санкт-Петербург), немодифицированный кварцевый капилляр со следующими параметрами: общая длина – 60 см, эффективная длина – 50 см, внутренний диаметр – 50 мкм. Обработка сигнала детектора осуществлялась с использованием программного обеспечения «МультиХром».

Для приготовления буферных электролитов использовались: ледяная уксусная кислота (х.ч., ЗАО «НПФ ЭКРОС»), триэтанолламин (ТЭА) (х.ч., Реахим), ацетат натрия (х.ч., Реахим), муравьиная кислота 85 % (имп, ОАО «Реактив»), лимонная кислота моногидрат (GR for analysis, Merk), соляная кислота, конц. (х.ч.), гидроксид натрия (х.ч.), додецилсульфат натрия (ДДСН) (Sigma), циклогексиламин (Fluka), ацетат аммония; 18-краун-6 (18-К-6) (Sigma), 4,13-диаза-18-краун-6 (ТОО «НПК Реактив-Сервис»), натриевая соль октансульфоновой кислоты (Sigma), дистиллированная вода; катехоламины и их метаболиты (адреналин (А), дофамин (ДА), норадреналин (НА), метанефрин (МН), норметанефрин (НМН)) (Sigma).

Стандартные растворы аминов (1 г/л) готовили растворением точных навесок каждого компонента (1 мг) в 1 мл 0,1 моль/л соляной кислоты в пробирках Эппендорфа и хранили при  $-12^{\circ}\text{C}$ .

## Результаты и их обсуждение

*Использование 18-краун-6 в составе рабочего электролита.*

В буферных системах с  $\text{pH} < 7$  первичная и вторичная аминогруппы катехоламинов и их метаболитов (Рис. 1) протонированы, и в этих условиях определяемые аналиты стабильны (при  $\text{pH} > 7$  возможны процессы окисления катехоламинов), поэтому использовался рабочий электролит на основе 1%-ного раствора уксусной кислоты и триэтанолламина (ТЭА) с  $\text{pH} 3.0$ . Триэтанолламин в концентрации от 5 до 40 ммоль/л

добавляли для снижения адсорбции положительно заряженных компонентов пробы на отрицательных стенках кварцевого капилляра, тем самым, улучшая эффективность разделения [14].

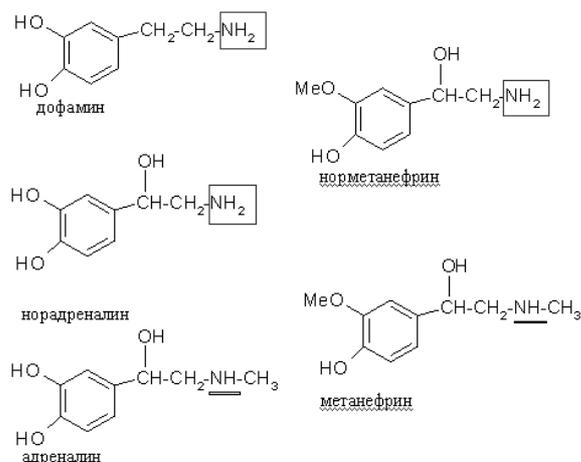


Рис. 1. Структурные формулы катехоламинов и их метаболитов

Введение в состав буферного электролита добавки 18-краун-6 (2 – 20 ммоль/л) привело к изменению электрофоретических характеристик за счет образования комплексов включения с протонированными аминогруппами аналитов и позволило достичь полного разделения исследуемой смеси с высокой эффективностью (~ 800 тыс т.т./м) (Рис. 2).

Оптимальная концентрация комплексообразователя в рабочем электролите составила 10 ммоль/л.

Расчитанные константы устойчивости образующихся комплексов (стехиометрия комплексообразования 1:1) составили  $10 \pm 2$  л/моль и  $13 \pm 3$  л/моль для дофамина и норадреналина, соответственно. Для вторичных аминов соответствующие значения крайне малы, и количественная оценка их методом КЭ невозможна [15 – 17].

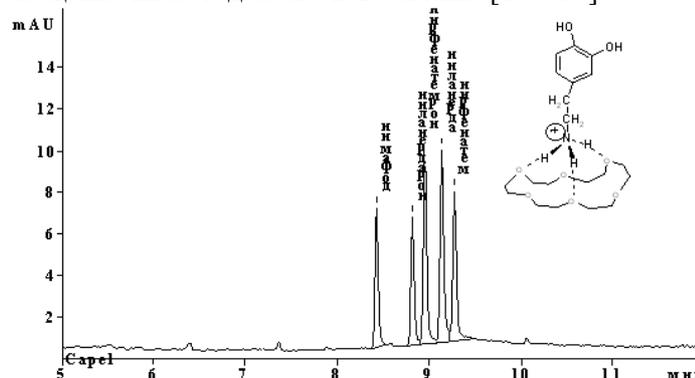


Рис. 2. Электрофореграмма модельной смеси (дофамин, норадреналин, адреналин, метанефрин, норметанефрин по 5 мг/л)

Прибор: «КАПЕЛЬ-105»,  $\lambda = 210$  нм,  $L_{\text{общ}} = 60$  см,  $L_{\text{эфф}} = 50$  см,  $d = 50$  мкм; ввод пробы: 30 мбар, 20 с;

Рабочий электролит: 0.17 моль/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 30 ммоль/л триэаноламин, 10 ммоль/л 18-краун-6, pH 3.0.

*Влияние додецилсульфата натрия (ДДСН) в качестве ион-парного реагента на эффективность и селективность разделения катехоламинов и их метаболитов оказалось иным, чем в случае краун-эфира.*

Катехоламины образуют ионные пары с отрицательно заряженными мономерами ДДСН. С увеличением концентрации додецилсульфата натрия от 0 до 8 ммоль/л наблюдается значительное увеличение селективности разделения катехоламинов и их метаболитов (Табл. 1), сопровождаемое заметным снижением эффективности.

**Таблица 1. Зависимость коэффициента разрешения ( $R_s$ ) от концентрации ДДСН в рабочем электролите (раствор уксусной кислоты, pH 3.0)**

Концентрация ДДСН, ммоль/л	$R_s$			
	ДА/НА	НА/НМН	НМН/А	А/МН
0	$2,4 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$
2	$-0,8 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,2$
4	$-2,5 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,1$
6	$-3,8 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,2$	$-0,5 \pm 0,3$
8	$-7,2 \pm 0,1$	$11,9 \pm 0,1$	$14,6 \pm 0,2$	$-5,2 \pm 0,3$

Эффективность удалось заметно увеличить введением в рабочий электролит органического модификатора – ацетонитрила (5 % по объему) при сохранении высокой селективности разделения (Рис. 3), что можно объяснить взаимодействием ацетонитрила с мономерами ДДСН и изменением их сольватационной оболочки.

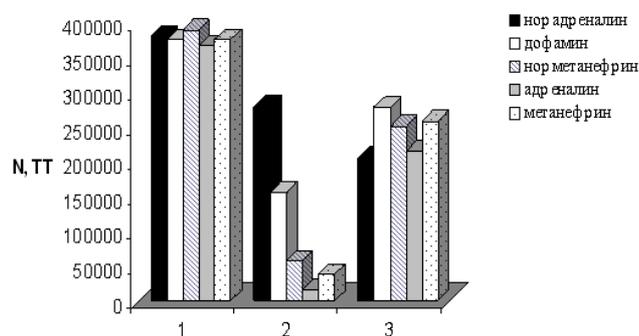


Рис. 3. Влияние додецилсульфата натрия и ацетонитрила, введенных в состав рабочего буфера, на эффективность при разделении катехоламинов и их метаболитов в режиме КЗЭ

1 – 1% уксусная кислота, 30 ммоль/л ТЭА; 2 – 1% уксусная кислота, 30 ммоль/л ТЭА, 4 ммоль/л ДДСН; 3 – 1% уксусная кислота, 30 ммоль/л ТЭА, 4 ммоль/л ДДСН, 5% ацетонитрил

Обсуждаемые результаты относятся к режиму зонного капиллярного электрофореза. Однако, сложная матрица реального биологического объекта (моча, плазма крови, спинномозговая жидкость) требует заведомо большей селективности разделения аналитов из-за значительного количества сопутствующих компонентов.

В связи с этим нами был изучен режим мицеллярной электрокинетической хроматографии для определения катехоламинов и их метаболитов с нормальной (МЭКХ) и обращенной полярностью (ОП МЭКХ).

В условиях мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ; нормальная полярность; ввод образца с анодного конца капилляра) на эффективность и селективность разделения влияет как взаимодействие аналитов с мицеллами, так и образование ионных пар с мономерами додецилсульфата натрия (ДДСН). Для создания условий мицеллярной электрокинетической хроматографии в буферный электролит (pH 7.0) вводили ДДСН в концентрации 10 ммоль/л (критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) додецилсульфата натрия составляет 8,5 ммоль/л).

В этих условиях полного разделения добиться не удалось. Было высказано предположение, что введение макроциклических агентов в состав рабочего электролита в режиме МЭКХ, подобно зонному варианту, могло бы привести к улучшению электрофоретических характеристик.

Зависимость влияния концентрации 4,13-диаза-18-краун-6 на эффективность и коэффициенты разрешения представлена в табл. 2. При концентрации макроцикла 4 ммоль/л

эффективность для норадреналина и дофамина достигает сотни тысяч теоретических тарелок.

Таблица 2. Зависимость коэффициента разрешения и эффективности от концентрации 4,13-диаза-18-краун-6 в буферном электролите (25 ммоль/л фосфатный буфер, рН 7.0, 10 ммоль/л ДДСН)

Концентрация 4,13-диаза-18-краун-6, ммоль/л	Rs НА/А	Rs А/ДА	Эффективность N, $\times 10^3$ т.т./м		
			НА	А	ДА
0	1,7 $\pm$ 0,1	1,0 $\pm$ 0,1	76	9	16
2	2,7 $\pm$ 0,3	9,2 $\pm$ 0,2	154	41	77
4	1,2 $\pm$ 0,1	6,5 $\pm$ 0,2	171	172	88
6	0,6 $\pm$ 0,1	1,6 $\pm$ 0,1	15	101	12

Для реализации мицеллярной электрокинетической хроматографии с обращенной полярностью (ОП МЭКХ) также использовали анионный детергент ДДСН в концентрации 25 – 120 ммоль/л и буферные системы со значением рН 2,0 – 2,5. При таких условиях диссоциация силанольных групп кварцевого капилляра подавлена и ЭОП отсутствует. Для полного подавления электроосмотического потока был выбран ацетатно-цитратный буферный раствор 10 ммоль/л рН 2,0.

Движущим и разделяющим фактором при подаче постоянного напряжения на капилляр являются отрицательно заряженные мицеллы поверхностно-активного вещества. В кислых буферных системах аминогруппы катехоламинов и их метаболитов могут образовывать ионные пары с молекулами анионных детергентов, которые в такой форме приобретают большое сродство к мицеллам.

Обнаружено, что при увеличении концентрации ДДСН времена миграции адреналина и норадреналина заметно снижаются, а дофамина, метанефрина и норметанефрина практически не меняются. Это приводит к заметному снижению селективности разделения пары адреналин/норадреналин в интервале концентрации ДДСН от 40 до 80 ммоль/л. При этом эффективность с повышением концентрации ДДСН возрастает (табл.3).

Таблица 3. Влияние концентрации ДДСН в рабочем электролите на эффективность разделения биогенных аминов (P=0.95, n=3)

Концентрация ДДСН, ммоль/л	N $10^3$ , т.т./м				
	ДА	МН	НМ	А	НА
40	173	216	174	166	160
120	217	264	259	264	295

Для повышения селективности разделения в раствор рабочего электролита одновременно с мицеллами вводились ион-парная добавка (октилсульфонат натрия, 0 – 20 ммоль/л) или комплексообразующие агенты – 18-краун-6 (0 – 6 ммоль/л) и его азотсодержащий аналог – 4,13-диаза-18-краун-6 (0 – 6 ммоль/л).

Октилсульфонат натрия – анионный ион-парный агент – образует с протонированной аминогруппой ионную пару, имеющую заметное сродство к гидрофобной мицелле. Введение в мицеллярную систему анионного ПАВ повысило эффективность и коэффициенты разделения (Rs) всех пар анализов (Рис. 4а), но полного разделения пары ДА/МН достичь не удалось.

18-Краун-6, образуя достаточно гидрофобный ассоциат с первичной протонированной аминогруппой анализа, способный к включению в гидрофобную мицеллу меняет характер разделения катехоламинов, что и наблюдалось нами в эксперименте.

Введение 18-К-6 позволило решить проблему разделения пары ДА/МН, однако снизилась селективность разделения других пар соединений (Рис. 4б).

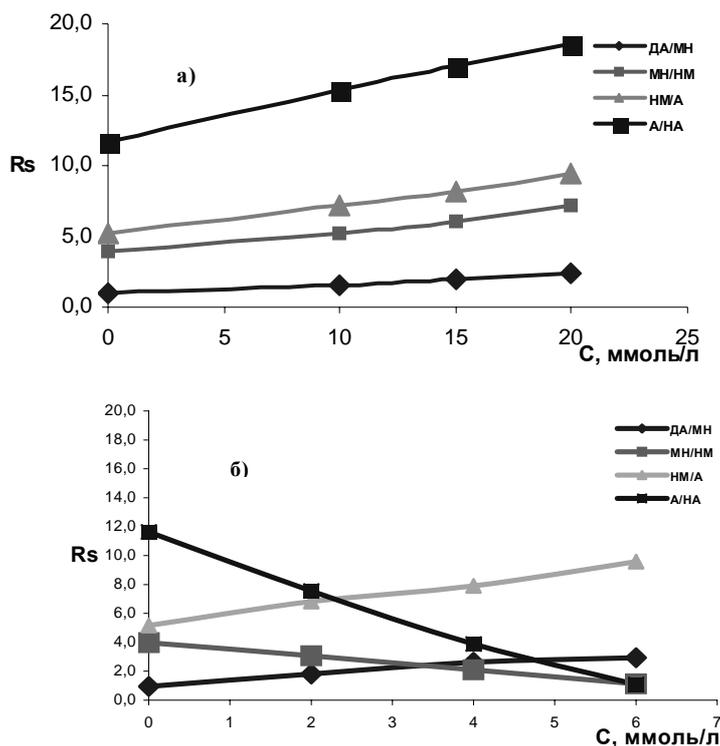


Рис. 4. Влияние различных добавок в составе рабочего электролита (10 ммоль/л ацетатно-цитратный буфер и 100 ммоль/л ДДСН) на коэффициенты разрешения компонентов смеси а) октилсульфонат натрия, б) 18-краун-6

Рассчитанные константы устойчивости комплексов катехоламинов с 18-краун-6 в режиме ОП МЭКХ составили  $11,8 \pm 0,6$ ;  $30,1 \pm 1,5$ ;  $58,6 \pm 2,9$ ;  $116,8 \pm 5,8$  для дофамина, норметанефрина, адреналина и норадреналина, соответственно.

В окончательном варианте в составе рабочего буфера был использован 18-краун-6 (2 ммоль/л) и циклогексиламин в качестве конкурирующего агента (от 2 до 10 ммоль/л), что привело к полному разделению смеси катехоламинов и их метаболитов (рис. 5).

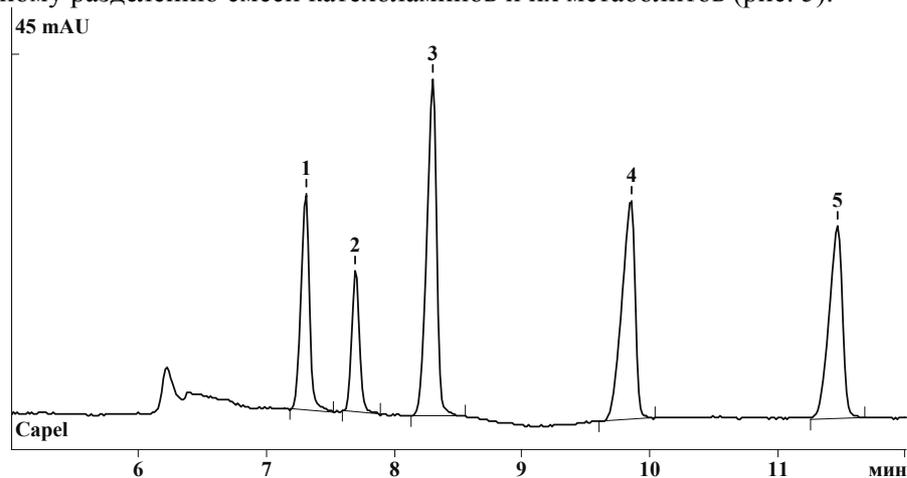


Рис. 5. Электрофореграмма модельной смеси катехоламинов в оптимизированных условиях (1- дофамин, 2 – метанефрин, 3 – норметанефрин, 4 – адреналин, 5 – норадреналин)

Прибор: «КАПЕЛЬ-105»,  $\lambda = 210$  нм,  $L_{\text{общ}} = 60$  см,  $L_{\text{эфф}} = 50$  см,  $d = 50$  мкм; ввод пробы: 30 мбар, 20 с;

Рабочий электролит: 10 ммоль/л ацетата аммония, 150 ммоль/л муравьиной кислоты, 80 ммоль/л ДДСН, 2 ммоль/л 18-К-6 и циклогексиламин (рН 2.0).

## Заключение

В режиме КЗЭ изучено влияние 18-краун-6 и додецилсульфата натрия в качестве ион-парного реагента, показано, что в обоих случаях увеличиваются эффективность и селективность разделения. При этом добавка краун-эфира приводит к большему росту эффективности, а ДДСН с органическим модификатором (ацетонитрилом) – к росту селективности разделения.

При сравнении вариантов МЭКХ с нормальной и обращенной полярностью последний – предпочтителен. В режиме ОП МЭКХ с добавкой 18-краун-6 и циклогексиламина были получены лучшие результаты по параметрам разделения.

Пределы обнаружения катехоламинов в зонном варианте составили 50 мкг/л, а в мицеллярном 20 мкг/л.

## Список литературы

1. Эндокринология / под ред. Н. Лавина. 1999. 1128 с.
2. Kagedal B. Catecholamines and their metabolites // J. Chrom. B. 1988. V. 429. P.177-233.
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. Siren H., Karjalainen U.. Study of catecholamines in patient urine samples by capillary electrophoresis // J. Chrom. A. 1999. V. 853. P. 527-533.
7. Хираока М. Краун-соединения. / М.: Мир. 1986. С. 356
8. 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
9. Карцова Л. А., Маркова О. В. Молекулярное распознавание в хроматографии / СПб.: СПбГУ. 2004. С. 140
10. Chiou C.-S., Shih J.-S. Application of crown ethers as modifiers for the separation of amines by capillary electrophoresis // Anal. Chim. Acta. 1998. V. 360. P.69-76
11. Liu Z., Zou H., Ye M., Ni J., Zhang Y. Effects of organic modifiers on retention mechanism and selectivity in micellar electrokinetic capillary chromatography studied by linear solvation energy relationships // J. Chrom. A. 1999. V. 863. P. 69–79
12. Su S.C., Chou S.S., Chang P.C., Hwang D.F. Determination of biogenic amines in fish implicated in food poisoning by micellar electrokinetic capillary chromatography // J.Chrom. B. 2000. V. 749. P. 163-169
13. Muijselaar P.G., Otsuka K., Terabe S. Micelles as pseudo-stationary phases in micellar electrokinetic chromatography // J. Chrom. A. 1997. V. 780. P. 41-61
14. 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
15. 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

16. Izatt R.M., Pawlak K., Bradshaw J.S., Bruening R.L. Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interaction with cations and anions // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 1721-2085

17. Куликов О.В., Терехова И.В. Термодинамика комплексообразования аминокислот и пептидов, содержащих неполярные боковые группы, с 18-краун-6 в воде // Коорд. Хим. 1998. Том 24. С. 395-399.

*Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ 07-03-01001-а.*



## Применение циклодекстриновых подвижных фаз в тонкослойной хроматографии органических реагентов ксантеновых и хинолиновых рядов

Сумина Е.Г., Атаян В.З., Штыков С.Н.

*Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов*

### Аннотация

Методом тонкослойной хроматографии изучено хроматографическое поведение органических реагентов ксантеновых и хинолиновых рядов при варьировании природы и концентрации  $\alpha$ -,  $\beta$ -, 2-гидроксипропил- $\beta$ - и гидроксипропил- $\gamma$ -циклодекстринов в водной подвижной фазе. Установлено, что введение добавок органических растворителей и электролитов в циклодекстриновые подвижные фазы способствует образованию компактных и четких хроматографических зон реагентов. Выявленные закономерности и особенности разделения использованы для определения исследуемых соединений в пищевых продуктах лекарственных формах

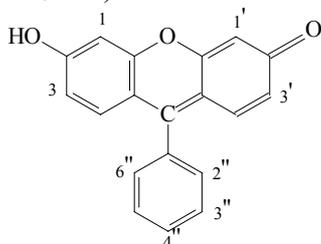
### Введение

Циклодекстрины (ЦД) являются наиболее известными и распространенными представителями природных молекул-рецепторов, обладающими относительно жесткой структурой и объемной гидрофобной полостью и способными образовывать в растворе устойчивые супрамолекулярные наноразмерные комплексы включения “гость-хозяин” [1]. Эффективность и селективность взаимодействия “гостей” с ЦД во многом зависит от соответствия размеров молекулы “гостя” полости “хозяина” и прочности их связывания друг с другом, которое осуществляется за счет ван-дер-ваальсовых сил, водородных связей, гидрофобного, донорно-акцепторного взаимодействия, среди которых гидрофобное играет доминирующую роль [2, 3]. Образование таких комплексов существенно изменяет химические и физические свойства анализируемых молекул-гостей, что служит основой для широкого применения ЦД в аналитической химии, особенно в хроматографических методах анализа и капиллярном электрофорезе [4, 5]. Систематическое применение ЦД в жидкостной колоночной хроматографии (ЖХ) началось почти 30 лет назад [6]. Оказалось, что в ВЭЖХ циклодекстрины можно применять для модификации как подвижной (ПФ), так и неподвижной фаз (НФ) при разделении производных бензола [6-8, 12, 13], фенолов [9-11], аминокислот [14-18, 23], биологически-активных аминов, лекарственных препаратов [8, 19-21], полициклических ароматических углеводородов [8, 22, 23], геометрических [6-8] и оптических [15-17] изомеров и т.д. Значительно меньше изучены аналитические возможности ЦД в тонкослойной хроматографии. В связи с этим целью настоящей работы является изучение и применение в анализе закономерностей хроматографического разделения органических реагентов ксантенового и хинолинового рядов, а также пищевые красители в циклодекстриновых подвижных фазах. Выбор реагентов обусловлен их

широким применением в аналитической практике, а также фармацевтической, пищевой химии и других областях.

## Эксперимент

В работе использовали следующие ряды органических реагентов: ксантеновые реагенты (ряд флуоресцеина)



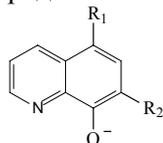
1,1',3,3',3'',4'',6'' – H, 2'' – COOH  
1,1' – Br, 2'' – COOH, 3,3', 3'',4'',6'' – H

Флуоресцеин Фл (ч.);  
Дибромфлуоресцеин ДБФл (индикатор);

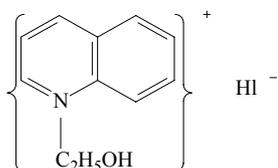
1,1',3,3' – Br, 2'' – COOH, 3'',4'',6'' – H  
1,1',3,3' – J, 2'' – COOH, 3'',4'',6'' – H  
1,1',3,3' – J, 3'',6'' – Cl, 2'' – COOH, 4'' – H

Эозин ЭО (ч.д.а.);  
Эритрозин ЭР (ч.д.а.);  
Бенгальский розовый БР (индикатор).

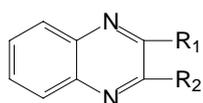
реагенты ряда хинолина:



8-гидроксихинолин;  $R_1=R_2=H$  (ч.д.а.);  
5.7-дихлор-8-гидроксихинолин;  $R_1=R_2=Cl$  (ч.д.а.);  
5.7-бром-8-оксихинолин;  $R_1=R_2=Br$  (ч.д.а.);  
хинозол;  $R_1=SO_3^-$ ;  $R_2=H$  (ч.д.а.).



этилхинолиний бромистый;  $HI=Br$  (ч.д.а.);  
этилхинолиний иодистый;  $HI=I$  (ч.д.а.).



2.3-дихлорхиноксалин;  $R_1=R_2=Cl$  (ч.д.а.);  
2.3-дигидроксихиноксалин;  $R_1=R_2=OH$  (ч.д.а.).

Пищевые красители: тартазин (E 102), индигокармин (E 132).

Готовили  $1 \cdot 10^{-3}$  М водные и водно-органические растворы исследуемых реагентов. Указанные реагенты перед употреблением дополнительно не очищали. В качестве водно-органических подвижных фаз использовали смеси: вода-этанол, вода-*i*-пропанол, вода-ацетонитрил. В качестве модификаторов подвижных фаз применяли циклодекстрины, отличающиеся размером полости и наличием заместителя в молекуле:  $\alpha$ -циклодекстрин ( $\alpha$ -ЦД),  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -ЦД), 2-гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрин (2-ГП- $\beta$ -ЦД), гидроксипропил- $\gamma$ -циклодекстрин (ГП- $\gamma$ -ЦД). Исходные растворы ЦД концентрации  $0.01 \div 0.02$  М готовили растворением точной навески в дистиллированной воде при нагревании до  $40 \div 50^\circ$  С. Рабочие растворы получали разбавлением исходных непосредственно перед употреблением. Ионную силу растворов ПФ создавали добавлением хлорида, бромиды или сульфата натрия, хлорида калия или аммония. Для сравнения эффективности и селективности разделения исследуемых соединений в циклодекстриновых и водно-органических ПФ использовали: число теоретических тарелок (N), высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ) и коэффициент селективности ( $\alpha$ ).

Исследования проводили методом восходящей ТСХ на коммерческих пластинах: Силуфол (Чехия), Сорбфил (Россия), Полиамид (Германия), Сорбтон – RP-2, Плазмахром – RP-3 (Россия), RP-18 (Германия). Для модификации силикагеля использовали

импрегнирование пластин катионными ПАВ – цетилтриметиламмонием бромистым (ЦТА). Идентификацию хроматографических зон проводили на видеоденситометре “Сорбфил” (Краснодар) в УФ- (254 и 365 нм) и видимой областях, как без, так и после химической обработки хроматограмм. Оптическую плотность и спектры поглощения соединений в водно-органических ПФ регистрировали на спектрофотометре СФ-46.

## Результаты и их обсуждение

Анализ полученных данных позволил выявить следующие закономерности хроматографического поведения исследуемых сорбатов и факторы, влияющие на селективность и эффективность их разделения:

- зависимость подвижности ( $R_f$ ) от концентрации ЦД в ПФ, размеров полости ЦД и молекулы сорбата, а также её геометрического строения и гидрофобности;
- зависимость величины  $R_f$  от концентрации электролита и органического растворителя в ПФ;
- влияние природы НФ на селективность и эффективность разделения.

*Рассмотрим эти закономерности подробнее.*

### Влияние природы и концентрации циклодекстринов

1. Независимо от природы неподвижной фазы с увеличением концентрации ЦД в ПФ значения  $R_f$  реагентов возрастают (рис. 1, 2). Причиной, по-видимому, является сдвиг равновесия включения реагентов в полость ЦД (I) вправо, усиливающий десорбцию реагентов с поверхности и их перенос подвижной фазой



где  $R$  – реагент,  $\text{ЦД}(R)$  – система ЦД-комплекс включения.

2. Более гидрофобные реагенты сильнее удерживаются неподвижной фазой. Это следует, например, из сравнения подвижности реагентов ряда флуоресцеина (рис. 1, 3). Нами получен следующий ряд гидрофобности реагентов на Полиамиде, которые согласуются с изменением их гидрофобности в системе октанол-вода [37].

$R$ : Фл < ЭР < БР

$R_f$ : 0,94 > 0,89 > 0,69

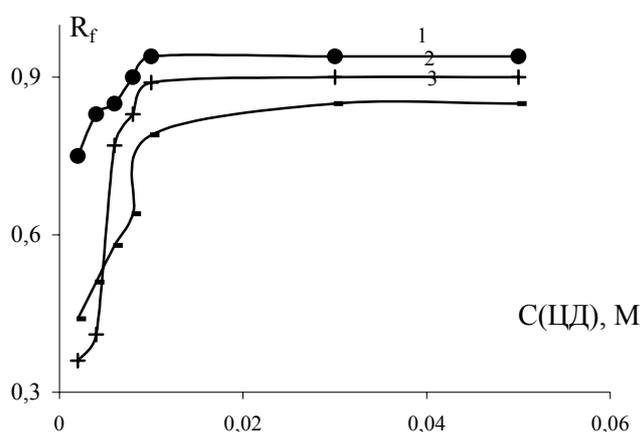


Рис. 1. Зависимость подвижности флуоресцеинов от концентрации ЦД. НФ: RP-3.

ПФ: вода – ГП-γ-ЦД.  $C_R=1 \cdot 10^{-3}$  М. 1 – Фл, 2 – ЭР, 3 – ЭО

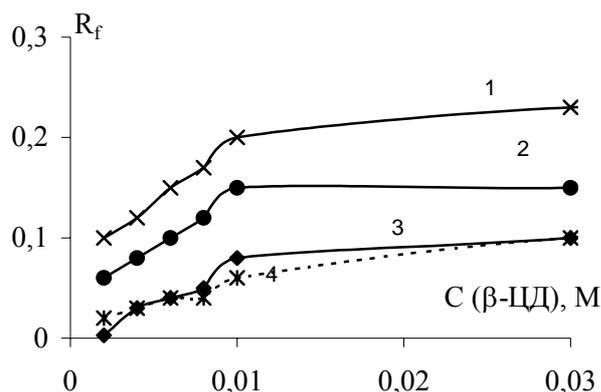


Рис. 2. Зависимость подвижности хинолинов от концентрации  $\beta$ -ЦД. НФ: Полиамид. ПФ: вода –  $\beta$ -ЦД.  $C_R = 1 \cdot 10^{-3}$  М. 1 – этилхинолиний иодид, 2 – 2.3-дихлорхиноксалин, 3 – 6-гидроксихинолин, 4 – 6-нитрохинолин

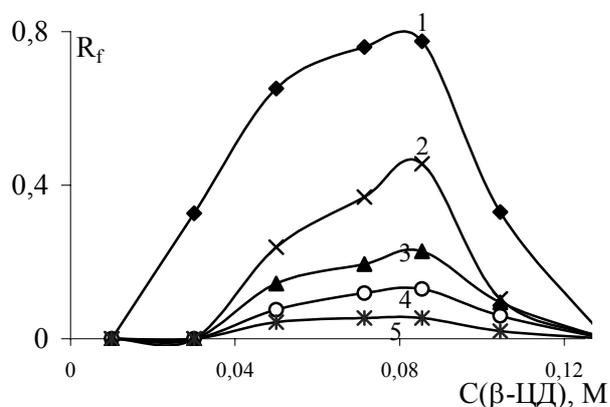


Рис. 3. Зависимость подвижности реагентов ряда флуоресцеина от концентрации  $\beta$ -ЦД в ПФ. НФ: полиамид. ПФ: вода –  $\beta$ -ЦД.  $C_R = 1 \cdot 10^{-3}$  М. 1 – Фл, 2 – ДФл, 3 – ЭО, 4 – ЭР, 5 – БР

Установлено, что эффективность и селективность разделения веществ в ПФ, содержащих ЦД, зависит от размера полости ЦД и присутствия в его молекуле заместителей. Влияние этих факторов характеризуют данные, представленные на рис. 4. Видно, что при небольшой концентрации  $\beta$ -ЦД хроматографические зоны флуоресцеинов на сорбенте RP-3 сильно размыты; их полное разделение на этой фазе при той же концентрации модификатора наблюдается лишь в ПФ на основе ГП- $\gamma$ -ЦД, имеющего большую полость и гидрофобность молекулы. Это, вероятно, свидетельствует о том, что связывание реагентов с полостью ЦД происходит преимущественно по ксантеновому фрагменту молекул флуоресцеинов. Установлено, также, что с возрастанием гидрофобности, как и размера молекул флуоресцеинов их подвижность уменьшается.

Согласно [24], в отличие от классического варианта ТСХ, селективность разделения веществ с использованием ПФ на основе ЦД зависит от специфики их распределения между НФ и водой ( $K_{SW}$ ), НФ и молекулами ЦД ( $K_{SCD}$ ), а также дополнительного распределения внутри самой ПФ, т.е. в системе вода – ЦД ( $K_{CDW}$ ). Количественная оценка распределения в указанных системах позволяет выявить процесс, оказывающий основное влияние на подвижность сорбата в условиях ТСХ с циклодекстриновыми ПФ. На основании экспериментальных данных, используя графический метод, предложенный авторами [24], были рассчитаны соответствующие коэффициенты распределения реагентов (табл. 1).

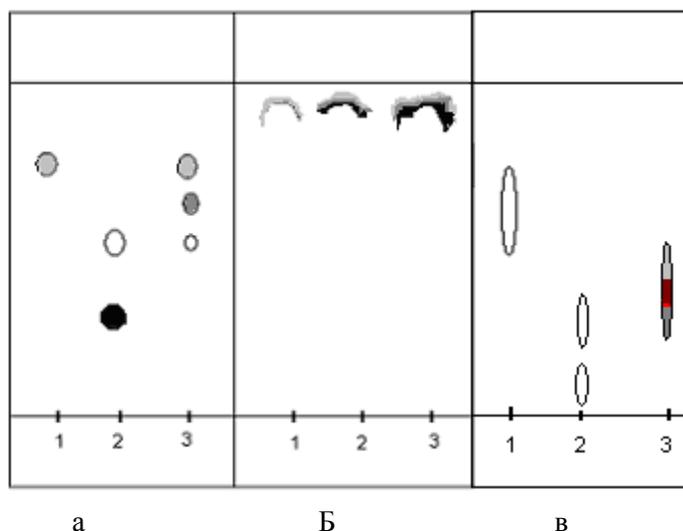


Рис.4. Хроматограммы реагентов ряда флуоресцеина. НФ: RP – 3 (а, б), полиамид (в).  $C_R = 1 \cdot 10^{-3}$  М. 1 – Фл; 2 – ЭР; 3 – ЭО. а)  $C(\text{ГП-}\gamma\text{-ЦД}) = 0.006$  М; б)  $C(\beta\text{-ЦД}) = 0.006$  М; в)  $C(\beta\text{-ЦД}) = 0.05$  М

Таблица 1. Коэффициенты распределения исследуемых реагентов

ПФ: ГП- $\gamma$ -ЦД, НФ: RP-3			
Реагенты	$K_{CDW}$	$K_{SW}$	$K_{SCD}$
Флуоресцеин	34	0.20	0.006
Эритрозин	12	2.7	0.24
ПФ: 2-ГП- $\beta$ -ЦД, НФ: полиамид			
2.3-дигидрохиноксалин	27	2.4	0.01
6-нитрохинолин	70	24	0.3
6-гидроксихинолин	99	24	0.2
2.3-дихлорхиноксалин	38	7.5	0.02
этилхинолиний иодистый	400	7.5	0.02
этилхинолиний бромистый	630	7.7	0.01

Сравнение величин, представленных в таблице 1, показывает, что процесс переноса сорбатов циклодекстриновой подвижной фазой преобладает над их сорбцией на НФ. Вклад той или иной константы зависит от природы ЦД и природы сорбата. Так, молекула эритрозина, имеющая четыре атома иода, образует менее прочные комплексы включения с ЦД, чем молекула флуоресцеина. Причиной, возможно, является как несоответствие размеров молекулы эритрозина размерам полости ЦД, так и гидрофобные взаимодействия атомов иода в молекуле ЭР с поверхностью малополярной НФ. На примере хинолинов видно, что наибольшие значения константы распределения сорбатов в полость ЦД имеют этилхинолиний иодистый и этилхинолиний бромистый (табл. 1), что может быть связано с тем, что внутренняя полость ЦД имея высокую электронную плотность вступает в сильное электростатическое взаимодействие с положительно заряженными ионами этилхинолиния. Подтверждением тому являются также и высокие значения подвижности данных веществ.

**Влияние этанола и ионной силы.** Известно, что на комплексообразование сорбатов с ЦД влияют и дополнительные модификаторы, присутствующие в ПФ: органические растворители и электролиты [8-10, 12, 17, 25-30].

Учитывая известные данные, с целью улучшения эффективности и селективности разделения сорбатов в циклодекстриновых ПФ, исследовано влияние этих добавок на хроматографическое поведение веществ. Установлено, что для большинства систем, независимо от природы циклодекстрина, введение органического растворителя или соли резко уменьшает значения  $R_f$  сорбатов, что особенно ярко выражено при добавках спиртов. Установленные закономерности характерны для циклодекстринов различной природы и

могут быть объяснены конкурирующим включением молекул спирта (или электролита) в полость ЦД, препятствующим образованию комплекса «гость-хозяин» с молекулой сорбата, что согласуется с [32]. Установлено, что изменения хроматографических характеристик сопровождаются значительным улучшением компактности, четкости хроматографических зон анализируемых веществ и параметров эффективности разделения (рис. 5, табл. 2).

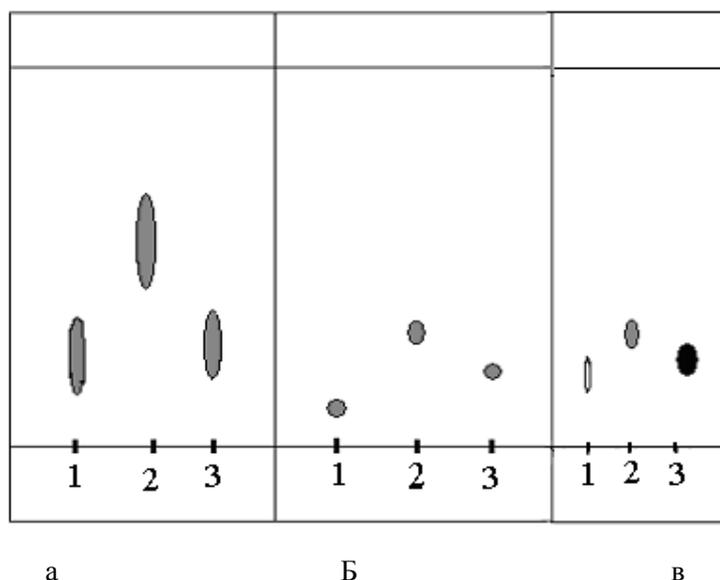


Рис. 5. Хроматограммы хинолинов. НФ: полиамид.  $C_R = 1 \cdot 10^{-3}$  М. а) водные растворы  $\beta$ -ЦД (0.01 М); б) водные растворы  $\beta$ -ЦД (0.01 М) в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1М); в) водные растворы  $\beta$ -ЦД (0.01 М) в присутствии  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . 1 – 6-нитрохинолин; 2 – этилхинолиний Br; 3 – 2.3-дигидроксихиноксалин

Дальнейшие исследования показали, что на подвижность сорбатов в ЦД ПФ существенное влияние оказывает эффективный радиус аниона электролита (рис. 6). Установлено, что увеличение радиуса аниона ( $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ ) приводит к уменьшению величины  $R_f$ , что подтверждает предположение о конкуренции сорбатов и крупных гидрофобных анионов при вхождении в полость циклодекстрина. Природа катионов, в отличие от анионов, практически не влияет на удерживание.

Таблица 2. Критерии эффективности разделения смеси хинолинов ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Реагент	Вода – $\text{Na}_2\text{SO}_4$		Вода – 2-ГП- $\beta$ -ЦД		Вода – $\text{Na}_2\text{SO}_4$ – 2-ГП- $\beta$ -ЦД	
	$\bar{N} \cdot 10^{-2}$	$\bar{H} \cdot 10^2$ , мм	$\bar{N} \cdot 10^{-2}$	$\bar{H} \cdot 10^2$ , мм	$\bar{N} \cdot 10^{-2}$	$\bar{H} \cdot 10^2$ , мм
Этилхинолиний бромистый	1,3	2,4	5,3	4,1	8,6	6,0
6-нитрохинолин	1,1	3,7	4,8	6,8	7,2	11

**Влияние природы неподвижной фазы** на хроматографическое поведение исследуемых веществ показано на рис. 7. Из представленных данных видно, что хроматографические зоны на полярных неподвижных фазах (Силуфол, Сорбфил), а также неполярных (RP – 18 или Силикагель, модифицированный ЦТА), либо сильно размыты, либо имеют очень низкие значения  $R_f$ , т.е. оба типа НФ мало пригодны для разделения анализируемых веществ. Хроматографические зоны сорбатов на сорбентах средней полярности (Полиамиде, Плазмахроме RP-3), наоборот, более компактны. В связи с этим, для практического применения следует рекомендовать слабополярную НФ.

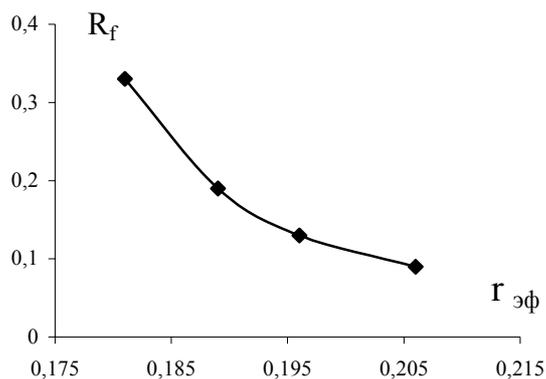


Рис. 6. Зависимость подвижности флуоресцеина от эффективного радиуса анионов электролитов ( $\text{NaCl} < \text{NaBr} < \text{NaSO}_4$ ). НФ: Полиамид. ПФ: ГП- $\gamma$ -ЦД – электролит ( $\text{NaX}$ ;  $0,07 \text{ M}$ ).  $C_R = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

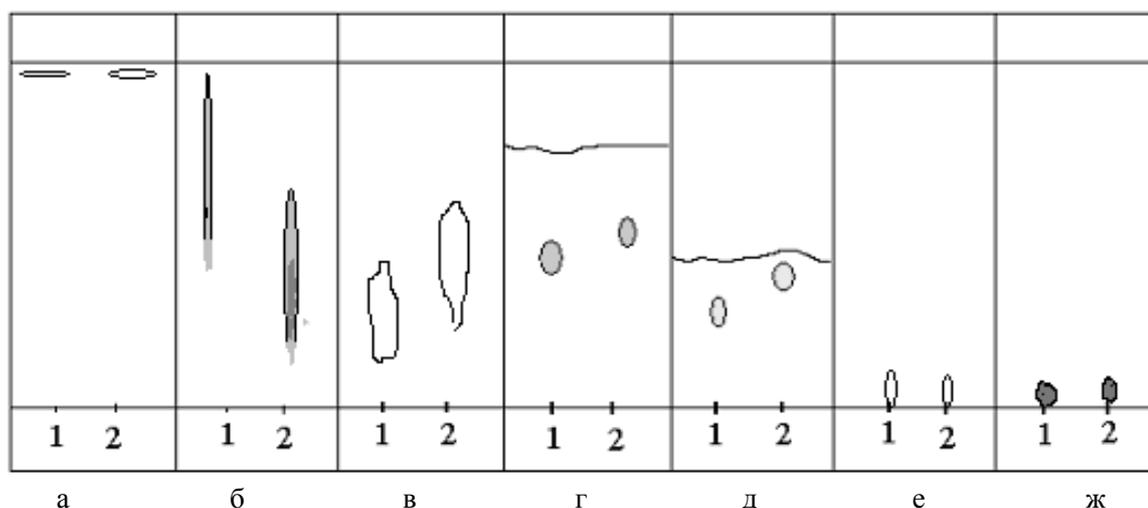


Рис. 7. Влияние природы НФ.  $C(2\text{-ГП-}\beta\text{-ЦД}) = 0,01$ ,  $C(\text{ГП-}\gamma\text{-ЦД}) = 0,004 \text{ M}$ .  $C_R = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . 1 – этилхинолиний иодид; 2 – ЭО. а) Силикагель; б) Силуфол; в) Сорбфил; г) Полиамид; д) Плазмахром (RP-3); е) RP-18; ж) Силикагель, модифицированный ЦТА.

### Практическое применение циклодекстриновых подвижных фаз Оценка степени чистоты реагентов ряда флуоресцеина

Известно [36], что эритрозин используется некоторыми странами как пищевой краситель (E 127). В промышленном производстве пищевых продуктов в Российской Федерации его применение запрещено. Согласно [33], для определения степени чистоты препаратов флуоресцеиновых реагентов, в том числе и эритрозина, предложены водно-органические элюенты содержащие: диоксан–23 %-ый  $\text{NH}_4\text{OH}$ –изопропанол (2:1:1). Для решения этой задачи нами впервые показана возможность применения водно-циклодекстриновых ПФ, исключающих применение перечисленных токсичных растворителей. Установлено, что оптимальная концентрация ГП- $\gamma$ -ЦД, при которой можно идентифицировать две четкие зоны, находится в интервале  $(0,3 \div 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Более интенсивно окрашенная зона с меньшим значением  $R_f$  принадлежит основному веществу. Вторая зона, по-видимому, содержит примеси дииодфлуоресцеина (табл. 3).

Таблица 3. Сравнение эффективности и селективности разделения компонентов препарата ЭР в ГП- $\gamma$ -ЦД и водно-органической ПФ

Состав ПФ							
ГП-γ-ЦД (C=0.004 M)				Диоксан – 23 %-ый NH <sub>4</sub> OH – изопропанол (2:1:1)			
R <sub>f</sub>	N·10 <sup>-2</sup>	H·10 <sup>2</sup> , мм	α	R <sub>f</sub>	N·10 <sup>-2</sup>	H·10 <sup>2</sup> , мм	α
0,27	1,6	12	31	0,29	1,0	19	8,3
0,47	6,9	4,7		0,40	2,0	14	

### Идентификация и количественное определение красителей в пищевых объектах и лекарственных препаратах

С использованием ПФ на основе ЦД нами идентифицированы синтетические красители, содержащиеся в красках для пасхальных яиц, в капсуле лекарственного препарата “Интетрикс” (Франция), в фруктовых леденцах “Бон Пари” (Россия) (табл. 4).

Кроме того, проведено количественное хроматографическое определение индигокармина в капсуле лекарственного препарата “Интетрикс” и тартразина в фруктовых леденцах “Бон Пари”, где они являются основными красящими веществами. Правильность определения подтверждена спектрофотометрическим методом. Результаты приведены в табл. 5. Относительная погрешность не превышает 3%.

Таблица 4. Идентификация ПК в пищевых продуктах и лекарственных препаратах на пластинах RP – 3 (n=3, P=0.95)

Объект исследования	ПФ	$\overline{R}_f$	
		свидетеля	красителя в объекте
Лекарственный препарат “Интетрикс”	9·10 <sup>-3</sup> М β-ЦД (0,01 М KCl)	0,60 (E 132)	0,61
Фруктовые леденцы “Бон Пари”	7·10 <sup>-3</sup> М β-ЦД (0,01 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,39 (E 102)	0,40
Красители для пасхальных яиц	7·10 <sup>-3</sup> М β-ЦД (0,01 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,39 (E 102)	0,39
	9·10 <sup>-3</sup> М β-ЦД (0,01 М KCl)	0,60 (E 132)	0,59
Красители для пасхальных яиц	7·10 <sup>-3</sup> М β-ЦД (0,01 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,39 (E 102)	0,39
	9·10 <sup>-3</sup> М β-ЦД (0,01 М KCl)	0,60 (E 132)	0,60

E 102 – тартразин

E 132 - индигокармин

Известно, что производные 8-оксихинолина обладают антибактериальной, противопаразитарной и противогрибковой активностью [35]. Контроль качества этих препаратов, а также определение их в различных биологических объектах регламентируется Государственной Фармакопеей, которая предусматривает применение для этой цели титриметрических и фотометрических методов [34, 36]. С использованием ЦД ПФ нами разработана методика хроматографического определения хинозола методом градуировочного графика в лекарственном препарате “Контрацептин Т”. Результаты определения в сравнении с спектрофотометрией, приведены в табл. 5 (S r~ 4%).

Все разработанные методики характеризуются экспрессностью, простотой, хорошей воспроизводимостью результатов определения.

Таблица 5. Результаты количественного определения органических соединений в пищевых объектах и лекарственных препаратах (n=3, P=0.95)

Объекты	Найдено методами, мг/кг			
	Тонкослойной хроматографии		Спектрофотометрии	
	$\bar{X} \pm \Delta X$	Sr	$\bar{X} \pm \Delta X$	Sr
Лекарственный препарат "Интетрикс" (индигокармин)	0,29±0,04	0,03	0,28±0,01	0,02
Конфеты "Бон Пари" (тартазин)	38±1	0,02	40±2	0,03
Лекарственный препарат "Контрацептин Т" (хинозол)	2,2±0,1	0,04	2,0±0,1	0,04

### Заключение

Исследовано хроматографическое поведение органических реагентов ксантенового и хинолиновых рядов в циклодекстриновых подвижных фазах при варьировании природы и концентрации ЦД, добавок органических растворителей и электролитов. Выявленные закономерности и особенности разделения использованы для определения исследуемых соединений в пищевых продуктах лекарственных формах.

### Список литературы

1. Штыков С.Н. Организованные среды – стратегия, основанная на принципах биоподобия в аналитической химии // Вестник ХНУ. 2000, №495. Химия, вып. 6(29). С.9-14.
2. Штейнман А.А. Циклодекстрины // ЖВХО. 1985. Т.30, №5. С.514-518.
3. Компанцева Е.В., Гаврилин М.В., Ушакова Л.С. Производные  $\beta$ -циклодекстрина и перспективы их использования в фармации // Хим.фарм. журн. 1996. №4. С.43-46.
4. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Атаян В.З. Циклодекстрины как модификаторы подвижных и неподвижных фаз в жидкостной хроматографии // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2005. Т.5, вып.5. С.719-735.
5. Шпигун О.А., Ананьева И.А., Буданова Н.Ю., Шапавалова Е.Н. Использование циклодекстринов для разделения энантиомеров // Успехи химии. 2003. Т.72, №12. С.1168-1189.
6. Hinze W.L., Armstrong D.W. Thin-layer chromatography separation of ortho, meta and para substituted benzoic acid and phenols with aqueous solutions of  $\alpha$ -cyclodextrin // Anal. Lett. 1980. Vol.13. P.1093-1100.
7. Politzer I.R., Crago K.T., Hollin T., Young M. TLC of p-nitroanilines and their analogues with cyclodextrins in the mobile phase // J. Chromatogr. Sci. 1995. Vol.33, №6. P.316-320.
8. Hinze W.L., Pharr D.Y., Fu Z.S., Burkert W.G. Thin-layer chromatography with urea-solubilized  $\beta$ -cyclodextrin mobile phase // Anal. Chem. 1989. Vol.61. P.422-428.
9. Cserhati T., Szejtli J., Fenyvesi E. Reversed-phase thin-layer chromatography of some chlorophenols in the presence of a soluble  $\beta$ -cyclodextrin polymer // J. Chromatogr. 1988. Vol.439. P.393-403.
10. Cserhati T., Szejtli J., Szogyi M. Charge-transfer chromatographic study an inclusion complex formation between two hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrins and some chlorophenols // J. Chromatogr. 1990. Vol.509. P.255-262.

11. Burkert W.G., Owensby C.N., Hinze W.L. The use of  $\alpha$ -cyclodextrin mobile phase in the thin-layer chromatography separation of ortho, meta and para substituted phenols // *J. Liquid Chromatogr.* 1981. Vol.4, №6. P.1065-1085.
12. Huynh T.K.X., Lederer M., Leipzig-Pagani E. Adsorption chromatography on cellulose XII. General effects of aqueous solutions of  $\alpha$ -cyclodextrin as eluent // *J. Chromatogr. A.* 1995. Vol.695. P.155-159.
13. Armstrong D.W. Pseudophase liquid chromatography: applications to TLC // *J. Liquid Chromatogr.* 1980. Vol.3. P.895-900.
14. Ward T.J., Armstrong D.W. Improved cyclodextrin chiral phases: a comparison and review // *J. Liquid Chromatogr.* 1986. Vol. 9. P. 407-423.
15. Hao A.-Y., Tong L.-H., Zhang F.-S., Gao X.-M., Inoue Y. Direct thin-layer chromatography separation of enantiomers of six selected amino acids using 2-O-[(R)-2-hydroxypropyl]- $\beta$ -CD as a mobile phase additive // *Anal. Lett.* 1995. Vol.28. P.2041-2048.
16. Huang M.-B., Li H.-K., Li G.-L., Yan C.-T., Wang L.-P. Planar chromatographic direct separation of some aromatic amino acids and aromatic amino alcohols into enantiomers using cyclodextrin mobile phase additives // *J. Chromatogr. A.* 1996. Vol.742. P.289-294.
17. Huynh T.K.X., Lederer M., Leipzig-Pagani E. Adsorption chromatography on cellulose XIII. Chromatography with aqueous solutions of carbohydrates as eluents // *J. Chromatogr. A.* 1995. Vol.695. P.160-164.
18. Huynh T.K.X., Lederer M. Adsorption chromatography on cellulose XI. Chiral separations with aqueous solutions of cyclodextrins as eluent // *J. Chromatogr. A.* 1994. Vol.659. P.191-197.
19. Cserhati T., Bojarski J., Fenyvesi E., Szejtli J. Reversed-phase thin-layer chromatography of barbiturates in the presence of soluble  $\beta$ -cyclodextrin polymer // *J. Chromatogr.* 1986. Vol.351. P.356-362.
20. Cserhati T., Szejtli J., Bojarski J. Charge-transfer chromatographic study on the inclusion complex formation of some barbituric acid derivatives with various cyclodextrins // *Chromatographia.* 1989. Vol.28, №9/10. P.455-458.
21. Lambroussi V., Piperaki S., Tsantili-Kakoulidou A. Formation of inclusion complex between cyclodextrins, as mobile phase additives in RPTLC and fluoxetine, norfluoxetine and promethazine // *J. Planar Chromatogr.* 1999. Vol.12, №2. P. 124-128.
22. Lepri L., Coas V., Desideri P.G., Checchini L. Separation of optical and structural isomers by planar chromatography with development by  $\beta$ -cyclodextrin solutions // *J. Planar Chromatogr.* 1990. Vol.3. P.311-316.
23. Alak A., Heilwell E., Hinze W., Armstrong D.W. Effects of different stationary phases and surfactant or cyclodextrin spray reagents on the fluorescence densitometry of polycyclic aromatic hydrocarbons and dansylated amino acids // *J. Liquid Chromatogr.* 1984. Vol.7. P. 1273-1288.
24. Armstrong D.W., Stine G.Y. Evaluation of partition coefficients to micelles and cyclodextrins via planar chromatography // *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. Vol.105, №10. P.2962-2964.
25. Cserhati T., Bordas B., Fenyvesi E., Szejtli J. Chromatographic properties of s-triazines in the presence of soluble  $\beta$ -cyclodextrin polymer // *J. Inclusion Phenom.* 1983. Vol.1. P.53-59.
26. Armstrong D.W., Faulkner J.R., Han S.M. Use of hydroxypropyl- and hydroxyethyl-derivatized  $\beta$ -cyclodextrins for the thin-layer chromatographic separation of enantiomers and diastereomers // *J. Chromatogr.* 1988. Vol.452. P. 323-330.
27. Zarzycki P.K., Nowakowska J., Chmielewska A., Lamparczyk H. Retention properties of cyclodextrins on polyamide TLC plates // *J. Planar Chromatogr.* 1996. Vol.9. P.260-263.
28. Guilleux J.-C., Barnouin K.N., Lerner D.A. Towards a quantitative determination of retinoids complexed to cyclodextrin: the diphenyl polyene model // *Anal. Chim. Acta.* 1994. Vol.293. P.141-149.
29. Lederer M., Leipzig-Pagani E. A simple alternative determination of the formation constant for the inclusion complex between rutin and  $\beta$ -cyclodextrin // *Anal. Chim. Acta.* 1996. Vol.329. P.311-314.

- 
30. Darwish Y., Cserhati T., Forgacs E. Reversed-phase thin-layer chromatography of various pesticides in the presence of water-soluble  $\beta$ -cyclodextrin // J. Chromatogr. 1994. Vol.38, №7/8. P.509-513.
31. Martin Davies P., Savage James R. Correlation analysis of the host-guest interaction of  $\alpha$ -CD and substituted benzenes // J. Chem. Res. Synop. 1993. №3. P.94-95.
32. Buvári A., Barcza L.  $\beta$ -Cyclodextrin complex of different type with inorganic compounds // Inorg. Chim. Acta. 1979. Vol.33, №2. P.179-180.
33. Акимова Т.Г., Сянава Е.М., Саввин С.Б. Тонкослойная хроматография триарилметановых реагентов // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37, вып.6. С.999-1007.
34. Государственная Фармокопея СССР. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. 11 издание. – М.: Медицина, 1987, 1989, вып. 1, 2. 359с.
35. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Пособие для врачей. Москва, 2002. С.189-198.
36. Перельман Я.М. Анализ лекарственных форм. Практическое руководство. Госуд. изво. мед. лит. МЕДГИЗ. 1961. 616с.
37. Скурихин И.М., Нечаев А.П. Все о пище с точки зрения химика. М: Высшая школа. - 1991. 287с.
38. Шатц В.Д., Сахартов О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография // Рига: Зинатне. - 1988. – 390 с.

*Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (контракт 02.513.11.3028).*



## **Новый подход и конструкция камеры для реализации метода с изменяемой во времени газовой фазой, контактирующей с адсорбционным слоем пластинки**

Березкин В.Г., Чаусов А.В.

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, Москва*

---

### **Аннотация**

Предложен новый диффузионный вариант реализации предложенного ранее метода ТСХ с изменяемой во времени газовой фазой, контактирующей с адсорбционным слоем пластинки ТСХ. Изменение содержания активного компонента в газовой фазе происходит в результате введения в камеру (в процессе разделения анализируемой смеси) пластинки-донора с летучим реагентом. Этот реагент испаряется с этой пластинки и вновь сорбируется на разделяющей, рабочей пластинке ТСХ, изменяя ее рН и, следовательно, селективность разделения. Приведены примеры, показывающие целесообразность практического использования нового метода

---

### **Введение**

Ранее авторами этой работы был предложен новый вариант ТСХ с изменяемой во времени газовой фазой [1-4]. Согласно условиям проведения эксперимента для изменения газовой фазы в герметичную камеру на определённой стадии хроматографического разделения подавали поток газа, содержащего активные компоненты, которые при растворении в жидкой используемой подвижной фазе изменяли её рН. Это имело своим следствием изменение селективности исследуемой хроматографической системы, что позволяло экспериментатору использовать ещё один новый фактор для улучшения разделения исследуемой смеси.

В настоящем исследовании установлено, что в ряде случаев предложенную идею можно реализовать более простым методом, не используя потока газа, содержащего активные компоненты. Для реализации нового метода нами был использован новый диффузионный принцип подачи целевых активных компонентов подвижной фазы с одной (питающей) пластинки, сорбционный слой которой содержит эти компоненты, через небольшой газовый промежуток (5-10мм), на другую рабочую пластинку, на которой происходит собственно хроматографическое разделение. На рис.1 приведена схема новой камеры, отражающая идею предлагаемого метода.

## Эксперимент

### Используемые материалы и реактивы

Исследование проводили на пластинках ПТСХ-П-А (фирма «Сорбфил», Краснодар, Россия) размером 10x10 см. В качестве подвижных фаз использовались следующие индивидуальные растворители и их растворы: толуол, толуол + этанол (в соотношении 8:2), толуол + этанол (в соотношении 1:1). В качестве разделяемой смеси использовали смесь красителей для толуола – Сибя-Ф II, Индофенол, Ариабел красный, Судан синий, Судан II и диметил-аминоазобензол в соотношении 1:1:1:1:1.

Для образования активной газовой фазы в специальной камере применяли водный раствор аммиака (2,5%), водный раствор уксусной кислоты (5%).

### Специальная камера для проведения разделения на пластинках ТСХ с изменяемой газовой фазой, контактирующей с адсорбционным слоем.

В нашей работе применяли специальную камеру, которая схематично представлена на рис. 1.

Камера представляет собой стеклянный прямоугольный параллелепипед (размером 52×19×105 мм), полый внутри. Камера смонтирована на стеклянном основании 4 (размером 70×150 мм). Внутри камеры установлена стеклянная перегородка 7 (размером 46×30 мм), делящая камеру на две симметрические половины (I и II), в нижней части которых образуются две независимые подкамеры (резервуара). Для проведения разделения рабочая пластинка ТСХ с анализируемыми пробами устанавливается в подкамеру I адсорбционным слоем к перегородке 7. Для того чтобы предотвратить заливание пластинки (или попадание ПФ на пластинку ТСХ вне зоны питания, например, сбоку), к внутренней стороне камеры были приклеены, так называемые, «отжимы» 3, представляющие собой небольшие стеклянные бугорки. «Отжимы», находящиеся в нижней части камеры, образуют V – образный профиль, что позволяет зафиксировать нижний край пластинки ТСХ, а «отжимы», находящиеся в верхней части камеры, предотвращают контакт пластинки ТСХ с перегородкой 7 и внутренней поверхностью камеры (а, следовательно, препятствуют дополнительной подаче ПФ на пластинку ТСХ, искажающей хроматографический процесс там, где происходит прямой контакт адсорбционного слоя пластинки и промежуточной перегородки). Пластинка-донор с раствором летучего агента устанавливается в часть II сорбционным слоем к перегородке 7. Для исключения контакта этой пластинки с внутренней поверхностью камеры (пластинка может прилипнуть к стенке) также установлены отжимы в верхней части камеры. Камера закрывается крышкой 2 (обычная стеклянная пластинка). Вся камера смонтирована из стекла и зафиксирована с помощью эпоксидного клея Glue Epoxy (Барселона, Испания).

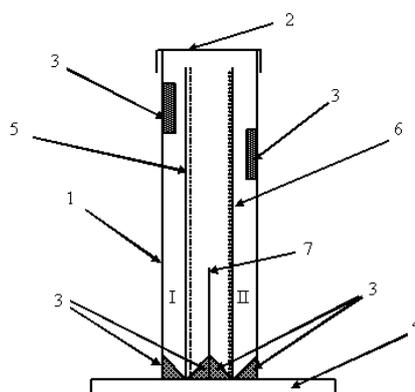


Рис. 1. Схема нового типа камеры для реализации ТСХ с изменяемой во времени газовой атмосферой (разрез). 1 – боковая стенка, 2 – крышка камеры, 3 – фиксаторы положения пластинки в камере (верхние фиксаторы на схеме не показаны), 4 – основание камеры, 5 – рабочая пластинка, на которой происходит разделение, 6 – пластинка-донор, с которой происходит десорбция активного компонента диффундирующего на адсорбционный слой рабочей пластинки (5), 7 – промежуточная перегородка между пластиками

### Методика проведения эксперимента

Подвижную фазу объемом 2-3 мл наливали в I-ую подкамеру с помощью шприца. После того как на пластинку ТСХ (размер 4,5-4,8×10 см) были нанесены анализируемые пробы смеси красителей на расстоянии 15 мм от края пластинки, пластинку с помощью пинцета осторожно, не касаясь внутренних стенок, опускали на дно I подкамеры в подвижную фазу (адсорбционным слоем к перегородке), внимательно следя, чтобы пластинка попала в V-образный профиль. Затем закрывали камеру крышкой. Фронт подвижной фазы начинал подниматься по пластинке ТСХ, разделяя анализируемую смесь. На 3 см движения фронта во II-ую половину камеры устанавливали другую, донорную пластинку ТСХ, смоченную либо раствором аммиака, либо раствором уксусной кислоты. Для повышения емкости этой пластины, возможно, прикреплять к ней полоску фильтровальной бумаги (такого же размера). После окончания эксперимента вынимали рабочую пластинку с разделенными пробами с помощью пинцета, а затем пластинку-донор. Следует отметить, что крайне нежелательно оставлять подвижную фазу (а особенно толуол и др. растворители) в резервуаре камеры на длительное время (например, на ночь или более чем на 4 часов). Это может привести к частичному растворению клея и нарушению целостности камеры, поэтому после окончания эксперимента необходимо слить подвижную фазу, промыть и просушить камеру.

Добавление основного или кислотного агентов по-разному сказывалось на процесс разделения.

### Обсуждение результатов

#### Разделение красителей при использовании неполярной подвижной фазы: толуол-этанол (8:2)

В экспериментах использовали смесь толуола с этанолом (в соотношении 8:2). В качестве летучих растворителей, изменяющих рН рабочей пластинки использовали основной раствор аммиака и кислотный раствор уксусной кислоты, как агенты изменяющие рН на слое сорбента. В ходе эксперимента измеряли скорость движения фронта подвижной фазы и характеристики эффективности разделения. Полученные результаты приведены в таблицах

Таблица 1. Движение фронта элюента по пластинке ТСХ

Z, см	Время движения фронта элюента t, мин (средняя величина)		
	Подвижная фаза - смесь толуола и этанола (8:2)	Пластика донор содержит раствор	
		уксусной кислоты	аммиака
2	1,08	1,2	0,9
3	2,25	2,28	2,32
4	3,7	4,32	4,50
5	7,35	7,85	8,1
6	11,6	12,4	12,8
7	16,7	17,8	18,0

Z – расстояние, пройденное фронтом подвижной фазы, t – время прохождения фронтом подвижной фазы расстояния Z.

#### Разделение красителей при использовании неполярной подвижной фазы: толуол-этанол (1:1).

В экспериментах использовали в качестве подвижной фазы: смесь толуола с этанолом (в соотношении 1:1). Также основной (раствор аммиака) и кислотный (раствор уксусной кислоты) агенты. В ходе эксперимента измеряли скорость движения фронта подвижной фазы и характеристики эффективности разделения. Полученные результаты приведены в таблицах.

Таблица 2. Хроматографические характеристики некоторых красителей (N – число теоретических тарелок, H – высота эквивалентная теоретической тарелке, ВЭТТ, мкм)

Название	Подвижная фаза - смесь толуола и этанола (8:2)			Пластика донор содержит раствор					
				уксусной кислоты			аммиака		
	N	H	R <sub>f</sub>	N	H	R <sub>f</sub>	N	H	R <sub>f</sub>
Сйба-Ф II	952	37	0,49	977	34	0,48	1840	17	0,44
Индифенол	1542	37	0,81	1303	38	0,70	2507	17	0,63
Ариабел красный				1987	28	0,79			
Судан синий	2320	26	0,87	1585	39	0,89	2128	26	0,78
Судан II	1542	37	0,81	1367	47	0,92	1627	38	0,89
Диметил-аминоазобензол	2320	26	0,87						

Таблица 3. Движение фронта элюента по пластинке ТСХ (общая таблица результатов)

Z, см	Время движения фронта элюента t, мин (средняя величина)			
	Подвижная фаза - смесь толуола и этанола (1:1)-	Пластика донор содержит раствор		
		уксусной кислоты		аммиака
2	1,25	1,23		1,26
3	3,0	3,35		3,28
4	6,12	7,10		6,90
5	10,85	12,75		11,90
6	17,2	19,6		17,8
7	25,4	29,0		27,0

Z – расстояние, пройденное фронтом подвижной фазы, t – время прохождения фронтом подвижной фазы расстояния Z.

Таблица 4. Хроматографические характеристики некоторых красителей (N – число теоретических тарелок, H – высота эквивалентная теоретической тарелке, ВЭТТ, мкм)

Название	Подвижная фаза - смесь толуола и этанола (1:1)			Пластика донор содержит раствор					
				уксусной кислоты			аммиака		
	N	H	R <sub>f</sub>	N	H	R <sub>f</sub>	N	H	R <sub>f</sub>
Сйба-Ф II	1289	43	0,80	1294	35	0,64	1940	27	0,75
Индифенол	1462	45	0,94	6932	6	0,57	5210	13	0,95
Ариабел красный				1970	31	0,89			
Судан синий				1493	45	0,95			
Судан II				1337	41	0,79			
Диметил-аминоазобензол				1493	45	0,95			

Как видно по рис. 2, для смеси толуол и этанол (8:2) наблюдается разделение всего на 3 зоны, а при использовании пластинки с раствором уксусной кислоты уже можно зафиксировать 5 разделенных компонентов. При использовании в качестве подвижной фазы смеси толуол и этанол (1:1) наблюдается разделение всего на два пятна, а при использовании пластинки с раствором уксусной кислоты уже визуально можно зафиксировать все 6 компонентов (с помощью денситометра только 5). Таким образом можно заключить, что нетрудно видеть улучшение разделения компонентов смеси красителей, что обусловлено влиянием кислой газовой атмосферы.

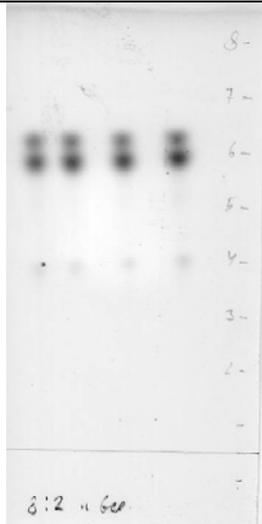
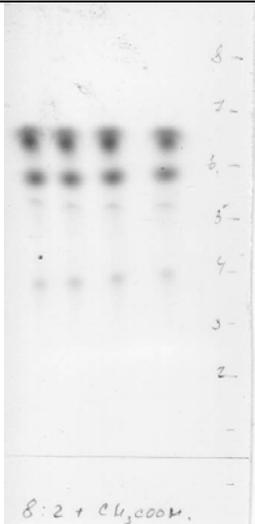
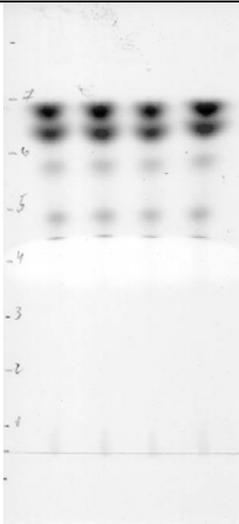
			
<p>ПФ 1: смесь толуола и этанола (8:2)</p>	<p>ПФ 1 + модифицирование, используя пластинку-донор с раствором уксусной кислоты</p>	<p>ПФ 2: смесь толуола с этанолом (1:1)</p>	<p>ПФ 2 + модифицирование, используя пластинку-донор с раствором уксусной кислоты</p>

Рис. 2. Фотографии хроматограмм, получающиеся при разделении стандартной смеси красителей для толуола

### Список литературы

1. Berezkin V.G., Sumina E.G., Stykov S.N., Atayan V.Z., Tyurina N.V., Zagniboroda D.A., Gaidamakin D.V et al. New Variant of Planar Chromatography with Time-Dependent Properties of Chromatographic System upon Contact with Acidic and Basic Gas Stream // In: Planar Chromatography 2005: Proc. Intern Symp., Siofoc. 2005. P.273-277.
2. 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. 2005. Т.407, №3. С.349-351.
3. Berezkin V.G., Sumina E.G., Stykov S.N., Atayan V.Z., Zagniboroda D.A., Nekchoroshev G.A. Effect of Chamber Gas Phase on Mobile Phase pH and Separation Efficiency in NLC. A New Mode of Chromatography // Chromatographia. 2006. V.64, №1/2. P.105-108.
4. 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.



## О теоретическом описании процессов внутридиффузионной сорбции и десорбции в ионообменных сорбентах

Груздева А. Н., Хамизов Р.Х.

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

Золотарев П.П.

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

---

### Аннотация

Анализ соответствующей литературы, которая имеется в настоящее время, показывает, что пока единственной моделью, в рамках которой можно учесть все основные эффекты, действующие в кинетике ионного обмена, является нелинейная феноменологическая диффузионная модель. В этой модели коэффициент внутренней диффузии  $D$  зависит от концентрации сорбируемого (десорбируемого) иона  $a$  заранее неизвестным образом, и указанная зависимость в общем случае должна быть определена из экспериментов путем решения так называемой «обратной» задачи. В связи с этим в работе рассматриваются некоторые важные свойства этой модели применительно к сорбционно-десорбционным кинетическим процессам

---

### Введение

Для описания любого физико-химического процесса, в том числе и сорбционного, как известно, может быть использована целая иерархия математических моделей разной степени детализации и сложности. Практическая значимость таких моделей определяется их соответствием экспериментальным данным при не очень сложных, доступных для современной вычислительной техники, методах расчета.

Одна модель может описывать лишь некоторые аспекты указанного процесса, но достаточно детально, а другая – все его основные проявления, но в значительно более сжатой форме. Ввиду сложности рассматриваемых процессов развитие и тех и других моделей важно. Они дополняют друг друга.

В ионообменных сорбционных процессах достаточно популярны математические модели, которые тем или иным способом прямо учитывают влияние электрического поля ионов на внутреннюю диффузию в ионитах [1-9]

Исторически первой и простейшей из них является модель Туницкого – Гельфериха [1-4]. Кроме всего, эта модель впервые четко указала на необходимость учета в теории ионного обмена зависимости коэффициента диффузии ионов в ионите от их концентрации. Указанная модель, однако, согласуется с экспериментом далеко не во всех случаях

(например, обзоры [5, 6]). Это свойственно и для других, более сложных, моделей такого рода.

Данное обстоятельство связано, в первую очередь, с тем, что влияние электрического поля ионов на ионный обмен является важным, но далеко не единственным фактором, который нужно учитывать в теории ионного обмена. Существенным, например, во многих случаях является изменение набухания ионита в процессе ионного обмена. Попытки теоретического рассмотрения роли кинетики набухания в ионном обмене были предприняты в работах [10-11]. Они, однако, не привели пока к созданию комплексной теоретической модели ионного обмена, которая учитывала бы в явном виде и электростатические эффекты, и эффекты набухания ионитов в процессе обмена, и ряд других факторов. В то же время они показали, что в первом приближении эффект набухания приводит к дополнительной зависимости коэффициента внутренней диффузии от концентрации.

В этой связи наиболее практически приемлемой в настоящее время, на наш взгляд, является феноменологическая нелинейная модель внутренней диффузии в ионите с переменным, зависящим от концентрации, коэффициенте внутренней диффузии  $D$  [5,6]. Будем придерживаться в работе именно этой модели. Зависимость коэффициента  $D$  от концентрации сорбируемого иона  $a$  будем, в общем случае, определять из соответствующих экспериментальных данных путем корректного решения так называемой «обратной» задачи.

Запишем уравнение внутренней диффузии для рассматриваемых сорбентов в виде

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \text{div}[D(a)\text{grad}(a)]. \quad ()$$

Здесь  $a(x, y, z, t)$  – локальная концентрация сорбируемого (десорбируемого) иона в точке среды  $(x, y, z)$  в момент времени  $t$ ,  $D(a)$  – переменный коэффициент внутренней диффузии. Предполагается, что, в общем случае, ионообменный сорбент имеет нежесткую структуру. [4-6].

Исходя из уравнения (1), сформулируем задачи внутридиффузионной кинетики сорбции и десорбции для рассматриваемых сорбентов и проанализируем их. Ради простоты ограничимся в дальнейшем одномерными моделями указанных процессов. Конкретно будем исследовать зерно сорбента в виде пластины (цилиндра или призмы с непроницаемой боковой поверхностью и проницаемыми торцевыми). Толщину зерна сорбента-пластины примем равной  $2b$ . Будем также считать, что одной торцевой поверхности такого зерна соответствует координата  $x = 0$ . Ввиду симметрии рассматриваемых процессов в указанном зерне можно при расчетах задействовать лишь половину такого зерна  $0 \leq x \leq b$ , где координата  $x = b$  соответствует его центру. В нем ( $x = b$ ), из-за симметрии процессов сорбции и десорбции, поток массы сорбтива должен отсутствовать.

При сделанных предположениях задачи кинетики внутридиффузионной сорбции и десорбции могут быть сформулированы следующим образом:

При сорбции будем иметь:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(a) \frac{\partial a}{\partial x} \right]; \quad 0 \leq x \leq b \quad ()$$

$$a(0, t) = a_0, \quad a(x, 0) = 0, \quad \left. \frac{\partial a}{\partial x} \right|_{x=b} = 0 \quad ()$$

При десорбции основное уравнение переноса (2) остается прежним, а граничные и начальные условия будут такими

$$a(0, t) = a_1 \quad (a_1 < a_0), \quad a(x, 0) = a_0, \quad \left. \frac{\partial a}{\partial x} \right|_{x=b} = 0 \quad ($$

В важном частном случае, который в дальнейшем и будем рассматривать,  $a_1 = 0$ . Последние условия в (3) и (4) отображают факт отсутствия потока сорбируемого (десорбируемого) иона в центре рассматриваемого зерна сорбента из-за симметрии.

Часто (например [12-13,14,15]) зависимость  $D$  от  $a$  представляют в экспоненциальном виде:

$$D = D_0 \exp(\alpha \cdot a) \quad (5)$$

Здесь  $D_0$  и  $\alpha$  - некоторые постоянные, причем параметр  $D_0$ , который имеет размерность  $D$  - всегда положительная величина, а другая постоянная -  $\alpha$  может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Это соответствует возрастанию или убыванию величины  $D$  с ростом концентрации  $a$ .

Другой распространенной, но менее универсальной зависимостью  $D(a)$  является линейная, а именно:

$$D = D_0(1 + \lambda \cdot a), \quad (6)$$

где  $D_0$  и  $\lambda$  - постоянные и  $D_0 > 0$ .

Нетрудно видеть, что линейная зависимость (6) получается из формулы (5), когда  $\alpha \cdot a \ll 1$ , ( $\lambda \equiv \alpha$ ,  $\lambda \alpha \ll 1$ ).

В общем виде можно написать

$$D = D_0 \Psi(a) \quad (7)$$

Здесь  $\Psi(a)$  - некоторая безразмерная функция концентрации  $a$ .

В соответствии с физико-химическими особенностями рассматриваемых процессов будем считать, что функция  $\Psi(a)$  на участке  $0 \leq a \leq a_0$  является монотонно возрастающей или убывающей. Тогда в частных случаях (5) и (6) будем иметь:

$$\Psi(a) = \exp(\alpha \cdot a) \text{ и } \Psi(a) = (1 + \lambda \cdot a) \quad (8)$$

2. Обсудим теперь связь между процессами сорбции и десорбции в указанном зерне сорбента. Они описываются соответственно уравнениями и условиями (2), (3) и (2), (4).

В работе [16] была исследована задача внутридиффузионной кинетики десорбции в случае произвольных нелинейных изотерм сорбции (десорбции) для однороднопористых молекулярных сорбентов с жестким скелетом. Эта задача для зерна молекулярного сорбента рассмотренного выше типа (пластина) формулируется следующим образом:

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} = D_* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad a_1 = f(c) \quad (9)$$

$$c(0, t) = 0, \quad c(x, 0) = c_0, \quad a_1(x, 0) = a_{10} = f(c_0), \quad \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=b} = 0$$

Здесь  $c(x, t)$  и  $a_1(x, t)$  - локальные концентрации сорбтива в подвижной и неподвижной фазах (в единицах массы на единицу объема),  $a_1 = f(c)$  - уравнение произвольной изотермы сорбции,  $c_0$  и  $a_{10}$  - равновесные значения  $c$  и  $a_1$ ,  $D_*$  - коэффициент внутренней диффузии (например [17]), который в случае молекулярных сорбентов с жестким скелетом в первом приближении может считаться постоянным.

В этой работе было показано, что введением новых зависимых переменных

$$a'_1 = a_{10} - a_1, \quad c' = c_0 - c \quad (10)$$

Задача кинетики десорбции (9) сводится к задаче кинетики сорбции для некоторой другой изотермы - «изотермы соответствия»

$$a'_1 = a_{10} - f(c_0 - c') = \varphi(c'), \quad 0 \leq c' \leq c_0 \quad (11)$$

Эти «изотермы соответствия» были подробно изучены в [16] и ряде последующих работ (обзор[6]). В частности показано, что выпуклой изотерме  $a_1 = f(c)$  «соответствует» вогнутая изотерма (11), и наоборот. Даны способы построения изотерм  $a'_1 = \varphi(c')$  по известным изотермам  $a_1 = f(c)$  и приведены конкретные примеры.

Применение «теоремы соответствия» [16] позволяет сразу выписать решение ряда десорбционных задач для молекулярных сорбентов по известным решениям соответствующих задач кинетики сорбции.

Кроме того, применение этой теоремы позволяет использовать для решения десорбционных задач эффективные приближенные методы расчета, ранее разработанные для решения задач кинетики сорбции [18-19,20,21].

Для рассматриваемой в данной работе феноменологической модели десорбции (2), (4), для перехода к «соответствующей» сорбционной модели достаточно использовать только соотношение

$$a' = a_0 - a \quad (10')$$

Применяя (10') к (2), (4) для переменной  $a'$  будем иметь такую задачу кинетики сорбции

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_0 \Psi_1(a') \frac{\partial a'}{\partial x} \right]; \quad 0 \leq x \leq b$$

$$a'(0,t) = a_0, \quad a'(x,0) = 0, \quad \left. \frac{\partial a'}{\partial x} \right|_{x=b} = 0 \quad ()$$

Здесь обозначено

$$\Psi_1(a') = \Psi(a_0 - a') \quad ()$$

Иначе говоря, задача внутридиффузионной кинетики десорбции (2), (4) при введении новой зависимой переменной  $a' = a_0 - a$  преобразуется в задачу внутридиффузионной кинетики сорбции для другой («соответствующей») зависимости коэффициента диффузии от концентрации

$$D_1(a') = D_0 \Psi_1(a') = D_0 \Psi(a_0 - a') \quad ()$$

Нетрудно видеть, что

$$\Psi_1(0) = \Psi(a_0), \quad \Psi_1(a_0) = \Psi(0) \quad ($$

Если, например,  $\Psi(a)$  на участке  $[0, a_0]$  - монотонно возрастающая функция  $a$ , то  $\Psi_1(a')$  - на таком же участке монотонно убывает и наоборот.

Кроме того, для зависимостей  $\Psi(a)$  и  $\Psi_1(a')$ ,  $D(a)$  и  $D_1(a')$  имеют место и такие соотношения:

$$\Psi(a_0/2) = \Psi_1(a_0/2), \quad D(a_0/2) = D_1(a_0/2) \quad ()$$

Применение преобразования (10') к (7) с учетом соотношений (14)-(16) позволяет легко построить зависимости «соответствия»  $\Psi_1(a')$  и  $D_1(a')$ , по известным зависимостям  $\Psi(a)$  и  $D(a)$ . В качестве примера применим (10') к формулами (5)-(8). Тогда для экспоненциальной зависимости (5) имеем:

$$\Psi_1(a') = e^{\alpha a_0} e^{-\alpha a'}, \quad D_1 = D_0 e^{\alpha a_0} e^{-\alpha a'} \quad ()$$

В случае линейной зависимости (6) получаем

$$\Psi_1(a') = (1 + \lambda a_0) - \lambda a', \quad D_1 = D_0 [(1 + \lambda a_0) - \lambda a'] \quad ($$

Легко проверить, что зависимости (17) и (18) обладают всеми свойствами перечисленными ранее для произвольных  $\Psi_1(a')$  и  $D_1(a')$ .

3. Рассмотрим некоторые известные решения задачи внутридиффузионной кинетики сорбции (2), (3) при переменном  $D = D(a)$  коэффициенте внутренней диффузии и применение к этим решениям сформулированной выше «теоремы соответствия». Ряд таких решений приведен в работах [12-15, 18]. Следует отметить, что указанные решения, как показано в этих работах, в общем случае должны зависеть от формы зависимости коэффициента внутренней диффузии от концентрации  $a - D(a)$ .

Нас будут интересовать прежде всего случаи ионообменных сорбционно-кинетических процессов, в которых изменение концентрации  $a$  сравнительно невелики,

невелики и изменения  $D(a)$  (например, процессы, происходящие в так называемых «химических сенсорах» [22] и т.п.). Поэтому важно знать, как упростится теоретическое описание таких процессов в указанных случаях. Этому и будет посвящен дальнейший анализ.

Наиболее простой вид решение такого рода принимают для так называемого «полубесконечного зерна» сорбента ( $b \rightarrow \infty$ ). Это соответствует начальной стадии внутридиффузионной кинетики сорбции в зерне конечного размера  $b$ . Если к тому же в рассматриваемом диапазоне изменения концентрации  $a$  —  $[0, a]$  изменения  $D(a)$  не очень велики, то имеет место [13,18] такое приближенное решение указанной задачи (на начальной стадии)

$$\frac{a(x,t)}{a_0} = \begin{cases} [1 - x/h(t)]^n, & 0 \leq x \leq h(t) \\ 0, & h(t) \leq x < \infty \end{cases} \quad (9)$$

$$h(t) = \sqrt{2n(n+1)D(a_0)t}, \quad j(0,t) = a_0 \left[ \frac{D(a_0)n}{2(n+1)t} \right]^{1/2}$$

здесь  $j(0,t)$  — диффузионный поток сорбтива через торцевую поверхность рассматриваемого зерна сорбента  $n$  — целая степень ( $n > 1$ ), которая может варьироваться.

Как показано в [13, 18], оптимальным указанное приближенное решение (19) является при ( $n=3$ ). Оно дает вполне удовлетворительное совпадение с соответствующим численным решением [12] при линейной зависимости (6) коэффициента  $D$  от концентрации  $a$ .

Вводя естественное понятие кинетической кривой сорбции для данного сорбента

$$F_s(t) = \frac{1}{b} \int_0^b \frac{a(x,t)}{a_0} dx, \quad F_s(0) = 0, \quad (10)$$

с учетом соотношений (19) после несложных преобразований для начального участка кинетической кривой сорбции получим

$$F_s(t) \approx k \left( \frac{t}{t_s} \right)^{1/2}, \quad t_s = \frac{b^2}{D(a_0)} = \frac{b^2}{D_0 \Psi(a_0)} \quad (11)$$

здесь  $t_s$  — характерное время сорбции,  $k$  — некоторая численная постоянная (её при желании можно выписать, используя решения [13, 18] или формулы (19)).

Иначе говоря, при не очень больших изменениях величины  $D(a)$  в характерное время сорбции  $t_s$  входит, в первом приближении, только значение коэффициента диффузии при максимальной концентрации  $a = a_0$ .

Обсудим теперь начальную стадию процесса внутридиффузионной десорбции для рассматриваемого зерна сорбента (уравнение и условия (2), (4)).

Применением преобразования (10') задача десорбции (2), (4) сводится, как уже указывалось к задаче сорбции для другой зависимости коэффициента внутренней диффузии от  $a'$  — зависимости «соответствия» —  $D_1(a')$  — (14). В частности, для начальной стадии процесса сорбции в условиях небольших изменений, используя (21) будем иметь

$$F'_s(t) \approx k \left( \frac{t}{t'_s} \right)^{1/2}, \quad t'_s = \frac{b^2}{D_1(a_0)} = \frac{b^2}{D_0 \Psi_1(a_0)} \quad (12)$$

Учитывая соотношения (15), вместо (22) для времени  $t'_s$  получаем

$$t'_s = \frac{b^2}{D_0 \Psi(0)} = \frac{b^2}{D(0)} \quad (13)$$

Переходя теперь к начальной стадии процесса внутридиффузионной десорбции и вводя характерное время десорбции –  $t_d$  и кинетическую кривую десорбции  $F_d$ , будем, очевидно, иметь

$$t_d = t'_s, \quad dF_d = -dF'_s, \quad F_d(0) = 1 \quad (1)$$

После несложных преобразований из (24) с учетом (22) и (23), для начального участка  $F_d$  получаем

$$F_d(t) \approx 1 - k \left( \frac{t}{t_d} \right)^{1/2}, \quad t_d = \frac{b^2}{D(0)} = \frac{b^2}{D_0 \Psi(0)} \quad (2)$$

Формулы (23) – (25) показывают, что при небольших изменениях  $D(a)$  в характерное время десорбции и выражение для начального участка кинетической кривой десорбции входит не вся зависимость коэффициента внутренней диффузии от концентрации  $D(a)$ , а только значение  $D$  при концентрации  $a = 0$ .

Наряду с изложенным, могут быть развиты различные прямые методы решения десорбционных задач для рассматриваемой модели. Обсуждению и сравнительному анализу таких методов будет посвящена отдельная работа. Здесь отметим только, что задача о начальной стадии внутридиффузионной кинетики десорбции является автомодельной. Все величины в ней и, прежде всего, концентрация  $a$ , зависят от одной автомодельной переменной

$$\xi = x / 2^{1/2} D_0^{1/2} t^{1/2} \quad (D = D_0 \Psi(a) - \text{см (7)}), \quad (3)$$

это значительно упрощает расчеты.

Решение этой задачи сводится к решению нелинейного обыкновенного дифференциального уравнения второго порядка.

$$\frac{d}{d\xi} \left[ \Psi(a) \frac{da}{d\xi} \right] + 2\xi \frac{da}{d\xi} = 0, \quad 0 \leq x \leq \infty; \quad a(0) = 0, \quad a(\infty) = a_0 \quad (4).$$

Из рассмотренной выше теоремы «соответствия» и приближенных выражений (21) и (25) следуют важные выводы.

1. Ввиду зависимости коэффициента внутренней диффузии  $D$  от концентрации  $a$  процессы сорбции и десорбции в рассматриваемых системах несимметричны даже при относительно небольших изменениях  $a$ .

2. Различие между указанными процессами сорбции и десорбции тем больше, чем больше разница между коэффициентами диффузии  $D(0)$  и  $D(a_0)$  ( $t_s \sim 1/D(a_0)$ ;  $t_d \sim 1/D(0)$ ).

3. Если коэффициент внутренней диффузии  $D$  возрастает с концентрацией. То процесс десорбции протекает медленнее, чем процесс сорбции. Если коэффициент  $D$  убывает с возрастанием концентрации  $a$ , то процесс десорбции протекает быстрее, чем процесс сорбции.

4. Если проводить аналогию между рассматриваемой моделью и известной сорбционно-кинетической моделью для молекулярных сорбентов с жестким скелетом [16, 17], то случай возрастания  $D$  с  $a$  аналогичен для последней случаю выпуклых изотерм сорбции, а случай убывания  $D$  с возрастанием  $a$  – вогнутых.

## Список литературы

1. Туницкий Н.Н., Чернева Е.П., Некрасов В.В. // ЖФХ. 1956. Т. 30. № 2. С. 2185 - 2189

2. Федосеева О.Н., Туницкий Н.Н., Чернева Е.П. // в сб. «Исследования в области ионообменной распределительной и осадочной хроматографии. М.: Из-во АН СССР, 1959
3. Helfferich F., Ocker H.D. // Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 1957. V. 10. P. 213
4. Гельферих Ф. Иониты М.: Из-во иностр. лит-ры, 1962. 490 с.
5. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. *Равновесие и кинетика ионного обмена*. Л.: Химия, 1970. 331 с.
6. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена: сложные ионообменные системы. Л.: Химия. 1986. 280 с.
7. Долгоносов А.М., Сенявин М.М., Волощик И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука, 1993
8. Hwang Y.L., Helfferich F.G. // React. Polym. 1987. V. 5. P. 237
9. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Прудковский А.Г. Макроскопическая модель кинетики ионного обмена для многокомпонентных систем // Доклады РАН. 1995. Т. 342. № 1. С. 53 – 57.
10. Храмов Ю.И., Николаев Н.И. О диффузии в ионите с изменением объема // ЖФХ. 1968. Т. 42. № 9. С. 2184 - 2189
11. Буренин А.А., Селеменев А.А., Шаруда В.А. Разрушение сферических гранул ионообменников при набухании. // в сб. «Теория и практика сорбционных процессов». Воронеж: из-во ВГУ. 1982. № 15. С. 6 – 13.
12. Crank J. The mathematics of diffusion. Oxford: Clarendon press, 1956. 347 p.
13. Розеншток Ю.Л. О приближенном решении задач диффузного переноса при переменном коэффициенте диффузии. // ЖФХ. 1965. Т. 39. № 5. С. 1135 - 1142
14. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 592 с.
15. Райченко А.И. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наукова Думка, 1981. 392 с.
16. Золотарев П.П. О приближенном расчете процесса равновесной динамики десорбции // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1971. № 9. С. 1882 – 1886
17. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Из - ство АН СССР, 1962. 251 с.
18. Гудмен Т. // в сб. «Проблемы теплообмена». 4.1 М.: Атомиздат, 1967. С. 41
19. Золотарев П.П. Приближенное решение задачи о внутренней диффузии в зерне сорбента для нелинейной изотермы // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1969. № 3. С. 711 - 713
20. Золотарев П.П. Исследования по кинетике и динамике физической адсорбции // Автореферат докторской диссертации. М.: ИФХ АН СССР, 1974.
21. Золотарев П.П., Калиничев А.И. О приближенном вычислении кинетических кривых в случае внутридиффузионной кинетики и выпуклых изотерм адсорбции // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1976. № 7. С. 1651 - 1654
22. Хамизов Р.Х., Груздева А.Н., Мясоедова Г.В., Кумахов М.А., Золотарев П.П. Химические сенсоры для анализа растворов на основе ионообменных и сорбционных материалов. // Сорбционные и хроматографические процессы, Воронеж, 2005, т. 5, вып. 4, с. 448 – 460.



## Влияние сорбированных катионов цветных металлов на старение оксигидроксида железа(III)

Семушин В.В., Печенюк С.И.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН, Академгородок, Апатиты*

### Аннотация

Изучено влияние сорбированных на свежесозданном оксигидроксида Fe(III) катионов цветных металлов (Cu(II), Ni(II), Cr(III), Pb(II) и Cd(II)) на изменение состава и свойств оксигидроксида при длительной выдержке (старении) в 0.25 М растворе NaCl при комнатной температуре. Установлено, что старение сопровождается кристаллизацией исходного оксигидроксида с образованием гематита и гематита с примесью гётита, в зависимости от природы катиона сорбата. При этом уменьшаются основные свойства поверхности оксигидроксида

### Введение

Катионы цветных металлов (ЦМ), особенно меди, никеля, свинца, кадмия и хрома, являются очень опасными загрязнителями окружающей среды. Их миграция и распространение происходит путём сорбционного распределения между водной фазой и твёрдыми, главным образом оксидными компонентами почв. В промышленных регионах непрерывно происходит образование аморфных оксигидридов (ОГ), главным образом железа и алюминия, которые сорбируют катионы – загрязнители. Кроме того, катионы, например, меди и никеля поступают в окружающую среду с отвалами гидроксида железа (железистый кек) и использованными алюминиевыми коагулянтами. Аморфные гидроксидные фазы постепенно кристаллизуются. Представляют интерес два вопроса: 1) что происходит с сорбированными катионами и 2) каковы направления кристаллизации ОГ, загрязнённых катионами. Исходя из этого, ранее мы исследовали рН-метрическим методом старение свежесозданных и сразу же насыщенных сорбатом (катионами) оксигидридов (ОГ) Fe(III), Cr(III), Al(III), Zr(IV) и Ti(IV) в 0.25 М растворе NaCl при комнатной температуре и периодическом контакте с атмосферой [1]. Было установлено, что старение сопровождается самопроизвольным подкислением суспензии ОГ и частичной десорбцией сорбата, что в наибольшей степени проявляется для ОГ Al с сорбированным  $Cd^{2+}$ , а в наименьшей – для ОГ Cr(III). Второе место по степени десорбции катионов ЦМ после алюминия занимает ОГ Fe(III). Поскольку основное внимание в работе [1] было уделено взаимодействию поверхности оксигидроксида с раствором электролита, в данной работе мы исследовали превращения твёрдой фазы (сорбента): изменение поверхностных свойств и кристаллизацию при старении под влиянием сорбированных катионов ЦМ.

## Эксперимент

Системы для изучения процесса старения готовили следующим образом. В объёме 1.5 л смешивали 1.25л 0.3М раствора NaCl (фоновый электролит), содержащего аликвоту раствора сорбата, рассчитанную так, чтобы концентрация катиона сорбата в системе «сорбент + сорбат + электролит» составляла  $\sim 9$  мг/г Fe(OH)<sub>3</sub>, и 250 мл суспензии, содержащей 0.03 моля сорбента. Использовали растворы солей CuSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Содержание катионов ЦМ в системе «сорбент + сорбат + электролит» составляло, мг/г Fe(OH)<sub>3</sub>: Cu<sup>2+</sup> - 8.9, Ni<sup>2+</sup> - 9.4, Pb<sup>2+</sup> - 8.6, Cr<sup>3+</sup> - 9.8, Cd<sup>2+</sup> - 9.8. Исходную концентрацию сорбата контролировали перед смешением раствора сорбата и суспензии сорбента. Применяли реактивы квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.».

Для получения сорбента использовали метод быстрого щелочного гидролиза раствора Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (53.3 г Fe/л) [2]. Аликвоту этого раствора, соответствующую 0.03 моля Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, разбавляли водой до  $\sim 100$  мл и при постоянном перемешивании и pH-метрическом контроле с помощью лабораторного pH метра «pH 211 Hanna Instruments» с комбинированным электродом «HI 1131В Hanna Instruments» нейтрализовали 2 М раствором NaOH до установления в суспензии pH осаждения 8.5 (pH<sub>ос</sub>), устойчивого в течение  $\sim 5$  мин. Осадок ОГ отделяли от маточного раствора и трижды промывали H<sub>2</sub>O декантацией с применением центрифугирования, каждый раз в течение 5 мин при n=2000 об\мин. Промытый осадок суспендировали в общем объёме воды 250 мл. Суспензию сорбента вносили в раствор сорбата, как указано выше, и корректировали значение величины pH суспензии (pH<sub>суп</sub>) снова до 8.5. Полученную систему в герметически закрытом полиэтиленовом сосуде выдерживали при комнатной температуре (18 $\pm$ 5С°) и периодическом встряхивании без корректировки pH в течение 2-3 лет. Для сравнения был поставлен аналогичный эксперимент по старению сорбента, свободного от сорбата. В течение всего времени выдерживания из системы через определенные, все возрастающие промежутки времени отбирали пробы суспензии по 30-50 мл, измеряли в них при постоянном перемешивании pH суспензии (рис. 1), после чего возвращали пробы в систему.

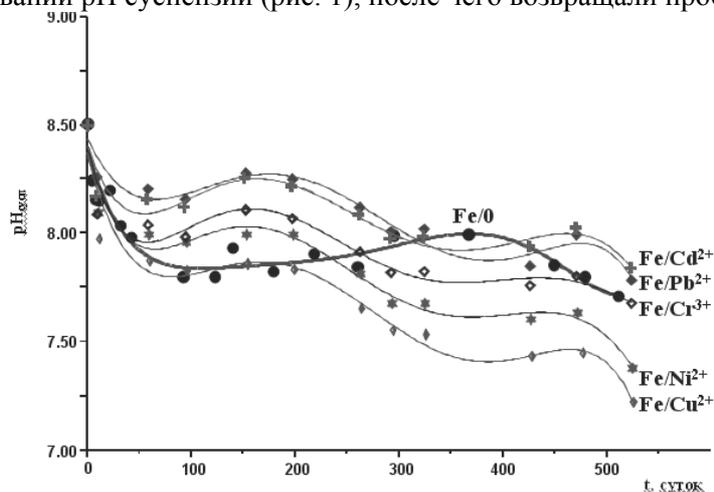


Рис. 1. Изменение pH изучаемых систем с сорбированными катионами ЦМ и без сорбата. По оси абсцисс – время t, суток. По оси ординат – pH суспензии

По окончании выдерживания из системы, после интенсивного перемешивания отбирали пробы суспензии по 30-50 мл, измеряли в них при постоянном перемешивании pH<sub>суп</sub>, после чего отфильтровывали твёрдую фазу и измеряли pH фильтрата (pH<sub>ф</sub>). Фильтрат анализировали атомно-абсорбционным методом на содержание катиона сорбата и сорбента (табл. 1). Всю массу сорбента отделяли от раствора путём декантации с последующей трехкратной отмывкой сорбента от раствора фонового электролита. Отмытый гель сорбента разбавляли до 250 мл и измеряли pH<sub>суп</sub> (табл. 1). Из полученной суспензии отбирали аликвоты, соответствующие  $\sim 0.008$  моля ОГ для экспериментов по определению pH точки нулевого заряда (pH<sub>ТНЗ</sub>) и изучению кинетики реакции гетерогенного гидролиза (ГГ)

комплекса  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  (табл. 2). Константа скорости ( $K_n$ ) этой реакции употребляется нами в качестве дополнительной характеристики основных свойств поверхности ОГ [3-5]. Часть сорбента отделяли от раствора и определяли брутто-состав гидрогеля, как описано в работах [3, 6]. При этом навески гелей сначала сушили до постоянной массы при  $110^\circ\text{C}$  определяя количество интермециллярной воды -  $x$ , после чего прокаливали при  $950-1050^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Результаты представлены в таблице 3. Часть геля сушили в вакуумном эксикаторе в чашке Петри над едким натром до постоянной массы. Гель в процессе сушки распался на ряд плоских изометрических фрагментов, и на поверхности соприкосновения со стеклом в каждом фрагменте было обнаружено спиралевидное растрескивание (рис. 2). Высушенный ОГ исследовали методом рентгенодифракционного анализа на дифрактометре ДРОН-2 с использованием  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения (монохроматор - графит). Дифрактограммы представлены на рис. 3.

## Результаты и обсуждение

Как мы отмечали в работе [1], по мере старения системы с различными сорбатами - катионами ЦМ подкисляются в различной степени. Изученные здесь системы отличаются от систем, описанных в работе [1] тем, что в течение всего времени старения объём газовой фазы над раствором был постоянен, тогда как в ранее изученных системах, объём газовой фазы увеличивался по мере отбора проб из системы. На рисунке 1 отражены результаты периодического измерения  $\text{pH}_{\text{сусп}}$  в исследуемых системах в течение 1.5 лет. Видно, что изменения  $\text{pH}_{\text{сусп}}$  во всех системах с сорбированными катионами ЦМ имеют сходный волнообразный характер. Относительно резкое снижение  $\text{pH}_{\text{сусп}}$  в продолжение первых 50 суток, затем два периода метастабильности между 100-250 сутками и 350-450 сутками. Наибольшее снижение  $\text{pH}$  в системах  $\text{Fe}/\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}/\text{Ni}^{2+}$ , а наименьшее в системе  $\text{Fe}/\text{Cd}^{2+}$ , затем  $\text{Fe}/\text{Pb}^{2+}$ . Характер изменения  $\text{pH}$  в системе со свободным сорбентом несколько иной: после первоначального падения  $\text{pH}$  следует продолжительный период метастабильности от 100 до 300 суток. Значение  $\text{pH}_{\text{сусп}}$  в системе перед окончательным разделением жидкой и твердой фазы приведены в таблице 1. Влияние катиона ЦМ на степень подкисления суспензии выглядит следующим образом:  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cd}$ . В работе [1] была получена последовательность  $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cr}$ . Такое различие в рядах влияния катионов связано с  $\text{CO}_2$ , которого в ранее изученных системах было больше по причине постоянного возрастания объёма газовой фазы, что, вероятно, вызвало более интенсивное подкисление. В частности,  $\text{pH}$  начала осаждения  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  7.8; в ранее изученной системе  $\text{Fe}/\text{Cd}^{2+}$   $\text{pH}_{\text{сусп}}$  [1] после выдержки составил 6.63, в настоящей работе 7.90, и соответственно уменьшилась десорбция кадмия с 49 до 9.7%. Для всех систем наблюдается заметный суспензионный эффект  $\Delta\text{pH}$  (табл. 1). Видно, что наименьшее различие кислотно-основных свойств поверхности свободного сорбента и сорбента с сорбированными катионами наблюдается для систем  $\text{Fe}/\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Fe}/\text{Cr}^{3+}$ , и наибольшее – в системе  $\text{Fe}/\text{Cu}^{2+}$ . Как отмечали ранее [1], самопроизвольное подкисление систем сопровождается частичной десорбцией сорбированных катионов, причём максимальная десорбция наблюдается для  $\text{Cd}^{2+}$  (табл. 1). Центральный катион сорбента в раствор не переходит.

Таблица. 1 Данные измерения  $\text{pH}$  в системах после выдержки в течение 1.5-2.5 лет

Системы $\text{Fe}/\text{M}^{z+}$		$\text{Fe}/0$	$\text{Fe}/\text{Cu}^{2+}$	$\text{Fe}/\text{Ni}^{2+}$	$\text{Fe}/\text{Pb}^{2+}$	$\text{Fe}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Fe}/\text{Cd}^{2+}$
pH	суспензии	7,98	6,94	7,30	7,66	7,56	7,90
	фильтрата	7,31	6,88	6,92	7,12	6,85	7,16
	$\Delta\text{pH}=\text{pH}_{\text{сусп}}-\text{pH}_{\text{ф}}$	0,67	0,06	0,38	0,54	0,71	0,74
	суспензия отмытого геля	7,49	4,86	5,27	5,00	6,20	6,78
Десорбция, $\text{M}^{z+}$ %		-	0,1	0,05	0,5	0,8	9,7

Таблица. 2 Характеристики кислотно-основных свойств поверхностей феррогелей после выдержки в течение 1.5-2.5 лет

Характеристики		Состав системы						
		Fe/0 св. <sup>1</sup>	Fe/0	Fe/Cu <sup>2+</sup>	Fe/Ni <sup>2+</sup>	Fe/Pb <sup>2+</sup>	Fe/Cr <sup>3+</sup>	Fe/Cd <sup>2+</sup>
pH <sub>ТНЗ</sub> фон NaCl, моль/л	0,1	8,58	7,78	6,71	6,99	7,31	7,43	7,68
	1,0	8,16	7,50	6,74	7,08	7,38	7,51	7,89
K <sub>н</sub> ·10 <sup>4</sup> с <sup>-1</sup>	60 <sup>0</sup> C, 1M NaCl	3,75± 0,54	1,19± 0,15	1,53 ± 0,15	1,48 ± 0,14	0,59 ± 0,07	1,57 ± 0,09	0,44 ± 0,01

Ранее нами было установлено [7], что истинная ТНЗ феррогелей в хлоридной среде соответствует pH<sub>ТНЗ</sub> 8.1 при pH<sub>ос</sub> 8.1. Поскольку pH<sub>ТНЗ</sub> феррогелей при других pH<sub>ос</sub> зависит от концентрации электролита, мы приводим в таблице 2 сравнительные данные при двух разных концентрациях электролита NaCl. Приводим также значения K<sub>н</sub> реакции ГГ комплекса [FeCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Из таблицы 2 видно, что в результате выдержки в выше указанных условиях pH<sub>ТНЗ</sub> снизилось как для феррогеля, свободного от сорбата, так и для феррогелей с сорбированными катионами ЦМ, по сравнению с pH<sub>ТНЗ</sub> свежесозданного феррогеля. Однако снижение pH<sub>ТНЗ</sub> значительно выше во втором случае. Самое большое снижение pH<sub>ТНЗ</sub> наблюдается для системы Fe/Cu<sup>2+</sup>, а затем для системы Fe/Ni<sup>2+</sup>. Видно также, что состояние поверхности этих двух систем близко к истинной ТНЗ состаренного ОГ<sup>2</sup>, т.е. к нейтральной поверхности (феррогели с примесными катионами). Для этих систем истинный pH<sub>ТНЗ</sub> составляет ~6.7 и ~7.0, соответственно, что очень близко к pH<sub>ос</sub> Cu(OH)<sub>2</sub> и Ni(OH)<sub>2</sub> [8]. В остальных случаях поверхность феррогелей более или менее далека от истинной ТНЗ. По основности больше всего похожа на свободный от сорбата состаренный Fe/0 система Fe/Cd<sup>2+</sup> в 0.1 M NaCl и система Fe/Cr<sup>3+</sup> в 1.0 M NaCl. Далее, скорость ГГ в состаренных системах также значительно ниже, чем для свежесозданного феррогеля с тем же pH<sub>ос</sub>, но корреляция с pH<sub>ТНЗ</sub> отсутствует; возможно, это связано с изменением удельной поверхности гидрогеля. Для систем Fe/Cu<sup>2+</sup>, Fe/Ni<sup>2+</sup> и Fe/Cr<sup>3+</sup> значения K<sub>н</sub> практически совпадают и превышают соответствующую величину для свободного сорбента, выдержанного в течение 1.5 лет. Гетерогенный гидролиз сопровождается побочным процессом - десорбцией ранее сорбированных катионов ЦМ. Это происходит, по-видимому, из-за общего подкисления системы при ГГ. Так, в наибольшей степени при ГГ десорбируется Cd<sup>2+</sup> ~ 26 %, затем Pb<sup>2+</sup> ~ 15%, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> ~ 2%, Cu<sup>2+</sup> ~ 0.8%. По-видимому, это опять таки связано с pH<sub>ос</sub> соответствующих ОГ ЦМ.

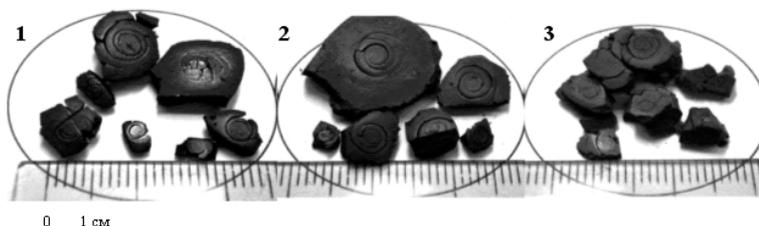


Рис. 2. Спиралевидные растрескивания на поверхности высушенных образцов.  
1 – свежесозданный ОГ Fe(III); 2 – состаренный ОГ Fe(III) с Cr<sup>3+</sup>; 3 – состаренный ОГ Fe(III) с Cd<sup>2+</sup>.

Как было отмечено выше, при сушке гидрогелей на поверхности, изолированной от атмосферы, возникают спиралевидные растрескивания (рис. 2). Аналогичную картину наблюдали авторы работы [10] при созревании оксигидратных гелей под слоем раствора сорбата или воды. Авторы [10] рассматривали это как макроскопическое отражение

<sup>1</sup> Fe-гель свежесозданный

<sup>2</sup> pH<sub>ТНЗ</sub> состаренного ОГ, естественно, отличается от pH<sub>ТНЗ</sub> свежесозданного

существования спиралевидных гелевых образований на микроуровне в результате закручивания металл-кислородных цепей в фазе раствора.

Возможно, наблюдаемое явление относится к процессам самоорганизации в нелинейных системах<sup>3</sup>. Мы имеем дело с химико-механической макросистемой. Систему составляют поверхность стекла и гель с непрерывно изменяющимся составом (за счет удаления воды). Силы сцепления на границе раздела зависят от содержания воды в геле в области контакта. Напряжения, возникающие при усыхании образца, релаксируют при возникновении трещин. Трещины способствует интенсивному выносу воды из области контакта гель-стекло, и одновременно способствуют релаксации напряжений и стимулируют их возникновение путем выноса воды. Эта особенность трещин реализуется в некоторой локальной (круглой) области контакта гель-стекло и трещины развиваются спирально до тех пор, пока все напряжения в данной локальной области геля не снизятся до приемлемого уровня. К этому моменту гель полностью отрывается от стекла. Трещины при этом имеют вид спиралей или концентрических колец (эллипсов). Однако возникновение спиралевидного растрескивания изометрических частиц при высыхании можно объяснить также синерезисом [11], который вызывает образование полостей в геле. Полости, образующиеся в результате синерезиса, должны располагаться по спирали или в виде разорванного круга, поскольку при высыхании геля диффузия молекул воды происходит от центра к краям изометрической частицы (рис. 2).

Данные, приведенные в таблице 3, показывают, что все состаренные феррогели содержат значительно меньше как связанной, так и интермицеллярной воды, по сравнению со свежесаженным феррогелем. Наибольшая потеря воды при старении наблюдается в системах Fe/Pb<sup>2+</sup> и Fe/Cd<sup>2+</sup>. Наиболее близка в этом отношении к свободному от сорбата феррогелю система Fe/Cr<sup>3+</sup>, что, по-видимому, объясняется близостью характеристик ионов Fe<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup> (заряд и ионный радиус [8]). Система Fe/Cu<sup>2+</sup> и Fe/Ni<sup>2+</sup> также очень близки друг к другу, что можно объяснить сходством соответствующих характеристик катионов Cu<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>. Резкое снижение содержания воды в системах Fe/Pb<sup>2+</sup> и Fe/Cd<sup>2+</sup>, вероятно, объясняется тем, что заполняющие поверхность сорбированные катионы Pb<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> обладают низким зарядом и большими радиусами, вследствие чего они менее гидратированы, чем другие сорбированные катионы. Ранее нами было установлено [9], что при старении и высушивании феррогелей, полученных вышеописанным способом, всегда получается гематит. Катионы Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup>, очевидно, не мешают образованию гематита (рис. 3а), тогда как катионы Pb<sup>2+</sup> и Cr<sup>3+</sup> способствуют образованию примеси гётита при кристаллизации (рис. 3б). Несколько уширенные пики на дифрактограммах свидетельствуют о высокой дисперсности образующихся оксидов.

Таблица 3. Состав выдержанных ОГ Fe(III) с сорбированными ЦМ, [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·yH<sub>2</sub>O]·xH<sub>2</sub>O

Содержание воды	Состав системы						
	Fe/0 св. <sup>1</sup>	Fe/0	Fe/Cu <sup>2+</sup>	Fe/Ni <sup>2+</sup>	Fe/Pb <sup>2+</sup>	Fe/Cr <sup>3+</sup>	Fe/Cd <sup>2+</sup>
	Продолжительность выдержки, суток						
	0	582	827	951	964	979	991
x*	155,76	73,92	62,10	59,70	36,17	76,54	30,04
y**	1,07	1,62	0,74	0,82	0,71	1,02	0,51
x+y	156,82	75,54	62,84	60,51	36,88	77,56	30,54

\* x - количество H<sub>2</sub>O, отщепляющееся при сушки до постоянной массы при 110<sup>0</sup>С; \*\* y - количество H<sub>2</sub>O отщепляющееся при прокालке

<sup>3</sup> Авторы благодарят д.г.-м.н., проф., В.И. Ракина из института геология КомиНЦ УрО РАН за обсуждение наблюдаемого явления

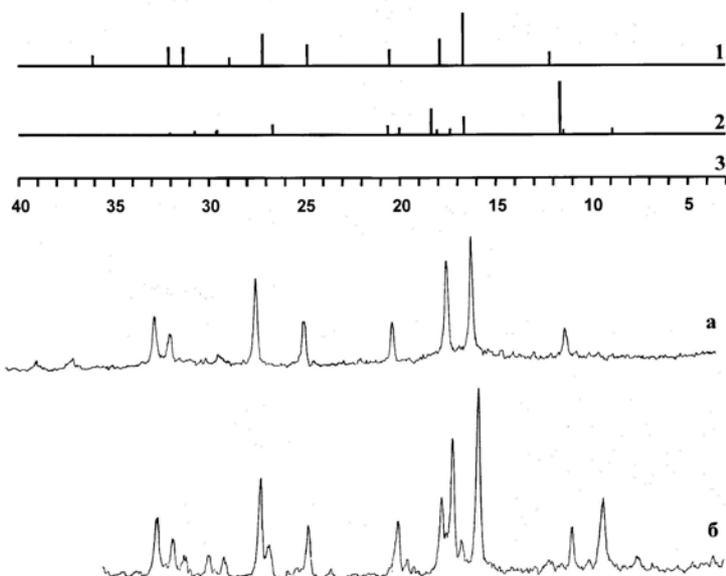


Рис. 3. Дифрактограммы образцов оксигидроксидов железа(III) с примесью катионов ЦМ, состаренных в 0.25М растворе NaCl в течение 1.5-3 лет.

1 - образцовая дифрактограмма гематита; 2 - образцовая дифрактограмма гётита; 3- линейка, показывающая величины углов отражения: а - типичная дифрактограмма для экспериментальных образцов, кристаллизация по типу гематита (1): Fe/0, Fe/Cu<sup>2+</sup>, Fe/Ni<sup>2+</sup>, Fe/Cd<sup>2+</sup>; б - типичная дифрактограмма для экспериментальных образцов, кристаллизация по типу гематита (1) с примесью гётита (2): Fe/Pb<sup>2+</sup>, Fe/Cr<sup>2+</sup>

## Заключение

Феррогели с сорбированными катионами ЦМ в результате старения в вышеуказанных условиях полностью кристаллизуется с образованием гематита или гематита с примесью гётита. Этим объясняется снижение  $K_n$  ГГ [4], а также снижение рН<sub>ТНЗ</sub>. Несмотря на высокую, по-видимому, дисперсность образующихся оксидов, кристаллизация всё же, вероятно, сопровождается уменьшением удельной поверхности оксигидроксида.

## Список литературы

1. Печенюк С.И., Семушин В.В., Кашулина Т.Г. Старение оксигидроксидных сорбентов, насыщенных катионами цветных металлов// Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Т.11 Вып. 4. С.633-669.
2. Печенюк С.И., Рогачев Д.Л., Кузьмич Л.Ф., Касиков А.Г. Попова Р.А., Залкинд О.А. Оксигидраты, полученные быстрым гидролизом концентрированных растворов солей Fe(III)// Журн.неорг. химии. 1985. Т.30. № 2. С.311-316.
3. Печенюк С.И., Семушин В.В. Сорбционные свойства свежесозданных алюмогелей// Изв. РАН. Серия хим. 2003. №1. С.60-64.
4. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на неорганических сорбентах// Наука. Ленинград. 1991, С. 248.
5. Печенюк С.И., Калинкина Е.В. Сорбционные свойства цирконогелей// Изв.АН, Сер. хим. 1996. № 11. С. 2653-2657
6. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф. Изменение состава гидрогелей оксигидроксидов металлов при старении в растворах электролитов.// Журн. неорган. химии. 2000. Том 45. № 9. С.1462-1467.

7. Печенюк С.И. Сорбционные свойства гидрогелей оксигидроксидов переходных и р-металлов // Изв. АН. Сер. хим. 1999. №2. С.229-237.

8. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений, Издательство «Химия», Ленинград, 1983, 390 с.

9. Печенюк С.И., Михайлова Н.Л., Кузьмич Л.Ф., Макарова Т.И. Физико-химические исследования ксерогелей оксигидроксидов железа(III), хрома(III), и индия(III). // Журн. неорган. химии. 2003. Том 48. № 2. С.1255-1265.

10. Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Лымарь А.А., Белканова М.Ю., Потёмкин В.А. Направление структурообразования оксигидратных гелей циркония и редкоземельных элементов // Журн. структурн. химии. 2006. Том 47. № 1. С.146-151.

11. Scherer G.W. Structure and properties of gels // Cement and Concrete Research. 1999. V.29. P.1149-1157.



## К вопросу о химизме сорбционного взаимодействия ионов с гидроксидами металлов

Зеленин В.И., Сагалова М.С., Сухарев С.Б., Денисова Э.И.

*Уральский государственный технический университет, Екатеринбург*

### Аннотация

В работе представлен анализ сорбционного взаимодействия ионов с гидроксидами металлов на основе сопоставления экспериментальных результатов и теоретических и эмпирических моделей

### Введение

Отсутствие теории сорбции, способной описать всю совокупность элементарных актов этого процесса, вызывает необходимость создания полуколичественных моделей сорбционного взаимодействия, которые помогают делать прогнозы поведения сорбентов в определенных условиях, являясь при этом промежуточным этапом на пути создания теоретической базы для более совершенных моделей. Одним из направлений моделирования является обобщение экспериментального материала на основе анализа корреляционных зависимостей сорбции с характеристиками состояния сорбированных форм в фазе сорбента.

### Анализ закономерностей сорбционного взаимодействия

В наших исследованиях подтверждается также отмеченная в литературе [1, 2] зависимость сорбируемости от прочности гидрокомплексов ионов металлов сорбата, что свидетельствует о возможности их образования в начальной стадии сорбции, например, за счет водородных связей. Свойства гидросоединений характеризуются константами ионизации ( $pK_f$ ) акваионов и энергией образования ( $\Delta G_{гк}$ , ккал/моль) нейтрального гидрокомплекса. Для сорбции ионов на гидроксиде железа наблюдаются следующие зависимости:

	Fe	Cr	Al	Cu	Zn	Co	Ni
$pK_f$	2,2	3,8	5,1	6,8	8,8	8,9	10,6
$\Delta G_{гк}$	167,2	207,3	229,9	59,5	131,5	123,5	86,1
S	2,95	2,26	1,5	0,99	0,88	0,51	0,38

S - величина сорбции ( $\Gamma$ , мг-ат/г) этих ионов на гидроксиде железа из стехиометрических фторидных растворов. Сравнивая приведенные значения для двух- и трехвалентных металлов внутри групп и между ними, можно сделать вывод - сорбционное взаимодействие идет через образование гидрокомплексов (гидросоединений), и величина сорбции зависит от их свойств ( $\Delta G_{гк}$ ,  $pK_f$ ). С увеличением прочности связей растет сорбционная емкость. Логичным представляется предположение о связи прочности других

соединений, образующихся в процессе сорбции на гидроксидах, с величиной сорбируемости ионов металлов, их образующих. Это подтверждается результатами исследований сорбции ванадия и молибдена, селена и теллура, находящихся в растворе в анионной форме. Сорбируемость в данных системах выше в условиях, способствующих образованию соединений сорбата с металлом гидроксида. На хемосорбцию этих ионов указывает значительное превышение сорбируемости над обменной емкостью гидроксидов при высокой концентрации сорбата, положительное влияние на сорбцию добавок аммонийных или натриевых солей, оказывающих высаливающее действие при фазообразовании и стабилизирующих состояние полимеризованных ионов. Растворимость образующихся соединений металлов также определяет величину их сорбции. Например, сорбируемость селенит-, теллуригит- и теллуригит-ионов, способных образовывать нерастворимые соединения с металлом гидроксида, существенно выше сорбируемости селенат-ионов, соединения с которыми растворимы. Аналогичный эффект наблюдается при сорбции мышьяка на гидроксидах металлов.

О характере установленных зависимостей можно судить, рассматривая известные теоретические и эмпирические модели сорбционного взаимодействия. Равновесную сорбцию обычно характеризуют коэффициентом распределения [3].

$$K = (V_f c N_A)^{-1} \sum_j O_j n_j \varphi(\chi_f, t) d\chi_j,$$

где  $V_f$  - объем сорбирующей фазы,  $N_A$  - число Авогадро.

При приближении к равновесию функция  $\varphi(\chi_f, t)$  сужается, величины  $O_j$  и  $n_j$  (доля заполненных центров сорбции и число центров) становятся независимыми от  $\chi_f$  (параметр состояния сорбирующей частицы в фазе сорбента), число всех центров, кроме наиболее устойчивых, уменьшается, а коэффициент  $K$  стремится к значению

$$K_e = K_o \exp - \left( \frac{\Delta F}{kT} \right) \quad (1),$$

где  $K_o$  - отношение коэффициентов термодинамической активности сорбата в фазе сорбента и в среде,  $\Delta F$  - стандартное изменение свободной энергии сорбата в процессе сорбции, которое в случае образования в процессе сорбции гидроксиокомплексов или других соединений в фазе сорбента связано с изменением свободной энергии образования этих соединений -  $\Delta G$ . Последнюю можно определить по справочным данным и используя различные эмпирические зависимости. Одна из таких зависимостей приведена в [4].

$$\Delta F_{R_{ij}}^0 = -4,184 \frac{c_{ij}}{b_{ij}} (K_i - A_j)^{n_j} \quad (2)$$

где  $\Delta F_{R_{ij}}^0$  - расчетная энтальпия реакции образования оксидного соединения  $b_{ij}B_i c_{ij}C_j$ ;  $c_{ij}/b_{ij}$  - отношение стехиометрических коэффициентов;  $K_i$  - параметр  $i$ -го катиона, характеризующий основность оксида  $B_i$  или стабильность образующегося катиона;  $A_j$  - параметр  $j$ -го аниона, характеризующий кислотность оксида  $C_j$ ;  $n_j$  - характеристический параметр аниона.

Для расчетов использовалась методика, изложенная в [4], по которой энтальпия реакции образования сложного оксидного соединения ( $b_{ij}B_i c_{ij}C_j$ ) из оксидов  $B_i$  и  $C_j$  в стандартных условиях рассчитывается по формуле (2). Параметр  $A_j$  для  $CO_3^{2-}$  был выбран за точку отсчета и приравнен к нулю. Поэтому полученные величины  $A_j$  характеризуют устойчивость  $j$ -го аниона по сравнению с устойчивостью карбонатного аниона. В соответствии с предполагаемым составом исследуемых образцов характеристические коэффициенты для катионов реакций образования сложных веществ из оксидов для ионов  $Ag^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$  и  $ZrO_3^{2-}$  рассчитывались, с использованием известных энтальпий образования возможных соединений, энтальпий образования оксидов и уже найденных авторами работы [4] характеристических коэффициентов анионов.

С учетом полученных стандартных энтальпий образования соединений и энтальпий образования оксидов рассчитывались стандартные энтальпии реакций по формуле:

$$\Delta H_{R_{ij}}^0 = \Delta H_{298}^0 (b_{ij} B_i c_{ij} C_j) - b_{ij} \Delta H_{298}^0 (B_i) - c_{ij} \Delta H_{298}^0 (C_j), \quad (3)$$

Подбирая с помощью программного обеспечения MS Excell'97 параметр  $K_i$ , можно приравнять расчетную стандартную энтальпию реакции образования к найденной из табличных данных. Таким образом, находились характеристические параметры для катионов (для каждой реакции). Затем, из набора параметров для каждого катиона, находилось среднее. На основе созданной базы данных по катионам ( $K_i$ ) подобным же образом находились характеристические коэффициенты  $A_j$  и  $n_j$  для анионов. Варьированием данных по коэффициентам ( $A_j$  и  $n_j$ ) так, чтобы энтальпия реакции образования была равна энтальпии, рассчитанной по (3), находились неизвестные характеристические коэффициенты для анионов.

Затем усреднением коэффициентов для одного аниона, найденных из реакций образования различных сложных оксидов, получались табличные характеристические коэффициенты ( $A_j$  и  $n_j$ ). Средняя ошибка, возникающая при расчетах по использованной методике и сравнении с известными термодинамическими параметрами, составляет 3%.

Определение  $\Delta H$  по приведенной методике носит оценочный характер, но оно в определенной степени помогает понять механизм сорбции и прогнозировать ее эффективность. Величина  $(K_i - A_j)^{nj}$  характеризует разницу в кислотно-основных свойствах взаимодействующих веществ и, в итоге, прочность продуктов взаимодействия. Рассчитанные нами значения  $K_i$  и  $A_j$  и приведенные в [4] сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Оценка параметров катионов и анионов

Катион	$K_i$	Анион	$A_j$	$n_j$
$Mn^{2+}$	7,00	Карбонат	0*	1,47
$Ca^{2+}$	11,86	Силикат	3,23	1,39
$Si^{2+}$	16,60	Алюминат	6,48	1,30
$Ba^{2+}$	17,03	Вольфрамат	-2,10	1,39
$Na^+$	19,04	Молибдат	-0,13	1,42
$Y^{3+}$	6,11	Феррит	1,69	1,36
$La^{3+}$	8,54	Цирконат	7,56	1,38
$Ag^+$	6,13			
$Mg^{2+}$	8,20			
$Fe^{2+}$	7,71			
$Co^{2+}$	7,04			
$Ni^{2+}$	7,17			
$Cu^{2+}$	4,80			
$Zn^{2+}$	5,98			
$Cd^{2+}$	7,02			
$Pb^{2+}$	6,17			
$Al^{3+}$	3,98			
$Fe^{3+}$	3,62			
$Zr^{4+}$	5,93			

## Заключение

В результате анализа закономерностей сорбционного взаимодействия ионов с гидроксидами металлов установлена количественная взаимосвязь сорбции ионов с прочностью их гидроксокомплексов и термодинамическими параметрами гипотетических соединений между участниками процесса сорбции.

### Список литературы

1. Пахолков В.С., Марков В.Ф. Сорбция элементов 2 группы периодической системы из растворов фтористого аммония гранулированной окисью железа. //Изв. вузов. Цветная металлургия. 1976. №6. с.19-23.
2. Пахолков В.С., Марков В.Ф. Сорбция ионов некоторых элементов III группы периодической системы их растворов фтористого аммония гранулированной гидроокисью железа. //Изв. вузов. Цветная металлургия. 1977. №2. с.159-162.
3. Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Сигейкин Г.И. Механизм сорбции и прогнозирование поведения сорбентов в физико-химических системах. //Успехи химии, 71(2) 2002, с.159-178.
4. Расчет термодинамических характеристик некоторых оксидных соединений редкоземельных элементов / О.А. Морозова, В.Ф. Корнюшко, С.С. Коровин, Е.М. Авжиева // Химия и технология редких и рассеянных элементов. Сборник трудов. Ленинград. 1990. с.120-126.



## Вязкостные, электропроводящие и спектральные свойства растворов моногидрохлорида лизина

Агупова М.В., Бобрешова О.В., Карпов С.И.

*Воронежский государственный университет, Воронеж*

### Аннотация

Изучены вязкостные, электропроводящие и спектральные свойства растворов  $\text{LysHCl}$  в широком диапазоне концентраций при различных температурах. Обнаружено, что в растворах моногидрохлорида лизина в области концентраций 1,5 – 2,0 моль/л наблюдается максимум удельной электропроводности и увеличение скорости роста динамической вязкости. Это обусловлено межмолекулярными взаимодействиями, что ведет к образованию ассоциатов аминокислота-аминокислота, аминокислота-вода. На основании анализа энергии активации электропроводности исследуемых растворов показано, что к исходному гидродинамическому механизму электропроводности добавляется прототропный механизм по связям аминокислота - аминокислота, аминокислота-вода. Проведена оценка ион - ионных взаимодействий по уравнению Джонса-Дола. Показано, что в исследуемых растворах усиливается взаимодействие между ионами лизина и гидроксил ионами воды. Это указывает на уменьшение количества несвязанной воды в исследуемых растворах. По данным ИК- спектроскопии было подтверждено снижение количества несвязанной воды

### Введение

В настоящее время аминокислоты находят широкое применение в пищевой, фармакологической, сельскохозяйственной промышленности. Особое место занимает аминокислота лизин ( $\alpha, \epsilon$ - диаминокапроновой кислота), повышенный интерес к которой обусловлен широким спектром действия. Данная аминокислота участвует в образовании коллагена, в выработке антител, гормонов и ферментов, оказывает противовирусное действие, особенно в отношении вирусов, вызывающих герпес и острые простудные инфекции. Недостаток лизина в организме может выражаться в развитии усталости, неспособности к концентрации, раздражительности, повреждении сосудов глаз, потере волос, анемии и в проблемах в репродуктивной сфере. Кроме того, лизин рекомендуется людям, потребляющим малокалорийную или недостаточно богатую белковыми веществами пищу [1].

Для разработки высокоэффективных технологий разделения, очистки водных растворов  $\text{LysHCl}$ , а так же методов контроля качества таких растворов необходимы сведения об ионных и молекулярных взаимодействиях в системе  $\text{LysHCl-H}_2\text{O}$ , которых в настоящее время недостает. В связи с этим, задачей данной работы стало изучение физико-химических свойств водных растворов моногидрохлорида лизина.

## Эксперимент

Растворы готовили по навеске из сухой соли  $\text{LysHCl}$ . Концентрацию растворов контролировали рефрактометрически. Показатель преломления растворов определяли с использованием термостатированного рефрактометра УРЛ-1 при  $20^\circ\text{C}$ .

Измерение электропроводности растворов проводили при помощи ячейки с платиновыми электродами. Константа ячейки, которую определяли по стандартному раствору хлорида калия, составила  $k=0,46\text{ см}^{-1}$ . Использовали мост переменного тока Р5058 с цифровой индикацией. Частота тока составляла 10 кГц. Для предотвращения контакта с внешней средой при измерениях ячейку помещали в закрытый сосуд.

Вязкость растворов определяли по времени истечения раствора из вискозиметра. Был использован вискозиметр ВПЖ-1 с диаметром капилляра 1,16 мм. Плотность раствора определяли денситометрически.

Температуру при измерениях поддерживали с помощью термостата UTU-4. Точность термостатирования составляла  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Все измерения производили 3 – 5 раз. Статистическую обработку результатов проводили по статистике Стьюдента с доверительной вероятностью 0,95 [2]. Относительная ошибка определения сопротивления раствора не превышала 5%, вязкости – 1%.

ИК – спектры образцов регистрировали методом тонкой пленки раствора между двумя прозрачными в ИК - области пластинами кремния Si [3] на ИК спектрометре с Фурье преобразованием ФСМ 1201 в диапазоне волновых чисел от 400 до  $4000\text{ см}^{-1}$  и расширением  $4,0\text{ см}^{-1}$ . На пластинку кремния исследуемые растворы наносили микрошприцом объемом 20 мкл.

## Обсуждение результатов

В работах [4, 5] изучены вязкостные, электропроводящие и оптические свойства моногидрохлорида лизина. Показано, что до концентрации 0,5 – 1 моль/л (при различных температурах) рост удельной электропроводности растворов моногидрохлорида лизина практически линейен, при концентрациях 1,0 - 1,5 моль/л он замедляется и достигает максимума при 1,5 – 2,0 моль/л. При этом начало замедления роста электропроводности с концентрацией и положение максимума сдвигаются с повышением температуры в сторону больших концентраций, что связано с разупорядочением структуры воды с ростом температуры, которое приводит к облегчению трансляционного движения ионов-переносчиков тока. Зависимость динамической вязкости растворов моногидрохлорида лизина от концентрации имеет линейный участок до концентрации 0,5 – 1,0 моль/л. С дальнейшим увеличением концентрации рост вязкости раствора ускоряется. При этом, чем ниже температура эксперимента, тем раньше с ростом концентрации начинается резкое увеличение вязкости. Замедление роста электропроводности и резкий рост вязкости наблюдаются практически при одних и тех же концентрациях раствора (около 0,5 моль/л при  $20^\circ\text{C}$  и около 1 моль/л при  $70^\circ\text{C}$ ). По-видимому, замедление роста электропроводности связано с возрастанием межмолекулярных взаимодействий, образованием ионных двойников и, возможно, образованием ассоциатов аминокислота - аминокислота, что находит свое отражение в резком увеличении вязкости раствора. Смещение перегиба на кривой вязкости и максимума на кривой электропроводности в сторону больших концентраций с ростом температуры обусловлено влиянием теплового движения на скорость перемещения ионов и разрушением структуры воды.

В табл. 1 представлены более полные значения по сравнению с [5] энергий активации вязкого течения и удельной электропроводности для растворов  $\text{LysHCl}$  рассчитанные из температурной зависимости вязкости и электропроводности растворов в широком диапазоне концентраций.

Таблица 1. Энергия активации вязкого течения  $E_a^n$  и энергия активации электропроводности  $E_a^\lambda$  растворов LysHCl

C, моль/л	$E_a^n, \pm 0,02, \text{кДж/моль}$	$E_a^\lambda, \pm 0,05, \text{кДж/моль}$
0,13	15,28	11,74
0,25	15,62	11,20
0,50	16,59	10,71
0,75	17,53	8,64
1,00	17,66	7,09
1,50	21,29	8,58
2,00	22,14	8,80
2,25	23,71	9,69
2,50	25,08	8,32
3,00	28,55	9,52
3,50	29,48	11,09

Энергия активации вязкого течения  $E_a^n$  растворов LysHCl с концентрацией ниже 0,5 моль/л близка к  $E_a^n$  для воды, которая составляет 15,12 кДж/моль в широком интервале температур [6]. Это указывает на то, что небольшое количество соли лизина незначительно влияет на структуру воды. С ростом концентрации  $E_a^n$  возрастает. Это объясняется тем, что с увеличением концентрации ионы аминокислоты образуют пространственные ассоциаты, которые затрудняют перестройку структуры раствора при течении.

Энергия активации электропроводности моногидрохлорида лизина при невысоких концентрациях близка к  $E_a^\lambda$  хлорида натрия, которая в этом же интервале температур изменяется от 12,9 до 11,8 кДж/моль с изменением концентрации от 0,01 до 5 моль/л, что указывает на одинаковый механизм проводимости - гидродинамический.

Энергия активации электропроводности с ростом концентрации до 1,5 моль/л уменьшается в полтора раза, при этом параллельно увеличивается энергия активации вязкого течения. Можем предположить, что к вязкостному механизму проводимости в растворах моногидрохлорида лизина добавляется прототропный механизм проводимости по связям аминокислота – аминокислота. После концентрации 1,5 моль/л наблюдается возрастание энергии активации электропроводности. Мы полагаем, что рост энергии активации электропроводности связан с разрушением структуры воды ионами лизина, резким увеличением вязкости растворов и образованием ассоциатов аминокислота – аминокислота. Незначительный рост  $E_a^\lambda$ , на фоне роста энергии активации вязкого течения, может свидетельствовать о том, что в исследуемой системе присутствуют переносчики электричества, для которых вязкость среды не столь существенна, что так же подтверждает наличие прототропного механизма проводимости в исследуемых растворах. Проводимость в растворах низких концентраций обеспечивают преимущественно ионы лизина и анионы хлора, однако возможно участие в переносе электричества протонов по эстафетному механизму как по водородным связям вода-аминокислота, так и по связям аминокислота-аминокислота в ассоциатах, которые могут образовываться при высоких концентрациях раствора. При этом перенос протона может осуществляться путем туннельного перехода между ионными формами аминокислоты. Перенос протона по связям между катионами лизина возможен при наличии в их структуре групп COOH и NH<sub>2</sub>.

При увеличении энергетических затрат на течение раствора, что выражается в росте энергии активации вязкого течения, ассоциаты способствуют переносу электричества по прототропному механизму, в результате чего энергия активации электропроводности раствора остается достаточно низкой. Этим же обусловлено и более низкое значение энергии активации электропроводности раствора моногидрохлорида лизина, чем можно было бы ожидать исходя из низкой подвижности и больших размеров этого органического иона.

Для оценки взаимодействия растворенных ионов с ионами воды была построена зависимость в координатах  $(\eta_r - 1) \cdot C^{-1/2}$  от  $\sqrt{C}$  для растворов с концентраций до 1,0 моль/л при 25<sup>0</sup> С (рис. 1). Расчет производился по уравнению Джонса-Дола [7]

$$(\eta_r - 1) \cdot C^{-1/2} = A + B\sqrt{C},$$

где  $\eta_r$  – относительная вязкость раствора; В отвечает за взаимодействия растворенных ионов с ионами растворителя; А – за электростатические взаимодействия растворенных ионов между собой. Уравнение Джонса-Дола справедливо для разбавленных растворов (при увеличении концентрации нарушается линейная зависимость).

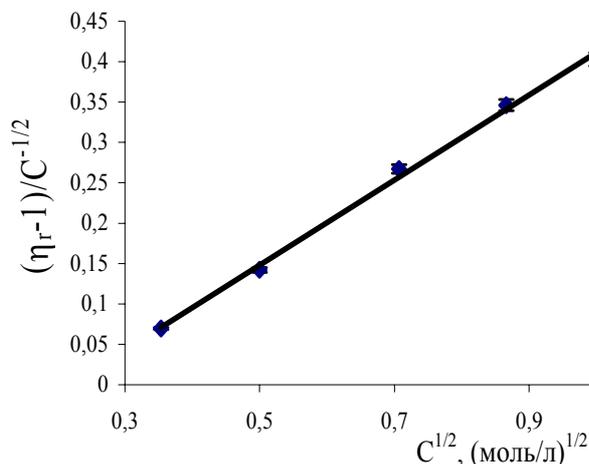


Рис. 1. Зависимость  $(\eta_r - 1) \cdot C^{-1/2}$  от  $\sqrt{C}$  для водных растворов LysHCl при температуре 25<sup>0</sup>С

Зависимость имеет линейный характер с величиной достоверности аппроксимации  $R^2$  0,997.

Большое значение коэффициента В (0,5267 л/моль при 25<sup>0</sup>С) для растворов моногидрохлорида лизина (для ионов натрия коэффициент В составляет 0,0863 л/моль[7]) указывает на то, что в исследуемых растворах усиливается взаимодействие между ионами лизина и гидроксил ионами воды. Можно предположить, что с увеличением концентрации LysHCl, количество несвязанной воды в исследуемом растворе уменьшается.

Для подтверждения наших предположений об образовании ассоциатов аминокислота-аминокислота и структурных изменений в растворах LysHCl при концентрациях 1,0-2,0 моль/л нами были получены спектральные характеристики данных растворов. Спектры, полученные методом ИК – спектроскопии, представлены на рис. 2.

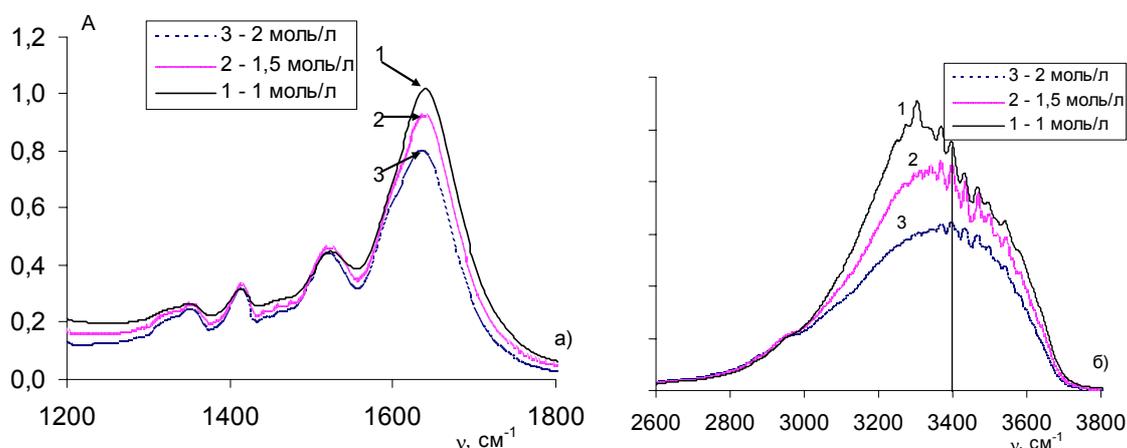


Рис.2. ИК – спектры водных растворов LysHCl с концентрацией: 1 - 1,0 моль/л; 2 – 1,5 моль-л; 3 – 2,0 моль/

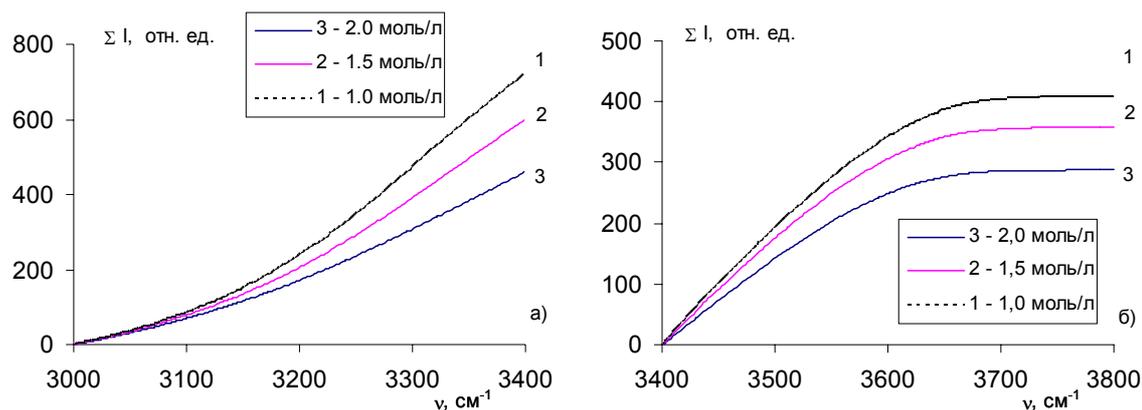


Рис.3. Суммарная интенсивность полос в ИК – спектрах водных растворов LysHCl с концентрацией: 1 -1,0 моль/л; 2 – 1,5 моль-л; 3 – 2,0 моль/л

Снижение интенсивности полосы поглощения в области  $1640-1645\text{ см}^{-1}$  (рис.2а), (деформационные колебания ОН-групп) характеризует уменьшение относительного содержания ОН-групп (предположительно молекул воды) в растворе. Данный факт является вполне закономерным, что связано с ростом содержания аминокислоты в растворе. Однако имеет место немонокотное снижение интенсивности поглощения в различных диапазонах волновых чисел. Так, в области валентных колебаний ОН-групп  $3000-3800\text{ см}^{-1}$  (рис.2б) отмечается значительное снижение интенсивности полос поглощения в области  $3000-3400\text{ см}^{-1}$ , тогда как в области  $3400-3800\text{ см}^{-1}$  имеет место менее выраженное изменение интенсивности поглощения ИК-излучения. Как отмечено в [8], положение полос ОН-групп, не участвующих в образовании водородных связей проявляется при  $3695\text{ см}^{-1}$ . Смещение полосы поглощения в область меньших волновых чисел свидетельствует об образовании водородных связей. Таким образом, с ростом концентрации раствора аминокислоты можно говорить о значительном снижении доли молекул, участвующих в образовании водородных связей с большей энергией.

Количественной мерой изменения доли слабо и сильно связанной воды может быть отношение суммарных интенсивностей полосы поглощения в диапазоне  $3000-3400\text{ см}^{-1}$  ( $\sum I_{3000-3400}$ ) к суммарной интенсивности полосы в диапазоне  $3400-3800\text{ см}^{-1}$  ( $\sum I_{3400-3800}$ ) (рис. 3 а, б). В табл. 2 приведены величины  $\frac{\sum I_{3000-3400}}{\sum I_{3400-3800}}$  при варьировании концентрации контактирующего раствора.

Таблица 2. Отношения суммарных интенсивностей полосы поглощения в диапазоне  $3000-3400\text{ см}^{-1}$  и  $3400-3800\text{ см}^{-1}$  для водных растворов LysHCl с различной концентрацией

С, моль/л	$\frac{\sum I_{3000-3400}}{\sum I_{3400-3800}}$
1,0	1,76
1,5	1,67
2,0	1,60

Как видно из таблицы увеличение концентрации LysHCl от 1,0 до 2,0 моль/л приводит к снижению доли воды, образующей водородные связи с большей энергией. Подобная закономерность изменения поглощения ИК - излучения свидетельствует об упрочнении связи аминокислота - вода и ослаблении связи вода-вода, что так же свидетельствует о возможности образования ассоциатов в исследуемых растворах.

## Заключение

В данной работе исследованы вязкостные и электропроводящие свойства растворов моногидрохлорида лизина. При концентрациях до 0,5 моль/л линейное возрастание удельной электропроводности и динамической вязкости растворов моногидрохлорида лизина характеризует незначительное влияние ионов лизина на структуру воды. При концентрациях 0,5 – 1,0 моль/л наблюдается замедление роста значений электропроводности и резкий рост значений вязкости для растворов LysHCl, что связано с возрастанием межмолекулярных взаимодействий, образованием ионных двойников, а так же с образованием ассоциатов аминокислота – аминокислота.

Были рассчитаны значения энергий активации электропроводности растворов моногидрохлорида лизина в широком диапазоне температур и концентраций. При невысоких концентрациях они соответствуют  $E_a^\lambda$  для растворов хлорида натрия, что указывает на одинаковый механизм проводимости – вязкостный. Снижение значений  $E_a^\lambda$  до концентрации 1,0 моль/л, а затем их возрастание, на фоне линейного возрастания значений энергии активации вязкого течения, свидетельствует о смене механизма проводимости – к гидродинамическому механизму проводимости добавляется прототропный перенос по связям аминокислота – аминокислота и аминокислота – вода.

Проведенная оценка взаимодействия растворенных ионов лизина (в растворах до концентрации 1,0 моль/л) с ионами воды по уравнению Джонса-Дола показала, что в исследуемых растворах усиливается взаимодействие между ионами лизина и гидроксил ионами воды. Это указывает на уменьшение количества несвязанной воды в исследуемых растворах.

По данным ИК – спектроскопии было обнаружено, что с увеличением концентрации LysHCl от 1,0 до 2,0 моль/л усиливается взаимодействие между ионами лизина и гидроксил ионами воды, и уменьшается количество несвязанной воды в исследуемом растворе, что также подтверждает образование ассоциатов аминокислота – аминокислота.

## Список литературы

1. Лизин - одна из важнейших незаменимых аминокислот в обеспечении полноценного питания / О.В. Бобрешова, А.С. Фаустов, М.И. Чубирко, В.И. Попов, И.В. Аристов, П.И. Кулинцов; под общ. ред. А.С. Фаустова. – Воронеж: Воронежский государственный университет, 2003. - 80 с.
2. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа : учеб. пособие для вузов / А. К. Чарыков – Л. : Химия, 1984. – 168 с.
3. Селеменев В.Ф. Определение ионных форм ароматических аминокислот, осажденных на кремниевой пластине методом ИКФТ-спектроскопии / В.Ф. Селеменев и [др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2002. Т.2. Вып. 2. С. 236-242.
4. Бобылкина О.В. Вязкость и электропроводность концентрированных растворов моногидрохлорида лизина / О. В. Бобылкина [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5, № 2. – С. 248 – 253.
5. Агупова М.В. Выявление механизма электропроводности концентрированных растворов моногидрохлорида лизина / М.В. Агупова и [др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6, № 5. - С. 737-741.
6. Краткий справочник физико-химических величин / Под. ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. - изд. 8-е, перераб.- Л.: Химия, 1983. -232 с., ил.
7. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах / Т. Эрдей - Груз – М.: Мир, 1976. – С. 232.
8. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие / Г. Цундель - М., 1972. С.267.



## Оценка ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий в кислых и щелочных растворах глицина по величинам коэффициентов уравнения Джонса-Дола

Полуместная К.А., Федосова А.А., Бобрешова О.В.

*Воронежский государственный университет, Воронеж*

### Аннотация

Кислые и щелочные растворы глицина с концентрацией минерального компонента 0,001 моль/л были исследованы вискозиметрическим методом. Полученные данные были проанализированы с использованием уравнения Джонса-Дола, а результаты интерпретированы в свете ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий и влияния растворенного вещества на структуру растворителя

### Введение

Вискозиметрические исследования растворов аминокислот являются одним из основных источников сведений о ион-ионных и ион-дипольных взаимодействиях в растворах и необходимы для анализа факторов, ответственных за термодинамическую стабильность протеинов и разрушение их трёхмерной структуры [1-3].

Поскольку большинство процессов разделения аминокислот протекает в присутствии неорганических электролитов, возникает необходимость исследования смешанных растворов аминокислот с неорганическими компонентами.

Сложность анализа таких систем определяется зависимостью поведения аминокислот в смесях от влияния многих факторов, таких как рН, пространственное разделение заряда, тип присутствующего электролита и его концентрация [4].

В связи с этим изучение взаимодействий аминокислот с молекулами воды в водных растворах кислот и щелочей играют важную роль в понимании природы активности биологически активных молекул и/или термодинамического описания биохимических процессах в живых организмах.

Вязкость раствора складывается из вязкости растворителя  $\eta_0$  и следующих четырех компонент [5]:

1) компоненты  $\eta_E$ , описывающей возрастание вязкости в зависимости от размера и формы ионов (так называемый эффект Эйнштейна). Эта компонента всегда положительна и тем больше, чем больше размер иона;

2) ориентационной компоненты  $\eta_{or}$ , которая возникает вследствие ориентации полярных молекул растворителя в электрическом поле ионов, что также приводит к возрастанию вязкости, поскольку уменьшается подвижность этих ориентированных молекул;

3) структурной компоненты  $\eta_{str}$ , описывающей уменьшение вязкости вследствие разрушения структуры растворителя; это явление возникает в результате действия сил, вызывающих изменение структуры основного объема жидкости (вдали от ионов), а также в результате воздействия на растворитель электрического поля ионов и определенной ориентации молекул растворителя, связанных с ионом;

4) компоненты  $\eta_{el-st}$ , описывающей возрастание вязкости вследствие электростатического взаимодействия между ионами/.

С помощью эмпирического уравнения Джонса-Дола, описывающего относительную вязкость раствора электролита как функцию его концентрации может быть получено значение констант  $A$  и  $B$  [6].

Для сильного электролита уравнение Джонса-Дола примет следующий вид:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{c} + Bc, (1)$$

где  $\eta$  и  $\eta_0$  – вязкость раствора и растворителя соответственно [7]. Коэффициент  $A$  связан с электростатическим взаимодействием растворенных ионов между собой, которое приобретает главное значение только в очень разбавленных растворах [5]. Его величина обычно невелика (для неэлектролитов стремится к нулю), в связи с чем ею часто пренебрегают [6]. Константа  $B$  определяется взаимодействием растворенных ионов с растворителем, т.е. характеризует ион-дипольные взаимодействия, которые являются основными в большинстве случаев [5].

Из-за наличия гидрофобных алкильных групп и полярных цвиттерионных групп в молекулах аминокислот, их поведение в растворах характеризуется промежуточным положением между сильными электролитами и неэлектролитами. Вязкость раствора  $\eta$  неэлектролита или биполярного иона может быть связана с вязкостью растворителя  $\eta_0$  и молярностью раствора  $c$  уравнением:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + Bc, (2)$$

Уравнение (2) применимо только при низких концентрациях. Для распространения его на более широкий диапазон концентраций необходимо введение дополнительного члена  $c^2$  [8].

Перепишем уравнение (1) следующим образом:

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right) \frac{1}{\sqrt{c}} = A + B\sqrt{c}, (3)$$

Построив график зависимости левой части этого равенства от  $\sqrt{c}$ , получим прямую линию, наклон которой равен  $B$ , а точка пересечения с осью ординат определяет значение  $A$  [5].

Известны попытки представления величины коэффициента  $B$  в виде суммы членов, соответствующих взаимодействию с растворителем анионов и катионов [7] по аналогии с эквивалентной электропроводностью растворов электролитов. Однако, если в случае эквивалентной электропроводности эти составляющие можно экспериментально оценить, измерив числа переноса, то для вязкости не существует величины, которая соответствовала бы числу переноса.

В предположении аддитивного вклада в общее значение вязкости молекулярных и ионных компонентов сложных растворов, в [7] была проведена оценка аддитивных составляющих коэффициента  $B$  растворов аминокислот при значениях pH равных  $pK_1$  и  $pK_2$ . Суммарный вклад цвиттерионов и ионной формы аминокислоты (катионов или анионов) в значение коэффициента  $B$  был получен при вычитании из последней коэффициентов  $B$  ионов натрия или хлора ( $B_{Na^+}=0.085$  и  $B_{Cl^-}=-0.001$  [5-7]). Авторами [7] была выявлена следующая закономерность в изменении значений коэффициента  $B$  для различных форм аминокислоты:  $B_{zwitterion} > B_{anion} > B_{cation}$ . Однако, как отмечалось в [6], при дальнейших обсуждениях такая последовательность оказалась несколько противоречива, т.к. в сложных

системах за счет взаимодействий компонентов могут наблюдаться отклонения от аддитивности коэффициента  $B$ .

Величина коэффициента  $B$  определяется влиянием на вязкость раствора формы растворенного иона, ориентации молекул растворителя и изменения структуры растворителя. В зависимости от того, какой из эффектов сильнее: совместное действие сольватации и ориентационной поляризации или же разрушение структуры растворителя – коэффициент  $B$  будет положительным или отрицательным [5].

В [1] были проведены исследования вязкости водных растворов мочевины и смешанных водных растворов мочевины с аминокислотами и показано, что присутствие L-глицина в водных растворах мочевины приводит к разрушению структуры растворителя.

Согласно данным [3], температурная зависимость коэффициента  $B$  для глицина положительна в смешанных водных растворах ацетата натрия с глицином, что позволяет предположить наличие у этой аминокислоты способности к разрушению структуры воды.

Как показано в [2], положительные значения коэффициента  $B$  для изученных аминокислот (глицин, DL- $\alpha$ -аланин, DL- $\alpha$ -аминомасляная кислота, L-валин, L-лейцин и биглицин) при низких концентрациях в водно – н-пропаноловых растворах указывают на селективное взаимодействие н-пропанола с неполярными группами аминокислот. Изменение термодинамических параметров с увеличением длины неполярных звеньев аминокислот в водных растворах н-пропанола было приписано влиянию гидрофобных взаимодействий, которые приводят к стабилизации вторичной структуры белка, и, таким образом, играют ключевую роль в стабилизации структуры протеинов.

В [9] исследовались вязкостные свойства водных растворов различных аминокислот (глицин, L-аланин и L-лейцин) и смешанных водных растворов хлорида магния с данными аминокислотами и показано, что присутствие глицина в водных растворах  $MgCl_2$  приводит к разрушению структуры растворителя.

В [10] нами были изучены электропроводящие и вязкостные свойства кислых и щелочных растворов глицина. Было высказано предположение о том, что снижение вязкости щелочных растворов глицина (при концентрации аминокислоты до 0,025 М) обусловлено способностью анионов глицина разрушать водородные связи воды. Обнаружено снижение удельной электропроводности щелочных растворов глицина (при концентрации аминокислоты до 0,01 М), что, вероятно, происходит за счет снижения концентрации гидроксил ионов в растворе. Возрастание электропроводности и вязкости (при концентрации аминокислоты после 0,025 М и 0,01 М, соответственно) может быть вызвано образованием между анионами и цвиттерионами глицина и водой водородных связей.

## Эксперимент

В качестве объектов исследования были выбраны растворы глицина с содержанием минерального компонента (гидроксида натрия или соляной кислоты) 0,001 моль/л, концентрация аминокислоты изменялась в интервале от 0,001 до 0,1 моль/л.

Измерения вязкости проводились при  $25 \pm 0,1^\circ C$  в стеклянном вискозиметре ВПЖ-2.

С учетом потенциометрических измерений, уравнений электронейтральности и материального баланса, были рассчитаны концентрации ионов  $OH^-$ ,  $Gly^-$  и  $Gly^{\pm}$  в щелочных и  $H^+$ ,  $Gly^+$  и  $Gly^{\pm}$  в кислых растворах глицина соответственно:

$$[OH^-] = 10^{(pH-14)}, \quad (4)$$

$$[Gly^-] = C_{NaOH} - [OH^-], \quad (5)$$

$$[Gly^+] = C_{Gly} - [Gly^-]. \quad (6)$$

$$[H^+] = 10^{(-pH)}, \quad (7)$$

$$[Gly^+] = C_{HCl} - [H^+], \quad (8)$$

$$[Gly^{\pm}] = C_{Gly} - [Gly^+], \quad (9)$$

Согласно этим данным концентрации катиона и аниона глицина практически не изменяются с увеличением аналитической концентрации аминокислоты и составляют

приблизительно 0,001 моль/л. Таким образом, в кислых и щелочных растворах происходит образование солей – хлорида глицина и глицината натрия, соответственно.

На основании данных по вязкости кислых и щелочных растворов глицина [10] были рассчитаны коэффициенты  $A$  и  $B$ , входящие в уравнение Джонса-Дола (2):

$$y_1 = A + B\sqrt{C_{Gly}}, \quad (10)$$

$$y_2 = A + B\sqrt{C_{Gly}}, \quad (11)$$

$$\text{где } y_1 = \left( \frac{\eta_{0,001GlyCl+Gly+H_2O}}{\eta_{0,001GlyCl+H_2O}} - 1 \right) \frac{1}{\sqrt{C_{Gly}}} \text{ и } y_2 = \left( \frac{\eta_{0,001NaGly+Gly+H_2O}}{\eta_{0,001NaGly+H_2O}} - 1 \right) \frac{1}{\sqrt{C_{Gly}}}.$$

Полученные значения коэффициентов  $A$  и  $B$  приведены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты  $A$  и  $B$  кислых и щелочных растворов глицина.

Исследуемые растворы	Значение коэффициента $A$	Значение коэффициента $B$
0,001 HCl+Gly	-0,0099	0,1368
0.001 NaOH+Gly ( $C_{Gly} \leq 0.025$ M)	-0,006	-0,242
0.001 NaOH+Gly ( $C_{Gly} > 0.025$ M)	-0,106	0,427

На рис. 1. представлена зависимость  $y_1$  от  $\sqrt{C_{Gly}}$  для кислых растворов глицина.

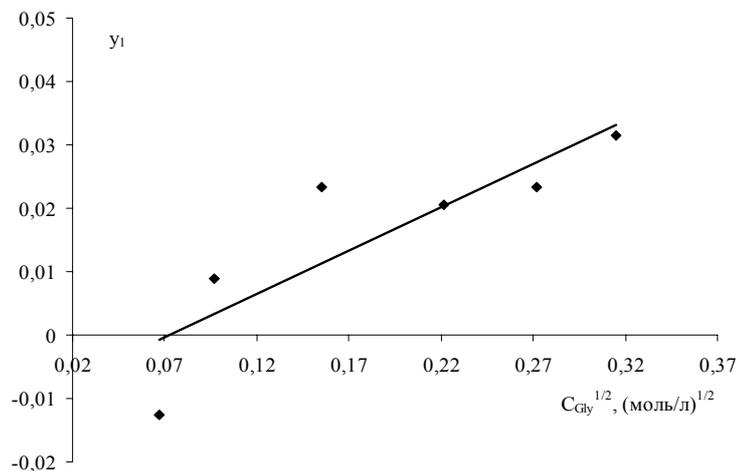


Рис.1. Зависимость относительной вязкости  $y_1$  от корня квадратного из концентрации аминокислоты в растворах 0,001 HCl+Gly

Для кислых растворов глицина коэффициент  $B$  положителен и составляет 0,136 л\*моль<sup>-1</sup>, что позволяет предположить о преобладании эффекта Эйнштейна и ориентационной компоненты вязкости над структурной компонентой, описывающей уменьшение вязкости вследствие разрушения структуры воды.

На рис.2. представлена зависимость  $y_2$  от  $\sqrt{C_{Gly}}$  для щелочных растворов глицина.

На рис.2. можно выделить два участка, на одном из которых коэффициент  $B$  отрицателен, а на втором – положителен. При преобладании структурной компоненты вязкости над эффектом Эйнштейна и ориентационной компонентой, коэффициент  $B$  принимает отрицательные значения ( $B=-0,242$  л\*моль<sup>-1</sup>), что согласуется с нашим предположением о способности анионов глицина разрушать сетку водородных связей воды [10]. На втором участке  $B$  изменяет знак от отрицательного к положительному ( $B=0,427$  л\*моль<sup>-1</sup>), что говорит в пользу образования между анионами и цвиттерионами глицина и водой водородных связей. В [5] отмечалось, что большая положительная величина коэффициента  $B$  для водных растворов нитрата тетрабутиламмония свидетельствует о том, что ионы этой соли оказывают значительное ориентирующее действие на молекулы воды. Аномальное поведение анионов глицина в щелочных растворах (изменение знака коэффициента  $B$ ) может быть вызвано изменением прочности связи гидратной оболочки с

анионами аминокислоты при увеличении концентрации цвиттерионов аминокислоты в растворе.

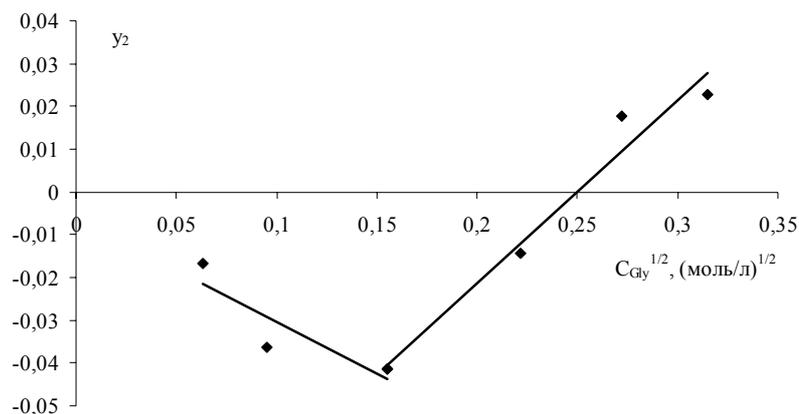


Рис.2. Зависимость относительной вязкости  $\eta_2$  от корня квадратного из концентрации аминокислоты в растворах 0.001 NaOH+Gly

В кислых растворах глицина значение коэффициента  $A$  стремится к нулю, что свидетельствует об отсутствии межмолекулярных взаимодействий. Аналогичная картина наблюдается и в щелочных растворах глицина при концентрации аминокислоты, не превышающей 0,025 М. С ростом концентрации глицина в щелочных растворах ( $C_{Gly} > 0,025$  М) происходит изменение значения коэффициента  $A$ . Это может быть связано с появлением возможности прототропного механизма переноса электричества по водородным связям аминокислоты от цвиттерионов к анионам, что подтверждается возрастанием электропроводности щелочных растворов глицина при концентрации аминокислоты более 0,01 М [10].

## Заключение

Проведенные исследования показали, что в кислых растворах глицина не происходит разрушения структуры растворителя, о чем свидетельствуют положительное значение коэффициента  $B$  (0,136 л\*моль<sup>-1</sup>). В щелочных растворах глицина до концентрации аминокислоты 0,025 М коэффициент  $B$  отрицателен и составляет -0,242 л\*моль<sup>-1</sup>. Следовательно, анион глицина способен разрушать структуру воды. При концентрации аминокислоты, превышающей 0,025 М, коэффициент  $B$  положителен (0,427 л\*моль<sup>-1</sup>). Этот факт говорит в пользу возможности образования водородных связей между анионами и цвиттерионами глицина и водой, что приводит к возрастанию электропроводности за счет появления прототропного механизма переноса электричества по образовавшимся водородным связям. Это подтверждается полученными значениями коэффициента  $A$ , характеризующего межмолекулярные взаимодействия в растворах.

## Список литературы

1. Amalendu Pal, Suresh Kumar Viscometric and volumetric studies of some amino acids in binary aqueous solutions of urea at various temperatures / Amalendu Pal, Suresh Kumar // Journal of Molecular Liquids. – 2004. – № 109. – p. 23-31.
2. Tarlok S. Banipal, Gagandeep Singh Thermodynamic study of some amino acids, diglycine and lysozyme in aqueous and mixed aqueous solutions / Tarlok S. Banipal, Gagandeep Singh // Thermochemica Acta. – 2004. – № 412. – p. 63-83.

3. Zhenning Yan, Jianji Wang, Jinsuo Lu Viscosity behavior of some  $\alpha$ -amino acids and their groups in water-sodium acetate mixtures / Zhenning Yan, Jianji Wang, Jinsuo Lu // *Biophysical chemistry*. – 2002. – № 99. – p. 199-207.

4. Mohammad K. Khoshkbarchi, Juan H. Vera Measurement of Activity Coefficients of Amino Acids in Aqueous Electrolyte Solutions: Experimental Data for the Systems  $H_2O+NaCl+Glycine$  and  $H_2O+NaCl+DL-Alanine$  at  $25^{\circ}C$  / Mohammad K. Khoshkbarchi, Juan H. Vera // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1996. – № 35. – p. 2735-2742.

5. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах / Т. Эрдеи-Груз - М.: Мир, 1976. – 596 с.].

6. Hua Zhao Viscosity *B*-Coefficient and standard partial molar volumes of amino acids, and their roles in interpreting the protein (enzyme) stabilization / *Biophysical Chemistry*. – 2006. - № 122. – p.157-183.

7. M.M. Bhattacharyya, M. Sengupta *B*-Coefficient of Amino Acids at the pH of Acidic and Basic Dissociation Constants / *Z. phys. Chemie, Leipzig*. – 1984. – № 1. – p. 109-112.

8. H.J.V. Tyrrell, M. Kennerley Viscosity *B*-Coefficients between 50 and 200 for Glycolamide, Glycine and N-Methylated Glycines in Aqueous Solution / *J. Chem. Soc.* – 1968. – № A. – p. 2724-2728.

9. Bhajan S. Lark, Poonam Patyar, Tarlok S. Banipal Temperature effect on the viscosity and heat capacity behaviour of some amino acids in water and aqueous magnesium chloride solutions / Bhajan S. Lark, Poonam Patyar, Tarlok S. Banipal // *J. Chem. Thermodynamics*. – 2007. – № 39. – p. 344-360.

10. Физико-химические свойства растворов глицина и электромембранных систем с данными растворами / К.А. Полуместная, А.А. Федосова, Н.Г. Дьячкова, О.В. Бобрешова // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2007. – Т.7, вып. 6. – с. 952-957.



## Особенности гидратации твердых образцов гидрохлорида новокаина

Крысанова Т.А., Котова Д.Л.

*Воронежский государственный университет, Воронеж*

### Аннотация

Получена изотерма поглощения воды твердыми образцами гидрохлорида новокаина, ход которой свидетельствует о различном характере взаимодействия молекул растворителя с функциональными группами препарата. Рассчитана свободная энергия Гиббса взаимодействия в системе “вода – гидрохлорид новокаина”, обусловленная природой и взаимным расположением в молекуле активных групп местного анестетика. Предложена схема межмолекулярных взаимодействий препарата с водой

### Введение

Основу широкого класса биологически активных веществ составляют соединения, участвующие в биохимических превращениях, а также вещества, вносимые естественным или принудительным путем в живой организм из окружающей среды, такие как: пища, лекарственные препараты [1]. При выделении, разделении и введении в живые ткани лекарств имеют дело с их водными растворами. Среди них особое место отводится местноанестезирующему средству – новокаину. Как и большинство местных анестетиков, данный препарат плохо растворяется в воде, поэтому на практике используется в виде солей, одной из которых является гидрохлорид новокаина, отличающийся малой токсичностью, большой терапевтической широтой и ценными фармакологическими свойствами.

Представленные в литературе работы, посвященные теоретическим и термодинамическим исследованиям гидратационных свойств гидрохлорида новокаина, касаются в основном объемных характеристик водных растворов данного анестетика [2-4]. Для понимания сложного по своей природе механизма гидратации гидрохлорида новокаина представляет интерес изучить закономерности взаимодействия воды с твердыми образцами лекарственного препарата в широком интервале относительной активности растворителя, что и явилось целью данной работы.

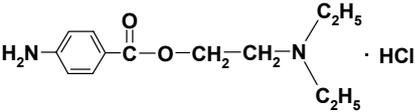
#### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран местный анестетик – гидрохлорид новокаина (прокаин, аллокаин, синкаин), относящийся к группе сложных эфиров [5] (латинское название: Novocainum; Procaini Hydrochloridum). В работе использовали образцы фирмы «Аллерген» (Ставрополь). Некоторые физико-химические характеристики гидрохлорида новокаина представлены в табл. 1.

Изучение взаимодействия воды с твердыми образцами гидрохлорида новокаина проводили методом изопиестирования при температуре  $295 \pm 1 \text{ K}$  в интервале активности паров воды ( $a_w$ ) 0,110-0,990. Аппаратура, используемая для изопиестических измерений, представляла собой вакуумный эксикатор, снабженный рядом дополнительных устройств,

обеспечивающих циркуляцию паров растворителя в эксикаторе, выравнивание температур. Для получения корректных результатов температура в изопиестированных сосудах изменялась незначительно и на одинаковую величину ( $\pm 2\text{K}$ ).

Таблица 1. Некоторые физико-химические характеристики гидрохлорида новокаина

Название	Структурная формула	Внешний вид	$T_{\text{пл}},$ $^{\circ}\text{C}$	$M,$ г/моль	Растворимость, г/100 см <sup>3</sup> при 30 $^{\circ}\text{C}$
гидрохлорид $\beta$ -диэтиламиноэтилового эфира $p$ -аминобензойной кислоты		белый порошок в виде иголок без запаха и цвета с горьким вкусом	153 – 156	272,8	98,0 (вода) 12,0 (спирт)

Образцы анестетика (массой  $0,1500 \pm 0,0002$  г), высушенные над  $\text{CaCl}_2$ , а затем над  $\text{P}_2\text{O}_5$  до постоянной массы, приводили в изопиестическое равновесие с насыщенными растворами солей, для которых известна активность молекул воды в паре [6]. Время установления изопиестического равновесия зависело от  $a_w$  и составляло от 2 до 80 суток. Определение количества поглощенной воды и контроль над установлением равновесия в исследуемой системе осуществляли методом гравиметрии по изменению массы препарата. В качестве критерия достижения равновесия служило установление постоянной массы образца, а в случае образования раствора гидрохлорида новокаина - сходимость концентраций для серии из пяти параллельных измерений в идентичных условиях проведения эксперимента. Представленные в работе экспериментальные результаты обработаны методами математической статистики при доверительной вероятности 0,95 с привлечением критерия Стьюдента. Воспроизводимость результатов ( $S_r$ ) составляла  $6,10 \cdot 10^{-2}$ .

В качестве контрольных методов применяли ИК – спектроскопию. ИК - спектры регистрировали на спектрометре «Specord 75 - IR» в интервале частот 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Для расшифровки ИК спектров использовали литературу [7,8]. Гарантией того, что условие равновесия сохраняется в системе гидрохлорид новокаина – вода в течение подготовки и снятия спектров, являлось постоянство массы образца, содержащего определенное количество растворителя в течение 1-2 часов после достижения равновесия в системе. Ошибка метода составляла 3%.

#### Обсуждение результатов

Изотерма поглощения растворителя, представляющая собой зависимость количества поглощенных молекул воды кристаллами гидрохлорида новокаина от активности воды, представлена на рис.1. Следует отметить, что для исследования взаимодействия молекул растворителя с гидрохлоридом новокаина использовали обезвоженный образец препарата.

Поглощение молекул воды молекулярными кристаллами гидрохлорида новокаина можно рассматривать как первую стадию растворения. Установлено, что в широком интервале активности растворителя ( $a_w$  от 0,110 до 0,954) на изотерме наблюдается плато, соответствующее незначительному поглощению молекул воды анестетиком (0,35 моль воды/моль гидрохлорида новокаина). На ИК-спектре гидрохлорида новокаина в гидратированном состоянии это проявляется в появлении полосы поглощения при 3430  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующей колебания свободных одиночных молекул воды. Вероятно, на начальной стадии поглощения происходит адсорбция растворителя на поверхности кристаллов анестетика, в результате чего межмолекулярные полости кристаллов не достигают своих

максимальных размеров [9,10]. Поглощенные гидрохлоридом новокаина молекулы воды становятся препятствием для дальнейшей сорбции растворителя. Известно, что чем сложнее органическое соединение, поглощающее воду, тем ярче выражено уменьшение сорбции растворителя в большом интервале активности воды [11].

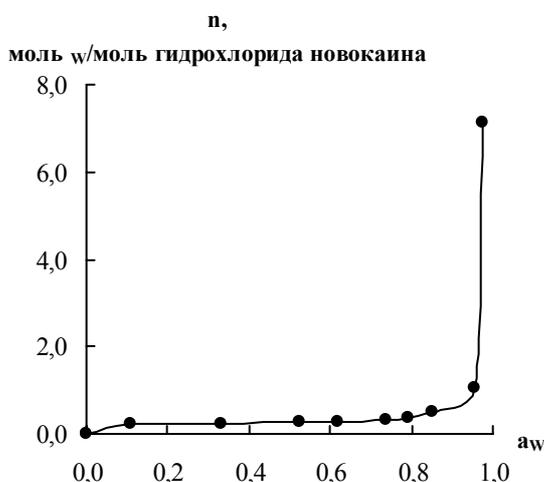


Рис. 1. Изотерма поглощения молекул воды гидрохлоридом новокаина при  $T = 298$  К в интервале активности растворителя  $a_w = 0,110 - 0,975$

Дальнейшее увеличение активности паров воды ( $a_w > 0,954$ ) приводит к росту количества растворителя, поглощенного гидрохлоридом новокаина, что может быть связано с насыщением основных функциональных групп (сложно-эфирной группы и  $\text{NH}_3^+$ ) за счет внутри- и межмолекулярных образований в структуре препарата [12]. Появление на ИК-спектре образца гидрохлорида новокаина в гидратированном состоянии интенсивных полос поглощения при  $3300 \text{ см}^{-1}$  (колебание связи  $\text{NH}_3^+ \dots \text{H}_2\text{O}$ ), при  $3260 \text{ см}^{-1}$  (колебание связи  $\text{C}=\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$  в аминоксаноароматическом сложном эфире), при  $3080 \text{ см}^{-1}$  (колебание связи  $\text{NH}^+ \dots \text{H}_2\text{O}$ ) указывает на значительный вклад в структурную организацию межмолекулярных водородных связей. Процесс получает кооперативный характер.

При  $a_w = 0,975$  количество молекул воды, поглощенных гидрохлоридом новокаина, составляет 7 моль воды / моль гидрохлорида новокаина. Многофункциональные молекулы гидрохлорида новокаина могут взаимодействовать с водой не только путем образования связей молекул растворителя с функциональными группами препарата, но и с образованием ассоциатов воды вблизи его активных групп. Функциональные группы новокаина обеспечивают конформационную устойчивость и гибкость его молекул, а также возможность формирования надмолекулярных образований [11,13]. Появление максимума поглощения при частоте  $3610 \text{ см}^{-1}$  указывает на образование связей  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$  с двумя или одной водородными связями (полиассоциаты растворителя).

Установлено, что при  $a_w > 0,980$  гидрохлорид новокаина образует насыщенный раствор. Дальнейшее возрастание  $a_w$  приводит к растворению препарата. При активности воды, равной 0,986, образуется раствор гидрохлорида новокаина с концентрацией 2,40 моль/кг.

По данным изопиестического и ИК-спектроскопического исследований предложена схема межмолекулярных взаимодействий в системе “гидрохлорид новокаина – 7 молекул воды” (рис. 2).

Из данных по изотермам поглощения воды гидрохлоридом новокаина при постоянстве температуры и давления было рассчитано изменение свободной энергии Гиббса набухания ( $\Delta G_{\text{hydr}}$ ) [14]:

$$\Delta G_{\text{hydr}} = -RT \int_0^{n_w} \ln(a_w) dn_w,$$

где  $n_w$  - количество молей воды на моль гидрохлорида новокаина;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;  $T$  - температура, К. Выражение под интегралом находили графическим интегрированием зависимости  $n_w \cdot R \cdot T / (a_w) - (a_w)$ .

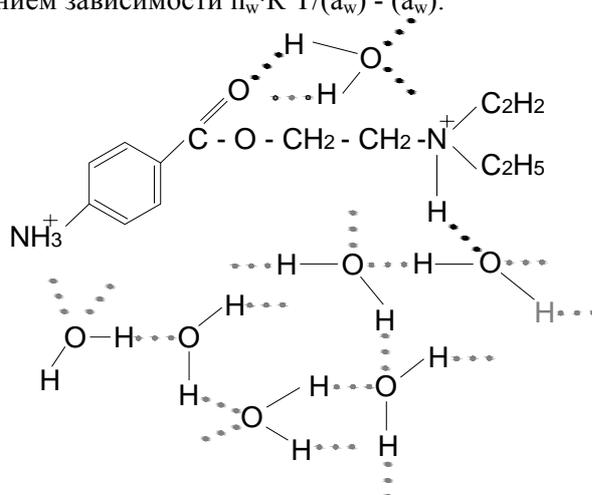


Рис.2. Схема гидратации гидрохлорида новокаина при  $a_w=0,975$

Изменение  $\Delta G_{\text{hydr}}$  в процессе взаимодействия молекул растворителя с образцами гидрохлорида новокаина определяет химическое сродство между молекулами воды и различными центрами в биомолекулах. Полученное значение свободной энергии набухания свидетельствует об энергетической выгодности процесса (рис.3).

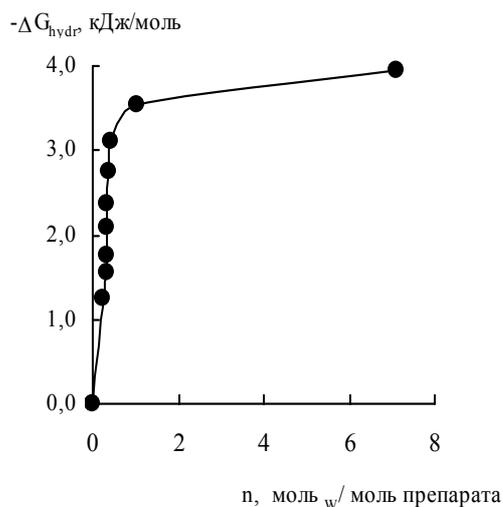


Рис.3. Зависимость изменения свободной энергии Гиббса набухания от количества поглощенных молекул воды молекулами гидрохлорида новокаина при  $T=298$  К

Установлено, что наиболее сильное изменение в величине свободной энергии набухания наблюдается при поглощении первой молекулы воды образцом лекарственного препарата. Вероятно, такое изменение  $\Delta G_{\text{hydr}}$  обусловлено взаимодействием молекул растворителя с наиболее активными группами анестетика. При дальнейшем увеличении количества поглощенных молекул растворителя свободная энергия Гиббса изменяется в меньшей степени. Авторами работ [1,15] отмечается, что изменение  $\Delta G_{\text{hydr}}$  и количество поглощенных молекул воды зависят от силы связи между молекулами биологически активных веществ в кристаллической решетке: чем она больше, тем слабее взаимодействия в системе вода - биомолекула.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о количестве молекул воды, поглощенных гидрохлоридом новокаина в кристаллическом состоянии, об энергии

взаимодействия в системе “вода – гидрохлорид новокаина”, обусловленной природой и числом активных групп местного анестетика, их взаимным расположением в молекуле и участием во внутри- и межмолекулярных Н-связях. Данные исследования могут быть использованы для прогнозирования условий сушки и хранения данного лекарственного препарата.

### Список литературы

1. Абросимов В.К., Агафонов В.Ф., Чумаков Р.В. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. - М.: Наука, 2001. - 403 с.
2. Совершенствование анализа некоторых азотсодержащих лекарственных препаратов / Е.М. Шаповалова и др. // Международный симпозиум “Медицина и охрана здоровья 2000”: тез. докл. Тюмень, 21-24 ноября, 2000. // ТГМА, 2000. - № 4. - С. 35.
3. Luminita V., Dana M., Irinel B., Carmencita C. // Rev. roum. chim. - 2002. - V. 47, № 8-9. - P. 911.
4. Абдуллин И.Ф., Чернышева Н.Н., Будников Г.К. // Журн. анал. химии. - 2002. - Т. 57, № 7. - С. 750.
5. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ. - Л.: Химия, 1981. - 624 с.
6. Киргинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. - Новосибирск: Наука, 1976. - С. 20.
7. Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. - М.: Мир, 1987. - 188 с.
8. Смит А. Прикладная ИК - спектроскопия. - М.: Мир, 1982. - 328 с.
9. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. - М.: Мир, 1984. - 306 с.
10. Уэдаира Х. // Журн. физ. химии. - 1968. - Т.42. - №12. - С. 3024.
11. Достижения и проблемы теории сольватации: структурно-термодинамические аспекты / В.К. Абросимов, А.Г. Крестов, Г.А. Альпер и др. - М.: Наука, 1998. - 247 с.
12. Куликов О.В., Баделин В.Г., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. - 1991. - Т.36, №3. - С. 394.
13. Гулый И.С., Климович В.М. // Журн. структур. химии. - 1991. - Т.32, № 5. - С.69.
14. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. - М.: ИНЛИТ, 1952. - 628 с.
15. Биохимическая термодинамика / под ред. Л.А. Блюменфельда. - М.: Мир, 1982. - С.192.



## Определение метаболитов димедрола методами ГХ-МС и ВЭЖХ в моче

Григорьев А.М., Машкова И.В.

*ГУЗ «Бюро судебно-медицинской экспертизы по Белгородской области», Белгород*

Рудакова Л.В.

*Воронежская медицинская академия им. Н.Н. Бурденко, Воронеж*

---

### Аннотация

Определены характеристики удерживания метаболитов димедрола и ряда сопутствующих соединений (28 компонентов) в условиях газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Приведены примеры их определения в моче. Сопоставлен состав таблеток димедрола и метаболизируемых продуктов. Приведен вариант идентификации трех не описанных ранее соединений

---

### Введение

Димедрол, N,N-диметил-2-(дифенилметокси)-этиламин гидрохлорид (diphenhydramine hydrochloride, DPMH), является важнейшим представителем группы противогистаминных препаратов (блокаторов H<sub>1</sub> - гистаминовых рецепторов), способным оказывать местноанестезирующее и седативное действие, чем обусловлена его широкая применимость в клинической практике [1]. В случае приема значительных доз димедрол проявляет галлюциногенные свойства, что приводит к злоупотреблениям и требует контроля со стороны судебно-медицинских и наркологических служб. Характеристики данного соединения описаны в [2].

Со способами определения димедрола и его метаболитов в биожидкостях млекопитающих (и человека) методами ГХ-МС, ВЭЖХ и капиллярного электрофореза-МС можно ознакомиться в [3-9]. Основное количество метаболитов (до 45-50%) связано в конъюгаты с уроновыми кислотами и аминокислотами. В свободном состоянии можно обнаружить 10-20% дифенгидраминуксусной кислоты, 7-13% N-оксида димедрола, 8-13% дезметилированных продуктов и 1-2% дифенилметанола (бензгидрола). В свободном состоянии экскретируется около 2-8% димедрола. В работе [8] рассмотрено также определение дезаминированного димедрола и продукта окисления по фенильному кольцу (1-(4-гидроксифенил)-фенилметоксиуксусная кислота).

Следует заметить, что, несмотря на значительный период использования димедрола в клинической практике, продукты его метаболизма изучены недостаточно. Димедрол легко гидролизует по эфирной связи при обработке разбавленными минеральными кислотами, что приводит к образованию бензгидрола и N,N-диметил-2-аминоэтанола; причем наличие

---

ни одного из этих продуктов не может быть использовано для выводов о злоупотреблениях димедролом. Следовательно, надежность идентификационных характеристик его метаболитов имеет важное практическое значение.

## Эксперимент

Хромато-масс-спектральный анализ выполняли на газовом хроматографе Agilent 6890N с кварцевой капиллярной колонкой HP-5ms (длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм). Газ-носитель: гелий, расход через колонку постоянный 1 мл/мин. Использовали два температурных режима колонки. Условия 1 (быстрый обзор): градиент, начальная температура 50°, выдержка 0.5 мин, подъем до 100° со скоростью 99°/мин и выдержка 1 мин, подъем до 300° со скоростью 35°/мин и выдержка 15 мин. Условия 2 (улучшение разделения): градиент, начальная температура 50°, выдержка 0.5 мин, подъем до 100° со скоростью 99°/мин и выдержка 1 мин, подъем до 280° со скоростью 15°/мин и выдержка 30 мин. Испаритель: режим без деления потока (продувка через 0.4 мин), температура 260°, объем вводимой пробы 1 мкл. Температура интерфейса детектора 290°. Детектор: масс-спектрометрический квадрупольный Agilent 5973N, тип ионизации: электронный удар (70 эВ), температура ионного источника 230°, масс-фильтра - 150°. Наблюдали диапазон  $m/z$  50-550 (20-550 для расшифровки спектров неохарактеризованных соединений). Для обработки результатов применяли систему обработки хромато-масс-спектральной информации AMDIS и подтверждали идентификацию компонентов с помощью библиотеки масс-спектров NIST02.

ВЭЖХ-анализ проводили на модульной ВЭЖХ - системе Agilent 1200 с диодно-матричным (ДМД) детектором G1315B. Колонка Eclipse XDB-C18 (4.6\*150 мм, 5мкм) с форколонкой XDB-C18 (4.6\*12.5 мм, 5мкм), температура колонок 20°, скорость потока элюента 1 мл/мин. Объем вводимой пробы 5 мкл. Использовали два режима элюирования. Для режима 1 (градиент): элюент А (фосфатный буфер с концентрацией 20 мМ, рН 3, подстроенный добавками фосфорной кислоты), элюент В (ацетонитрил). Линейный градиент от А:В = 9:1 до 3:7 за 20 мин. Режим 2 (изократический), состав элюента А:В = 1:1. Детектирование на длине волны 220 нм (ширина полосы 4 нм) при реперной длине волны 360 нм (ширина полосы 100 нм), а также сканирование в диапазоне 190-400 нм (при шаге 2 нм). Идентификацию наблюдаемых соединений проводили по их УФ-спектрам.

Обработка проб. Кислые и основные экстракты образцов мочи готовили добавками соляной кислоты до рН 2 или раствора аммиака до рН 10 и последующей экстракцией этилацетатом. Экстракты упаривали досуха при температуре не выше 40° и остаток растворяли в этилацетате так, чтобы объем полученного раствора составлял 10% от исходного образца мочи. Гидролиз образцов мочи проводили в среде 1 М соляной кислоты при нагревании в кипящей водяной бане 40 мин. Гидролизат экстрагировали хлороформом непосредственно (кислая экстракция) или после добавки водного раствора аммиака до рН 10 (основная экстракция).

Ацетилирование проводили по стандартной методике в смеси уксусного ангидрида и пиридина (1:1), сухие продукты растворяли в этилацетате.

Таблетки димедрола (производство АО «Белмедпрепараты», Беларусь) измельчали, суспендировали в метаноле, фильтровали и после необходимого разведения вводили в хроматограф. Гидролиз и (или) ацетилирование проводили так же, как и для образцов мочи (после упаривания метанола).

N-оксид димедрола синтезировали из димедрола-основания (полученного экстракцией димедрола гидрохлорида из водного аммиачного раствора, рН 9-10, в этилацетат), по стандартной методике в растворе метанола с добавкой концентрированной перекиси водорода.

Все использованные реактивы марки «хч» или «чда». Ацетонитрил «Panreac», для ВЭЖХ, градиентной чистоты.

Для сопоставления компонентов, обнаруженных разными методами, использовали способ отбора ЖХ-фракций и их анализ методом ГХ-МС после экстракции содержащихся в них компонентов из элюента в этилацетат.

## Обсуждение результатов

**ГХ-МС.** В указанных образцах нами обнаружено более 50 соединений дифенилметанового ряда. Основными (хотя и не обязательными) признаками дифенилметанового производного можно считать наличие  $m/z$  167 (дифенилметил-катион) и  $m/z$  165 (флуоренил-катион, продукт перегруппировки).

К сожалению, значительное количество компонентов ряда не дает молекулярных ионов в спектрах электронной ионизации, а масс-спектры и индексы удерживания, встречающиеся в литературе и электронных библиотеках, разноречивы. В табл. 1 приведены ГХ-характеристики удерживания (RI, индексы Ковача для используемой колонки в двух условиях) только для наиболее надежно идентифицированных соединений для двух температурных программ. Их структуры таковы: 1:  $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  (диметиламиноэтанол), 2:  $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ , 3:  $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ , 4:  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2]_2\text{O}$ , 5:  $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ , 6:  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ , 7:  $\text{R}_1 = \text{OCH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ , 8:  $\text{R}_1 = \text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ , 9:  $\text{R}_1 = \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ , 10:  $\text{R}_1 = \text{Cl}$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ , 11:  $\text{R}_3 = \text{H}$  (бензофенон, ВРН), 12:  $\text{R}_1 = \text{OH}$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$  (бензгидрол, ВНД), 13:  $\text{R}_1 = \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ , 14:  $\text{R}_1 = \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ , 15:  $\text{R}_1 = \text{OH}$ ,  $\text{R}_2 = \text{OCH}_3$ , 16:  $\text{R}_1 = \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$  (димедрол, ДРМ), 17:  $\text{R}_1 = \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,  $\text{R}_2 = \text{OH}$ , 18:  $\text{R}_1 = \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{OCH}_3$ , 19:  $\text{R}_1 = \text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ , 20, 21:  $\text{R}_3 = \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ , 22:  $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ , 23:  $\text{R}_1 = \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ , 24:  $\text{R}_1 = \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ .

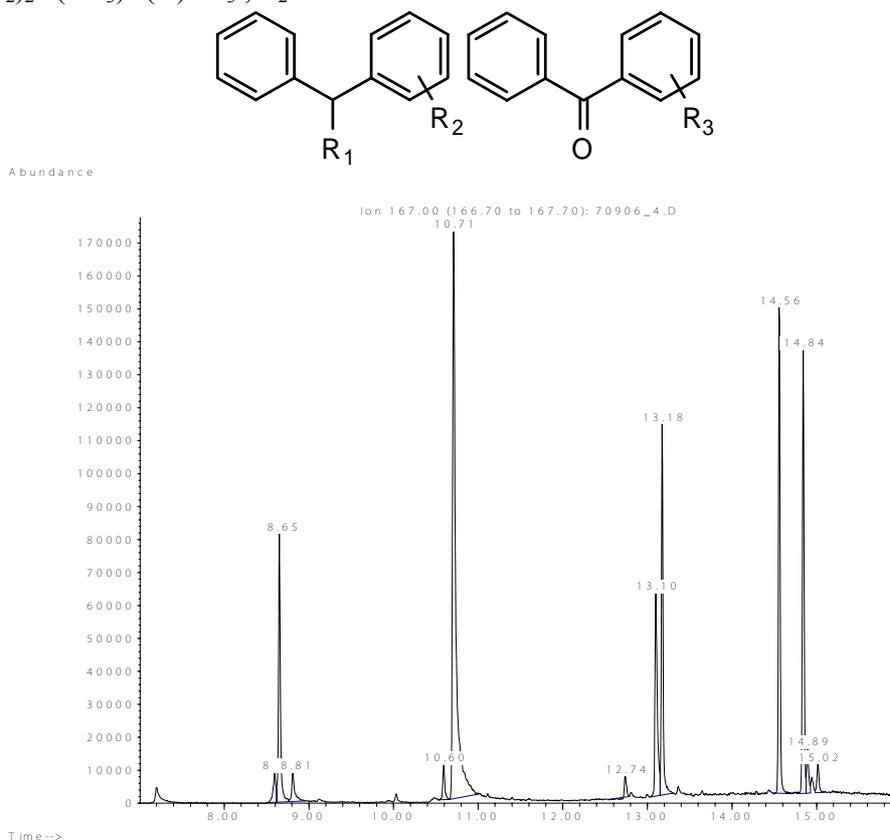


Рис. 1. Селективная ( $m/z$  167) масс-хроматограмма (фрагмент) основного экстракта образца мочи. Условия 2. Времена удерживания (мин) компонентов: 8.65 (9), 8.81 (10), 10.71 (16), 13.10 (23), 13.18 (28), 14.84 (27). Сигнал 14.56 мин принадлежит обычному загрязнителю – диоктилфталату

Как примеси к основному действующему компоненту, в таблетках димедрола обнаружили соединения 1, 3, 4, 6, 10-13. Также в следовых количествах найдены компоненты 20, 21 (изомеры по положению ацетата в кольце). Судя по характеру удерживания и их МС можно предположить, что это 2- и 4- бензоилфенилацетаты соответственно. Компонент 5 (диметиламиноэтанола акрилат) обнаружили в гидролизатах таблеток; его идентификация представляется надежной. Любопытно отметить, что соединения 1, 6, 10-12, 27 найдены как в таблетках, так и в образцах мочи, - следовательно, 6, 10, 27 могут быть использованы в качестве дополнительных признаков приема димедрола. В гидролизованных образцах мочи диметиламиноэтанол (1) и бензгидрол (12) разумеется, являются основными компонентами. Продукты алкилирования диметиламиноэтанола (2) и бензгидрола (7, 8) могут появляться в образцах при использовании метанола и этанола в качестве растворителей.

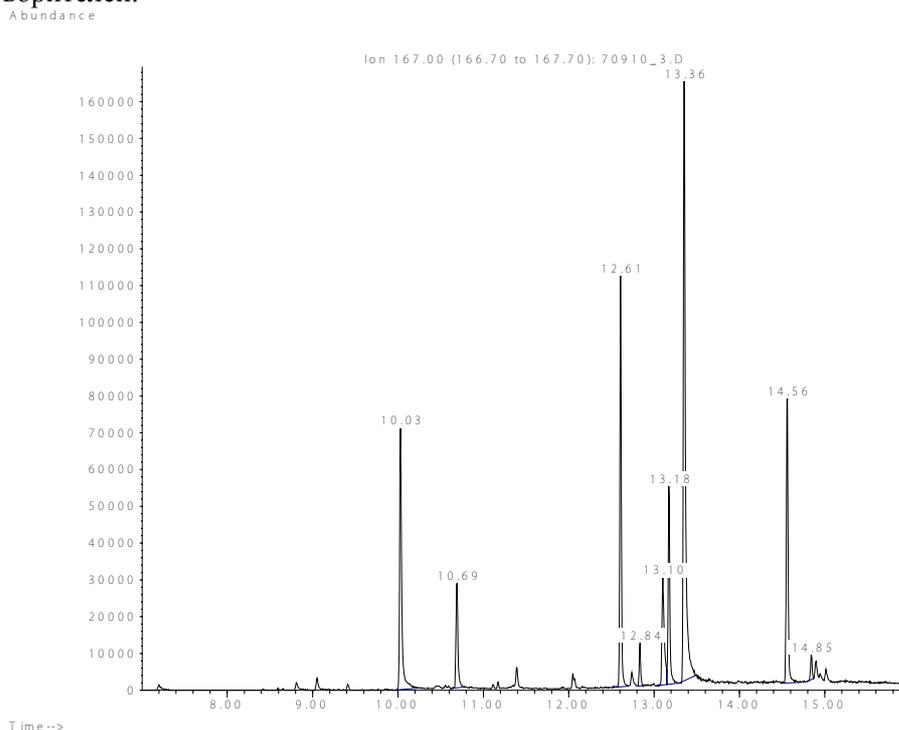


Рис. 2. Селективная ( $m/z$  167) масс-хроматограмма (фрагмент) основного экстракта образца мочи после ацетилирования. Условия 2. Времена удерживания (мин) компонентов 12.61 (26), 13.36 (24)

Соединения 9, 15, 16 (димедрол), 23, 24 найдены в основных экстрактах образцов мочи; соединение 18 – в этих же экстрактах после ацетилирования. Соединения 14, 17, 23 обнаружены в кислых экстрактах, компонент 22 – также после ацетилирования. В основных экстрактах гидролизованных образцов мочи найден компонент 1, и после ацетилирования – соединение 19. В графе «Примечания» табл. 1 указан способ МС-идентификации (1 – библиотека NIST02, 2 – литературные данные, 3 – направленный синтез).

Можно предположить структуры еще четырех наблюдаемых компонентов. Соединение 25 (RI 1877, 1861 для условий 1,2) характеризуется предполагаемым молекулярным ионом с  $m/z$  223, (что может отвечать брутто-формуле  $C_{15}H_{13}NO$  и структуре  $R_1 = OCH_2CN$ ,  $R_2 = H$ ) и может являться продуктом дегидратации амида дифенгидраминуксусной кислоты ( $R_1 = OCH_2C(O)NH_2$ ,  $R_2 = H$ ), поскольку обнаружено в основных ацетилированных экстрактах образцов мочи. Соединение 26 (RI 2219, 2212) образуется при ацетилировании смесей, содержащих N-оксид димедрола (9), имеет предполагаемый молекулярный ион  $m/z$  225, что соответствует вероятной формуле  $C_{15}H_{15}NO$  и структуре  $R_1 = OCH_2CHNH$ ,  $R_2 = H$ ). Компонент 27 ( $C_{16}H_{22}$ , 1,1,2,2-тетрафенилэтан, RI 2631, 2606), найденный как в таблетках, так и в экстрактах образцов мочи идентифицировали по характеру МС в области малоинтенсивных  $m/z >220$  и по

наличие  $m/z$  334 (библиотека NIST02). Наконец, соединение 28 обнаружено в значительных количествах в основных экстрактах образцов мочи. Его предполагаемый молекулярный ион малоинтенсивен ( $m/z$  313, около 0.8% от наиболее интенсивного иона спектра), но подтвержден измерениями при малых энергиях ионизации (12-15 эВ). Данное соединение характеризуется значительным удерживанием как в условиях ГХ (RI 2327, 2313), так и ВЭЖХ ( $t_R = 22.98$  мин для условий 1), не изменяется при ацетилировании и не проявляет выраженных ионогенных свойств в условиях ВЭЖХ. Предполагаемая формула  $C_{18}H_{19}NO_4$  и структура  $R_1 = OCH_2C(O)N(CH_3)OC(O)CH_3$ ,  $R_2 = H$  подтверждены величинами  $m/z$  осколочных ионов.

Таблица 1. Параметры удерживания идентифицированных соединений

№	Соединение	M	ГХ, RI		ВЭЖХ		Идент.
			1	2	$t_R$ , мин	$k'$	
1	Диметиламиноэтанол (М)	<u>89</u>	802	810			1
2	Диметиламиноэтил-этиловый эфир	<u>117</u>	835	832			1
3	Диметиламиноэтанол ацетат	<u>131</u>	914	912			1
4	<i>di</i> -Диметиламиноэтиловый эфир	160	1078	1071			1
5	Диметиламиноэтанол акрилат	<u>143</u>	1358	1356			1
6	Дифенилметан	<u>168</u>	1459	1448			1
7	ВНД метилат	<u>198</u>	1588	1577			1
8	ВНД этилат	<u>212</u>	1632	1621			1
9	DPHM N-оксид (М)	241	1637	1626	12.21	0.47	3
10	ВНД хлорид	<u>202</u>	1665	1649			1
11	ВРН	<u>182</u>	1672	1655			1
12	ВНД (М)	<u>184</u>	1680	1663	16.73	3.38	1
13	ВНД ацетат	<u>226</u>	1737	1726	21.23	10.9	1
14	DPHM дезамино-ОН (М)	<u>228</u>	1889	1870			2
15	ВНД метокси-	<u>214</u>	1891	1879			2
16	DPHM	255	1928	1913	11.47	0.40	1
17	DPHM дезамино- <i>di</i> -ОН (М)	<u>244</u>	1990	1974			2
18	ВНД метокси- ацетат	<u>256</u>	1995	1982			2
19	N-Бензгидрилацетамид	<u>225</u>	2019	2000			1
20	ВРН гидрокси, ацетат 1	<u>240</u>	2037	2020			2
21	ВРН гидрокси, ацетат 2	<u>240</u>	2082	2064			2
22	ВНД гидрокси, диацетат	<u>284</u>	2136	2125			2
23	DPHM <i>di</i> -дезметил ацетат (М)	269	2327	2302			2
24	DPHM дезметил ацетат (М)	283	2368	2344	17.28	3.55	1

Примечания к таблице. Подчеркнуты молекулярные массы тех соединений, для которых характерны молекулярные ионы. «(М)» - метаболит.

**ВЭЖХ.** Жидкостная хроматография с ДМД, безусловно, не является оптимальным методом анализа подобных смесей. Это объясняется как малой характеристичностью УФ-спектров дифенилметановых соединений, так и тем, что для достижения большей чувствительности необходимо детектирование на малых длинах волн, где поглощение веществ матрицы также велико. Как правило, пики наблюдаемых компонентов загрязнены соэлюирующимися соединениями матрицы. Тем не менее, метод ВЭЖХ вполне пригоден для подтверждения определения как самого димедрола, так и сопутствующих соединений, а также для поиска высокополярных компонентов, хотя ни деметилированные производные димедрола (в основных экстрактах), ни дифенгидраминуксусная кислота ( $R_1 = OCH_2COOH$ ,  $R_2 = H$ ) в кислых экстрактах нами не найдены.

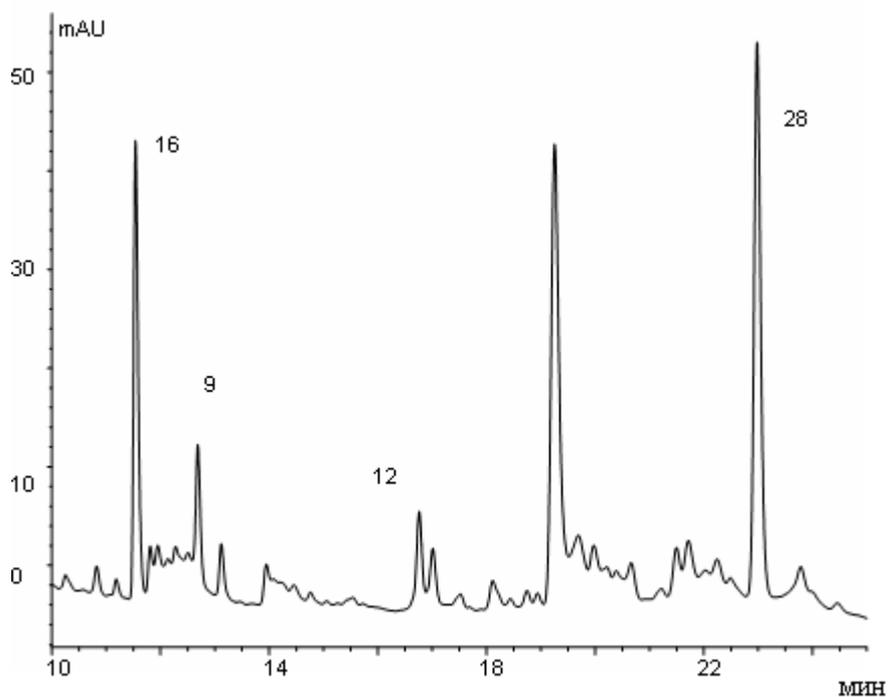


Рис. 3. Фрагмент ВЭЖХ-хроматограммы (градиентный режим 1) основного экстракта образца мочи

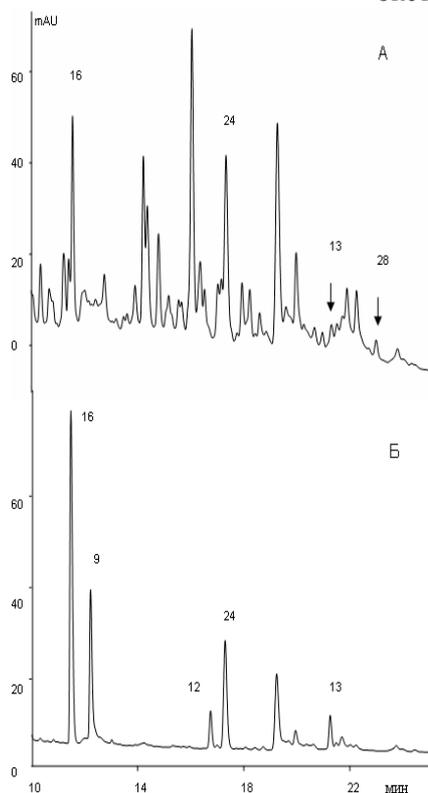


Рис.4. Фрагмент ВЭЖХ-хроматограммы (градиентный режим 1) основного ацетилированного экстракта образца мочи (А). Модельная смесь (Б)

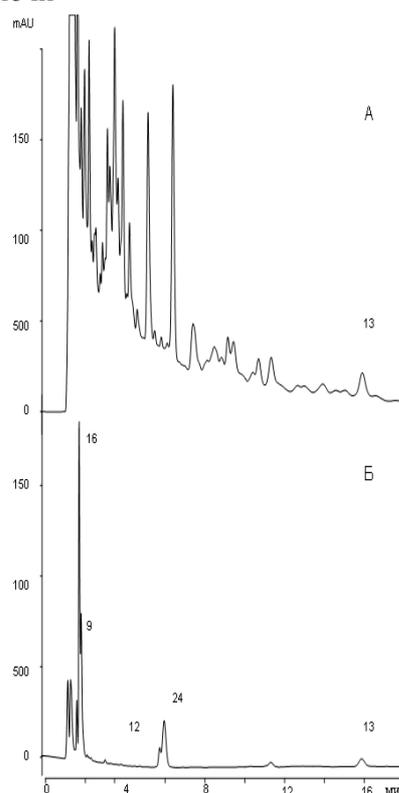


Рис.5. ВЭЖХ-хроматограмма (изократический режим 2) основного ацетилированного экстракта образца мочи (А). Модельная смесь (Б)

В табл. 1 указаны характеристики ВЭЖХ-удерживания обнаруженных соединений ( $t_R$  для условий 1и  $k'$  для 2) На рис.3 приведен фрагмент хроматограммы (градиент, условия

1) основного экстракта мочи; на рис.4 – продуктов ацетилирования. Этот режим пригоден для поиска неидентифицированных ранее компонентов. Гидролиз образцов мочи позволяет суммировать метаболические формы дифенилметанового ряда в единый наблюдаемый компонент (бензгидрол). Этот компонент может быть определен как в исходном состоянии, так и после ацетилирования (в наших измерениях спектральная чистота пиков составляла >990 и >995 соответственно). Как и для метода ГХ, желательнее определять этот компонент в виде ацетата, что позволяет увеличить его удерживание и (за счет лучшего отделения от компонентов матрицы) значительно повысить надежность определения. На Рис. 5 приведена хроматограмма (условия 2, изократические) гидролизата мочи (основная экстракция и ацетилирование) в сравнении с хроматограммой модельной смеси. Этот режим пригоден для серийных определений димедрола.

### Список литературы

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: «Новая волна». 2006. 1206 с.
2. Clarke's isolation and identification of drugs. Ed. by Moffat A.C. London.: "The Pharmaceutical Press". 1986. p. 1223.
3. Tonn G.R., Mutlib A., Abbott F.S., Rurak D.W., Axelson J.E. Simultaneous analysis of diphenhydramine and a stable isotope analog, (<sup>2</sup>H<sub>10</sub>)-diphenhydramine, using capillary gas chromatography with mass selective detection in biological fluids from chronically instrumented pregnant ewes // *Biol. Mass Spectrom.* 1993. V. 22. P.633–642.
4. Baldacci A., Prost F., Thormann W. Identification of diphenhydramine metabolites in human urine by capillary electrophoresis-ion trap-mass spectrometry // *Electrophoresis.* 2004. V. 25. N. 10-11. P. 1607-1614.
5. Kumar S., Rurak Dan W., Riggs K.W. Simultaneous determination of diphenhydramine, its *N*-oxide metabolite and their deuterium-labeled analogues in ovine plasma and urine using liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry // *J. Mass Spect.* 1999. V. 33. P. 1171-1181.
6. Gergov M., Robson J. N., Ojanpera I, Heinonen O.P., Vuori E Simultaneous screening and quantitation of 18 antihistamine drugs in blood by liquid chromatography ionspray tandem mass spectrometry // *Forensic Science International.* 2001. V. 121. N. 1-2. P. 108-115.
7. Удалов А.В., Тарашук Е.Ю. Применение микроколоночной градиентной высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения димедрола в моче при комбинированных отравлениях // *Судебно-медицинская экспертиза.* 2006. № 2. С. 34.
8. Wasfi I.A., Abdel Hadi A.A., Elghazali M., Alkateeri N.A., Hussain M.M., Hamid A.M. Comparative Pharmacokinetics of Diphenhydramine in Camels and Horses after Intravenous Administration // *Veterinary Research Communications.* 2004. V. 27. N. 6. P. 463-473
9. Melnick R. Toxicology and carcinogenesis studies of diphenhydramine hydrochloride in F344/N rats and B6C3F1 mice / National toxicology program, Publication No. 89-2810. National Institutes of Health (U.S. Department of health and human services), September 1989. p. 176.



## Применение микроколоночной ВЭЖХ для контроля ионола в трансформаторном масле

Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж*

Подолова Е.А.

*Электростальский политехнический институт  
(Филиал Московского государственного института стали и сплавов), Электросталь*

Харитоновна Л.А.

*Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж*

---

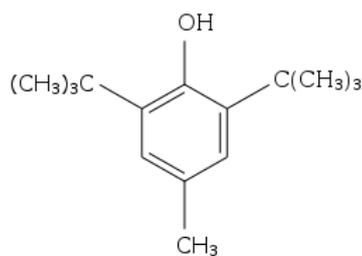
### Аннотация

Разработана экстракционно-хроматографическая методика определения ионола в трансформаторном масле с использованием обращённо-фазовой микроколоночной ВЭЖХ. В качестве экстракционной системы использованы изопропиловый спирт, водный раствор аммиака и высаливатель сульфат аммония. Методика позволяет контролировать содержание ионола в масле в интервале 1000 – 5000 мг/кг

---

### Введение

В трансформаторных маслах содержится большое количество нафтеновых углеводов и соединений ароматического ряда с боковыми цепями, например, толуола, которые достаточно легко взаимодействуют с кислородом воздуха под действием локальных высоких температур и могут вступать в реакции с проводниковыми и диэлектрическими материалами, причём способность к окислению растёт с увеличением числа и длины боковых цепей. В связи с этим, для повышения стойкости при хранении и эксплуатации, в эти масла обязательно вводят антиокислительную присадку. Обычно в качестве присадки используют антиоксидант фенольного типа – 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол), и некоторые другие [1,2]. С течением времени работы силового оборудования содержание исходного антиоксиданта уменьшается, при этом образуются различные кислородосодержащие соединения.



Ионол

Для оценки содержания ионола в трансформаторных маслах, т.е. для контроля антиокислительной способности масла, применяют различные методики. Среди них необходимо отметить определение ионола кинетическим и ИК-спектроскопическим методами [3], а также хроматографический метод с применением обращенно-фазовой ВЭЖХ [4]. Использование кинетического метода позволяет определять только суммарное содержание антиоксидантов, но затрудняет определение индивидуальной доли ионола. Анализ методом ИК-спектроскопии по характеристической полосе поглощения в области  $3631\text{ см}^{-1}$  валентного колебания гидроксильной группы могут мешать соединения с той же функциональной группой, которые образуются в процессе эксплуатации и термоокислительной деструкции масла. В аттестованной ВЭЖХ-методике в качестве одного из экстрагентов используется ацетонитрил, отличающийся высокой стоимостью и вредностью для здоровья (низким значением ПДК в воздухе рабочей зоне –  $10\text{ мг/м}^3$ ). Кроме того, ацетонитрил является хорошим растворителем не только для полярных, но и малополярных соединений, что приводит к тому, что ацетонитрил вовлекает в конечный экстракт большое количество веществ различной природы, затрудняющих определение ионола. Следует отметить, что в ВЭЖХ-методике, приведенной в [4] аналитическая длина волны, использованная для определения ионола, имеющего максимальное поглощение в области  $274\text{ нм}$  (рис. 1), также не оптимизирована (применена длина  $254\text{ нм}$ ).

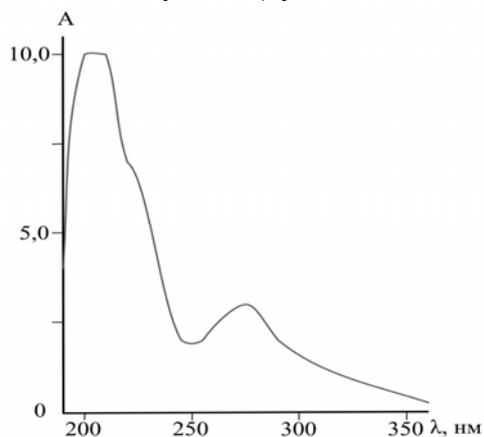


Рис 1. Поглощение ионола в УФ-области

Нами апробирована новая экстракционная система: водно-изопропанольные растворы аммиака ( $\text{NH}_3$ ). Аналогичная система ранее была успешно использована при выделении ионола из подсолнечного масла [5]. В водно-изопропанольном растворе аммиак с водой образует гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ , который при взаимодействии с фенольными соединениями переводит их в феноляты, не растворимые в неполярной органической фазе и поэтому мигрирующие в водно-изопропанольную фазу. Изопропанол хорошо растворяет феноляты и мало токсичен, его ПДК в воздухе рабочей зоны составляет  $980\text{ мг/м}^3$  [6]. Таким образом, применение этой системы может быть использовано для извлечения фенолов из трансформаторного масла при pH 9–10. Однако щелочные растворы разрушают сорбенты на основе силикагеля, поэтому в пробоподготовке к анализу методом ВЭЖХ необходимо предусмотреть дополнительную стадию. Для этого изопропанольную фазу следует

растворить в воде и подкислить серной кислотой до  $\text{pH}=2-3$ . В этом случае фенолы, в частности, ионол, переходят в молекулярную форму, в которой они мало растворяются в воде, но лучше – в органических растворителях.

Оказалось, что некоторое количество масляной фазы все же остаётся в изопропанольном экстракте. Если применить эффект высаливания путем добавления в систему вода – изопропанол необходимого количества сульфата аммония, идет расслоение на две фазы – водно-солевую и изопропанольную, последняя содержит  $\sim 2\%$  об. воды. В этих условиях молекулярная форма фенольных соединений и остаточное количество масляной фазы остается в изопропанольном слое, который уже пригоден для анализа.

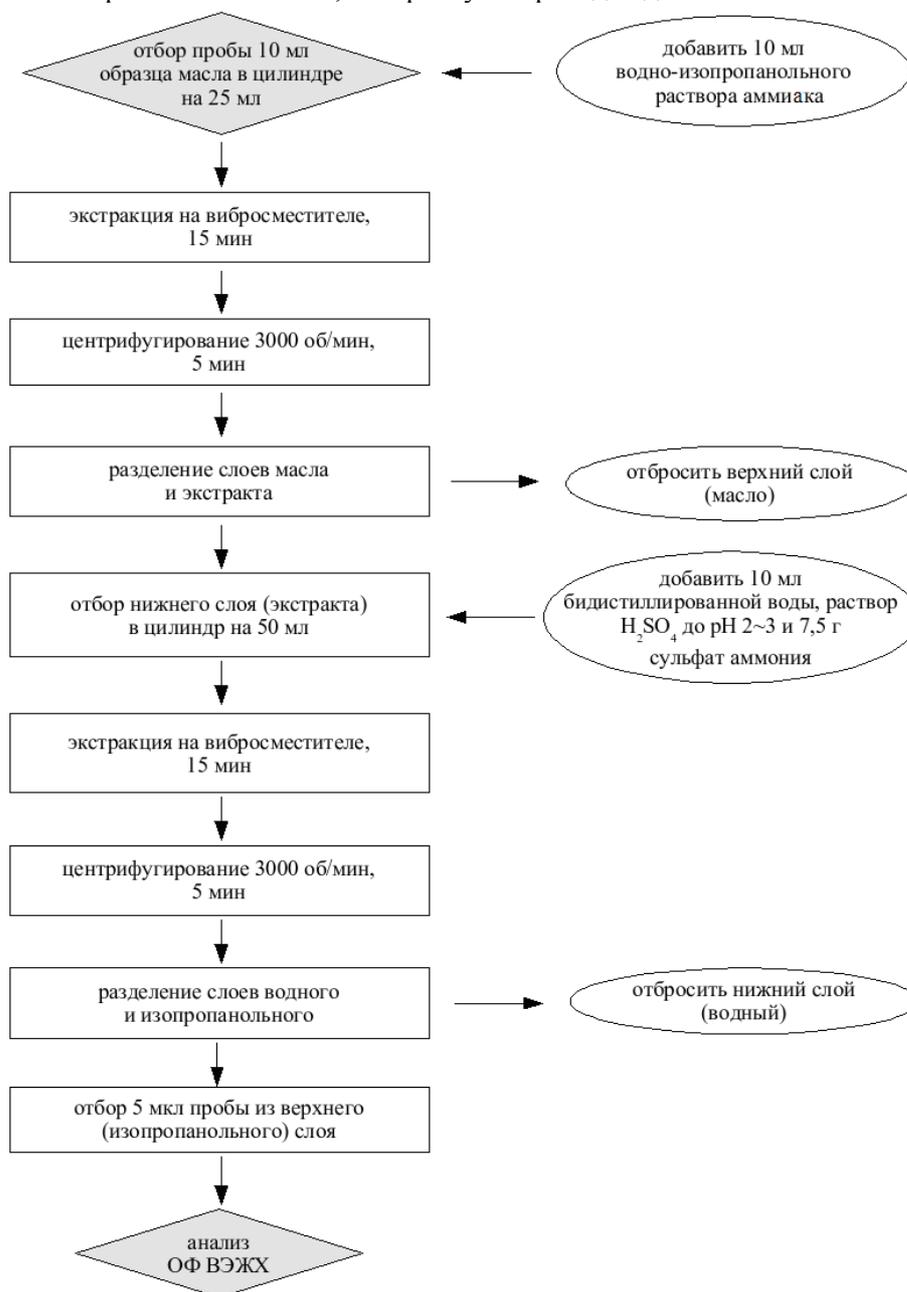


Рис 2. Блок-схема пробоподготовки для анализа ионола в трансформаторном масле методом ВЭЖХ

Блок-схема предлагаемой процедуры пробоподготовки представлена на рис. 2. Схемы и условия анализа ионола в трансформаторном и растительном маслах отличаются

из-за различных физических свойств и состава анализируемых проб. Ниже приведена пропись, адаптированная к свойствам трансформаторного масла.

*Пробоподготовка.* К 10 мл анализируемого трансформаторного масла добавляют 10 мл водно-изопропанольного раствора аммиака ~ 7 моль/л и экстрагируют на вибросмесителе в течение 15 мин. Затем полученную композицию центрифугируют в течение 5 мин, нижнюю изопропанольную фазу отделяют и помещают в мерный цилиндр вместимостью 50 мл, приливают 10 мл бидистиллированной воды, подкисляют серной кислотой до pH ~ 2-3 и добавляют 7,5 г сульфата аммония. Полученную смесь выдерживают на вибросмесителе в течение 15 мин, и после завершения экстракции центрифугируют в течение 5 мин. Верхний слой центрифугата отбирают и хроматографируют на хроматографе «Миличром-5» с УФ-детектором методом обращённо-фазовой ВЭЖХ. Время анализа с пробоподготовкой ~ 1 час.

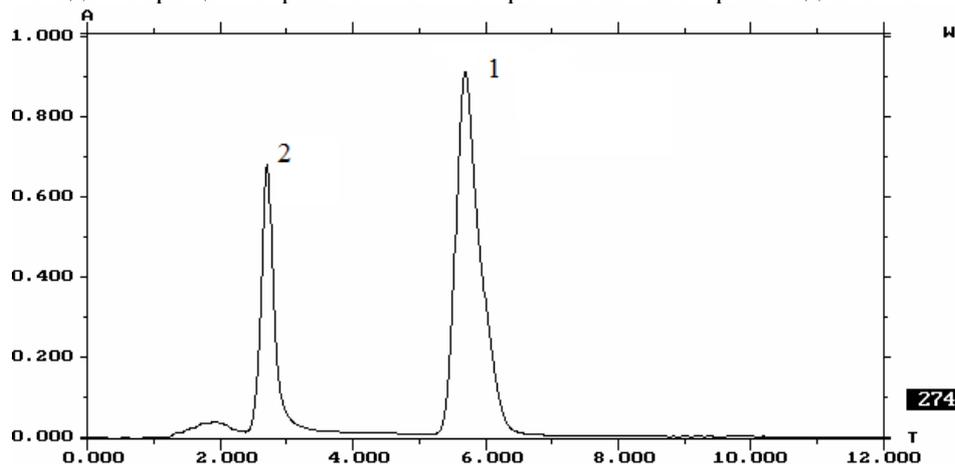


Рис 3. Хроматограмма экстракта из стандартного раствора ионола в базовом масле – смеси гексан – толуол (80:20) : 1 – пик ионола; 2 - пик толуола

*Условия хроматографического анализа.* В предлагаемой методике применили изократический режим: колонка Диасорб 130С16Т, размер частиц 7 мкм, размер колонки 80×2 мм, аналитическая длина волны 274 нм, подвижная фаза вода – ацетонитрил (1:4), расход подвижной фазы 120 мкл/мин, объем вводимой пробы 5 мкл; время удерживания ионола – 5,7 мин.

На рис. 3 и 4 приведены хроматограммы экстрактов из стандартного раствора ионола в базовом масле и из трансформаторного масла. На рис. 5 приведена хроматограмма экстракта в трехволновом режиме, из которой видно, что чувствительность детектора при 274 нм к ионолу выше, а к другим компонентам масла ниже. Вместе с тем следует констатировать, что изократический режим анализа на микроколонке не обеспечивает высокого разрешения пиков. Эту проблему позволяет решить применение компьютерного способа разделения пиков (аппроксимации), предусмотренного в опциях программного обеспечения хроматографа «Миличром-5». Надо сказать, что в аттестованной методике [4] уровень разрешения пиков на стандартных колонках ввиду сложного состава трансформаторного масла не выше, чем в предлагаемой нами методике.

Градуировочный график строили по стандартным растворам ионола в базовом масле, которые подвергались всему процессу пробоподготовки, включающего стадии экстракции и центрифугирования. В качестве базового масла использовали смесь гексан – толуол в объемном соотношении 80:20, имеющую такую же плотность, как трансформаторное масло марки АМТ-300. Выбор диапазона массовой концентрации ионола для градуировки (1000–5000 мг/кг масла) основывался на практическом содержании данной присадки в маслах (0,2–0,5%) [1,2].

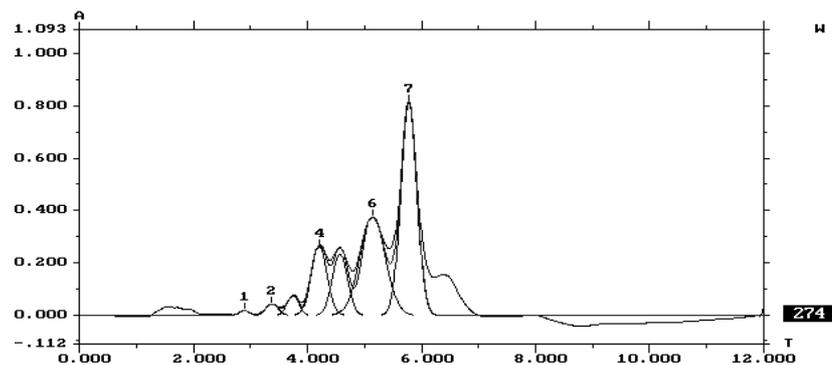


Рис 4. Хроматограмма экстракта из трансформаторного масла АМТ-300: 1-6 – пики компонентов масла, 7 – пик ионола

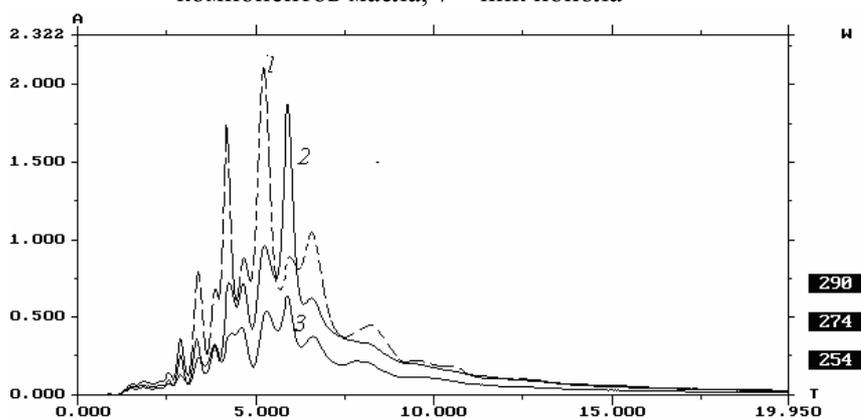


Рис. 5 Хроматограмма экстракта из трансформаторного масла АМТ-300, зарегистрированная трёхволновом режиме: 1 - 254 нм; 2 - 274 нм; 3 - 290 нм

Зависимость площади пика от содержания ионола в масле в диапазоне  $C = 0-5000$  мг/кг масла имеет линейный характер, описываемый уравнением  $S=0,0093C$ . Коэффициент парной корреляции составляет  $R=0,9993$  (рис. 6). Содержание ионола в исследованном образце трансформаторного масле АМТ-300 рассчитывали по градуировочному графику. Оно составило  $3500 \pm 150$  мг/кг при  $P=0,95$ .

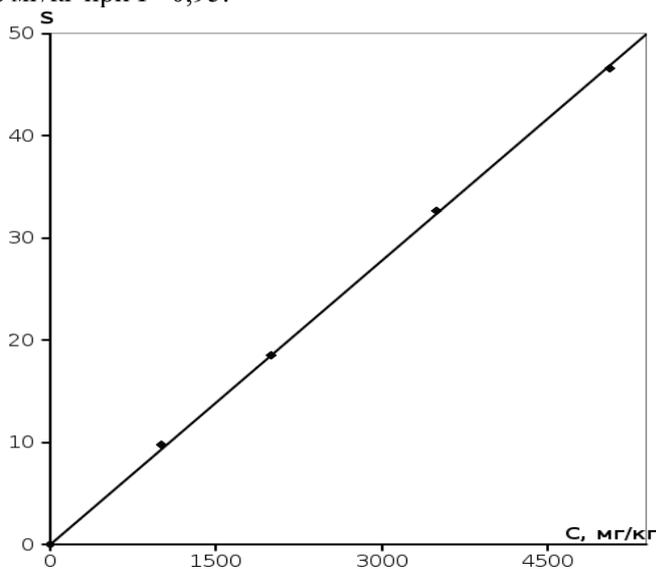


Рис 6. Зависимость площади пика от содержания ионола в трансформаторном масле

## Заключение

Таким образом, новая экстракционная система, включающая изопропанол, аммиак, воду и сульфат аммония (в качестве высаливателя) пригодна для использования при пробоподготовке для анализа методом микроколоночной обращенно-фазовой ВЭЖХ. Найдены приемлемые условия выполнения изократической обращенно-фазовой ВЭЖХ с УФ-детектором для определения ионола в трансформаторном масле. Предлагаемую методику хроматографического анализа можно отнести к селективным и экспрессным, она обладает такими полезными технико-эксплуатационными характеристиками, как экономичность и повышенная безопасность.

## Список литературы

1. Коробейников С.М. Диэлектрические материалы. Новосибирск.: НГТУ, 2007, 67 с.
2. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л.: Химия, 1985, 312 с.
3. Писарева С.И., Пынченков В.И., Рябова Н.В., Русских И.В., Юдина Н.И. Определение антиоксидантов ионола (2,6-дитретбутил-4-метил-фенола) в трансформаторных маслах кинетическим методом и методом ИК-спектроскопии // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 10, С. 1106–1109.
4. <http://chromatography.ru/ru/?idp=hgr&id=12> / Методика выполнения измерения массовой доли производных фурана: 5-гидроксиметилфурфуrolа, фурфуrolа, 2-ацетилфурана, 5-метилфурфуrolа, и ингибитора окисления “Агидол-1” (“Ионол”) в энергетических электроизоляционных маслах маслonaполненного и силового оборудования. ФГУП ВНИИМС. Свидетельство об аттестации N34-06 от 28.06.06.
5. Рудаков О.Б., Подолина Е.А., Фан Винь Тхинь. Выявление антиоксидантов в растительных маслах // Информационный бюллетень. Масла и жиры. 2007. № 12 (82). С. 17–19.
6. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филипов А.А., Селеменев В.Ф., Приданцев А.А. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. – Воронеж: Водолей. 2004. 528 с.



## Влияние температуры обработки и импульсного магнитного поля на адсорбцию клиноптилолитом паров формальдегида

Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Козлов А.Т.

*Воронежская государственная лесотехническая академия, Воронеж*

### Аннотация

Показано влияние термообработки, импульсного магнитного поля и совместное их воздействие на адсорбцию паров формальдегида, воды и их смеси клиноптилолитом. Установлено значительное повышение адсорбции формальдегида в условиях предварительной термообработки сорбента (в 4,5 раза) и снижение этой величины в 1,6 раза в сравнении с природным сорбентом и в 6,5 раз – при совместном – термическом и воздействии импульсного магнитного поля

### Введение

Природные цеолиты являются распространенными природными минералами с рядом достоинств – низкая себестоимость, большие запасы, значительная адсорбционная способность, селективность и прочие. Их использование обусловлено структурными особенностями, самой примечательной из которых является наличие системы пустот и каналов в структуре. Цеолиты характеризуются первичной и вторичной пористостью. Первичная пористость обусловлена специфическим кристаллическим строением частиц цеолита, которая зависит от его природы. Между частицами цеолита находятся материнская и вмещающие породы. Эта система обуславливает вторичную пористость. Радиус микропор – основных адсорбционных пор цеолитов – находится в интервале от 0,5 до 1,5 нм, то есть они соизмеримы с радиусами молекул [1].

Исследование адсорбционных свойств цеолитов показали, что их выгодно отличает высокая селективность к полярным молекулам, а также эффективная поглотительная способность при низких давлениях.

Важнейшим условием повышения эффективности сорбента является правильный подбор условий его активации перед применением. Анализ многочисленных литературных данных свидетельствует о необходимости проведения предварительной обработки сорбентов с целью улучшения их сорбционной емкости [2].

В данной работе исследуются два вида предварительной обработки сорбента – термическая и воздействие импульсного магнитного поля (ИМП) с целью установления их влияния на адсорбцию паров формальдегида.

## Эксперимент

Анализируемым образцом является минеральный сорбент клиноптилолит Словакского месторождения с размером частиц 0,25 мкм. Рентгеноструктурный анализ проведен на дифрактометре ДРОН-2, согласно которому в состав Словакского цеолита входит 95 % клиноптилолита и 5 % гидрослюды. Структурохимическая формула клиноптилолита  $(Na, K)_4CaAl_6Si_{30}O_{72} \cdot x 24 H_2O$ .

Адсорбатом для исследований является газообразный формальдегид, который получали при термическом разложении параформальдегида. Параформальдегид представляет собой смесь линейных полимерных молекул формальдегида, на концах которых расположены гидроксигруппы. Параформ применяют в тех случаях, когда присутствие воды нежелательно. Параформальдегид подвергали термическому разложению при температуре 353 К продуктом разложения которого является чистый мономерный формальдегид [3]. Изотермы адсорбции паров формальдегида на цеолите получены гравиметрическим методом. Адсорбция цеолитом паров формальдегида изучалась при температуре 293 К.

Термическое модифицирование клиноптилолита проводилось в интервале температур 393 К - 493 К с шагом в 20 градусов и временем обработки 1 час. Продолжительность обработки установлена в предыдущих исследованиях [4].

Влияние электромагнитных импульсов на сорбционную емкость минерала по парам формальдегида определялось гравиметрическим методом. Образцы сорбента подвергали предварительной термической обработке в сушильном шкафу при постоянной влажности воздуха и температурах 453 К и 493 К. Проводили сравнение адсорбционной способности природного, термообработанного, обработанного в импульсном магнитном поле (ИМП) образцов и при их одновременном воздействии.

Для обработки магнитными импульсами бюкс с сорбентом, определенной массы, помещали внутрь соленоида, на который подавался ток для создания электромагнитного поля. Характеристики электромагнитного излучения: время воздействия импульса – 30 сек, 120 сек; сила магнитного импульса – 0,3 Тл; длительность импульса  $\tau$  – 10 мкс; период следования импульса,  $T$  – 10 мкс; частота подачи импульсов,  $f$  – 100 Гц.

Термическое поведение сорбентов изучали, снимая кривые DTG, DTA, TG, на дериватографе Q-1500 D системы “Паулик, Паулик и Эрдеи”. Скорость нагрева, величина навески, степень измельчения пробы одинакова для всех испытаний.

## Обсуждение результатов

На основании рассчитанных истинной и кажущейся плотности образца получены адсорбционно-структурные характеристики клиноптилолита, представленные в табл. 1.

Таблица 1. Адсорбционно-структурные характеристики клиноптилолита

Плотность кг/см <sup>3</sup>	pH	Пористость, %	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, нм	S <sub>уд</sub> по азоту, м <sup>2</sup> /г
Насыпная 0,60 Кажущаяся 1,24 Истинная 2,75	6,80	54,92	0,443	16,50	107,50

Известно [5], что проведение термической обработки клиноптилолита способствует десорбции цеолитной воды из пор и каналов. В настоящей работе с помощью дериватографических исследований установлено, что конституционная вода постепенно удаляется из кристаллов в температурном интервале от 363 до 523К, при этом разрушение структуры не происходит. В дегидратированном состоянии в большей степени проявляются сорбционные и каталитические свойства, молекулярно-ситовое действие минералов.

Адсорбция паров формальдегида при 293 К составляет 16,7 мг/г, этим обусловлено проведение термообработки клиноптилолита. В результате определено соотношение доли (в %) адсорбированных паров воды и формальдегида (рис. 1).



Рис. 1. Соотношение процентного содержания в смеси паров формальдегида и воды при адсорбции на цеолите

При температурах 373 – 393 К вероятно происходит неполная десорбция воды из цеолитных каналов, так как с увеличением температуры предварительной обработки от 433 К до 453 К отмечаем снижение доли поглощаемых паров воды в сравнении с парами формальдегида, в интервале 473 – 493 К процентная доля сорбатов изменяется. Наиболее полная десорбция молекул воды из структуры происходит при 453 К, что подтверждают полученные нами данные ДТА. В освобожденных цеолитных каналах клиноптилолита, размер которых составляет в среднем 0,5 нм, адсорбируются молекулы воды и формальдегида, эффективный диаметр которых 0,265 нм [5] и 0,4 – 0,42 [6] соответственно. Из литературных источников известно [5], что одним из факторов, влияющих на селективность адсорбции органических соединений на природных минералах, является поляризуемость молекул сорбата. Данные рис. 2 подтверждают наличие преимущественной адсорбции формальдегида (2,3 Д) в сравнении с молекулами воды (1,8Д). Оптимальной температурой предварительной обработки составляет 453 К.

Изучена кинетика адсорбции паров воды (из атмосферы), формальдегида и их смеси при температуре предварительной обработки 453 К (рис. 2).

В результате установлено время достижения адсорбционного равновесия для паров воды (60 часов), формальдегида (55 часов) и его смеси с парами воды (55 часов). Сорбционная емкость клиноптилолита зависит от природы сорбата и составляет по парам воды 59 мг/г, формальдегида 15 мг/г, и их смеси 74 мг/г.

Используя данные гравиметрического анализа, построены зависимости  $a = f(c)$  для сорбентов, обработанных в исследуемом температурном интервале. При температурах обработки до 473 К изотермы имеют Ленгмюровский характер. Определены максимальная адсорбция и константа адсорбционного равновесия. С увеличением температуры, значение максимальной адсорбции и константы адсорбционного равновесия повышается. В температурном интервале 378 – 453 К  $a_{\max}$  возрастает в два раза, константа адсорбционного равновесия приблизительно в 4 раза (табл. 2).

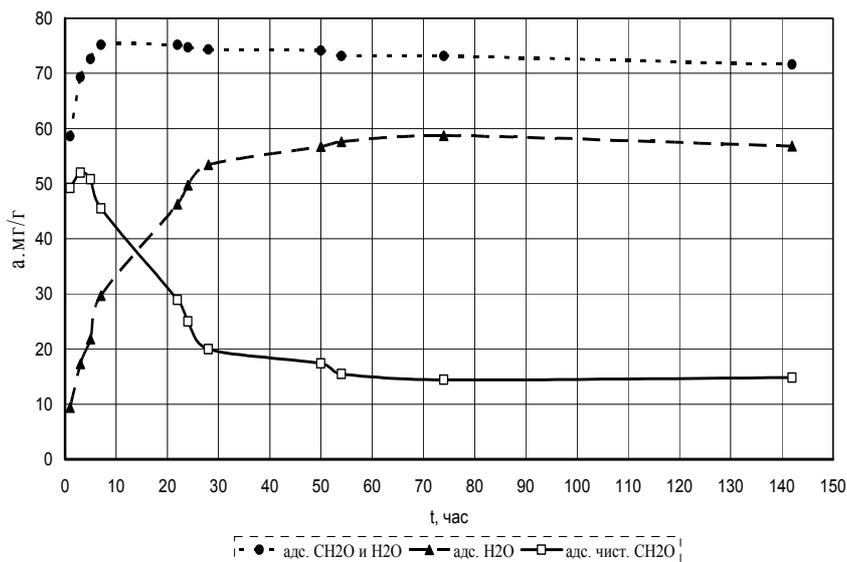


Рис. 2. Кинетика адсорбции формальдегида на термообработанном (453 К) цеолите

Таблица. 2. Влияние предварительной температуры обработки на величину адсорбционных характеристик цеолитов

T, К	$a_{\max}$ , мг/г	k
378	34,48	3,4
393	44,44	3,81
433	56,49	6,55
453	72,46	14,68

Рассчитана энергия активации при  $p = \text{const}$ . Анализируя полученные значения, отмечаем тенденцию к снижению величины  $E_a$  с ростом температуры обработки. При температуре 453 К значение энергии активации возрастает в связи с энергетическими затруднениями процесса адсорбции.

Проведены дериватографические исследования клиноптилолита, сняты кривые ДТА, DTG, TG. Методом ДТА исследовали: природный сорбент, образец после проведения термообработки, а также после проведения термообработки и сорбции паров воды или паров формальдегида. Дегидратация цеолита под действием температуры происходит постепенно, а не при строго фиксированном значении. На дериватографической кривой клиноптилолита предварительно термообработанного при 453 К не обнаружено эндоэффекта, то есть при этой температуре физически связанная вода полностью удаляется. На остальных дериватограммах имеется один эндотермический эффект. Потеря массы при эндоэффекте в природном образце и в образце, термообработанном при 453 К одинакова и составляет 4 % от массы образца. Потеря массы при TG анализе для образца после адсорбции формальдегида увеличилась до 7 %. Общая потеря массы составляет от 6,18 % для предварительно термообработанного сорбента до 13,8 %, для образца, который после обработки адсорбировал смесь паров воды и формальдегида. Наиболее отчетливый эндоэффект получен для образца, сорбировавшего формальдегид.

Наряду с термической обработкой цеолит подвергали воздействию импульсного магнитного поля. На поверхности сорбента содержатся полярные функциональные группы, а сорбаты обладают собственными электрическим и магнитными параметрами. В литературных источниках [7,8] констатируется наличие влияния поля, как правило, без вскрытия причин этого явления. В работе [9] приводятся данные о возрастании равновесной емкости активных углей при сорбции паров органических растворителей (спирт, бензол) в области низких концентраций. В данной работе влияние ИМП осложняет процесс адсорбции (рис. 3), по-видимому, способствуя снижению количества адсорбционных центров.

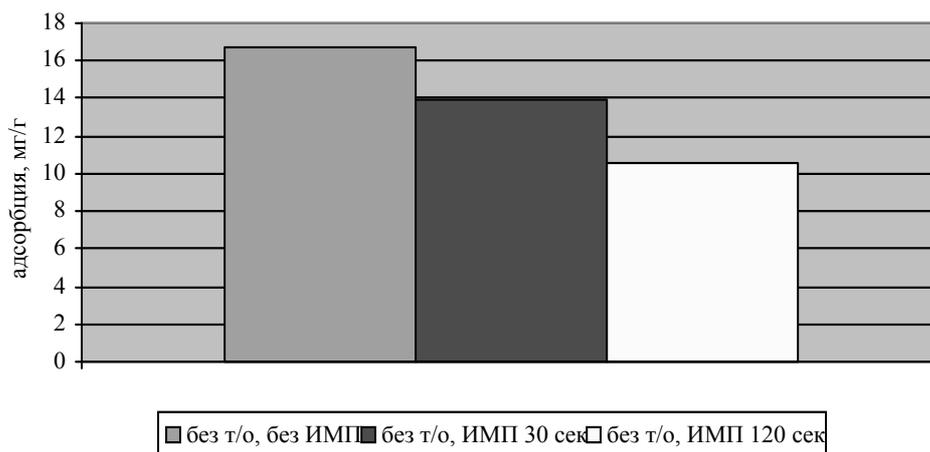


Рис. 3. Зависимость адсорбционной емкости природного клиноптилолита по парам формальдегида от времени обработки ИМП

Наложение импульсного поля в течение 30 сек снижает адсорбцию формальдегида на 3 мг/г

(17,6 %)С увеличением продолжительности контакта импульсного магнитного поля с цеолитом адсорбционная способность последнего снижается, составляя 6 мг/г (35 %).

Анализ данных после сорбции формальдегида предварительно термически обработанных сорбентов и с наложением влияния двух обработок – термической и импульсным магнитным полем представлен на рис.4.

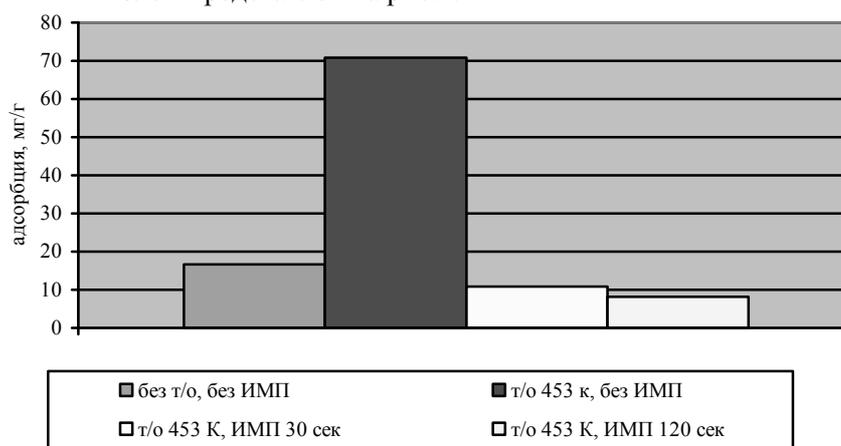


Рис. 4. Изменение сорбционной емкости предварительно обработанного при 453 К клиноптилолита по парам формальдегида под действием ИМП

Согласно данным, полученным на основе анализа представленной диаграммы (рис.4), проведение предварительной термической обработки способствует повышению адсорбционной емкости клиноптилолита в 4,5 раза. При обработке ИМП наблюдается обратный эффект – снижение адсорбции в 1,6 раза в сравнении с природным сорбентом и в 6,5 раз – при совместной термической и ИМП обработках. Эффект становится выраженнее при увеличении продолжительности обработки магнитными импульсами. Возможно причиной такого поведения явилось частичное разрушение структуры, что ведет к уменьшению количества активных центров и, как следствие, снижению адсорбционной емкости клиноптилолита. При воздействии магнитных импульсов происходит ориентация диполей функциональных групп таким образом, что их новое положение неблагоприятно влияет на адсорбцию и активность адсорбционных центров снижается. Отрицательное влияние импульсного магнитного поля на адсорбцию паров формальдегида

клинотилолитом, вероятно обусловлено разупорядоченностью структуры сорбентов под воздействием магнитных импульсов. Необходимо определенное время для релаксации структуры цеолита. В данной работе способность сорбента к поглощению определялась непосредственно после обработки сорбента в импульсном магнитном поле. Поэтому, в дальнейших работах будет изучено адсорбционное поведение сорбентов с учетом времени релаксации.

### **Заключение**

1. Влияние термической обработки клинотилолита анализировали с учетом дериватографических исследований (DTA, DTG, TG) на основании которых подтверждено предположение об оптимальной температуре предварительной обработки цеолита, равной 453 К.

2. На основании полученных изотерм адсорбции паров формальдегида на клинотилолите, имеющих Ленгмюровский характер, определена максимальная емкость сорбента и константа адсорбционного равновесия, повышающиеся с ростом температуры обработки.

3. Установлено снижение адсорбционной емкости клинотилолита по парам формальдегида после воздействия импульсного магнитного поля. С увеличением продолжительности воздействия этот эффект усиливается.

### **Список литературы**

1. Цицишвили Г.В. Природные цеолиты. / Цицишвили Г.В, Андроникашвили Т.Г, Киров Г.Н, Филизова Л.Д. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
2. Арипов Э. Я. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование / Э. А. Арипов.- Ташкент: ФАН. 1970. – 332 с.
3. Уокер Дж.Ф. Формальдегид – М.:Ф Гос. научно-техн. изд. химической литературы. 1957. – 608 с.
4. Бельчинская Л.И. Природозащитная технология обезвреживания и утилизация отходов мебельных производств. Воронеж.: Воронеж. гос. лесотехн. акад., 2002. – 210 с.
5. Челищев Н.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. / Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. – М.: Недра, 1987. – 176 с.
6. Огородников С.К. Формальдегид. – Л.: Химия 1984. – 280 с., илл
7. Татур Т.А. Основы теории электромагнитного поля. – М.: Высш. шк., 1989. – 271 с.
8. Постников В.В. Фазовые и структурные превращения в диамагнитных материалах после воздействия слабых магнитных полей / автореф. на соиск. ст. док. техн. наук.
9. Ченцов М.С. Исследование влияния электрофизических воздействий на сорбционно-десорбционные процессы в газовой фазе / автореф. на соиск. ст. канд. техн. наук, Санкт-Петербург, 2002