



УДК 541.64:547.82

Новый тип сорбционной монолитной фазы на основе N-алкилированного 4-винилпиридина для капиллярной электрохроматографии

Павлова Л.Д., Маерле К.В., Ильин М.М., Даванков В.А.

Институт элементорганических соединений им. А.Н.Несмеянова, Москва

Аннотация

Исследован процесс получения монолитных фаз путем взаимодействия 4-винилпиридина с пара-ксилилен-дигалоидными производными. Обсуждаются факторы, влияющие на скорость реакции, а также определяющие пористую структуру монолита. Показана возможность использования новой монолитной фазы в капиллярной электрохроматографии (КЭХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)

Ключевые слова: монолиты; 4-винилпиридин; капиллярная электрохроматография; высокоэффективная жидкостная хроматография

The process of forming monolithic phases by the interaction of 4-vinylpyridine with *p*-xylylene-dihalide has been investigated. Factors that have an influence on the reaction rate and define the porous structure of monolith are considered. Application of the new monolithic stationary phase for CEC and HPLC has been shown

Введение

Все более широкое применение монолитных сорбционных фаз, получаемых полимеризацией мономеров непосредственно в хроматографической колонке, доказало перспективность использования этих относительно новых сорбционных материалов в самых разнообразных аналитических и препаративных процессах [1]. В частности, в капиллярных колонках монолиты не только успешно конкурируют, но даже вытесняют сферические сорбенты [2].

Основные преимущества использования монолитов заключаются в том, что отпадают трудоемкие процедуры получения монодисперсных микросферических сорбентов, набивки колонки и изготовления фритт. Методика получения монолитов в капиллярах проста, реактивы относительно недороги. Заполненные монолитами капилляры могут быть любой требуемой длины, причем при нарезке легко удаляются дефекты фазы, имеющиеся, как правило, на торцах монолитов [3].

Немалый интерес в последнее время привлекает к себе капиллярная электрохроматография с применением монолитов, как эффективный метод анализа, в том числе, экспресс анализа [4, 5].

Теоретическая часть

Капиллярная электрохроматография – метод анализа, основанный на сочетании принципов высокоэффективной жидкостной хроматографии и капиллярного электрофореза. Поток подвижной фазы создается электрическим напряжением, а разделение веществ происходит как за счет взаимодействия со стационарной фазой, так и за счет различия в их электрофоретической подвижности. Преимущество нового метода перед микро-ВЭЖХ заключается в плоском профиле потока подвижной фазы, создаваемого напряжением, а не давлением, и, как следствие, меньшем размытии хроматографических зон.

Несмотря на множество работ, посвященных монолитам в КЭХ, неисследованными остаются монолиты с высокой плотностью заряда. В процессах синтеза монолитов мономеры, несущие ионогенные группы, как правило, сильно разбавляются нейтральными мономерами [6].

Целью настоящей работы является изучение свойств и возможностей применения в КЭХ новой гидрофильной монолитной фазы с исключительно высокой плотностью положительного заряда (четвертичные аммонийные группы в каждом мономерном звене полимерной цепи).

В работе [7] описана спонтанная полимеризация 4-винилпиридина (4-ВП) в процессе его алкилирования моногалоидалкилами. Использование бифункциональных алкилирующих агентов в реакции с 4-ВП открывает широкие возможности для получения полимерных сеток, одновременно являющихся высокоосновными анионообменниками. Осуществляя реакцию 4-ВП с бис-галоидалкилами в условиях, отвечающих главным принципам синтеза сверхсшитых сетчатых полимеров [8] (формирование жесткой сетки в присутствии сольватирующего растворителя), удалось получить уникальный гидрофильный сверхсшитый материал. Он одинаково хорошо набухает как в полярных, так и неполярных средах [9]. Эта особенность дает существенные преимущества при практическом использовании такого монолита в колонке или капилляре, позволяя переходить при необходимости от водных сред к органическим и наоборот, с сохранением высокой проницаемости полимерной фазы. Кроме того, описываемый тип полимера с четвертичными пиридиниевыми группами позволяет нивелировать такой наиболее часто упоминающийся недостаток силикагельных монолитов, как нестабильность в сильноокислых или щелочных средах.

Схематически структуру полимера можно представить следующим образом (рис. 1):

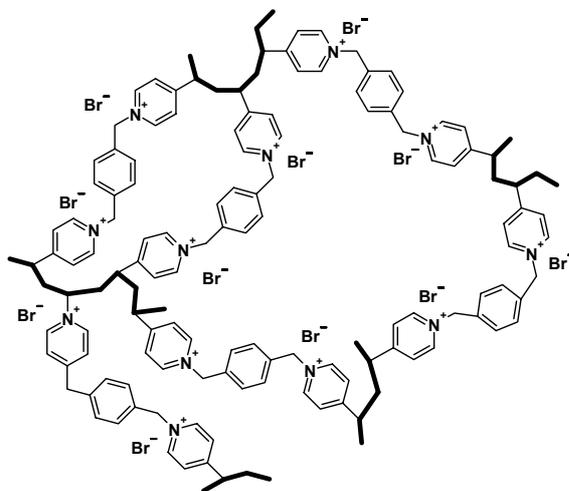


Рис. 1. Структура полимерной сетки

Упрощенная схема реакции синтеза представлена на рис. 2:

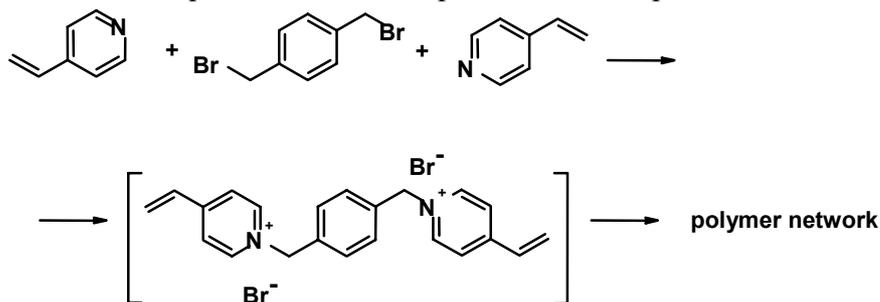


Рис. 2. Формирование полимера при взаимодействии пара-ксилилен-дибромида с двукратным количеством винил пиридина

4-Винилпиридин - самый реакционноспособный представитель винилпиридинов - легко вступает в реакцию с галоидалкилами. Атом азота вследствие алкилирования превращается в четвертичное аммонийное основание и приобретает положительный заряд, который, перераспределяясь в системе сопряженных двойных связей, приводит к поляризации винильной группы, вызывая спонтанную ионную полимеризацию, в которой участвует только N-алкилированный 4-ВП. Ионная полимеризация не только не требует инициирования, но и не ингибируется стабилизаторами, содержащимися в техническом 4-ВП для подавления радикальной полимеризации. Немаловажно, что реагенты - 4-ВП и пара-ксилилен-дигалоид - являются доступными коммерческими продуктами.

Скорость формирования полимерной сетки легко регулируется. Ее можно увеличивать, вводя избыточное количество 4-ВП или используя более полярные растворители, или замедлять, повышая долю инертного разбавителя в системе. Возможность ускорения или замедления процесса особенно важна при работе с капиллярами. Капилляр легко заполняется раствором - гомогенной подвижной реакционной смесью, которая вскоре теряет текучесть, превращаясь в гель, что облегчает дальнейшие манипуляции с капилляром.

Скорость реакции N-алкилирования возрастает пропорционально концентрации 4-ВП и вследствие этого большее число заряженных пиридиновых «звеньев» в единицу времени вовлекаются в ионную полимеризацию. Это четко прослеживается по сокращению времени гелеобразования в зависимости от избытка 4-ВП при его смешении с раствором 1 моля п-ксилилендихлорида в ГМФА (фактор разбавления 5) при температуре 50 °С в присутствии каталитических количеств NaI (рис. 3). При проведении синтеза исключительно в среде 4-ВП реакция протекает слишком быстро с выделением синерезисной жидкой фазы (избыточный 4-ВП), а монолит получается в виде слабо связанных между собой агрегированных частиц.

Структура сорбентов, как известно, должна содержать как крупные транспортные поры, так и мелкие, ответственные за удерживание анализируемых веществ. Создание оптимальной бимодальной пористости монолитной матрицы - одна из основных задач, решаемых на стадии синтеза за счет использования инертных разбавителей. Транспортные поры в сетке образуются при микрофазовом распаде системы, содержащей плохой (с термодинамической точки зрения) по отношению к полимеру растворитель. Для получения микропор требуется наличие хорошего растворителя. Общий объем пор определяется степенью разбавления реагентов порогенами.

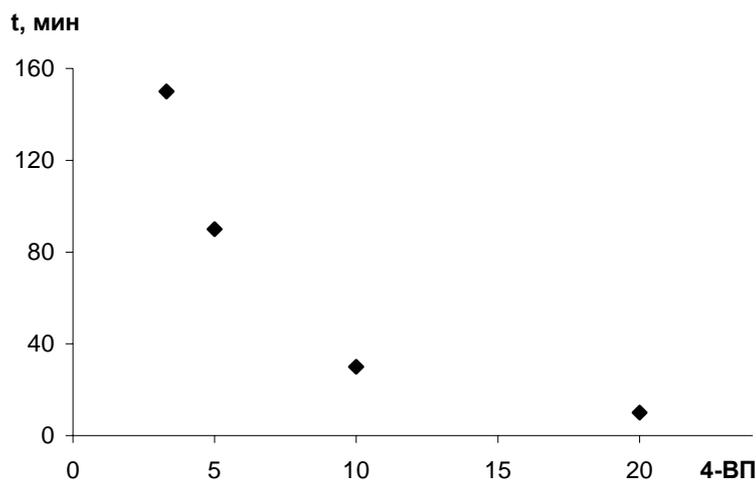


Рис. 3. Зависимость времени гелеобразования (мин) от мольного избытка 4-ВП

Так как в полимерные цепи включается только алкилированный 4-ВП, то избыток 4-ВП выше эквимольного является таким (термодинамически хорошим) разбавителем, изменяющим морфологию сетки. По мере увеличения избытка 4-ВП степень набухания образующихся полимеров слегка падала практически во всех растворителях. Это косвенно свидетельствует о повышении плотности сшивки.

Еще один фактор, позволяющий варьировать размер пор монолитов, – температурный режим полимеризации. Реакция достаточно полно протекает за 6-8 часов при 60-80 °С или в течение суток при умеренных (комнатных) температурах, а также в крио-варианте (-8-18 °С). Криоструктурирование с учетом его закономерностей [10] дает возможность получения высокопроницаемых монолитных матриц. Монолиты одного и того же состава, полученные в разных условиях, существенно отличаются по своим физико-химическим свойствам.

Обсуждение результатов

Для изучения физико-химических свойств сверхсшитых полимеров с N-алкилпиридиниевыми группами и выбора пригодных для КЭХ монолитов был осуществлен синтез модельных полимеров.

Оказалось, что монолиты (99, 100, 101, 143), полученные исключительно в полярных растворителях - диметилсульфоксиде (ДМСО), диметилформамиде (ДМФА), гексаметилтриамиде фосфорной кислоты (ГМФА) и N-метил-2-пирролидоне при комнатной температуре или при 70-80 °С, несмотря на высокое разбавление реакционной смеси, не проницаемы для жидкости без приложения давления. По своей структуре сетки близки к гелевым, хотя и непрозрачны.

Структура монолитов, полученных в капиллярах, не является точной копией макрообразцов, вероятно, из-за особенностей ионной полимеризации на поверхности кварца. Так, монолит, синтезированный в капилляре с использованием ДМСО в качестве растворителя, удалось промыть органическим растворителем, хотя и под давлением в 40 атм.

Для получения высокопористых (проницаемых) монолитов использовалась смесь хорошего и, как минимум, 50% плохого растворителей. Так, при добавлении к

ДМСО или ДМФА толуола или бензола были получены монолиты (104-106, 110), содержащие транспортные поры, с хорошими физико-механическими свойствами (прочность, упругость, адгезия к стеклу). В то же время эти монолиты содержали и мелкие поры, о чем свидетельствует появление внутренней удельной поверхности (табл. 1). Относительно низкие значения удельной поверхности предположительно объясняются тем, что при высушивании образцов определенная доля микро пор (возможно весьма значительная) теряется из-за «схлопывания». Возможно, жесткость поливинилпиридиниевых сверхсшитых сеток ниже жесткости аналогичных сверхсшитых полистиролов. Во всяком случае, объемная усадка монолита при высушивании от растворителя достаточно велика. О необратимом уплотнении свидетельствует и существенное падение величин набухания сухих образцов во всех испытанных растворителях по сравнению с монолитами, не подвергавшимися высушиванию. Даже, если сушка производилась в самых мягких условиях, как, например, лиофильная.

Таблица 1. Условия синтеза и удельная поверхность термомонолитов

№	110	118	121	122	119	113	111	120	99
S, м ² /г	21	21	20	15	7,5	9	7	5	2
Алкилирующий агент	КДБ *		КДХ **		КДБ				
избыток 4-ВП	1,7	4	4	4	4	4,7	4,7	4	8,5
разбавление	9,6	7,4	7,4	7,4	7,4	9,6	9,6	7,4	10
хороший:плохой растворитель	ДМФА: толуол 1:1	ДМСО: бензол 1:1,8	ДМСО: бензол 1:1,3	ДМСО: бензол 1:1,3	ДМФА: СНCl ₃ 1:1	ДМФА: ацетон 1:1	ДМСО: бензол 1:1	ДМСО	ДМСО

* КДБ – пара-ксилилен-дибромид

** КДХ – пара-ксилилен-дихлорид

Таблица 2. Условия синтеза и удельная поверхность криомонолитов

№	124	126	125
S, м ² /г	24	10	6
алкилирующий агент	КДБ *		
избыток 4-ВП	3,5	2	4
разбавление	15	14	15
растворитель	ДМСО		

Однако высокопроницаемые монолиты могут быть получены и в среде полярного растворителя, если реакцию осуществлять в крио-варианте, например, используя легко замерзающий ДМСО (образцы 124-126 и 142). Интересно, что и в этом случае монолиты (124-126) наряду с макропорами содержат микропоры (табл. 2), которые, вероятно, образуются на той стадии, когда после кристаллизации большей части ДМСО реакция протекает в жидкой фазе, включающей незамерзающие в данных условиях компоненты (некоторая часть растворителя и 4-ВП). Чем выше доля кристаллизующегося при охлаждении растворителя, тем большее количество крупных пор в монолите и тем быстрее протекает через него жидкость даже без приложения давления. Монолиты 124-127 отличаются малым сопротивлением потоку.

Испытания новой монолитной фазы - крио-монолита 142 в условиях классической ВЭЖХ показали, что взаимодействия неорганических ионов с

высокоемкой анионообменной матрицей слишком сильны, что приводит к слишком большим временам удерживания анионов и уширению их пиков. Чтобы ослабить электростатические взаимодействия и снизить время удерживания такого рода аналитов, пришлось использовать буфер высокой концентрации (вплоть до 0,5 М). Характеристики удерживания приведены в таблице 3.

Что касается органических кислот, аминокислот и нейтральных органических соединений, то, несмотря на приемлемое время выхода соединений в водно-органических системах с высоким содержанием 0,25 М буфера, пики оставались широкими. Применение данного монолита для разделения смесей в опробованных условиях оказалось неэффективным. Однако на основании полученных результатов можно рекомендовать использование такого рода анионообменных монолитов для очистки нейтральных веществ от примесей, имеющих кислотный характер.

Таблица 3. Время удерживания соединений на криомонолите 142 в условиях ВЭЖХ. Колонка: внут. диаметр 5 мм, высота 150 мм; V = 1,5 мл/мин, P = 51 бар

Соединение	Условия	Время удерживания, мин.
неорганические анионы		
NO ₃ ⁻	0,5М КН ₂ РО ₄	4,0
NO ₂ ⁻		4,5
Br ⁻		11,9
CNS ⁻		51,0
органические кислоты		
α-бромизовалериановая кислота	0,2М КН ₂ РО ₄ + 10 %v CH ₃ CN	1,09
α-бромизомасляная		1,11
Бромуксусная		1,40
Бензойная		2,25
Итаконовая кислота		2,33
Аскорбиновая кислота		2,89
Лимонная кислота		7,28
Фталевая кислота		8,70
аминокислоты		
Arg	0,25 М NaH ₂ PO ₄ + 10 %v CH ₃ CN	0,74
Phe		0,76
Tyr		0,92
Trp		1,02
DOPA		1,35
органические соединения		
Ацетон	0,25 М NaH ₂ PO ₄ + 10 %v CH ₃ CN	0,73
Толуол		0,91
Фенол		1,24

Эффективность данной колонки для аминокислот и нейтральных органических соединений оказалась весьма низкой, число теоретических тарелок в расчете на один метр не превышало 220.

Было решено исследовать применимость монолитов данного типа в условиях капиллярной электрохроматографии.

Чтобы избежать экструдирования монолита из капилляра, его ковалентно пришивали к стенкам капилляра. Для этого капилляр был предварительно модифицирован (бромметил)-диметил-хлорсиланом, активная бромметильная

группировка которого участвует в реакции с 4-ВП по выше описанному механизму, и формирующийся монолит оказывается связан с внутренней поверхностью кварцевого капилляра С-N связью.

Схема реакции представлена на рис 4:

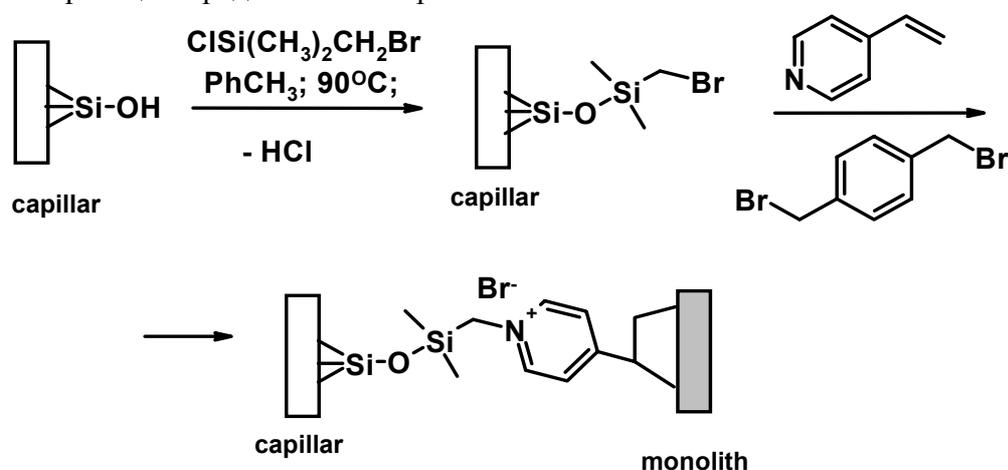


Рис. 4. Схема ковалентного закрепления монолита на поверхности кварца

Монолиты, полученные в капиллярах, в зависимости от типа растворителя и присутствия линейного поливинилпиридина в исходном мономере, отличались по морфологическим свойствам. Так, при использовании чистого 4-ВП и ДМСО в качестве растворителя формируется достаточно однородная структура по всей длине капилляра. В других растворителях, например, в ДМФА или его смеси с толуолом наблюдается явно гетерогенная макроструктура, состоящая из прозрачных и непрозрачных зон, четко различаемых под микроскопом. Однако, если брать технический 4-ВП, то в тех же условиях однородность структуры во всем объеме получаемого монолита заметно улучшается. Вероятно, за счет изначального присутствия полимерных цепей в исходной смеси изменяются условия микрофазового распада.

При работе с монолитом в условиях КЭХ в ацетатном буфере в качестве подвижной фазы наблюдалась линейная зависимость силы тока от концентрации электролита, что вполне закономерно (рис. 5).

Также фиксировали время выхода ацетона в зависимости от концентрации буфера. Монотонное возрастание этой функции, вероятно, объясняется тем, что с повышением ионной силы раствора уменьшается скорость электроосмотического потока; с другой стороны, может проявляться эффект высаливания ацетона, так что время удерживания его слегка возрастает.

Изучив поведение колонок в электрическом поле, мы перешли к делению модельной смеси из 5 компонентов. Первые опыты показали возможность эффективного разделения нейтральных органических соединений и слабых органических кислот в водных буферных растворах. Длина монолита в этих экспериментах составляла всего 7 см. На электрофореграмме разделяются пики ацетона, его гомолога – метилэтилкетона, нитробензола, фенола и гидрохинона (рис. 6). Гидрохинон удерживается значительно дольше других соединений, возможно, за счет частичного перехода в анионную форму.

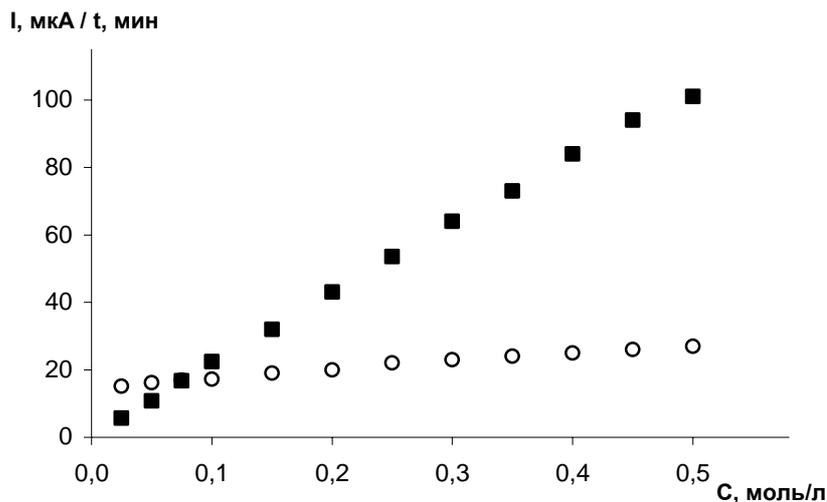


Рис. 5. Зависимость силы тока (■, I, мкА) и времени выхода ацетона (○, t, мин) от концентрации электролита в КЭХ.

Колонка: общая длина колонки - 36 см, длина монолитной фазы - 25 см, эффективная длина колонки - 27 см.
 Электролит: смесь $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa} = 1:1$ (моль). Напряжение: -7 кВ.
 Температура: 20°C

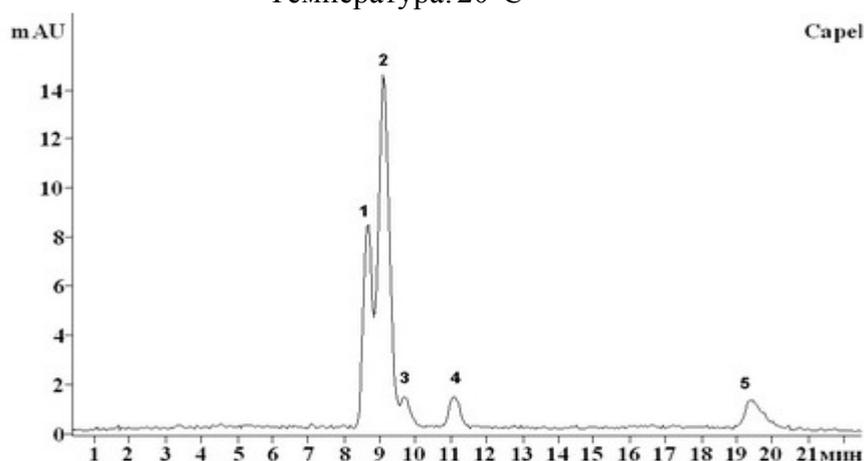


Рис. 6. Разделение стандартной смеси аналитов (1 – ацетон, 2 – нитробензол, 3 – метилэтилкетон, 4 – фенол, 5 – гидрохинон) методом КЭХ.

Колонка: общая длина колонки - 36 см, длина монолитной фазы - 7 см, эффективная длина колонки - 27 см. Электролит: 0,05М смесь $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa} = 1:1$ (моль). Напряжение: -5 кВ. Температура: 20°C.
 Ввод пробы: 70 кВ·сек

Экспериментальная часть

Реагенты и используемые материалы.

Используемые растворители – ДМСО, ДМФА и толуол высушивались над молекулярными ситами марки 4 А, а в случае синтеза монолитов в капиллярах дополнительно подвергались вакуумной перегонке. 4-ВП очищался пропусканием через колонку с нейтральной окисью алюминия. Для очистки 4-ВП от высокомолекулярной примеси коммерческий продукт выливали в серный эфир и

после отделения осадка полимера эфир испаряли в вакууме. Пара-ксилилен-дибромид очищали перекристаллизацией из бензола.

Полый кварцевый капилляр в полиимидном покрытии, внутренний диаметр 75 мкм, внешний диаметр 375 мкм приобретен в Polymicro Technologies (Phoenix, AZ, USA).

Приборы.

ВЭЖХ-анализы проводились на приборе «Agilent 1100». Эксперименты КЭХ проводились на системе для капиллярного электрофореза «Капель-105» (Россия), оснащенного УФ детектором и системой жидкостного охлаждения колонки. Промывка капиллярных колонок осуществлялась при помощи жидкостного насоса для ВЭЖХ с адаптером для подсоединения капилляра. Баллон с азотом использовали для сушки капилляров. Дегазацию всех растворов проводили в ультразвуковой бане.

Удельная площадь поверхности сухих образцов рассчитана по уравнению БЭТ из адсорбции/десорбции аргона.

Синтезы

Синтез модельных монолитов проводился в стеклянных трубках диаметром 0,5 см и высотой 10 см.

Монолиты 104, 105, 106: объемная доля растворителя 9-11, мольный избыток 4-ВП 5-кратный, ДМСО: толуол = 0.7:1 и 1:1.

Монолит 110: ДМФА:толуол 1:1.

Монолиты 124-127: объемная доля растворителя 14-15 на 1 вес. долю реагентов.

Крио-монолит 142, полученный замораживанием раствора мономера и сшивателя в ДМСО (фактор разбавления 8,5) при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 35 часов в хроматографической колонке (параметры колонки: вн. диаметр 5мм, высота 150 мм), анализировался на жидкостном хроматографе марки «Agilent 1100» (скорость потока 1,5 мл/мин., давление 51 бар, UV-детектор).

Модификация внутренней поверхности капилляра проводилась по следующей методике: после последовательной промывки 1 М раствором гидроксида натрия и дистиллированной водой, высушенный капилляр обрабатывали 10 %-ным раствором (бромметил)-диметил-хлорсилана в толуоле при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов. Постоянный ток реакционной смеси через капилляр осуществлялся за счет разницы в уровнях высот входного и выходного конца капилляра.

Для получения монолитов в капиллярах использовали 14-кратный избыток 4-ВП в среде ДМФА-толуол. В смесь, содержащую 1 объем толуола и 1 объем технического 4-ВП, добавляли раствор пара-ксилилен-дибромида в 1,5 объемах ДМФА. Выдерживали в ультразвуковой бане 10 секунд.

Заполнение капилляра реакционной смесью до определенного уровня проводили двумя способами. В первом случае на определенной высоте капилляра создавали локальную зону высокой температуры ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$), в которой быстро образуется полимерная пробка. Второй способ заключался в визуальном контроле уровня заполнения с помощью микроскопа при подаче смеси в капилляр. После заполнения капилляр с обоих концов закрывали пробками и термостатировали 6 часов при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ для полноты протекания реакции.

Сжиганием полиимидного покрытия, формировали окно детектирования. Перед проведением КЭХ колонку последовательно промывали ДМФА и электролитом.

Заключение

Разработан метод получения новой монолитной фазы на основе N-алкилированного 4-ВП, ковалентно пришитой к стенкам капилляра.

Исследованы способы регулирования пористой структуры данного типа монолитов.

В условиях КЭХ продемонстрирована возможность использования буферов низкой концентрации без снижения эффективности колонки. Монолитная фаза эффективна даже при малой длине капилляра в опытах по разделению смесей нейтральных органических соединений и слабо диссоциирующих кислот, что свидетельствует о перспективности ее дальнейшего изучения.

Список литературы

1. «Advances in monoliths» J. Chromatogr. A . 2006. V.1109. Iss. 1.
2. Gusev I., Huang X., Horváth C. Capillary columns with in situ formed porous monolithic packing for micro high-performance liquid chromatography and capillary electrochromatography// J. Chromatogr. A. 1999. V.855. Iss.1. P.273-290
3. Хмельницкий И.К., Карцова Л.А. Капиллярная хроматография (обзор)// Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. Вып.6.С.917-925.
4. Lämmerhofer M., Svec F., Fréchet J.M.J., Lindner W. Capillary electrochromatography in anion-exchange and normal-phase mode using monolithic stationary phases // J. Chromatogr. A 2001. V.925. Iss. 1-2. P.265-277.
5. Shediak R., Ngola S.M., Throckmorton D.J., Anex D.S., Shepodd T.J., Singh A.K. Reversed-phase electrochromatography of aminoacids and peptides using porous polymer monoliths// J. Chromatogr. A 2001. V.925. Iss. 1-2. P.251-263.
6. Bedair M., Rassi Z. El. Capillary electrochromatography with monolithic stationary phases. Preparation of cationic stearyl-acrylate monoliths and their electrochromatographic characterization// J. Chromatogr. A. 2003. V.1013. Iss.1-2. P.35-45.
7. Каргин В.А., Кабанов В.А., Алиев К.В., Е.Ф. Разводовский Специфическая полимеризация солей 4-винилпиридина// ДАН. 1965. Т.160. №3. С. 604-607.
8. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials //React. Funct. Polym. 2002. V.53. P.193-203.
9. Павлова Л.А., Павлов М.В., Даванков В.А. Первые представители сверхсшитых гидрофильных сеток: алкилирование и полимеризация 4-винилпиридина в ионной жидкости// ДАН. 2006. Т.406. №2. С.200-202.
10. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения// Успехи химии.2002. т.71.(6).С.559-583.



УДК 543.544: 43

Сорбционное и хромато-масс-спектрометрическое исследование химзащитных свойств тканей для фильтрующей защитной одежды

Фатхутдинов Р.Х., Тарасов Л.А., Аракелян И.А., Антонович О.А.

ОАО «Казанский химический научно-исследовательский институт», Казань

Ульянов А.В., Сердюк Т.М., Буряк А.К.

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

Аннотация

Проведено сорбционное и хромато-масс-спектрометрическое исследование тканей, разработанных в ОАО «КазХимНИИ» для защиты от токсичных компонентов, в частности, от несимметричного диметилгидразина. Показано высокое химзащитное действие тканей при шести циклах заражения – регенерация.

Идентифицированы продукты трансформации НДМГ, образующиеся на поверхностях тканей. Сравнивая разработанные ткани, содержащие хемосорбент, и традиционно используемые, можно утверждать, что защитное действие обусловлено комплексом физико-химических процессов на поверхности: адсорбцией, хемосорбцией и разложением НДМГ на каталитически активных участках хемосорбента

Ключевые слова: диметилгидразин, сорбция, хемосорбент

Sorption and GC-MS investigation of fabric, prepared in “KazChimNII” for defense from nonsymmetrical dimethylhydrazine (NDMG) has been carried out. High preservation effect of this fabric during six cycles of sorption – regeneration demonstrated.

NDMG transformation products at the surface of fabric were identified. Comparison of fabric, containing chemisorbent, and tradition fabric possessed to find out that preservation effect based on complex of physicochemical processes: adsorption, chemo sorption and destruction of NDMG at the catalytically active places of chemisorbent.

Введение

Современное промышленное производство связано с применением широкого ассортимента химических веществ и появлением новых факторов риска для здоровья и жизни людей, работающих в химической и нефтехимической промышленности, в ракетно-космической отрасли.

В комплексе мероприятий по обеспечению безопасности промышленного персонала важную роль играют средства индивидуальной защиты как наиболее

экономически доступная и достаточно эффективная мера сохранения здоровья людей, предупреждения острых и хронических заболеваний работающих.

Особое внимание должно быть обращено на предприятия, производящие или использующие опасные и вредные вещества I-II классов опасности, в частности несимметричный диметилгидразин (НДМГ). Для проведения регламентных и ремонтных работ персонал таких предприятий необходимо обеспечить новым видом специальной одежды – фильтрующей защитной одеждой (ФЗО).

ФЗО – средство индивидуальной защиты кожных покровов человека, обеспечивающее защиту от воздействия опасных и вредных веществ перкутанного действия, содержащихся в воздухе в виде газов, паров или аэрозолей. В состав пакета материалов, из которых изготавливают ФЗО, входят фильтрующие химзащитные материалы, способные исключить или снизить до предельно-допустимого уровня (ПДУ) проникновение токсичных веществ к кожным покровам человека.

Химзащитный материал можно представить как развернутую шихту противогаса, достаточно тонкую, но имеющую большую поверхность, через которую происходит фильтрация и очистка воздуха. Обратная фильтрация через пакет материалов – удаление продуктов метаболизма, испарение пота с поверхности одежды – очень важный фактор обеспечения нормального теплового баланса, следовательно, нормальной жизнедеятельности и работоспособности человека.

В отличие от противогаса процесс фильтрации зараженного воздуха через химзащитный материал протекает в тонком слое. Однако скорость фильтрации воздуха через материал одежды значительно меньше, чем через слой шихты противогаса. Поэтому тонкие слои химзащитных материалов толщиной 0,4-0,6 мм могут обеспечивать защиту в течение достаточно длительного времени. Защитные свойства фильтрующей защитной одежды определяются выбранным материалом и конструкцией изделия. Основным свойством фильтрующих химзащитных материалов является способность очищать воздух от паров и газов химических веществ за счет различных сорбционных процессов.

Для защиты от НДМГ в качестве сорбента при разработке химзащитных материалов в ОАО «КазХимНИИ» был выбран ферроцианид меди [1,2]. Известно, что соединения меди и железа являются катализаторами многих реакций, в том числе – процесса разложения НДМГ в присутствии кислорода воздуха [3, 4], поэтому можно было предполагать активность этих соединений и на поверхности тканей.

Разработана технология импрегнирования отбеленных хлопчатобумажных тканей ферроцианидом меди. Высокодисперсный адсорбент образуется на ткани-основе в результате последовательной пропитки х/б ткани (гринсбон) растворами ферроцианида щелочного металла и соли меди [5]. Полученная химзащитная ткань ФЦМ обладает полизащитными свойствами от паров ряда высокотоксичных веществ, в частности, от НДМГ. Защитные свойства материала сохраняются после многократных стирок, нейтрализаций.

Известно, что хемосорбенты проявляют бóльшую активность при увеличении их удельной поверхности, например, при нанесении на твердые пористые носители. С учетом этого факта исследовалась возможность использования кремнезема в качестве пористого носителя комплексных соединений переходных металлов. Величина удельной поверхности кремнезема может достигать нескольких сотен квадратных метров на один грамм вещества. Использование кремнезема и его модификаций в качестве сорбентов известно давно. Например, пористые

гидросиликаты меди обладают сорбционной активностью по отношению к аммиаку [6].

Целью настоящей работы являлось исследование сорбционных свойств тканей, содержащих ферроцианид меди, в том числе нанесенный на поверхность кремнезема, к парам НДМГ.

Эксперимент

1. Приготовление образцов.

Образцы тканей готовили импрегнированием отбеленных хлопчатобумажных тканей ферроцианидом меди. Высокодисперсный адсорбент образуется на ткани-основе в результате последовательной пропитки х/б ткани (гринсбон) растворами ферроцианида щелочного металла и соли меди. Такая ткань получила название ФЦМ. Ткань КЗ, содержащая кремнезем, получена путем пропитки х/б ткани щелочным кремнеземом с последующей сушкой, отмывкой, сушкой. Высаждением ФЦМ на ткани КЗ получили ткань, содержащую комплексный сорбент. Эта ткань получила название ТЛ-3 [5]. Для сравнения использовали ткани не обладающие защитным действием от паров НДМГ – Лидер-210, с кислотоводомаслоотталкивающей отделкой и СЗЗА-ЮД, содержащей дополнительно огнезащитную пропитку на основе фосфорного соединения.

2. Пробоподготовка.

Для обработки тканей использовали ацетон ОСЧ и НДМГ по ГОСТ В 17803-72. Поскольку в процессе эксплуатации на материал одежды негативное воздействие оказывают пот, грязь, дождь, солнечная радиация защитный материал располагают между покровным слоем и подкладкой. Поэтому защитные свойства импрегнированных тканей оценивали в пакете с покровным слоем (смешанная ткань, содержащая 33 % хлопка и 67 % полиэфирных волокон) и гигиеническим слоем (хлопчатобумажная бязь).

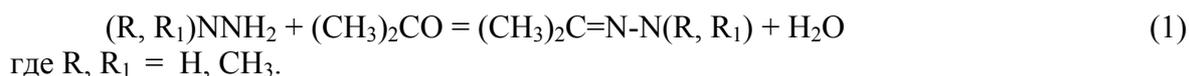
Для определения ресурса защитных свойств химзащитных тканей (ФЦМ и ТЛ-3) от паров НДМГ проведено несколько циклов заражения. Пакеты материалов выдерживали в атмосфере паров НДМГ с концентрацией 0,1 мг/л в течение 150 минут в специальной аэродинамической установке, оценивалось количество, прошедшего через пакет НДМГ, далее материал проветривали в течение 24 часов в вытяжном шкафу. Всего проведено шесть циклов заражения.

Для хромато-масс-спектрометрического эксперимента образцы тканей размером 2 * 5 см. помещали в эксикатор и выдерживали 7 суток в парах НДМГ, взятого в избытке. После выдержки образцы извлекали и помещали во флаконы с ацетоном. При этом НДМГ, гидразин и монометилгидразин образовывали соответствующие гидразоны, которые использовали для их идентификации при анализе методом газовой хроматографии масс-спектрометрии.

Критерием для оценки защитных свойств является предельно-допустимый уровень (ПДУ) при воздействии паров токсичного вещества на кожный покров, составляющий для НДМГ 0,005 мг/см².

Концентрацию НДМГ в газовой фазе определяли фотоколориметрическим методом.

Для анализа НДМГ и продуктов трансформации проводили реакцию с ацетоном, для получения его гидразона и гидразонов гидразина и монометилгидразина [7]. Связывание НДМГ и его производных в гидразоны происходит по реакции (1):



3. Методика хромото-масс-спектрометрического эксперимента

В настоящей работе применяли хромото-масс-спектрометр JMS-D300 с хромотографом HP-5890. Для хромотографического разделения применяли кварцевую капиллярную колонку 30 м x 0,5 мм со слабополярной жидкой неподвижной фазой DB-5. Хромотографическое разделение проводили в следующем режиме: температура инжектора 280 °С, скорость газа-носителя гелия 1 мл/мин, сброс 1 : 10. Для оптимизации условий хромотографического эксперимента применяли несколько режимов программирования температуры: начальная температура 30 °С в течении 4-х минут; скорость программирования температуры варьировали от 5 °/мин до 12 °/мин; конечная температура от 280 °С до 300 °С с изотермическим участком 5–10 минут.

Хромотограммы записывали по полному ионному току. Для количественного анализа использовали внутренний стандарт - дейтеронафталин. Масс-спектры получали при энергии ионизирующих электронов 70 эВ, диапазон массовых чисел от 30 до 450 m/z. Идентификация осуществлялась с помощью программы библиотечного поиска, либо на основании расшифровки масс-спектров с использованием основных закономерностей фрагментации органических соединений при ионизации электронами [8, 9].

Дополнительно использованы данные о масс-спектрах продуктов трансформации НДМГ, образующихся в газовой фазе в модельных условиях для соединений, структура которых подтверждена методом встречного синтеза [10].

Обсуждение результатов

Сравнение защитных свойств ткани ФЦМ и ткани, содержащей в качестве сорбента кремнезем (ткань КЗ), показало, что проникаемость паров НДМГ через пакет материалов с использованием ткани КЗ превышает критерий (ПДУ) через 35 минут, тогда как использование ткани ФЦМ обеспечивает защиту в течение более 150 минут (рис. 1).

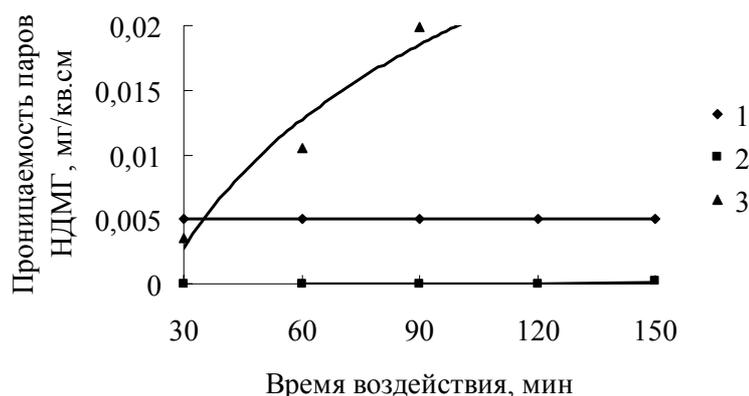


Рис. 1. Зависимость проникаемости паров НДМГ от времени заражения
1 – ПДУ; 2 – стандартный пакет материалов с тканью ФЦМ; 3 – стандартный пакет материалов с тканью КЗ

Такой результат указывает на то, что основной вклад в защитное действие ткани вносит хемосорбция на ферроцианиде меди, а не сорбция либо хемосорбция на кремнеземе, несмотря на его большую удельную поверхность.

Проницаемость паров НДМГ через трехслойный пакет материалов с химзащитной тканью ТЛ-3, как и ожидалось, заметно меньше, чем через пакеты материалов с использованием сорбционных тканей ФЦМ. Это наглядно видно при многократных циклах заражения (рис. 2).

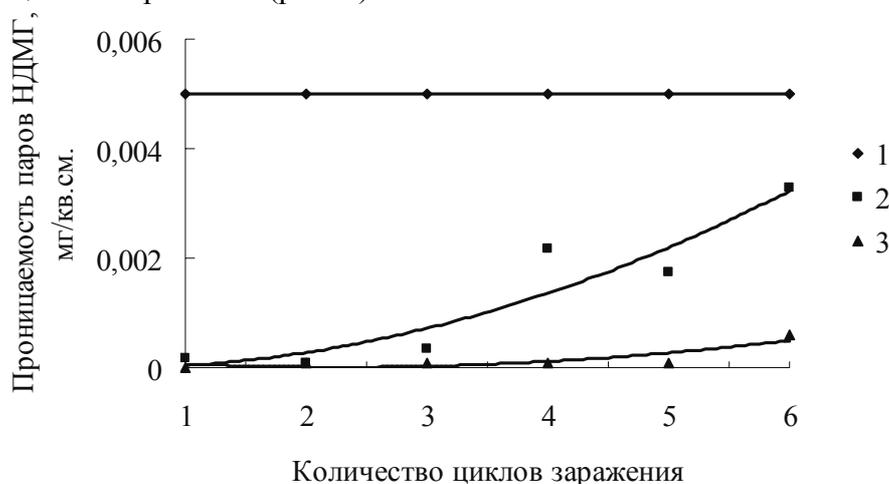


Рис. 2. Зависимость проницаемости паров НДМГ через пакеты материалов от количества циклов заражения

1 – ПДУ; 2 – стандартный пакет материалов с тканью ФЦМ; 3 – стандартный пакет материалов с тканью ТЛ-3

Полученные данные свидетельствуют, что химзащитная ткань ТЛ-3 обладает большим ресурсом защитных свойств от паров несимметричного диметилгидразина, чем ткань ФЦМ. Такой результат объясняется лучшей сорбцией ферроцианида меди на кремнеземе (более равномерным распределением по поверхности), чем на ткани и, соответственно, большей доступностью молекул ферроцианида для взаимодействия с молекулами НДМГ.

Для изучения процессов, приводящих к снижению сорбционной емкости тканей после нескольких циклов сорбции – регенерации, проведены исследования химического состава продуктов трансформации НДМГ на поверхности тканей после их длительного контакта.

Из полученных хроматограмм видно (рисунок 3), что при взаимодействии НДМГ с тканями образуются традиционные продукты трансформации, обычно наблюдаемые в грунтах и на поверхностях конструкционных материалов на начальном этапе взаимодействия [11]. Вместе с тем количественный и качественный состав этих продуктов для тканей разного типа различен (таблица 1). Наибольшее количество продуктов трансформации образуется в тканях, содержащих ферроцианид меди, это ткани ФЦМ и ТЛ-3. Из таблицы 1 видно, что среди продуктов трансформации присутствуют соединения, образовавшиеся в процессе частичного окисления НДМГ – нитрозодиметиламин, диметилформамид; в результате свободнорадикальных реакций – гидразин, монометилгидразин и при взаимодействии продуктов трансформации между собой и с НДМГ – тетраметилтетразен, N,N- диметиламиноформамидин. Для образования таких продуктов обычно требуется избыток НДМГ [10, 12].

При количественном сравнении этих двух тканей видно, что ТЛ-3 сорбирует примерно в 2 раза больше НДМГ и на ее поверхности образуется и сорбируется большее количество продуктов трансформации. Большую сорбционную емкость этой ткани можно объяснить наличием в ней силикагеля с развитой удельной

поверхностью, сорбция на которой НДМГ может протекать без каталитического разложения и большим количеством феррацианида меди, доступного для контакта.

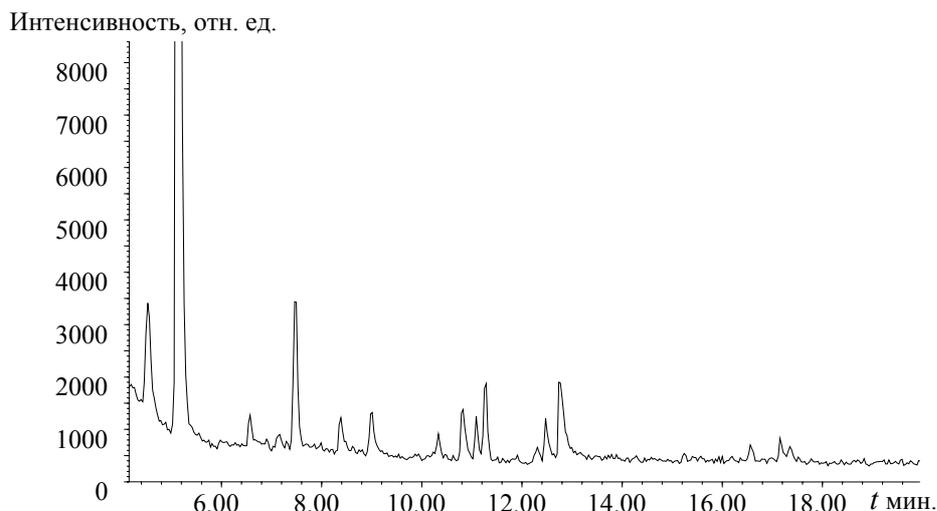


Рис. 3. Хроматограмма по полному ионному току для НДМГ и продуктов его трансформации, образовавшихся на поверхности ткани ФЦМ

Таблица 1. Идентифицированные продукты трансформации НДМГ на исследованных тканях, концентрации на площадь в мкг/см²

№	Мин.	Вещество	m/z	ФЦМ	ТЛ-3	С33-А	Лидер
1	5.2	НДМГ*	100	365.15	774.01	940.99	283.05
2	6.6	Нитрозодиметиламин	74	25.73	32.16	6.06	11.31
3	7.5	Монометилгидразин*	86	47.07	54.89	19.38	13.76
4	8.4	Диметилформамид	73	79.43	-	5.90	5.44
5	11.1	Гидразин*	56	20.91	42.23	28.42	13.29
6	11.3	Тетраметилтетразен	116	25.60	24.36	1.29	4.50
7	12.5	N,N-диметиламиноформамидин	115	16.55	21.95	-	2.26
8	12.8	Не идентифицировано м.в.115	58	94.00	212.71	4.38	69.38
9	16.6	Не идентифицировано м.в.128	42	10.34	-	-	-
Общее количество				684.77	1162.32	1006.41	403.00

- - вещество определяли в виде гидразона с ацетоном.

Известно, что каталитическая активность у сорбентов в реакциях разложения НДМГ появляется после обработки солями тяжелых металлов, в частности, меди [13]. Можно предполагать, что и в данном случае проявляется каталитическая активность ионов меди, хемосорбированных на поверхности кремнезема [14]. В случае тканей С33А-ЮД и Лидер-210 образуется меньшее количество продуктов трансформации, что может быть объяснено отсутствием каталитически активных ионов металлов на их поверхности. Вместе с тем ткань С33А-ЮД сорбирует наибольшее из всех рассмотренных тканей количество НДМГ, что объясняется наличием огнезащитной отделки на основе фосфорного соединения (рецептура Пробан). В этом случае сорбционное равновесие устанавливается быстрее, чем при адсорбции на поверхностях твердых сорбентов, однако каталитическое разложение

происходит в меньшей степени. Естественно, разложение НДМГ и образование продуктов трансформации происходит и самопроизвольно, в воздухе, на поверхности эксикатора, в котором выдерживали образцы, на поверхности тканей, не содержащих хемосорбента, однако, как видно из таблицы 1, количество таких продуктов в разы меньше, чем на поверхностях тканей, содержащих хемосорбент.

Сопоставляя химические и кинетические данные можно утверждать, что защитное действие тканей содержащих хемосорбент – ферроцианид меди, обусловлено комплексом физико-химических процессов, протекающих на поверхности. В первую очередь – это адсорбция, особенно активно протекающая на поверхности силикагеля, во-вторых – хемосорбция на ферроцианидном комплексе меди и, наконец, разложение НДМГ на каталитически активных участках хемосорбента.

Список литературы

1. Тарасов Л.А., Новикова Л.П. А.с. № 83741, 6.05.1977.
2. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б. и др., Химия ферроцианидов, М. «Наука», 1971.
3. Паушкин Я.М. Химия реактивных топлив./ М.- Наука.- 1962.
4. С.Ф.Булусhev, Р.А.Гутнер и др. «Несимметричный диметилгидразин», ГИПХ, Л.,1968.
5. Аракелян И.А., Тарасов Л.А., Фатхутдинов Р.Х., Кашапов Н.Ф. // Российская научная конференция (27-30 ноября 2006 г.) Тамбов, ТГТУ, «Разработка нового защитного материала на основе неуглеродных сорбентов для промышленной фильтрующей защитной одежды», с. 268-271.
6. Кондрашева А.Л., Алексеева И.П., Алесковский В.Б., Варенко В.П., Душина А.П., Плаченнов Т.Г. Очистка паровоздушной смеси от аммиака поликремневым соединением меди // Журнал прикладной химии.1978. Т.ЛІ.Вып 8. С. 1738-1740.
7. Другов Ю.С., Родин А.А. - Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. С-Петербург.: Теза, 1999, с. 104-105, 329-330, 371-373.
8. Библиотека масс-спектров Wiley 260.
9. Масс-спектрометрия органических соединений. // Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. - М.: Химия, 1986.
10. Загрязнение атмосферы и почвы. Труды IV всесоюзного совещания., Под ред. Тулупова П.Е. - Обнинск, 1989, с. 87-106.
11. Буряк А.К, Татаурова О.Г., Ульянов А.В. - Исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на модельных сорбентах методом газохроматографии/масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2004. т.1, №2. с.147-152.
12. Кабанов П.М., Муратовская О.Б., Татаурова О.Г., Ульянов А.В., Буряк А.К. Хромато-масс-спектрометрическое исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в водных растворах. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006г, Т.6. Вып.2. С.218-226.
13. Физическая химия гидразина // Греков А.П., Веселов В.Я - Киев: Наук. Думка, 1979. 264 с.
14. А.К.Buryak, М.Р.Glazunov, О.М.Muratovskaja, А.В.Uleanov, А.М.Chirkov. Investigation of interaction between 1,1-dimethylhydrazine and silica surface by thermodesorbition and chromato-mass-spectrometric methods. International conference "SILICA: from S (SYNTHESIS) to A (APPLICATION)" Mulhouse France 1998.



УДК 543.545

Синтез метакрилатного монолитного сорбента для капиллярной электрохроматографии

Карцова Л.А., Бессонова Е.А., Поликарпов Н.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Институт Аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Аннотация

Получен монолитный сорбент на основе полиметакрилата с последующей постфункционализацией бутилэтиламиноом для формирования положительного заряда на поверхности монолита. Изучены закономерности влияния состава порогенного растворителя и инициатора (от 0,1% до 3%) на пористость сорбента на примере пяти систем: пропанол-1 – формамид; пропанол-1 – бутандиол-1,4; пропанол-1 – этанол; пропанол-1 – циклогексанол; циклогексанол – н-деканол; с различным соотношением компонентов. Полученный сорбент содержит микропоры диаметром от 300 до 600 нм, необходимые для высокой эффективности разделения аналитов, и макропоры (>1 мкм), обеспечивающие проницаемость колонки. Исследованы свойства синтезированных колонок заполненных *in-situ* монолитным сорбентом в режимах капиллярной электрохроматографии (КЭХ). Предложен способ получения окна детектирования в подготовленной монолитной колонке. Обсуждаются возможности разделения белков на подготовленной монолитной капиллярной колонке в условиях КЭХ.

Ключевые слова: сорбент, капиллярная электрохроматография, разделение

Monolith columns for capillary electrochromatography (CEC) were prepared from silanized fused-silica capillaries of 75 μm I.D. by *in situ* polymerization of methylmethacrylate, glycidyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate in the presence of porogenic mixture with the consequent reaction of postfunctionalization with *N*-ethylbutylamine to form positive surface. Influence of the compound of porogenic mixture on the sorbent's porosity and its bimodal pore distribution was investigated using propanol – formamide, propanol – butandiol-1,4, propanol – ethanol, propanol – cyclohexanol, and cyclohexanol – decanol mixtures. The technique for preparation of the detection window is suggested. Separation of the model peptide mixture by CEC is discussed.

Введение

Монолитные сорбенты используются в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), при проведении твердофазной экстракции, а также в капиллярной электрохроматографии (КЭХ). Они характеризуются быстрым конвективным массообменом и хорошей гидравлической проницаемостью, обеспечивая высокую эффективность разделения сложных смесей биополимеров.

Метод КЭХ сочетает достоинства капиллярного электрофореза (высокая эффективность) и ВЭЖХ (высокая селективность), что делает его одним из

перспективных – при анализе сложных биологических объектов – белков и полипептидов.

При их разделении методом КЭХ обычно используют колонки трех типов: полые, насадочные и монолитные.

Роль сорбента в КЭХ заключается в формировании электроосмотического потока, хроматографическом разделении компонентов пробы и обеспечении проницаемости для подвижной фазы.

Вследствие небольшой площади поверхности сорбента главными недостатками полых колонок являются малый коэффициент распределения и низкая емкость [1], и как следствие – низкая селективность. Серьезным ограничением насадочных колонок является адсорбция на поверхности сорбента основных соединений [2].

Монолитные капиллярные колонки лишены этих недостатков и способствуют ускорению конвективного массообмена, что принципиально при анализе биополимеров. Они представляют собой непрерывные однородные пористые структуры, полученные полимеризацией *in situ* непосредственно в колонке и, если необходимо, функционализированные для достижения требуемых хроматографических свойств.

Основные проблемы, возникающие при электрофоретическом определении белков заключаются в необратимой адсорбции пептидов и белков на стенках кварцевого капилляров без покрытия и электростатическом взаимодействии заряженных функциональных групп пептидов и белков с заряженными группами сорбента. В связи с этим целью данного исследования явилась разработка способа синтеза монолитных капиллярных колонок на основе метакрилата с последующей постфункционализацией с бутилэтиламином для формирования положительного заряда на поверхности монолита.

Эксперимент

Реагенты и материалы. Использовались кварцевые капилляры с внешним полиимидным покрытием; внешний диаметр – 360 мкм, внутренний – 75 мкм, длина – 45 см.

Гидроксид натрия (ч.д.а.) («Химреактив»), этанол (х.ч.) («Реахим»), ацетонитрил (х.ч.) («Реахим»), соляная кислота (х.ч.) («Реахим»), диметилформамид (ч.) («Реахим»), диметилсульфоксид (ч.д.а.) («Sigma»), (триметоксисилил)пропиловый эфир метакриловой кислоты (MTS) («Aldrich»), 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил (DPPH) («Sigma»), ацетон («Реахим»), метанол («Реахим»), пропанол-1 (ч.д.а.) («Реахим»), циклогексанол (х.ч.) («Merck»), глицидилметакрилат (GMA) («Merck»), метилметакрилат (MA) («Merck»), этиленгликольдиметакрилат (EGDMA) («Merck»), азо-*бис*-изобутиронитрил (AIBN) («Merck»), бутилэтиламин (х.ч.) («Merck»), уксусная кислота (х.ч.) («Реахим»), дистиллированная вода, дигидрофосфата натрия (х.ч.) («Реахим»), фосфорная кислота (х.ч.) («Реахим»), борная кислота (х.ч.) («Реахим»).

Силанизация капилляра

Для обеспечения максимального количества гидроксильных групп на кварцевой поверхности капилляра проводили реакцию гидролиза.

Капилляр промывали 1М раствором NaOH в течение 30 мин, герметизировали и помещали в термостат при температуре 120 °С на 2 ч; затем промывали водой (15 мин); 0,1М раствором HCl (15 мин); водой (15 мин); ацетоном

(15 мин) и сушили в токе азота под давлением 2 атм в течение 1 часа при температуре 120 °С.

Протравленный капилляр промывали водным раствором, содержащим (по объему) 20% триметоксисилилпропилового эфира метакриловой кислоты, 30% уксусной кислоты (1%-ный раствор). Далее заклеивали концы капилляра и оставляли на сутки при комнатной температуре. На следующий день капилляр промывали ацетоном (15 мин) и продували азотом (30 мин).

Синтез полиметакрилата *in situ*

Реакция полимеризации проводилась в присутствии смеси порогенных растворителей. Варьируя их соотношение (т.о. изменяя полярность системы), можно влиять на пористость колонки и оптимизировать ее проницаемость. Считается, что использование смеси двух растворителей позволяет синтезировать монолит с бимодальным распределением пор [3].

В эппендорфы на 1 мл добавляли 100 мкл глицидилметакрилата, 100 мкл метилметакрилата и 200 мкл этиленгликольдиметакрилата, а затем растворяли указанное количество (0,4 – 12 мг) азо-бис-изобутиронитрила (схема 1). Далее прибавляли 400 мкл заданной смеси растворителей (см. табл.1).

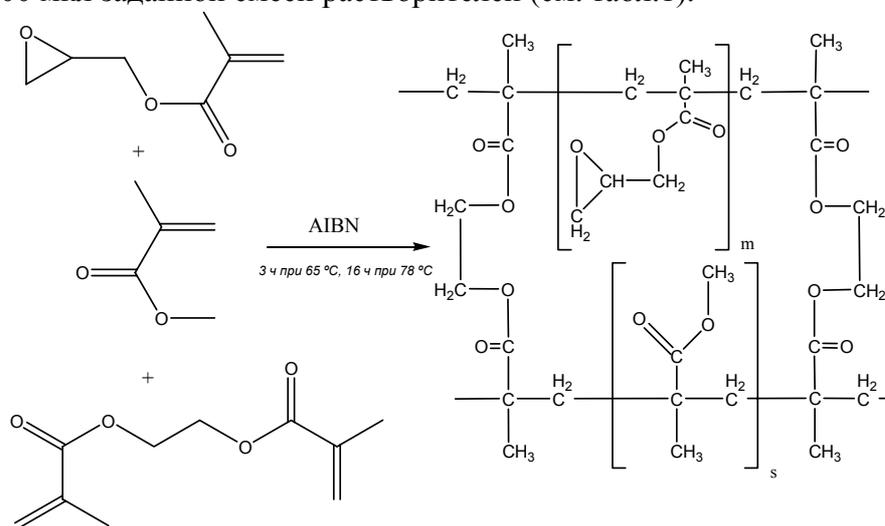


Схема 1. Реакция полимеризации

Таблица 1. Исследуемые смеси порогенных растворителей

	Система	Концентрация
1	пропанол-1	0-20%
	формамид	60-40%
2	пропанол-1	0-20%
	бутандиол-1,4	60-40%
3	пропанол-1	0-20%
	этанол	60-40%
4	пропанол-1	0-20%
	циклогексанол	60-40%
5	деканол-1	0-40%
	циклогексанол	60-20%

Кварцевый капилляр промывали полимеризационным раствором в течение 30 мин, заклеивали концы капилляра и помещали в термостат при 65 °С на 3 ч и при 78 °С на 16 ч. Затем капилляр промывали ацетоном (скорость потока – 150 мкл/мин, давление – 200-300 атм) в течение 30 мин, сушили в токе азота (2 атм) в течение 2 ч.

Постфункционализация монолитного сорбента

Стадия функционализации поверхности монолита бутилэтиламином должна обеспечивать формирование электроосмотического потока и селективное хроматографическое разделение компонентов пробы [4] (схема 2).

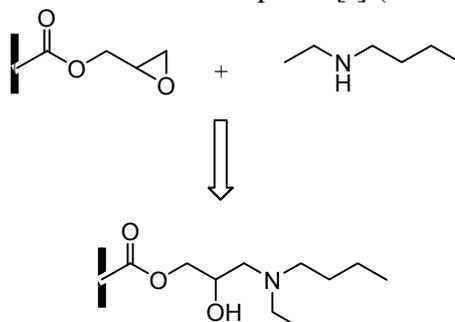


Схема 2. Реакция постфункционализации

Капилляр с монолитным сорбентом промывали бутилэтиламином в течение 30 мин (скорость потока – 100 мкл/мин, давление – 150-200 атм), герметизировали и нагревали в термостате при 70°С в течение 8 ч (рис.12). Полученные капилляры промывали ацетоном 30 мин (скорость потока – 100 мкл/мин, давление – 150-200 атм), водой 30 мин (скорость потока – 100 мкл/мин, давление – 150-200 атм), заполняли фосфатным буферным раствором (скорость потока – 100 мкл/мин, давление – 150-200 атм).

Получение окна детектирования

В монолитном капилляре, заполненном фосфатным буферным раствором, пропан-бутановым пламенем прожигали окно детектирования. Капилляр промывали буферным раствором в течение 1 ч гидродинамически с использованием насоса «Jasco 880-PU» (50 мкл/мин; 150-200 атм), далее в течение 3 ч электрокинетически на приборе «Нанофор-1» (рабочее напряжение -15кВ).

Определение пористости колонки

Пористость колонок определяли следующими методами.

Гравиметрический метод.

Сухие монолитные колонки известной длины взвешивали на аналитических весах, заполняли ацетоном и проводили повторное взвешивание. По разнице масс определяли общую пористость колонки.

Определение общей пористости колонки по методу измерения электропроводности.

Пустой кварцевый капилляр заполняли 55 мМ фосфатным буферным раствором с помощью шприца и 10 мин электрокинетически промывали в приборе «Нанофор-1» для определения средней силы тока в капилляре (рабочее напряжение – 15кВ). Электрическая проводимость (σ) определялась по закону Ома

$$\sigma = \frac{I}{U},$$

где I – сила тока, А; U – напряжение, В.

Аналогично определялась электрическая проводимость в монолитном капилляре.

Далее по уравнению Archie [5]

$$\varepsilon_T^{1.3} = \frac{\sigma_{\text{капилляр}}}{\sigma_{\text{монолит}}}, \quad (16)$$

где ε_T – общая пористость; $\sigma_{\text{капилляр}}$ – электрическая проводимость в кварцевом капилляре, См; $\sigma_{\text{монолит}}$ – электрическая проводимость в монолите, См.

Оценка пористости по фотографиям среза.

Фотографии среза поверхности монолитного капилляра получали на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе (Leica TCS SL) при $\lambda_{\text{возб}}$ 488 нм. Для каждой колонки получали минимум 30 фотографий.

Обработка фотографий производилось в пакете прикладных программ для решения задач технических вычислений MATLAB 7.5 с использованием приложения Image Processing Toolbox.

Алгоритм вычисления пористости сорбента включает:

1. Создание бинарного изображения.
2. Определение числа объектов.
3. Построение гистограмм распределения по площадям.

Обсуждение результатов

К важнейшим характеристикам монолитных колонок относятся пористость (определяет эффективность разделения и проницаемость колонки) и тип покрытия (определяет селективность и скорость потока).

Пористость обеспечивает высокую эффективность и проницаемость колонки, для чего необходимо наличие как *микро*-, так и *макропор* [4]. Пористость колонки можно регулировать, меняя параметры полимеризации: температуру реакции, долю мономеров и сшивающего агента, долю инициатора, состав и количество порогенного растворителя.

Чем лучше порогенный растворитель растворяет полимер, тем позже в процессе полимеризации произойдет фазовое разделение, и тем меньше будет пористость полученного монолита [4]. Таким образом, в бимодальной системе добавление «хорошего» растворителя уменьшает пористость монолита.

Наиболее распространенным критерием выбора растворителей для высокомолекулярных соединений является полярность растворителя. Согласно [6], ее оценивают по величине диэлектрической проницаемости или по значению дипольного момента. Мы использовали первый из указанных параметров.

Как видно из рис.1, для всех систем с увеличением доли более неполярного растворителя общая пористость снижается.

Диэлектрическая проницаемость и дипольный момент полиметилметакрилата составляют 3.9 и 1.6 Д, метилметакрилата – 6.32, и 1.67 Д, соответственно [7,8]. Поэтому фазовое разделение в процессе полимеризации произойдет тем позже, чем ближе будут значения полярности растворителей к этим величинам и тем меньше будет суммарная пористость монолита.

Максимальная пористость наблюдается в системе формамид – пропанол-1 (рис.1,2), что объясняется высокой полярностью смеси. При увеличении доли пропанола-1 (снижении полярности системы) суммарная пористость уменьшается.

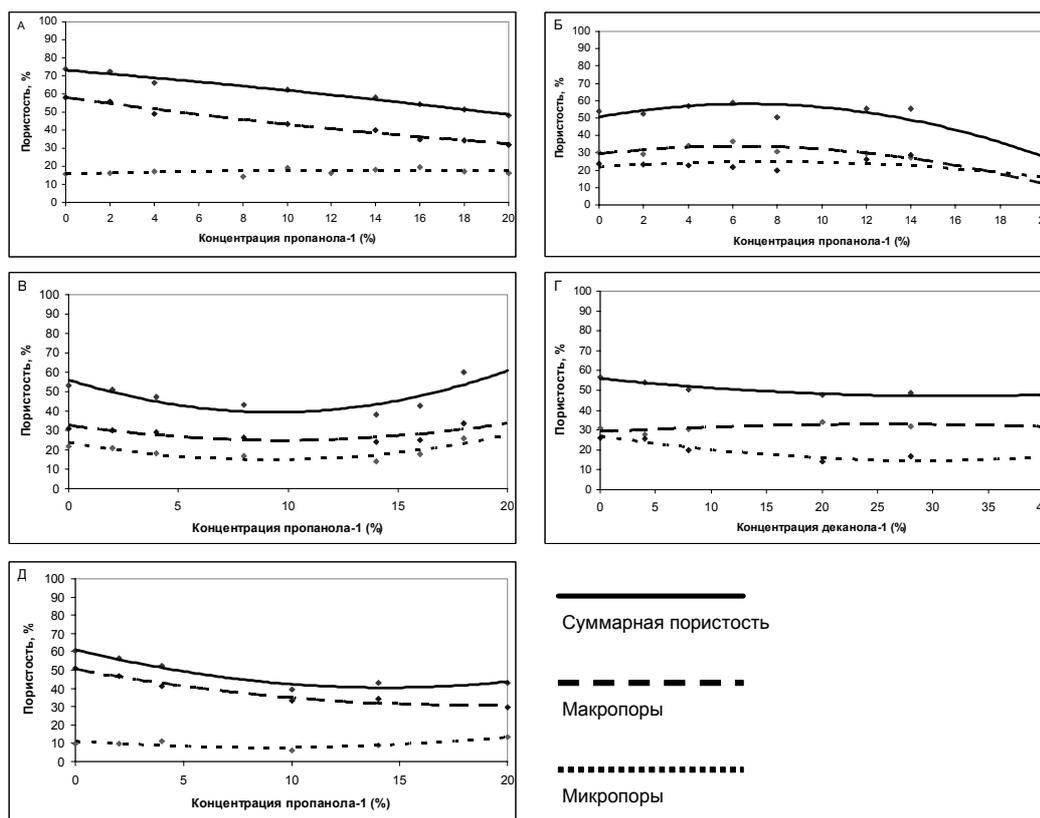


Рис. 1. Влияние состава порожденного растворителя на пористость. А: пропанол-1 – формамид; Б: пропанол-1 – бутандиол-1,4; В: пропанол-1 – этанол; Г: пропанол-1 – циклогексанол; Д: циклогексанол – *n*-деканол

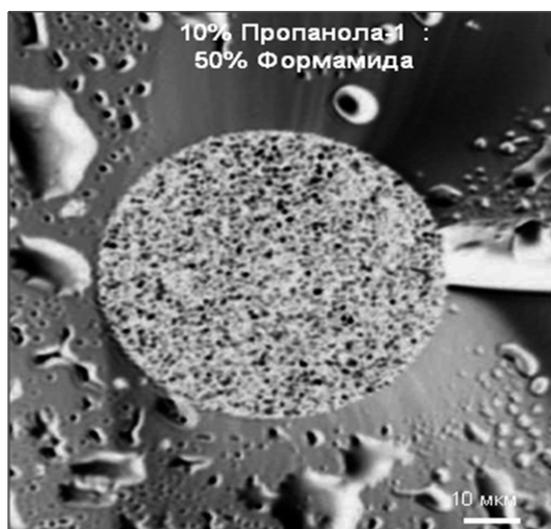


Рис. 2. Фотография монолитного сорбента, полученная на лазерном микроскопе Leica TCS SL

Обзор литературных данных показал, что при изучении пористости монолитов не учитывается влияние доли инициатора в реакционной смеси. Нам представлялось важным выяснить степень этого воздействия.

В качестве инициатора был взят азо-*бис*-изобутиронитрил (AIBN). Исследованы две системы растворителей: пропанол-1 – формамид (10:50, объемн. %) и деканол – циклогексанол (10:50, объемн. %).

Показано, что зависимость пористости монолита от доли инициатора носит параболический характер, достигая минимума для системы пропанол/формаид при концентрации инициатора 1%, а для системы деканол/циклогексанол – при 0,3% (рис.3).

С ростом доли инициатора образуется больше радикалов, следовательно, и большее число полимерных зародышей. Поскольку начальная концентрация мономеров постоянна, увеличение количества полимерных зародышей и глобул приводит к уменьшению их среднего размера и, соответственно – к уменьшению общей пористости.

Таким образом, влияние концентрации инициатора на пористость аналогично эффекту изменения температуры полимеризации.

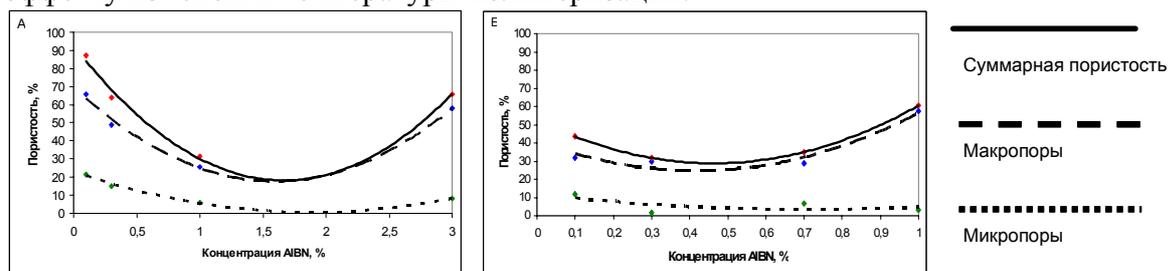


Рис. 3. Зависимость пористости от доли инициатора AIBN (А) в системе пропанол-1 – формаид (10:50, объемн.%), (Б) в системе деканол-1 – циклогексанол (10:50, объемн.%)

Поскольку детектирование осуществляется в потоке, требуется наличие окна детектора непосредственно в колонке. Использование методик, описанных в литературе, не позволило получить окно детектирования: сгоревший монолит не вымывался из колонки, что делало невозможным использование спектрофотометрического детектора. Нами предложен способ его получения непосредственно в монолитной колонке с использованием электрофоретического промывания буферным раствором.

Одна из проблем использования монолитных колонок – образование пузырьков воздуха в капилляре в процессе анализа, что приводит к уменьшению величины ЭОП, скорости анализа и невоспроизводимости результатов.

Мы предлагаем следующие решения:

- Создание давление на одном или обоих концах капилляра. (работа в режиме *pressure-assisted* КЭХ).

- Промывание колонки между анализами ацетонитрилом.

- Использование водно-ацетонитрильных буферных растворов.

Это позволило получить воспроизводимый ЭОП.

В специальных экспериментах показана принципиальная возможность анализа белков (смесь альбумина ($M_r = 69366.6$ Да) и инсулина ($M_r = 11980.9$ Да)) на подготовленных монолитах методом капиллярной электрохроматографии с УФ детектированием (25 мМ фосфатный буфер, pH 2.5; -15 кВ, 2 атм, $\lambda = 214$ нм). Предел обнаружения без концентрирования составил 1 мг/мл.

Таким образом, нами предложен способ синтеза монолитных капиллярных колонок для КЭХ на основе полиметакрилата методом термополимеризации с иницированием азо-(*бис*)-изобутиронитрилом в присутствии 50% пропанола-1 и 10% формаида с последующей функционализацией бутилэтиламинол. Установлено влияние состава порогенного растворителя и показано, что максимальная пористость (~70%) наблюдается в системе пропанол – формаид.

Показано, что с уменьшением полярности растворителя пористость уменьшается. Обнаружено влияние концентрации инициатора азо-(бис)-изобутиронитрила на пористость монолита: зависимость имеет параболический характер.

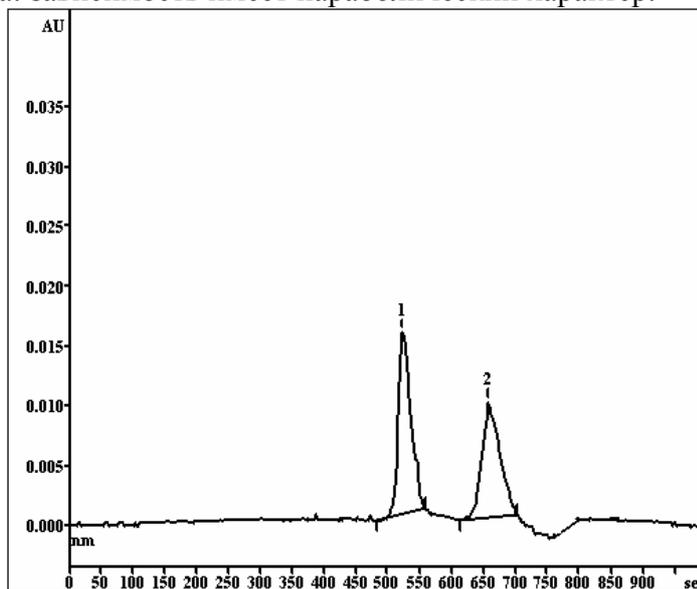


Рис. 4. Электрофореграмма альбумина (3 мг/мл) и инсулин (3 мг/мл). 45 см × 30 мкм кварцевый капилляр. 150 мМ Боратный буфер pH 10,5. Напряжение +15 кВ, детектирование при 214 нм. 1 – инсулин; 2 – альбумин

Показана принципиальная возможность анализа белков на подготовленных монолитах методом капиллярной электрохроматографии (25 мМ фосфатный буфер, pH 2.5; -15 кВ, 2 атм).

Список литературы

1. Jinno K., Sawada H., Catabay A. P., Watanabe H., Sabli N. B. H., Pesek J. J., Matyska M. T. Comparison of separation behavior of benzodiazepines in packed capillary electrochromatography and open-tubular capillary electrochromatography// J. Chromatogr. A. 2000. V.887. P.479-487.
2. Liu Z., Otsuka K., Terabe S., Motokawa M., Tanaka N. Physically adsorbed chiral stationary phase of avidin on monolithic silica column for capillary electrochromatography and capillary liquid chromatography// Electrophoresis. 2002. V.23. P.2973-2981.
3. Gusev I., Huang X., Horvath C. Capillary columns with in situ formed porous monolithic packing for micro high-performance liquid chromatography and capillary electrochromatography// J. Chromatogr. A. 1999. V.855. P.273-290.
4. Zhang S., Huang X., Zhang J., Horvath C. Capillary electrochromatography of proteins and peptides with a cationic acrylic monolith// J. Chromatogr. A. 2000. V.887. P.465-477.
5. Archie G.E. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics// Trans. Am. Ind. Mining Met. Engrs. 1942. V.146. P.54-61.
6. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М. Химия. 1978. С.544.
7. Shima M., Sato M., Atsumi M., Hatada K.. Dipole moments of isotactic and syndiotactic poly(methyl methacrylate) and their temperature dependence// Polymer. 1994. V.26. P.579-585.
8. Lide D.R. Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition. CRC Press. 2003. C.2475.



УДК 542.816

Диализ щелочных почвенных экстрактов с использованием целлофановых мембран

Котов В.В., Ненахов Д.В., Стекольников К.Е., Перегончая О.В.

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

Черняева М.А.

Кубанский государственный университет, Краснодар

Аннотация

Методом контактной эталонной порометрии исследованы особенности структуры целлофановых мембран. Выявлено, что основная часть пор мембраны имеет наноразмеры. Диализом с использованием этих мембран достигнута достаточно высокая (более 60%) степень деминерализации щелочных почвенных экстрактов. Показано, что в процессе диализа происходит конверсия пирофосфат-ионов в гидропирофосфат-ионы

Ключевые слова: целлофановые мембраны, эталонная порометрия, диализ, степень деминерализации, конверсия

The method contact reference porometry investigates features of structure of cellophane membranes. It is revealed, that the basic part of a pores of a membrane has nanodimension. By a dialysis with use of these membranes it is reached high enough (more than 60 %) degree demineralization alkaline soil extracts. It is shown, that in the process of a dialysis there is a conversion of pyrophosphate-ions in gidropyrophosphat-ions

Введение

Мембранные методы являются эффективными приемами разделения компонентов жидких систем. В настоящее время эти методы широко используются для обработки многокомпонентных природных и технологических растворов: при кондиционировании воды, очистке биопрепаратов, конверсии электролитов и т.д. Протекающие при этом физико-химические процессы осложнены взаимодействием компонентов смесей с материалом мембран, в результате чего в реальном процессе разделительными свойствами обладает продукт этого взаимодействия. Особенно это относится к органосодержащим смесям, когда комбинированные электростатические и гидрофобные взаимодействия значительно изменяют свойства используемых мембран [1,2].

При выборе мембран важно знание не только их химической природы и состава разделяемых смесей, но и особенностей структурной организации

мембранного материала с выявлением элементарных путей массопереноса. Установление связи транспортных характеристик мембран со структурой позволяет проводить целенаправленный их выбор для конкретных технологических процессов.

Одной из задач при исследовании природных объектов является выделение и очистка гумусовых веществ - гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК). Традиционным методом получения этих препаратов является щелочная экстракция из почв смесью гидроксида и пирофосфата натрия с последующим подкислением экстракта серной или соляной кислотой до рН 1,5-2,0 [3]. При этом выпавшие в осадок ГК и оставшиеся в растворе ФК достаточно сильно загрязнены минеральными солями – сульфатами, хлоридами и пирофосфатами, что требует для очистки использования дополнительных стадий промывки (ГК) или сорбционных приемов (ФК). Сведения же об использовании мембран для очистки гумусовых веществ крайне немногочисленны и неконкретизированы.

Целью данной работы является выявление закономерностей массопереноса при диализе щелочных почвенных экстрактов. Представляется, что использование мембран должно способствовать получению ГК и ФК с пониженным содержанием неорганических примесей. При этом выявление закономерностей мембранного переноса фосфорсодержащих соединений имеет самостоятельный интерес, так как подобные вопросы мало изучены.

Эксперимент

Исходным природным объектом исследования были гумусовые вещества, выделенные из целинного чернозема выщелоченного. Навеска почвы обрабатывалась 0,1 М раствором пирофосфата натрия в 0,1 М растворе гидроксида натрия в массовом соотношении 1:5 в течение 24 часов. Далее полученная смесь центрифугировалась, центрифугат, представляющий собой щелочной экстракт гумусовых веществ, отделялся от твердой фазы и подвергался дальнейшему исследованию.

Разделение компонентов экстракта проводилось методом диализа с инертными целлофановыми мембранами. Материалом мембран является гидратцеллюлоза, полученная десульфурованием вискозы [4]. Структурные особенности используемых мембран были исследованы методом контактной эталонной порометрии путем измерения равновесной кривой относительно влагосодержания образца мембраны в комплекте с эталонным пористым образцом, для которого порометрическая кривая известна [5]. Образцы мембран были выполнены в виде дисков диаметром 20 мм. Использование нескольких эталонов позволило исследовать интервал размеров пор от 1 до 10^5 нм. Сначала гравиметрически определялось исходное влагосодержание мембраны, а затем исследуемые образцы помещались между двумя эталонами с известным распределением пор по радиусам и проводилась сушка. После испарения определенного количества жидкости и установления капиллярного равновесия образцы взвешивались, рассчитывалось текущее значение влагосодержания и с помощью порометрической кривой эталонов определялась величина радиуса пор, соответствующих данному влагосодержанию. Определения повторялись до полного высушивания образца и по полученным данным строились порометрические кривые в координатах V_i - $\lg r$ (интегральная) и dV_i - $d\lg r$ (дифференциальная), где V_i -текущее влагосодержание, r - радиус пор.

Мембранный массоперенос при диализе щелочных экстрактов исследовался в аппарате, схема которого показана на рис. 1.

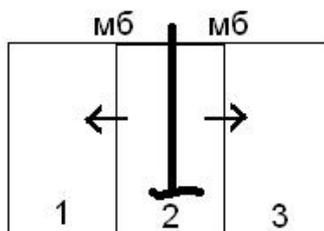


Рис.1. Схема диализатора. Мб- целлофановые мембраны. 1-3 – секции аппарата

Средняя секция диализатора 2 имела объем 110 см^3 , боковые 1 и 3 – по 45 см^3 . рабочая поверхность мембран, разделяющих секции, составляла $46,5 \text{ см}^2$ (общая площадь 93 см^2). Диализ проводился следующим образом. В среднюю секцию, снабженную мешалкой, заливались 90 мл исследуемого щелочного экстракта, а в боковые – по 45 мл дистиллированной воды. Растворы секций 1 и 3 каждые 15 минут сливались, и секции снова заполнялись дистиллированной водой. Растворы препаратов, образовавшиеся в боковых секциях в течение 30 минут, объединялись, и далее методом потенциометрического титрования $0,1 \text{ М}$ раствором HCl с использованием цифрового рН-метра – рН-150 проводился их анализ. Параллельно в секции 2 проводилось измерение значений рН. По полученным данным строились кривые титрования, а по проявляющимся на них скачкам рассчитывалось содержание протоноакцепторных компонентов растворов. Кроме того, проводился анализ исходных щелочных растворов. Потоки ионов через мембраны ($\text{моль}/\text{м}^2\text{с}$) рассчитывались из аналитических данных. Степень деминерализации определялась как отношение количества молей фосфорсодержащих ионов, перенесенных через мембрану, к их исходному количеству.

Обсуждение результатов

На рис.2 показаны интегральная (2а) и дифференциальная (2б) порометрические кривые целлофановой мембраны. На интегральной кривой достаточно четко выделяются три участка с различным наклоном, соответствующим различной интенсивности удаления воды из мембраны, а на дифференциальной проявляются соответствующие максимумы. Наличие нескольких максимумов в области $\lg t$ от 1 до 2 указывает на полидисперсность мембраны, однако четко выделяется самый высокий и преобладающий, соответствующий величине $\lg t 1,05$, откуда $r = 11 \text{ нм}$. Это указывает на наличие в мембране достаточного количества элементарных путей массопереноса, имеющих наноразмеры. Три более низких максимума имеют величины $\lg t 1,2; ,7$ и $2,0$ (r соответственно $16,50$ и 100 нм). Эти величины, а также расчет количества воды, заполняющей отмеченные поры, составляющего более половины (55%) от максимального влагосодержания, позволяет отнести исследуемую мембрану к типичным наноструктурам.

Представляет интерес выявление распределения воды по элементам структуры исследуемой мембраны. Элементарное звено гидрата целлюлозы соответствует формуле

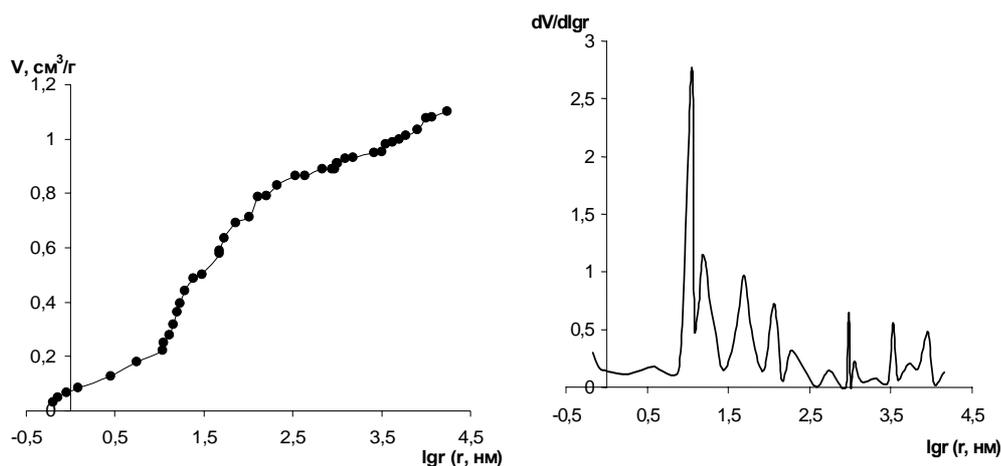


Рис.2. Порометрические кривые целлофановой мембраны, а-интегральная кривая, б-дифференциальная

$C_6H_{10}O_5$ с массой 162 Да. Расчет из данных порометрии показал, что на каждое элементарное звено максимально набухшей мембраны приходится 10, а в порах наноразмеров и более мелких 7 молекул воды. При этом после удаления основной массы воды из нанопор в мембране остается только по 2 наиболее прочно связанных молекулы воды на элементарное звено.

Выявленные особенности целлофановой мембраны позволяют прогнозировать эффективный массоперенос через нее низкомолекулярных веществ при разделении их с высокомолекулярными или с коллоидными частицами. Известно, что ГК имеют достаточно высокую молекулярную массу 13-26 тыс. Да [3], и гуматы, содержащиеся в щелочных экстрактах, должны задерживаться данной мембраной. ФК характеризуются гораздо более низкой молекулярной массой и в принципе могут участвовать в мембранном массопереносе. Однако большое количество функциональных групп в молекулах ФК способствует ассоциации за счет образования водородных связей, что должно препятствовать их мембранному переносу. На рис. 3 показано изменение рН в исследуемом щелочном экстракте (ретентат, кривая 1) и в пермеатах (кривая 2) в течение мембранного процесса. Различие в ходе кривых, по-видимому, связано с тем, что при удалении части пирофосфат-ионов из ретентата вследствие усиливающегося их гидролиза происходит образование гидропирофосфат-ионов:

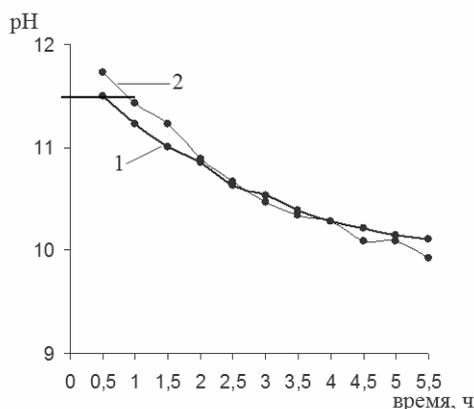


Рис.3. Изменение рН в щелочном экстракте-ретентате (кривая 1) и в пермеатах (кривая 2) в процессе диализа

Поэтому параллельно с пирофосфат-ионами через мембрану начинают переноситься гидропирофосфат-ионы, что приводит к снижению pH пермеатов. Гидроксид-ионы при этом могут вступать в реакции с компонентами ретентата, что также должно способствовать протеканию процесса гидролиза пирофосфат-ионов.

На рис.4 показаны типичные кривые титрования пермеатов, образованных при диализе щелочного экстракта. На интегральных кривых (рис.4а) имеется по два выраженных скачка, соответствующих образованию ионов гидропирофосфата в области pH 7,5-8,0 и дигидропирофосфата в области pH 4,3-4,8. Скачок, соответствующий окончанию титрования гидроксид-ионов, практически не выражен. Анализ полученных зависимостей позволяет выявить следующее. При титровании смеси гидроксида и пирофосфата натрия раствором сильной кислоты проходят следующие последовательные реакции:

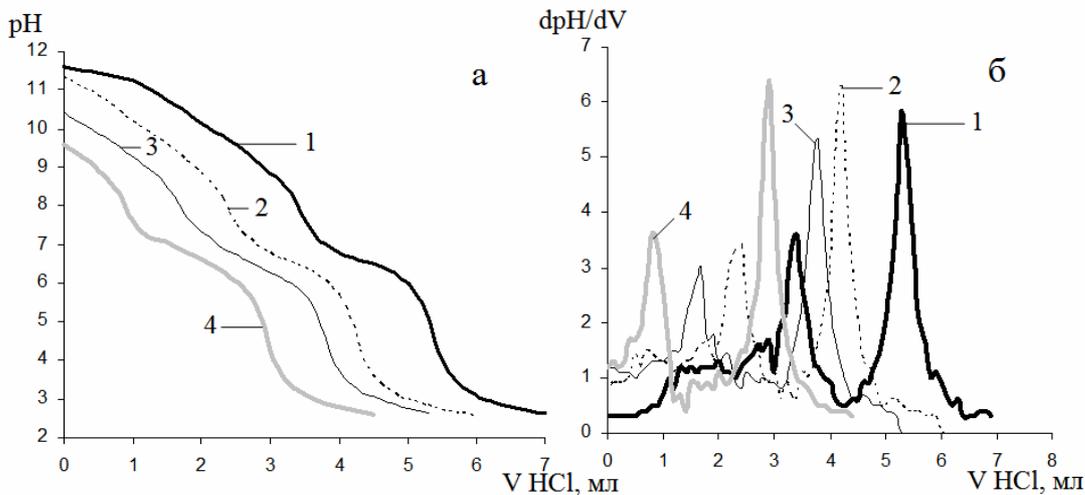
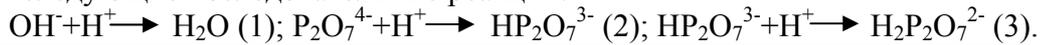


Рис.4. Кривые титрования пермеатов образованных при диализе щелочного экстракта, за время: 1-0,5 ч, 2-1 ч, 3-1,5 ч, 4-2 ч; а-интегральные б-дифференциальные кривые

Силовые показатели пирофосфорной кислоты составляют 2,86 на второй, 6,6 на третьей и 9,25 на четвертой ступени [6]. Согласно теории титрования многоосновных кислот [7] pH в точке эквивалентности при протонировании пирофосфат-иона должен быть равен $(6,6+9,25)/2=7,92$, а гидропирофосфат-иона: $(2,86+6,6)/2=4,73$. Скачки на экспериментальных кривых (рис.4) соответствуют этим данным. Объем раствора кислоты, пошедшей на титрование гидропирофосфата до дигидропирофосфата четко определяется по разнице между максимумами на дифференциальных кривых (рис.4б). Такой же объем расходуется на титрование пирофосфата до гидропирофосфата. Объем же титранта на нейтрализацию гидроксид-ионов может быть найден вычитанием этого объема из объема, пошедшего на титрование до точки эквивалентности при образовании в растворе гидропирофосфат-ионов.

В случае, когда в пермеате отсутствуют свободные гидроксид-ионы, pH титруемой смеси определяется либо гидролизом пирофосфат-ионов, либо составом буферной смеси пирофосфат-гидропирофосфат. Расчет по известной формуле для pH гидролиза [7] показывает, что в интервале концентраций от 0,01 до 0,1 М pH гидролиза пирофосфат-иона составляет 10,62-11,12, следовательно при pH ниже этих величин раствор представляет собой буферную смесь. В этом случае до pH 7,5-8,0 при титровании протонируются пирофосфат-ионы, а до pH 4-5 – гидропирофосфат-

ионы. В этом случае объем титранта, пошедшего на протонирование пирофосфат-иона, может быть определен по первому скачку титрования, а гидропирофосфат-иона вычитанием этого объема из разницы объемов между двумя скачками титрования.

Обращает на себя внимание постепенное смещение скачков титрования в сторону меньших объемов титранта и начальных точек титрования с течением процесса диализа (рис.4). Это связано с постепенным повышением степени деминерализации экстрактов, а также с изменением качественного состава пермеатов.

По полученным данным были рассчитаны потоки веществ через мембрану (рис.5).

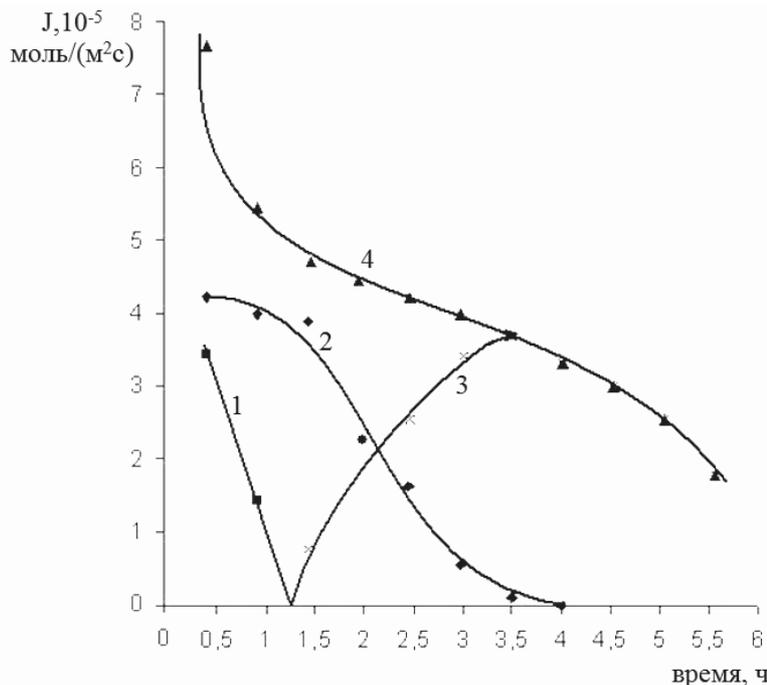


Рис.5. Потоки ионов через мембрану в процессе диализа экстракта
1-ОН⁻; 2-Р₂О₇⁴⁻; 3-НР₂О₇³⁻; 4- сумма

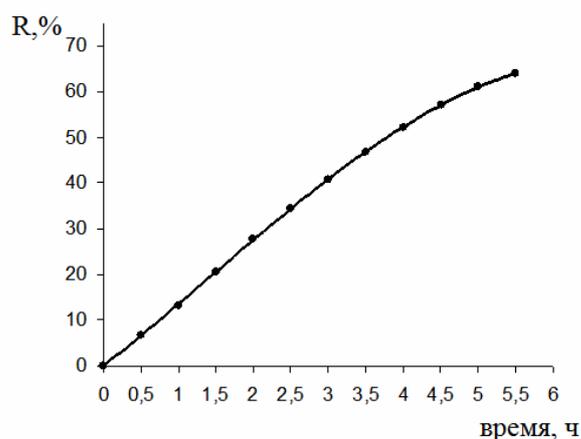


Рис.6. Изменение степени деминерализации (R) почвенного экстракта от фосфорсодержащих ионов в процессе диализа

В начале процесса диализа проходит совместный перенос через мембрану гидроксид- и пирофосфат-ионов. При этом через 1-1,5 часа наблюдается перенос

только фосфорсодержащих ионов (кривые 2 и 3). На конечной стадии процесса поток переносимых ионов достаточно резко снижается вследствие достижения значительной степени деминерализации экстракта. Предварительный анализ исходного щелочного раствора показал содержание в нем пирофосфата натрия 0,112 моль/л. При расчете степени деминерализации было учтено, что количество пирофосфата в экстракте составило $0,112 \cdot 0,09 = 0,0101$ моль.

Количество пирофосфат- и гидропирофосфат-ионов, перенесенных через мембрану в пермеаты, составило 0,00646 моль, а степень деминерализации $(1 - 0,00646/0,0101) \cdot 100 = 64\%$ (рис.6).

Оценка возможного переноса через мембрану гуматов и фульватов проводилась по светопоглощению пермеатов на фотоколориметре КФК-2. Было выявлено, что все пермеаты при длинах волн 465 и 665 нм были оптически прозрачны, что показало отсутствие в них гумусовых веществ. По видимому, эти соединения образуют в растворе достаточно крупные ассоциаты наноразмеров, соизмеримые с величиной больших транспортных каналов мембран или даже превосходящие ее.

Таким образом, целлофановые мембраны могут быть применены для эффективной деминерализации щелочных почвенных экстрактов без потерь гумусовых веществ.

Список литературы

1. Sata T. Transport properties of ion-exchange membranes which adsorbed of exchanged surface active agent // KolloidZ. And Z. Dolymer.-1971,-Vol.243, №2. S. 154-159.
2. Котов В.В., Шапошник В.А. Перенос разновалентных ионов через ионитовые мембраны при электродиализе в присутствии поверхностно-активных веществ // Колл. Журнал – 1984.-Т. 46, №6, - с. 1116-1119.
3. Орлов Д.С. Химия почв: Учебник. – 2-е изд., перераб. И доп. – М.: изд.-во МГУ, 1992.-400 с.
4. Химический энциклопедический словарь. - М.: «Советская энциклопедия».1983.-792 с.
5. Вольфович Ю.М. Применение метода эталонной порометрии для исследования пористой структуры ионообменных мембран. Электрохимия 1984, Т20 №5 656-664 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967.-392 с.
7. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1973.-504 с.



УДК 543.063

Селективное определение фенола в водных средах после экстракционно-хроматографического концентрирования

Калинкина С.П., Суханов П.Т., Рудаков О.Б., Харитонов Л.А., Орлова О.Л., Лисавцова Л.В.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Аннотация

В статических и динамических условиях изучена экстракция фенола, 1-нафтола, фенол-4-сульфокислоты и 1-нафтол-5-сульфокислоты из водных растворов пенополиуретаном, импрегнированным смесью нонан – трибутилфосфат. Для селективного хроматографического определения фенола в присутствии 1-нафтола и сульфокислот применено экстракционно-сорбционное концентрирование на хроматографических колонках с импрегнированным пенополиуретаном

Ключевые слова: фенол, 1-нафтол, сульфокислоты, концентрирование, разделение, экстракция, хроматография, анализ, импрегнированный пенополиуретан

Under static and dynamic conditions, it was studied extraction of phenol, 1-naphthol, phenol-4-sulphonic acids and naphthol-5-sulphonic acids from aqueous solutions by polyurethane foam impregnated with mixture nonan – tributylphosphate. For selective chromatographic phenol detection in the presence of 1-naphthol and sulfuric acids extractive sorptive concentrating in chromatographic column filled with impregnated polyurethane foam was used

Введение

Фенол – токсикант канцерогенного действия наряду с 1-нафтолом, фенол- и нафтолсульфокислотами содержится в сточных водах производства красителей, полимерных материалов, парфюмерных и формацевтических препаратов, лаков и красок [1]. Предельно допустимые концентрации фенола на 2 порядка выше, чем 1-нафтола (10^{-3} и 10^{-1} мг/дм³ соответственно). Сульфокислоты (фенол-4-сульфокислота, Ф4СК и 1-нафтол-5-сульфокислота, 1Н5СК) не относятся к высокотоксичным соединениям, однако их присутствие в промышленных стоках изменяет кислородный баланс водоемов и повышает «фенольный индекс» вод.

Проблемы экологического мониторинга обуславливают необходимость разработки надежного способа селективного определения фенола в водах. Решение задачи включает предварительное концентрирование фенола, поскольку присутствие в объектах окружающей среды на уровне следовых количеств делает невозможным его прямое определение. Эффективный способ извлечения, концентрирования и

разделения – колоночная экстракционная хроматография [2]. Распределение компонентов происходит между подвижной фазой (вода) и неподвижной (экстрагент), импрегнированной в пористый носитель; стадии экстракции и реэкстракции выполняются в динамическом режиме.

В качестве носителя неподвижной жидкой фазы (НЖФ) применен пенополиуретан ППУ-40-08С. Экстрагент – смесь инертного растворителя (нонан) с активным компонентом (трибутилфосфат, ТБФ), широко применяемая при жидкостной экстракции фенолов и нафтолов [3–6].

С целью оптимизации состава экстрагента изучено межфазное распределение фенола, 1-нафтола, Ф4СК, 1Н5СК в статических условиях изомолярными смесями нонан – ТБФ, импрегнированными в ППУ.

Эксперимент

Из промышленного листа полимера выбивали таблетки, очищали от примесей попеременно 0,1 моль/дм³ раствором HCl, дистиллированной водой до нейтральной реакции, ацетоном, после чего выдерживали до воздушно-сухого состояния. Таблетки взвешивали, помещали в бюкс, в течение 40 мин пропитывали изомолярными смесями нонан – ТБФ (содержание ТБФ изменялось от 0,1 до 0,9 мол. доли), выдерживали между слоями фильтровальной бумаги, затем в эксикаторе до постоянной массы. В сосуды с пришлифованными пробками помещали 25 см³ подкисленного до pH 2 – 3 анализируемого водного раствора и таблетку ППУ, которую прижимали стеклянным поршнем для удаления пузырьков воздуха. Растворы перемешивали на вибросмесителе до установления сорбционного равновесия. Равновесные концентрации компонентов находили фотометрически по реакции с диазотированной сульфаниловой кислотой [7]. Оптические плотности растворов (А) измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2МП. Исследования проводили в линейной области зависимости $(c_0 - c) = f(c)$, где c_0 и c – концентрации фенола, 1-нафтола и сульфокислот в водном растворе до и после экстракции; исходные концентрации $c_0 = 10^{-2} - 10^{-3}$ мг/см³ исключали ассоциацию распределяемых соединений [8].

Эффективность экстракции оценивали по степени извлечения (R,%):

$$R = (c_0 - c) 100 / c_0.$$

Для получения фронтальных кривых сорбции 4 стеклянные колонки заполняли импрегнированными таблетками ППУ (высота набивки 9 см), промывали 10-кратным по отношению к объему набивки количеством воды.

Через каждую колонку со скоростью 10 см³/мин пропускали предварительно насыщенные экстрагентом и подкисленные до pH 1 – 3 растворы фенола, 1-нафтола (10^{-3} мг/см³), Ф4СК и 1Н5СК (10^{-2} мг/см³). На выходе из колонок собирали порции элюата объемом $V = 5$ см³, в которых устанавливали концентрации распределяемых соединений. Элюирование завершали при достижении равенства их концентраций в исходной водной пробе и элюате.

Результаты и их обсуждение

Независимо от природы распределяемого соединения их степень извлечения возрастает при импрегнировании ППУ смесями нонан – ТБФ по сравнению с сорбцией в отсутствие экстрагентов (табл. 1). Это происходит в результате

формирования на поверхности сорбента новых активных центров, способствующих образованию Н-связи между электронодонорным фосфорильным кислородом ТБФ и ОН-группой распределяемых соединений.

Оптимальным является эквимольное соотношение компонентов смеси нонан – ТБФ. Уменьшение содержания ТБФ приводит к снижению степени извлечения, возрастание несущественно влияет на эффективность извлечения, но при этом повышается время установления межфазного равновесия в статических условиях и, как следствие, увеличивается расход подвижной фазы.

Масса экстрагента (НЖФ), нанесенного на ППУ [загрузка $\omega = (m_{\text{НЖФ}}/m_{\text{ППУ}})100\%$], зависит от времени контакта носителя и смеси нонан – ТБФ.

Таблица 1. Степень извлечения фенола (1), 1-нафтола (2) и 1-нафтол-5-сульфоислоты (3) пенополиуретаном, импрегнированным изомольными смесями нонан – ТБФ

Содержание ТБФ в смеси с нонаном, мол. д.	1	2	3
0	56	65	24
0,1	66	74	23
0,3	78	85	28
0,5	87	92	34
0,7	88	95	37
0,9	91	97	40
1,0	93	97	42

Максимальная загрузка ППУ эквимольной смесью достигается в течение 40 мин и составляет 48 % мас. В дальнейшем применяли ППУ, содержащий 48 % эквимольной смеси нонан – ТБФ [9].

Эффективность экстракционно-хроматографического концентрирования анализов устанавливали по фронтальным кривым сорбции (на рис. 1).

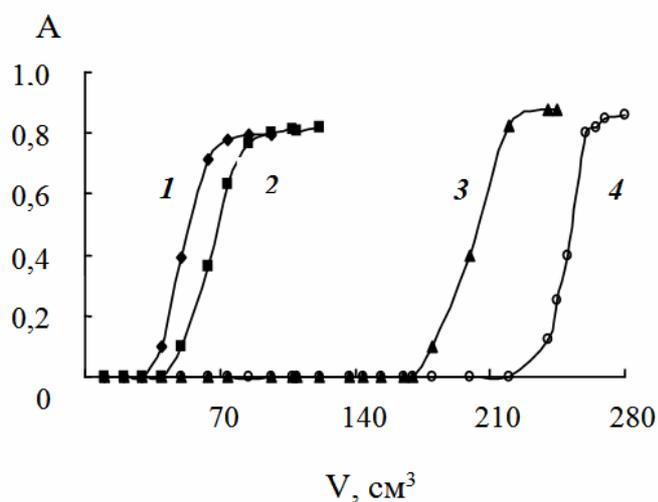


Рис.1. Фронтальные кривые сорбции Ф4СК (1), 1Н5СК (2), фенола (3) и 1-нафтола (4) пенополиуретаном, импрегнированным эквимольной смесью нонан – ТБФ (загрузка пенополиуретана экстрагентом 48 % мас.)

Фенол и 1-нафтол сорбируются эффективно, сульфокислоты слабо удерживаются колонкой и «проскакивают» в первых порциях элюата. Общий объем

(см³) до проскока составляет для Ф4СК – 40, 1Н5СК – 53, фенола – 180 и 1-нафтола – 240.

Для десорбции применяли 0,1 моль/дм³ раствор NaCl, подщелоченный NaOH до pH 12,5–13, и 10⁻³ моль/дм³ раствор аммиака, скорость элюирования 2–3 см³/мин (рис. 2).

В приведенных условиях разделение смеси на отдельные компоненты не происходит. При элюировании щелочным раствором NaCl практически полностью (на 98 %) десорбируются все исследуемые соединения. При элюировании раствором аммиака сульфокислоты десорбируются полностью, фенол и 1-нафтол остаются в колонке. Для повышения селективности их определения в присутствии сульфокислот рекомендуется сначала элюировать сульфокислоты раствором аммиака, затем фенол и 1-нафтол – щелочным раствором NaCl.

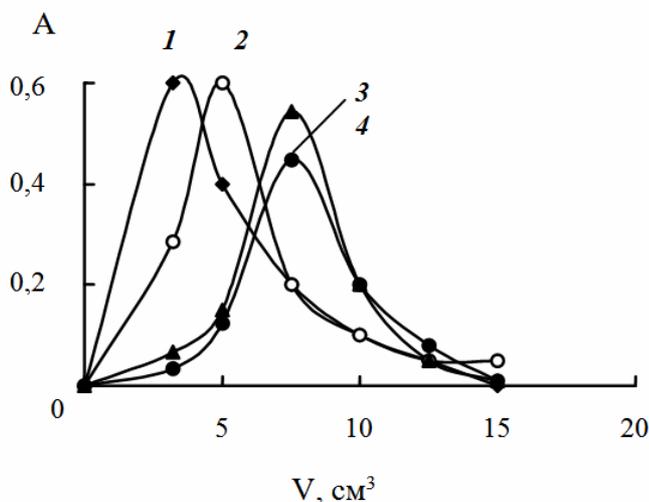


Рис. 2. Кривые элюирования фенол-4-сульфокислоты (1), 1-нафтол-5-сульфокислоты (2), фенола (3) и 1-нафтола (4) щелочным раствором NaCl

При пропускании через колонку, например, 500 см³ анализируемого раствора и последующей десорбции в 15 см³ элюата достигается 33-кратное концентрирование фенола и 1-нафтола. Для определения микроколичеств фенола в водных средах необходима вторая стадия концентрирования. К элюату добавляют HCl до pH 1–2 и высаливатель (сульфат лития) практически до насыщения, экстрагируют смесью гексан – этилацетат. Для оптимизации состава такой смеси изучена экстракция фенола, а также перешедшего в элюат 1-нафтола, изомолярными смесями гексан – этилацетат из насыщенных растворов Li₂SO₄. Экстракция описывается пологими синергетическими изотермами (рис. 3).

При экстракции смесями, содержащими 0,2 мол. д. гексана и 0,8 мол. д. этилацетата и соотношении исходных объемов водной и органической фаз 15 : 0,5, достигается практически полное извлечение фенола (95 %) и 1-нафтола (97 %). При двухстадийном концентрировании из 500 см³ водной пробы суммарные коэффициенты концентрирования составляют 950 (фенол) и 970 (1-нафтол).

Разработан способ хроматографического определения фенола в присутствии 1-нафтола в водных растворах после отделения сульфокислот и двухстадийного концентрирования.

Детектирование концентрата можно осуществлять методами высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) или газовой хроматографией (ГХ).

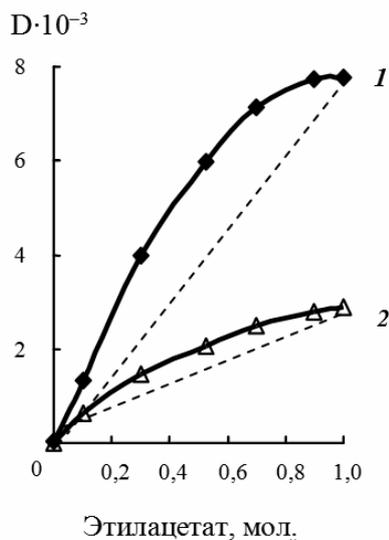


Рис. 3. Изотермы экстракции 1-нафтола (1) и фенола (2) изомольярными смесями гексан – этилацетат из насыщенных растворов сульфата лития; пунктиром указаны линии аддитивности

Способ селективного определения фенола в водных средах. Анализируемый водный раствор, содержащий фенол, 1-нафтол, Ф4СК и 1Н5СК, подкисляли HCl до pH 1–3 и пропускали с объемной скоростью 10 см³/мин через стеклянную колонку, заполненную 9 см³ пенополиуретана, импрегнированного эквимольярной смесью нонан – ТБФ (загрузка ППУ экстрагентом 48 % мас.). Колонку промывали 15 см³ дистиллированной воды, частично сорбированные сульфокислоты элюировали 30 см³ 10⁻³ моль/дм³ раствора аммиака. Колонку промывали дистиллированной водой (15 см³), первую порцию элюата и промывные воды отбрасывали, затем через колонку пропускали 15 см³ щелочного раствора NaCl, с объемной скоростью 3 см³/мин. Элюат собирали в делительную воронку, подкисляли до pH 1–3, насыщали сульфатом лития, добавляли 0,5 см³ смеси, содержащей 0,2 мол. д. гексана и 0,8 мол. д. этилацетата, экстрагировали 10 мин. К экстракту добавляли безводный сульфат натрия для осушения, полученный концентрат хроматографировали.

Условия хроматографирования методом ВЭЖХ: жидкостный хроматограф «Миличром 4» колонка (80 · 2 мм) заполнена сорбентом Силасорб 600 (5 мкм), объем пробы 2 мкл, расход подвижной фазы (смесь гексана с этилацетатом в соотношении 94 : 6 об. %) 100 мкл/мин, фотометрирование при 274 нм. На хроматограмме фиксируется 2 пика, соответствующие фенолу и 1-нафтолу, которые идентифицировали по временам удерживания и количественно определяли по градуировочным графикам. Относительное стандартное отклонение времени удерживания ($s_r < 2\%$, $n = 10$) в пределах воспроизводимости, необходимой для установления идентичности пиков, в том числе при автоматизированной системе обработки данных. Применение смесей гексан – этилацетат с содержанием эфира более 6 об. % снижает селективность определения вследствие совпадения пиков; при меньших количествах эфира возрастают пределы обнаружения и время разделения смеси.

Условия хроматографирования методом ГХ: газовый хроматограф «Цвет - 500М», колонка длиной 2 м и диаметром 4 мм заполнена сорбентом Хроматон с нанесенной фазой OV-225 (3 – 5 %), расход газа-носителя (гелий) 60 см³/мин, температура испарителя, колонки и детектора 220, 130 и 180 °С. На хроматограмме

фиксируется 1 пик, соответствующий фенолу, содержание которого определяли по градуировочному графику.

Таблица 2. Хроматографическое определение фенола в присутствии 1-нафтола и 10 мкг сульфокислот в водных растворах после двухстадийного концентрирования; $n = 3$, $P = 0,95$

Введено, мкг/дм ³		Найдено, мкг/дм ³	
фенола	1-нафтола	фенола	s_r
2,5	–	2,1±0,3	0,06
–	2,5	–	–
3,0	2,5	2,6±0,3	0,04
5,0	–	4,4±0,6	0,05
–	5,0	–	–
5,0	5,0	4,3±0,5	0,05

Результаты анализа водных проб с различным содержанием фенола, 1-нафтола и фиксированным содержанием сульфокислот приведены в табл. 2.

Относительная погрешность в пределах 18 %, продолжительность единичного определения 2 – 2,5 ч, пределы обнаружения фенола 2,5 мкг/дм³.

Список литературы

1. Грушко, Я. М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Справочник / М.: Химия, 1989. – 286 с.
2. Экстракционная хроматография [Текст] / Под ред. Т. Брауна, Г. Герсини. – М.: Мир. 1978. – 627 с.
3. Суханов, П. Т. Экстракция нафтолов смесями алифатических углеводородов с активными растворителями / П. Т. Суханов, С. П. Калинкина, Я. И. Коренман // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1115 – 1118.
4. Коренман, Я. И. Экстракция фосфорорганическими растворителями в анализе фенолсодержащих растворов / Я. И. Коренман, А. И. Крюков, Т. А. Нефедова // Физ.-хим. методы анализа. Межвуз. сб. Горький. 1998. С. 85–87.
5. Медведева, О. М. Сорбция карбоновых кислот на пенополиуретанах [Текст] / О. М. Медведева, Е. Н. Мышак, С. Г. Дмитриенко, В. А. Иванов, О. А. Шпигун // Вестник МГУ. Сер. «Химия». 2002. Т. 43, № 1. С. 25 – 27.
6. Дмитриенко, С. Г. Сорбция фенолов полиуретанами / С. Г. Дмитриенко, О. А. Косырева, И. В. Плетнев, О. И. Окина // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1421 – 1424.
7. Коренман, И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений / И. М. Коренман. – М.: Химия. 1975. 359 с
8. Калинкина, С. П. Экстракционно-сорбционное извлечение нафтолов из водных сред с применением пенополиуретана / С. П. Калинкина, П. Т. Суханов, Я. И. Коренман // Химия и технология воды. 2002. Т. 24. № 3. С. 257 – 260.
9. Калинкина С.П. Фотометрическое определение 1-нафтола в присутствии нафтолсульфокислот после экстракционно-сорбционного разделения / С. П. Калинкина, П. Т. Суханов, Я. И. Коренман, Е. А. Чуркина.– Сорбц. и хроматогр. проц. 2005. Т. 5. Вып. 3. с. 350.



УДК 544.351

Влияние гуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и диффузию его через стальную мембрану в кислых водных хлоридных растворах

Вигдорович В.И.

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Цыганкова Л.Е., Матвеева М.В., Мартынова А.М.

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов

Крыльский Д.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

Исследовано влияние концентрации гуанидина (0,5 – 10 мМ) на кинетику реакции выделения водорода (РВВ) и его диффузию через стальную мембрану при потенциале коррозии ее входной стороны в кислых водных хлоридных растворах с постоянной ионной силой, равной 1.

В области изученных концентраций гуанидин (Gu) с высокой вероятностью не влияет на кинетику разряда ионов водорода ($d\lg i_k / d\lg C_{Gu} = 0$) и механизм РВВ. Замедленной является стадия разряда, что следует из кинетических параметров процесса. Вместе с тем, гуанидин в $C_{Gu} \geq 5$ мМ стимулирует диффузию водорода через мембрану, хотя при $0,5 \text{ мМ} > C_{Gu} \geq 10 \text{ мМ}$ этот эффект отсутствует

Ключевые слова: гуанидин, мембрана

The influence of guanidine concentration (0,5 – 10 mM) on hydrogen evolution reaction (HER) kinetics and its diffusion through steel membrane has been studied at the corrosion potential of its entrance side in acidic aqueous chloride solutions with constant ionic strength equal to 1.

At the studied concentration guanidine (Gu) does not influence on the hydrogen ion discharge kinetics ($d\lg i_c / d\lg C_{Gu} = 0$) and the HER mechanism. The kinetics parameters of the process testify about slow discharge step. Simultaneously guanidine at $C_{Gu} \geq 5$ mM stimulates hydrogen diffusion through the membrane, but at $0,5 > C_{Gu} \geq 1$ mM this effect is absent

Введение

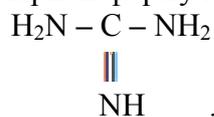
Ранее [1 – 6] в едином эксперименте исследована кинетика разряда ионов водорода на железе в водных и этиленгликолевых растворах HCl с постоянной ионной силой (солевая компонента – LiCl) и диффузия атомарного H через стальную мембрану. Исследование индивидуальных и смешанных растворителей в системе $C_2H_4(OH)_2 - H_2O$ позволило оценить роль компонентов сольвента в кинетике и

механизме РВВ и их влияние на поток твердофазной диффузии. В частности показано, что введение 5 мас.% воды в $C_2H_4(OH)_2$ приводит к замене лимитирующей стадии разряда РВВ замедленной рекомбинацией. При $C_{H_2O} \geq 50$ мас.% вновь лимитирует скорость разряда [1], что практически не сказывается на характере зависимости потока твердофазной диффузии от природы и состава смешанного растворителя.

Введение стимуляторов диффузии водорода на кинетику РВВ непосредственно связано с их природой. Так, наличие в растворе 0,5 мМ гидроарсенат-иона с его протонированием до H_3AsO_4 уменьшает скорость РВВ с $(dI_{i_k} / dI_{i_0} C_{As(V)})$, равным -0,65 [3]. В случае тиомочевины эта величина равна -0,35 [5]. С введением перидина, обладающего сравнительно слабыми основными свойствами (pK_a иона пиридиния равен 5,23 [7]), картина меняется. Функция $\eta_H = f(C_{C_5H_5N})$ проходит через максимум либо минимум в зависимости от содержания воды в этиленгликоле [8], но добавки пиридина не изменяют природы лимитирующей стадии.

Таким образом, варьирование природы растворителя позволяет фиксировать заданной природу замедленной стадии, следовательно, и концентрацию $N_{адс}$. Дело в том, что из самых общих соображений следует полагать, что переход от лимитирующего разряда к замедленной стадии рекомбинации ведет к значительному возрастанию $N_{адс}$ (или степени заполнения θ_H). С другой стороны, создается впечатление, что величина θ_H не определяет, либо не является единственным фактором изменения потока твердофазной диффузии через мембрану i_H .

Представляет интерес распространить подобные исследования на вещества с очень высокой основностью. В связи с этим, целью настоящей работы является изучение влияния гуанидина с молекулярной формулой



являющегося одним из наиболее сильных однокислотных оснований с pK_a протонированной формы равным, по одним данным 13,6 [7], по другим – 11 [7].

Методика эксперимента

Исследования проведены в водных растворах x М HCl + (1 – x) М LiCl, полученных насыщением бидистиллята сухим хлористым водородом, разбавлением его до заданной кислотности и введением высушенного хлорида лития квалификации «ч.д.а.». Катион Li^+ поверхностно неактивен, комплексный состав электролита и постоянство ионной силы позволили поддерживать неизменной C_{Cl^-} и обеспечили, в первом приближении, прямо пропорциональную зависимость активности ионов гидроскопия от их концентрации. Кинетику РВВ исследовали на железе «Армко» в условиях потенциостатической поляризации (потенциостат П5827м, водородная атмосфера, комнатная температура, потенциалы пересчитаны на н.в.ш.). Электроды сравнения в различных сериях – насыщенный водный хлоридсеребрянный и равновесный водородный в том же растворе (контроль равновесия на протяжении всего эксперимента).

Рабочий электрод с поверхностью 1 см² армировали в оправку из эпоксидной смолы с отвердителем полиэтиленполиамином, зачищали наждачной бумагой

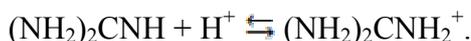
разных номеров, обезжиривали пастой окиси магния или ацетоном, промывали бидистиллятом и сушили фильтровальной бумагой. Использована трехэлектродная ячейка с разделенным шлифом анодным и катодным пространствами, вспомогательный электрод – гладкая Pt.

Диффузию водорода через стальную мембрану (Ст3 состава, масс. %: Fe – 98,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2) площадью 3,63 см² и толщиной 300 мкм исследовали по методике [9] в двухкамерной ячейке с вертикальной мембраной типа ячейки Девангхана [10], выполненной из стекла «Пирекс», в отсутствие принудительной аэрации при потенциале коррозии ее входной стороны. Продолжительность эксперимента – 2 ч.

Статистическая обработка экспериментальных данных проведена по методике малых выборок [11] при доверительной вероятности 0,95.

Эксперимент

В изученных условиях протекает реакция протонирования гуанидина с образованием катиона гуанидиния



Ион $(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+$ представляет собой очень слабую одноосновную кислоту, способную частично ионизироваться. Поэтому, согласно [7],

$$K_a = [(\text{NH}_2)_2\text{CNH}] [\text{H}^+] / [(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+],$$

откуда

$$1/K_a = [(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+] / [(\text{NH}_2)_2\text{CNH}] [\text{H}^+]$$

и при использовании pK_a , равного 11

$$[(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+] / [(\text{NH}_2)_2\text{CNH}] = 10^{11} \cdot [\text{H}^+].$$

Таким образом, в присутствии C_H^+ в пределах 1,0 - 10⁻² моль/л отношение концентрации ионов гуанидиния к непротонированной форме составляет 10¹¹ – 10⁹. Следовательно, в молекулярной форме гуанидин практически отсутствует, одновременно, несколько понижается исходное содержание ионов гидроксония

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{равн}} = C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{иск}} - C_{(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+}.$$

Однако в условиях эксперимента

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{иск}} \gg C_{(\text{NH}_2)_2\text{CNH}} \quad \text{и} \quad C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{равн}} \approx C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{иск}}.$$

Но в растворах с $C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{иск}} \leq C_{(\text{NH}_2)_2\text{CNH}}$ картина может существенно меняться, в связи с чем эти среды в данной работе не рассматриваются.

Наличие двух форм катионов может привести к протеканию параллельных катодных процессов:



с последующей молизацией $\text{H}_{\text{адс}}$ по реакции Тафеля



или Гейровского



и



и далее вновь (2) или (3).

Если перенапряжение разряда по стадиям (4) и (1) соизмеримо или процесс (4) протекает более легко, чем разряд ионов гидроксония, то изучение кинетики РВВ

на железе крайне затруднено в связи со сложностью оценки парциального вклада реакции (4) в суммарную скорость катодного процесса.

Для выяснения наличия подобных осложнений изучена кинетика РВВ в растворах с различной исходной концентрацией гуанидина и без него при всех изученных концентрациях HCl ($x = 0,05; 0,10; 0,50$ и $0,95$). В качестве примера на рис. 1 приведены результаты, полученные в растворах с составом электролита $0,1 \text{ M HCl} + 0,9 \text{ M LiCl}$ и статистической обработкой при каждом потенциале электрода.

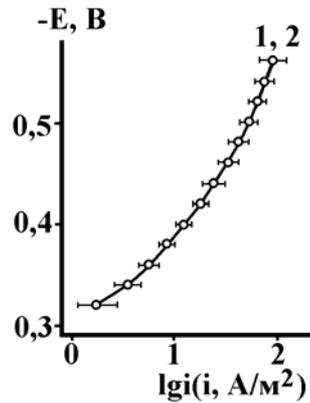


Рис. 1. Скорость реакции выделения водорода на железе в водных растворах с составом электролита $0,1 \text{ M HCl} + 0,9 \text{ M LiCl} + y \text{ M } (\text{NH}_2)_2\text{CNH}$. $C_{\text{гуанидина}}$, мМ: 1 – отсутствует, 2 – $0,5 \dots 10$. Водородная атмосфера, комнатная температура, неподвижный электрод

Наличие гуанидина в изученном интервале его концентраций не влияет на скорость катодной реакции (величина случайной ошибки колеблется в пределах от 3 до 7 %). Подобная картина наблюдается при всех концентрациях HCl. Следовательно, вклад реакции (4) в интегральную скорость катодного процесса исчезающе мал и фиксированный катодный ток характеризует исключительно скорость РВВ.

Как и следовало ожидать, скорость РВВ при постоянном потенциале возрастает с увеличением кислотности растворов (рис. 2) при соответствующем снижении перенапряжения (рис. 3) процесса. Величины кинетических параметров процесса представлены в таблице.

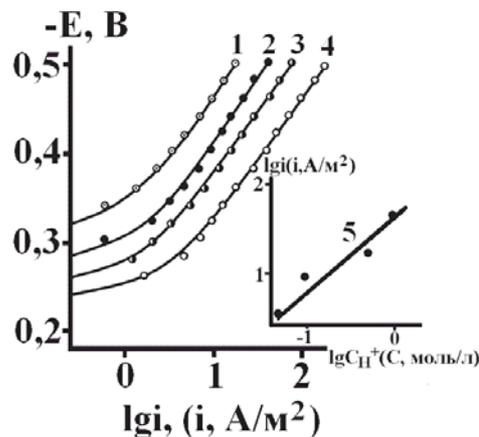


Рис. 2. Влияние потенциала электрода и концентрации HCl на скорость РВВ на железе в водных растворах в присутствии $1 \text{ мМ } (\text{NH}_2)_2\text{CNH}$. C_{H^+} , моль/л: 1 – $0,05$; 2 – $0,10$; 3 – $0,50$; 4 – $0,95$. 5 – Зависимость $lgi_{\text{к}}$ от $lg C_{\text{H}^+}$ при $E = -0,4 \text{ В}$. Остальное – см. подпись к рис. 1

Полученные экспериментальные данные показывают, что в изученных условиях гуанидин не изменяет кинетику и механизм РВВ на железе в водных кислых хлоридных растворах. Процесс протекает в условиях замедленного разряда, а концентрация $H_{адс}$ (θ_H) остается практически постоянной. Оценить в подобных условиях природу реакции, определяющую сток водорода с поверхности металла ((2) или (3)), не представляется возможным. Можно только принять, что $\theta_H \leq 0,1$.

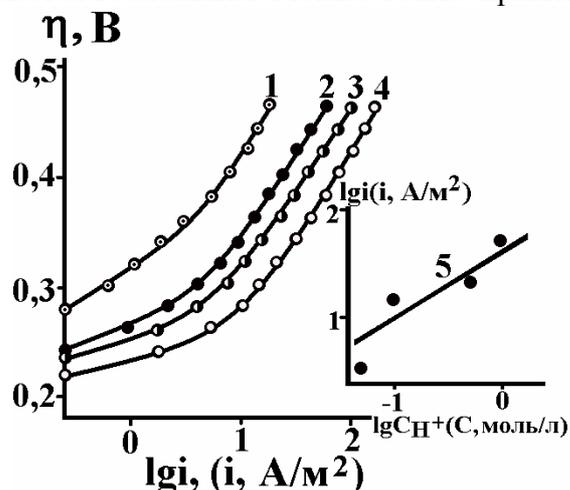


Рис. 3. Влияние перенапряжения водорода и концентрации HCl на скорость РВВ на железе в водных растворах в присутствии $1\text{ мМ } (NH_2)_2CNH$. C_{H^+} , моль/л: 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,50; 4 – 0,95. 5 – Зависимость lgi_k от lgC_{H^+} при $\eta_H = 0,36$ В. Остальное – см. подпись к рис. 1

Таблица 1. Кинетические параметры РВВ на железе в присутствии гуанидина в водных растворах с составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М $LiCl$ (водородная атмосфера, комнатная температура)

Концентрация гуанидина, мМ	$-\frac{dE}{d l g i_k}$, В	$\frac{dE}{d l g C_{H^+}}$, В	$\left(\frac{\partial l g i_k}{\partial l g C_{H^+}}\right)_E$	$\frac{d\eta}{d l g i_k}$, В	$-\frac{d\eta}{d l g C_{H^+}}$, В	$\left(\frac{\partial l g i_k}{\partial l g C_{H^+}}\right)_\eta$
0	0,110	0,085	0,85	0,110	0,060	0,55
0,5	0,110	0,100	0,85	0,110	0,050	0,45
1,0	0,120	0,100	0,85	0,120	0,080	0,55
5,0	0,120	0,070	0,80	0,120	0,060	0,45
10,0	0,120	0,065	0,80	0,120	0,050	0,45

Малые концентрации гуанидина ($C_{Гу} \leq 1,0$ мМ) не влияют на поток твердофазной диффузии водорода (рис. 4), который несколько возрастает с увеличением H_3O^+ . Однако с дальнейшим ростом $C_{Гу}$ (5,0 и 10,0 мМ) i_H систематически повышается. Величина Δi_H зависит от C_{HCl} , но, в целом, эта тенденция характерна для всего изученного интервала концентрации HCl (рис. 4).

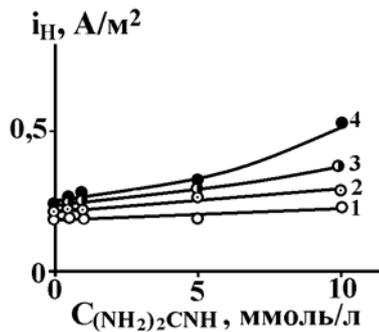


Рис. 4. Зависимость потока твердофазной диффузии водорода через мембрану при $E_{кор}$ ее входной стороны от концентрации гуанидина и HCl. C_{HCl} , моль/л: 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,50; 4 – 0,95. Водородная атмосфера, комнатная температура

Обсуждение результатов

Общепринятыми являются представления, согласно которым поток твердофазной диффузии водорода зависит, прежде всего, от степени заполнения поверхности металла адсорбированным водородом. Если это так, то все факторы, обуславливающие рост θ_H , должны способствовать увеличению и i_H . Это, безусловно, касается и замены замедленной стадии разряда лимитирующей рекомбинацией (реакция (2)). Должен вызывать увеличение i_H и рост скорости РВВ, если он сопряжен с повышением θ_H . Такой эффект будет наблюдаться, при прочих равных условиях, если $N_{адс}$ не достигает монослоя. Подобная картина особенно характерна для протекания РВВ в условиях замедленного разряда.

Кроме того, введение стимуляторов наводороживания всегда должно вести к возрастанию θ_H . Однако, уже приведенные выше экспериментальные результаты не только не согласуются с этими представлениями, но вообще противоречат им. Причем подобная картина встречается достаточно широко. Так введение $NaAsO_4^-$ и рост концентрации гидроарсенат-иона с его одновременным практически полным протонированием до $NaAsO_3$ ведет к систематическому снижению скорости РВВ ($d \lg i_k / d \lg C_{NaAsO_4^-}$ меньше нуля) [3]. Вместе с тем, функция $i_H = f(C_{NaAsO_4^-})$ проходит через максимум при 0,5 – 1,0 мМ стимулятора наводороживания в растворе и далее i_H слабо связан, либо вообще не зависит от $C_{As(V)}$ ($C_{As(V)} \geq 5$ мМ). Подобный характер зависимости наблюдается и при введении пиридина. Причем эффект имеет место не только при одновременном прохождении зависимости $\eta_H = f(C_{пиридина})$ через минимум, что должно способствовать возрастанию i_H , но и через максимум (этиленгликолевые растворы HCl). Причем экстремумы функций $i_H = f(C_{пиридина})$ и $\eta_H = f(C_{пиридина})$ наблюдается при одной и той же концентрации C_5H_5N или точнее ионов пиридиния $C_5H_5NH^+$ (0,5 – 1,0 мМ) [8].

Подобное различие во влиянии многочисленных факторов на величину i_H и η_H объясняется наличием двух форм адсорбированного водорода [12 – 16]: надповерхностного (raised) и подповерхностного (subsurface), обозначаемых соответственно, по [12, 13], через H^r и H^s , а их двумерные концентрации – через θ_H^r и θ_H^s .

Обе формы находятся в равновесии

$$\theta_H^r \rightleftharpoons \theta_H^s, \quad (5)$$

сдвиг которого определяется изменением статистической суммы состояния системы [12, 13]. Форма H^{Γ} ответственна за скорость реакции рекомбинации водорода по (2) и (3), H^S – за величину диффузии водорода в металл.

Введение стимуляторов наводороживания способствует сдвигу равновесия (5) в ту или другую сторону. Сдвиг (5) влево обуславливает рост скорости РВВ, особенно если замедлена стадия (2), вправо – увеличение i_H .

В подобном подходе остается неясно, почему введение гуанидина не влияет на скорость РВВ. Дело в том, что поверхность железа энергетически неоднородна. Если гуанидин способен адсорбироваться лишь на наиболее активных центрах, доля которых мала, а реакция (1) протекает на менее энергетически активных, доля которых существенно выше, то скорость РВВ практически не изменится. Но сдвиг равновесия (5) вправо заметно повысит i_H , что и наблюдается экспериментально.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Гранты № 08–08–12034 (офи) и 08–03–97516–р.

Список литературы

1. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Цыганкова Л.Е. Взаимосвязь кинетики восстановления ионов водорода на железе и потока диффузии водорода в углеродистую сталь в кислых растворах. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 12. С. 1437 – 1445.
2. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. Влияние анодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану в этиленгликолевых растворах. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 6. С. 719 – 724.
3. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Копылова Е.Ю. Влияние гидроарсената натрия на кинетику восстановления ионов водорода на железе и диффузию водорода через стальную мембрану. // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 7. С. 832 – 839.
4. Вигдорович В.И., Копылова Е.Ю. Влияние катодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов HCl, содержащих As (V). // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 180 – 184.
5. Вигдорович В.И., Алехина О.В. Влияние тиомочевины на кинетику РВВ на железе на диффузию водорода через стальную мембрану из растворов системы $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - HCl$. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 10. С. 1178 – 1183.
6. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Зарапина И.В. Влияние механизма реакции выделения водорода и различных форм $H_{адс}$ на соотношение скоростей его рекомбинации и адсорбции твердой фазой. // Коррозия: материалы и защита. 2006. № 11. С. 2 - 10.
7. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: - Л.: Химия. 1964. 179 с.
8. Зарапина И.В. Дисс... канд. химич. наук. Влияние сольватационных эффектов и пиридина на кинетику реакции выделения водорода его диффузию через стальную мембрану в кислых этиленгликолевых растворах. 05.17.03: защищена 16.11.2006; утв. 16.02.2007. - Тамбов. 2006. 163 с.
9. Кардаш Н.В., Батраков В.В. Влияние состава раствора на диффузию водорода через металлическую мембрану. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441 - 444.

10. Devanathan M.A., Stahurski L. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. // Proc. Roy. Soc. 1962. V. 270A. № 1340. P. 90 – 102.
11. Физико–химические методы анализа (под редакцией Алесковского В.Б. и Яцимирского К.Б.) Л.: Химия. 1971. 424 с.
12. Хориути Д., Тоя Т. Поверхностные свойства твердых тел. / Под ред. М.М. Грина. М.: Мир. 1972. С. 11 – 103.
13. Тоя Т., Ито Т., Иши И. Две формы водорода на поверхности металла. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 703–710.
14. Jerkiewicz G., Zalfaghari A. Comparison of Hydrogen Electroadsorption from the Electrolyte with Hydrogen Adsorption from the Gas Phase. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. №4. P. 1240 – 1246.
15. Вигдорович В.И., Матвеева М.В. Диффузия водорода через стальную мембрану из растворов системы $C_2H_5OH - H_2O - HCl$: эффект катодной и анодной поляризации. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 12. С. 1480 – 1487.
16. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Зарапина И.В., Матвеева М.В. Влияние катодной поляризации стальной мембраны и кислотности среды на соотношение скоростей реакции выделения водорода и его твердофазной диффузии в спиртовых растворах HCl . // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 7 С. 843 – 850.



УДК 541.138.2:546.59

Квантово-химическое моделирование адсорбции гидроксид-иона на металлах IV группы из водных растворов

Нечаев И.В., Введенский А.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

Изучено взаимодействие гидроксид-иона с (001), (011) и (111) гранями Cu, Ag и Au в газовой фазе и бесконечно разбавленном водном растворе в рамках теории функционала плотности (DFT B3LYP). Адсорбционные поверхности моделировались n -атомными кластерами ($n = 10-18$), наличие растворителя учитывалось в рамках комбинированной молекулярно-континуальной модели, при этом влияние полярного диэлектрического окружения описывалось с помощью модели самосогласованного реактивного поля растворителя – COSMO. Установлены состав и структура гидратированного аниона OH^- , а также рассчитана его энергия гидратации, неплохо согласующаяся с экспериментальными данными. Выявлен относительный вклад природы металла, ориентации кристаллической грани и адсорбционного положения в формировании адсорбционных характеристик, рассчитаны геометрические параметры хемосорбционной связи и степень частичного переноса заряда. Сравнительный анализ полученных результатов показывает, что адсорбционное положение *on top*, которое в случае газофазной адсорбции является наименее энергетически выгодным, в водном растворе оказывается преимущественным, что объясняется повышенной устойчивостью адсорбционного комплекса для *on top*-позиции

Ключевые слова: хемосорбция, гидроксид-ион, гидрофильность, квантово-химическое моделирование.

The interaction of hydroxide ion with (001), (011) and (111) faces of Cu, Ag and Au in gas-phase and diluted water solution was studied in the framework of the density functional theory (B3LYP). Adsorption surfaces were modeled as n -atomic clusters ($n = 10-18$), solvent presence was taken into account with combined molecular-continuum model and polar dielectric environment effects were described with self-consistent reaction field model (COSMO). Structure of hydrated OH^- was optimized and its adsorption energy was calculated. The role of metal nature, face orientation and adsorption position in OH^- -metal bond formation was established. Geometrical parameters of adsorption bond and charge transfer values were calculated. Results indicated that *on top* position which in gas-phase is less stable becomes preferable in water solution. This can be explained with high stability of adsorption complex for *on top* position

Введение

Процесс адсорбции гидроксид-иона на металлических поверхностях представляет интерес для исследователей, поскольку этот ион принимает активное участие в реакциях, протекающих в топливных элементах [1], восстановлении кислорода [2], а также электроокислении молекулярного водорода [3] и

органических молекул [4]. Процесс адсорбции OH^- и OH^\cdot на различных электродных поверхностях интенсивно изучался электрохимическими и спектроскопическими методами [2-10]. В то же время, этот процесс интенсивно исследовался с помощью методов квантовой химии [11-17], которые позволяют получить информацию о таких адсорбционных характеристиках как зарядовое состояние адсорбата, энергия адсорбции и др., а также позволяют, в определенной степени, смоделировать протекание процесса адсорбции в электрохимических условиях. Поскольку методы *in situ* измерения локальных характеристик адсорбционных слоев пока не развиты, сведения об основных параметрах обменной адсорбции в водных растворах могут быть найдены лишь расчетным путем.

В данной работе проведено сравнительное квантово-химическое исследование процесса адсорбции OH^- из газовой фазы и бесконечно разбавленного водного раствора в *on top* и *hollow* позиции на бездефектных монокристаллических (001), (011) и (111) гранях г.ц.к. решетки Cu, Ag и Au. Задача работы - выявление относительного вклада природы металла, ориентации грани и адсорбционной позиции в формировании хемосорбционной связи, а также установление характера различий в гидрофильности поверхности металлов IV группы.

Модель и методы расчета

Адсорбционная поверхность моделировалась в виде двухслойных кластеров, отражающих особенности расположения атомов на базисных гранях (рис. 1). Межатомные расстояния в кластерах взяты из экспериментальных данных по параметрам г.ц.к. решеток металлов [18] и составляли: $R(\text{Cu-Cu}) = 255.6$ пм, $R(\text{Ag-Ag}) = 288.9$ пм, $R(\text{Au-Au}) = 288.4$ пм. Координаты атомов металла в расчетах не оптимизировали, полагая, что индуцированные адсорбированным анионом эффекты релаксации решетки невелики, и ими можно пренебречь.

Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP [19, 20] (обменный функционал Бекке-3 в комбинации с нелокальным корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра) с помощью программного пакета Gaussian-03 [21]. Для водорода и кислорода использовали стандартный валентно-расщепленный базисный набор 6-31G(*d,p*) [22]. Основные электроны атомов металлов описывали с помощью псевдопотенциала LanL2MB [23, 24]. Учет полярного диэлектрического окружения проводили в рамках теории самосогласованного реактивного поля растворителя с использованием модели COSMO [25]. В рамках этой модели форма диэлектрической полости, образуемой частицей в растворителе, определяется пересечением сфер с радиусами, соответствующими Ван-дер-ваальсовым радиусам атомов, составляющих данную частицу. Эффективный заряд на адсорбате рассчитывали на основе малликеновского анализа заселенностей атомных орбиталей [26]. Поскольку электрический заряд на поверхности металла предполагался отсутствующим, то полученные данные формально относятся к потенциалу нулевого заряда электрода. Все расчеты характеризуют систему при $T = 0$ К.

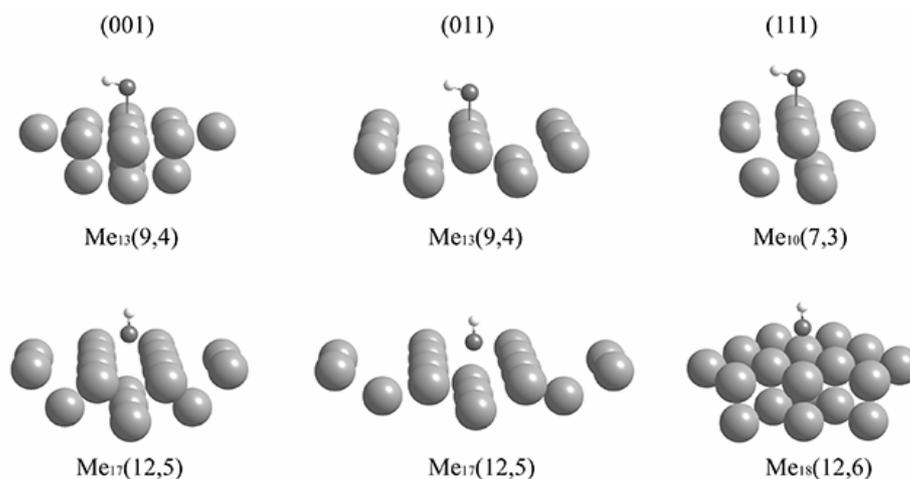


Рис. 1. Кластеры, использованные в расчетах с учетом различий в адсорбционной позиции аниона: вершинной (*on top*) – верхний ряд и луночной (*hollow*) – нижний ряд

Результаты и их обсуждение

Газофазная адсорбция гидроксид-иона

Процесс адсорбции гидроксид-иона из вакуума на поверхность n -атомного кластера можно представить в виде уравнения:



Расчет адсорбционного комплекса $[\text{Me}_n\text{OH}]^-$ проводился с оптимизацией расстояний $R(\text{Me}-\text{O})$, $R(\text{O}-\text{H})$ и угла наклона $\theta(\text{OH})$ между нормалью к поверхности металла и прямой, проходящей через атомы Н и О. Энергия адсорбции рассчитывалась как изменение полной энергии в процессе (1), взятое с обратным знаком.

В табл. 1 приведены рассчитанные адсорбционные характеристики OH^- из газовой фазы. Вне зависимости от кристаллической грани, наибольшей активностью к адсорбции OH^- из газовой фазы проявляет медь, при этом адсорбция в положение *hollow* для меди (как и для серебра) более выгодна.

Таблица 1. Характеристики газофазной адсорбции гидроксид-иона. Данные в скобках получены в [14]

параметр	позиция	Cu			Ag			Au		
		(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)
E_{ads} , кДж/моль	<i>on top</i>	472.3	463.2	404.9	421.5	412.2	360.2 (322.2)	486.8	460.7	392.2
	<i>hollow</i>	530.1	504.0	486.5	437.2	450.5	439.1 (414.2)	480.7	443.8	440.5
$R(\text{Me}-\text{O})$, пм	<i>on top</i>	186.0	188.4	193.1	210.2	214.1	216.7	209.2	212.6	216.9
	<i>hollow</i>	119.0	100.5	145.6	135.4	105.3	163.6	143.2	122.6	175.6
$R(\text{O}-\text{H})$, пм	<i>on top</i>	96.7	96.5	96.7	96.8	96.7	96.7	96.8	96.8	96.8
	<i>hollow</i>	97.1	97.0	96.9	97.6	97.0	96.8	96.8	97.2	97.1
$\theta(\text{OH})$, град.	<i>on top</i>	68.1	65.1	65.2	70.9	69.6	69.4	74.5	72.5	75.2
	<i>hollow</i>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$Q(\text{OH})$, ат. ед.	<i>on top</i>	–	–	–	–	–	–0.420	–	–	–
		0.356	0.419	0.394	0.378	0.432	–	0.289	0.333	0.347
	<i>hollow</i>	–	–	–	–	–	–0.362	–	–	–
		0.296	0.312	0.350	0.292	0.348	–	0.280	0.287	0.301

Для (001) и (011) граней золота, напротив, наиболее выгодная адсорбционная позиция – *on top*. Известно, что кристаллические грани различной ориентации имеют разную электрохимическую и адсорбционную активность. Так, (001) грань золота имеет уникальные свойства, проявляя самую высокую активность среди низкоиндексных граней. Кроме того, для этой грани наблюдаются значительные изменения в механизме реакций в зависимости от потенциала [27]. Полученные в данной работе результаты вполне согласуются с имеющимися представлениями о высокой активности (001) поверхности золота: для меди и золота E_{ads} уменьшается в ряду: (001) > (011) > (111), для серебра аналогичная зависимость наблюдается лишь в случае адсорбции в *on top*-позицию. В случае же адсорбции OH^- на серебре в положение *hollow* E_{ads} изменяется: (011) > (111) \approx (001). Как видно из приведенных в табл. 1 данных, структурный фактор (ориентация адсорбционной грани) оказывает не менее существенное влияние на адсорбционные характеристики, чем природа металла. Для меди и серебра адсорбция в трех-, либо четырехкоординированную позицию *hollow* более выгодна, тогда как для золота *on top*-позиция оказывается более предпочтительной (грань (011)) или достаточно близкой в энергетическом отношении с позицией *hollow* (грани (001) и (111)). Полученные в настоящей работе величины E_{ads} для поверхности $\text{Ag}(111)$ качественно согласуются с результатами работы [14], в которой расчеты проводились в рамках теории возмущений Меллера-Плессе (MP2).

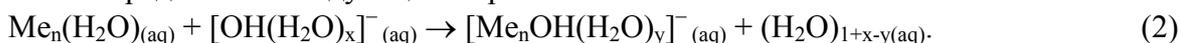
Равновесное расстояние металл-адсорбат $R(\text{Me}-\text{O})$ ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$), рассчитывалось как расстояние между центром атома кислорода и плоскостью, проходящей через центры атомов металла адсорбционной поверхности. Значения $R(\text{Me}-\text{O})$ для серебра и золота достаточно близки, хотя несколько выше, чем в случае адсорбции на меди. Данный результат согласуется с соотношением атомных радиусов исследуемых металлов. Грань (111) характеризуется максимальными значениями длин адсорбционной связи, что согласуется с наименьшими значениями E_{ads} на этой грани. В случае адсорбции в *hollow*-позицию, анион подходит гораздо ближе к поверхности металла, однако в данном случае более короткая адсорбционная связь не всегда означает наиболее выгодную адсорбционную позицию (табл. 1). Для всех металлов рассчитанные расстояния $R(\text{O}-\text{H})$ между центрами атомов O и H в гидроксид-ионе для положения *hollow* оказываются несколько выше, чем для положения *on top*. Из значений угла $\theta(\text{OH})$ следует, что на Cu, Ag и Au гидроксид-ион адсорбируется в положение *hollow* в “вертикальной” ориентации через атом кислорода ($\theta = 0$). В случае адсорбции в положение *on top* OH^- отклоняется от нормали к поверхности металла на угол 65-76°, при этом $\theta(\text{Au}) > \theta(\text{Ag}) > \theta(\text{Cu})$; влияние природы грани здесь практически не ощущается.

Адсорбция гидроксид-иона из вакуума происходит со значительным переносом заряда на металл. При этом значения $Q(\text{OH})$ далеко не всегда коррелируют с энергией адсорбции и длиной связи (табл. 1). Однако во всех случаях величина $Q(\text{OH})$ несколько выше в случае адсорбции в положение *on top* по сравнению с *hollow*. Таким образом, рост степени координации аниона, стимулируя его приближения к поверхности, способствует переносу электронной плотности на металл, как того и следовало ожидать.

Адсорбция гидроксид-иона из водного раствора

Молекулярно-континуальная модель адсорбции. В водной среде адсорбция растворенных веществ принимает конкурентный характер и сопровождается вытеснением одной, либо нескольких молекул растворителя с адсорбционного

центра. В достаточно общем виде адсорбцию гидратированного гидроксид-иона можно представить следующим образом:



Здесь x и y – число молекул воды, соответственно входящих в первую гидратную сферу аниона в объеме раствора и связанных с анионом в адсорбционном комплексе. Приведенная схема предполагает, что как молекула воды, так и гидроксид-ион занимают один адсорбционный центр на поверхности металла, однако уровень координации частицы адсорбата с атомами металла может быть различна в зависимости от рассматриваемой адсорбционной позиции – *on top* или *hollow*. Принимается, кроме того, что удаление молекул воды в элементарном акте адсорбции происходит “одномоментно”, при этом состав и строение металлического кластера не изменяется. Индекс “_(aq)” указывает, что соответствующая частица находится в водной среде. Таким образом, для определения энергии адсорбции гидроксид-иона из водного раствора в соответствии со схемой (1) предварительно следует найти характеристики взаимодействия металла с молекулой воды, установить состав и структуру гидратированного аниона в объеме раствора и на поверхности металлического кластера, а также учесть особенности структурного состояния растворителя. Кроме того, во всех случаях, для более корректного описания процесса, помимо непосредственно участвующих в процессе заместительной адсорбции молекул воды необходимо учесть наличие дальнего диэлектрического окружения. В рамках использованного подхода, каждая из рассматриваемых структур погружается в растворитель с объемной диэлектрической проницаемостью ϵ , принятой равным 78.4, что соответствует объемному значению ϵ для воды. Подобную модель, предложенную в [28], можно назвать молекулярно-континуальной, поскольку молекулы H_2O , участвующие в акте заместительной адсорбции, непосредственно включены в расчетный процесс, а учет дальнейшего полярного диэлектрического окружения осуществляется в рамках теории самосогласованного реактивного поля растворителя.

Адсорбция молекулы воды. Взаимодействие воды с поверхностью металлов представляет самостоятельный научный интерес и широко изучается различными экспериментальными методами [29-43]. В зависимости от условий эксперимента, вода образует различные структуры на поверхности – от изолированных мономеров и кластеров до одномерных цепочек и упорядоченных двумерных слоев [31]. Подобные двумерные слои были зафиксированы методом дифракции медленных электронов [32, 33], а отдельные кластеры и мономеры – методом сканирующей туннельной микроскопии [34-36]. Теоретические исследования адсорбции молекулы воды на металлах IV группы относятся, в основном, к случаю газофазной адсорбции изолированной молекулы [44-50]. Результаты данных работ качественно согласуются в том, что молекула воды адсорбируется преимущественно в позицию *on top* через атом кислорода, а молекулярная плоскость отклонена от нормали к поверхности металла на 50-65°. В данной работе модель адсорбции молекулы воды на поверхности Cu, Ag и Au представлялась в виде:



т.е. с непосредственным включением в расчет одной молекулы воды. Вначале проводился расчет изменения полной энергии процесса (3) с оптимизацией длин связей $R(\text{Me}-\text{O})$ и $R(\text{O}-\text{H})$, внутримолекулярного угла $\angle\text{НОН}$ и угла $\theta(\text{H}_2\text{O})$ между вектором дипольного момента молекулы воды \mathbf{D} и нормалью к поверхности металла (рис. 2) в вакууме. Затем для учета межмолекулярных водородных связей

полученная структура рассчитывалась в рамках теории самосогласованного реактивного поля растворителя без дальнейшей оптимизации.

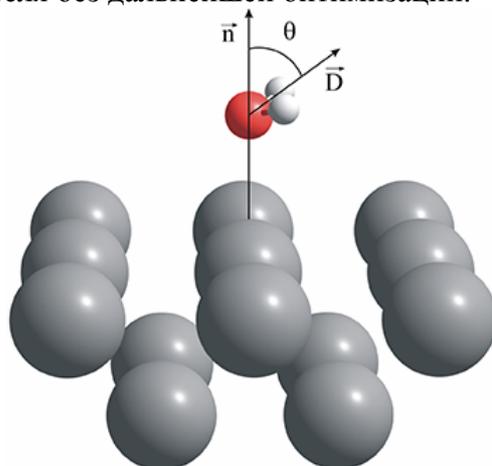


Рис. 2. Адсорбция молекулы воды на поверхности металлов IV группы

Из полученных результатов (табл. 2) можно сделать вывод, что на поверхности исследуемых металлов вода адсорбируется в положение *on top* вне зависимости от ориентации кристаллической грани, при этом молекулярная плоскость отклонена от нормали к поверхности металла на $57-76^\circ$, что согласуется с рядом теоретических и экспериментальных работ. Для энергетически менее выгодной позиции *hollow* для всех металлов характерна “вертикальная” ориентация вектора дипольного момента молекулы воды.

Таблица 2. Характеристики адсорбции молекулы воды

параметр	позиция	Cu			Ag			Au		
		(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)
E_{ads} , кДж/моль	<i>on top</i>	19.0	55.0	18.8	10.8	30.6	14.4	40.5	31.7	14.0
	<i>hollow</i>	3.4	22.1	9.1	8.5	17.3	6.4	-0.6	15.9	9.6
$R(\text{Me-O})$, пм	<i>on top</i>	231.9	220.0	238.9	268.0	253.0	269.1	249.6	257.8	278.1
	<i>hollow</i>	273.6	209.4	265.2	289.6	224.9	280.0	280.8	228.0	287.9
$R(\text{O-H})$, пм	<i>on top</i>	97.0	96.8	97.0	96.8	96.6	96.8	96.8	96.6	96.7
	<i>hollow</i>	96.8	96.8	96.7	96.7	96.7	96.7	96.7	96.7	96.6
$\angle\text{HOH}$, град.	<i>on top</i>	105.6	105.7	105.0	104.9	105.8	104.7	105.7	105.7	104.6
	<i>hollow</i>	104.9	104.7	105.7	104.6	104.5	105.2	104.8	104.6	105.1
$\theta(\text{H}_2\text{O})$, град.	<i>on top</i>	65.6	63.1	71.2	69.0	57.9	72.3	65.6	63.3	75.4
	<i>hollow</i>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$Q(\text{H}_2\text{O})$, ат. ед.	<i>on top</i>	0.170	0.179	0.162	0.116	0.129	0.116	0.195	0.156	0.131
	<i>hollow</i>	0.110	0.144	0.124	0.084	0.104	0.100	0.094	0.115	0.101

В работе [40] предложен следующий ряд гидрофильности металлов IV группы: $\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Au}$. Данный результат был получен исходя из анализа опытных данных о потенциалах нулевого заряда, емкости плотной части двойного электрического слоя, значениях потенциала десорбции органических молекул и работах выхода электрона. Однако на основании полученных в данной работе результатов достаточно сложно сделать однозначный вывод о соотношении гидрофильности исследуемых металлов, поскольку энергия адсорбции достаточно сильно зависит от ориентации кристаллической грани. Более того, структурный фактор в данном случае играет более существенную роль, чем природа металла. В частности, для меди и серебра поверхность (011) является более активной, и энергия адсорбции воды на ней выше, чем на гранях (001) и (111). Для серебра этот вывод

подтверждается результатами электрохимических исследований [51, 52]. Для золота вновь проявляются уникальные свойства грани (001), адсорбция молекулы воды на которой более предпочтительна, а потому ряд гидрофильности в случае этой монокристаллической грани иной: $\text{Au}(001) > \text{Cu}(001) > \text{Ag}(001)$. Заметим, что все это относится лишь к случаю адсорбции в более выгодную *on top*-позицию.

Интересно отметить тот факт, что длина адсорбционной связи $R(\text{Me}-\text{O})$ на гранях (001) и (111) для положения *hollow* заметно выше, чем для положения *on top*, хотя на грани (011) напротив, несколько ниже. Внутримолекулярный угол $\angle\text{НОН}$, как и длина связи $\text{O}-\text{H}$ адсорбированной молекулы воды немного выше, чем соответствующие характеристики, рассчитанные в вакууме (104.0° и 96.5 нм) и весьма слабо зависят от природы металла и ориентации грани. Адсорбция H_2O сопровождается небольшим переносом электронной плотности на металл. Как и ожидалось, во всех случаях величина перенесенного заряда выше для более энергетически выгодной *on top*-позиции.

Структура гидратированного гидроксид-иона. Для определения числа гидратации и структуры гидратированного гидроксид-иона была проведена оптимизация геометрии комплексов $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_x]^-$ с последовательным увеличением числа молекул воды. Расчет показывает, что при $x = 3$ происходит насыщение первой гидратной оболочки гидроксид-иона (рис. 3а), причем все три молекулы воды связаны с атомом кислорода гидроксида. При добавлении следующих молекул H_2O в расчет они переходят во вторую координационную сферу, образуя водородные связи с первыми тремя молекулами. Тем не менее очевидно, что в водном растворе гидроксид-ион окружен большим числом молекул растворителя, которые взаимодействуют также и с атомом водорода. Исходя из этого, был проведен расчет комплекса $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$, в котором одна молекула воды фиксирована на прямой, проходящей через атомы O и H гидроксид-иона. Как видно из структуры комплекса (рис. 3б), четвертая молекула воды повернута атомами водорода к гидроксид-иону, что можно объяснить повышенной электронной плотностью на входящих в него атомах. Другими словами, атом водорода гидроксид-иона не принимает участия в образовании водородной связи с молекулами растворителя, а их взаимодействие сводится к электростатическому. Тем не менее, есть основания считать, что комплекс $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ более корректно отражает реальную ситуацию в водном растворе, чем структура $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, поэтому именно его характеристики были использованы в дальнейших расчетах. Соответственно в уравнении заместительной адсорбции (2) было принято $x = 4$.

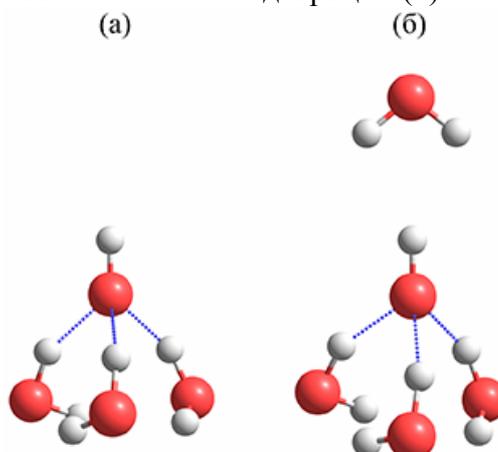


Рис. 3. Равновесная структура комплексов $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ (а) и $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ (б)

Энергия гидратации гидроксид-иона рассчитываемая как энергия процесса $\text{OH}^- + (\text{H}_2\text{O})_{4(\text{aq})} \rightarrow [\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_4]^-_{(\text{aq})}$ (4) составляет 517.7 кДж/моль. Экспериментальные значения энтальпии гидратации OH^- , равные 510 кДж/моль [53] и 489 кДж/моль [54], неплохо согласуются с рассчитанным значением, но несколько ниже, поскольку расчет относится к температуре 0 К. Структуры $(\text{H}_2\text{O})_4$ и $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ оптимизировались в вакууме, а затем для учета диэлектрического окружения к полученной геометрии применялась модель поляризационного континуума – COSMO.

Структура водно-молекулярного ассоциата. Известно, что жидкая вода сложным образом структурирована и в ней возможно присутствие ассоциатов, содержащих различное число молекул [55-57]. Для учета структуры воды при расчете энергии гидратации гидроксид-иона использованы характеристики ассоциата $(\text{H}_2\text{O})_4$, для которого было найдено две конфигурации (рис. 4). Наиболее энергетически выгодной является циклическая конфигурация (а), в которой каждая молекула воды образует две водородные связи с ближайшими соседями. Ассоциаты $(\text{H}_2\text{O})_n$, включающие различное число молекул воды ранее были детально изучены с помощью *ab initio* квантово-химических расчетов [58-60]; при этом для ассоциата $(\text{H}_2\text{O})_4$ была получена структура, отвечающая глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии, аналогичная представленной на рис. 4 (а). Поэтому в дальнейших расчетах были использованы характеристики именно этой конфигурации.

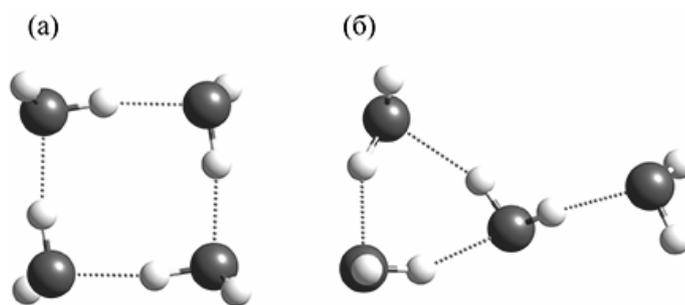


Рис. 4. Структура ассоциатов $(\text{H}_2\text{O})_4$

Адсорбция OH^- из водного раствора. Поскольку гидроксид-ион при адсорбции координируется с металлом через атом кислорода, было сделано предположение, что в водном растворе при этом происходит частичная дегидратация аниона с потерей трех молекул воды, связанных с атомом О. Таким образом, уравнение заместительной адсорбции (2) можно окончательно записать в виде:



Структура адсорбционного комплекса приведена на рис. 5. Расчет проводился с оптимизацией расстояний $R(\text{Me}-\text{O})$, $R(\text{O}-\text{H})$ в гидроксид-ионе и молекуле воды, внутримолекулярного угла $\angle\text{НОН}$, а также углов наклона между нормалью к поверхности металла и векторами дипольного момента гидроксид-иона $\theta(\text{OH})$ и молекулы воды $\theta(\text{H}_2\text{O})$.

Полученные результаты (табл. 3) показывают, что энергия адсорбции гидроксид-иона из водных растворов значительно ниже, чем из газовой фазы. Кроме того, для всех исследуемых металлов адсорбционная позиция *on top* в водном растворе оказывается более выгодной, чем *hollow*. Единственное исключение – (001) грань меди, где значения E_{ads} для *on top* и *hollow* позиций близки. Данный результат можно объяснить за счет особой устойчивости адсорбционного комплекса для *on top*-позиции (рис. 5), где молекула воды координируется с атомом кислорода гидроксид-иона. Напротив, при адсорбции в положение *hollow* атом О гидроксид-

иона недоступен для образования водородной связи с молекулой воды, а потому взаимодействие OH^- и H_2O носит преимущественно электростатический характер.

Таблица 3. Характеристики адсорбции гидроксид-иона из водного раствора

параметр	позиция	Cu			Ag			Au		
		(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)
E_{ads} , кДж/моль	<i>on top</i>	128.4	107.3	87.3	96.8	81.0	62.9	132.1	99.2	75.0
	<i>hollow</i>	132.7	96.2	78.1	56.4	37.6	27.5	27.9	40.2	31.9
$R(\text{Me-O})$, пм	<i>on top</i>	189.3	193.6	198.2	213.9	219.1	222.9	212.4	217.2	222.5
	<i>hollow</i>	120.7	101.4	146.4	129.5	106.9	164.8	143.1	123.8	176.8
$R(\text{O-H})$, пм	<i>on top</i>	97.2	97.1	97.1	97.1	97.1	97.0	97.1	97.1	97.0
	<i>hollow</i>	97.0	96.7	96.6	96.4	96.8	96.7	96.6	96.9	97.0
$\theta(\text{OH})$, град.	<i>on top</i>	77.7	79.4	79.0	80.2	81.6	82.3	80.3	81.1	82.5
	<i>hollow</i>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$Q(\text{OH})$, ат. ед.	<i>on top</i>	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	<i>hollow</i>	0.405	0.461	0.431	0.453	0.497	0.487	0.361	0.417	0.420
		–	–	–	–	–	–	–	–	–
		0.317	0.350	0.399	0.355	0.410	0.435	0.260	0.359	0.371

Из приведенных в табл. 3 результатов можно сделать вывод, что в водных растворах, как и в вакууме, медь является в целом более активной к адсорбции OH^- , чем остальные металлы. Единственное исключение – (001) грань золота, для которой E_{ads} для *on top* позиции выше, чем на меди. При адсорбции в более выгодную *on top* позицию E_{ads} для OH^- уменьшается в ряду: (001) > (011) > (111), т.е. таким же образом, как и в газовой фазе. В случае адсорбции в положение *hollow* данная зависимость сохраняется только для меди и серебра, а для золота получен ряд: (011) > (111) > (001).

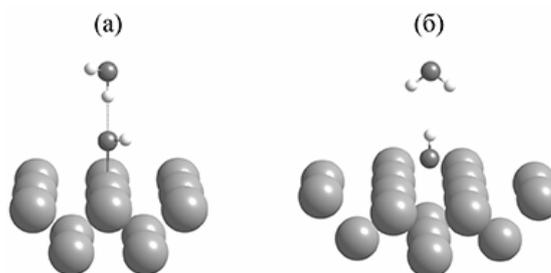


Рис 5. Структуры адсорбционных комплексов для *on top* (а) и *hollow* (б) позиций грани (001)

Равновесные расстояния металл-адсорбат $R(\text{Me-O})$ в водном растворе несколько выше, чем в газовой фазе ($\sim 0.2\text{--}0.3 \text{ \AA}$), независимо от природы металла и ориентации кристаллической грани. Как и при адсорбции из газовой фазы, в водном растворе грань (111) характеризуется наибольшими значениями $R(\text{Me-O})$. Интересно отметить, что, в отличие от адсорбции из вакуума рассчитанные расстояния $R(\text{O-H})$ в гидроксид-ионе для положения *hollow* в водном растворе оказываются ниже, чем для положения *on top*. Угол наклона гидроксид-иона $\theta(\text{OH})$ для положения *on top* в водном растворе несколько выше (на $\sim 12^\circ$), чем в газовой фазе, а для положения *hollow* остается неизменным – 0° независимо от природы металла и ориентации кристаллической грани.

В водном растворе гидроксид-ион при адсорбции сохраняет более высокий заряд, чем в газовой фазе. Это объясняется частичной компенсацией перенесенного на металл заряда за счет молекулы воды, непосредственно связанной с гидроксид-

ионом. Как и в случае газовой адсорбции, величина $Q(\text{OH})$ несколько выше в случае адсорбции в положение *on top* по сравнению с *hollow*.

Заключение

Проведено квантово-химическое моделирование адсорбции OH^- на металлах IV группы из газовой фазы и водного раствора в рамках теории функционала плотности. Наличие растворителя учитывалось с помощью комбинированной молекулярно-континуальной модели с привлечением теории самосогласованного реактивного поля растворителя (COSMO).

В газовой фазе гидроксид-ион преимущественно адсорбируется в *hollow*-позицию, при этом влияние таких факторов как природа металла и ориентация кристаллической грани весьма специфично и вполне сопоставимо по величине соответствующего воздействия на параметры адсорбции. В водном растворе адсорбционное положение *on top* для OH^- оказывается более выгодным по сравнению с *hollow*-позицией за счет повышенной стабильности адсорбционного комплекса с водородной связью вода – гидроксид-ион. Медь является в целом наиболее активным металлом к адсорбции гидроксид-иона, в то время как для золота проявляются уникальные свойства (001) грани, характеризующейся повышенными значениями энергии адсорбции из газовой фазы и в *on top*-позицию в водном растворе. Рассчитанные равновесные расстояния металл-адсорбат $R(\text{Me-O})$ соотносятся так же, как и атомные радиусы металлов: $\text{Ag} \approx \text{Au} > \text{Cu}$. Малликеновский анализ заселенностей показывает, что адсорбция OH^- протекает со значительным переносом заряда на поверхность металла, причем в водном растворе этот эффект немного компенсируется за счет молекулы воды, связанной с гидроксид-ионом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 06-03-32274 и 08-03-00194).

Список литературы

1. Fleischer A., Lander J.J. Zink-silver oxide batteries. N.-Y.: Wiley. 1971.
2. Strbac S., Adzic R.R. The influence of OH^- chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions // J. Electroanal. Chem. 1996. V. 403. P. 169-181.
3. Angerstein-Kozłowska A., Conway B.E., Hamelin A. Electrocatalytic mediation of oxidation of H_2 at gold by chemisorbed states of anions // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 277. P. 233-252.
4. Sun S.-G., Chen A. Effects of ethylene glycol (EG) concentration and pH of solutions on electrocatalytic properties of Pt(111) electrode in EG oxidation – a comparison study with adjacent planes of platinum single crystals situated in [110] and [011] crystallographic zones // Electrochim. Acta 1994. V. 39. P. 969-973.
5. Canepa M. [et. al] Coexistence of OH phases on Ag(110) // Surf. Sci. 1995. V. 343. P. 176-184.
6. Borbach M., Stenzel W., Conrad H., Bradshaw A.M. Hydroxyl formation on Ag(110) studied by HREELS // Surf. Sci. 1997. V. 377-379. P. 796-801.
7. Bedurftig K. [et. al] Vibrational and structural properties of OH adsorbed on Pt(111) // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 11147-11154.

8. Chen A., Lipkowski J. Electrochemical and spectroscopic studies of hydroxide adsorption at the Au(111) electrode // *J. Phys. Chem. B*. 1999. V. 103. P. 682-691.
9. Berna A., Climent V., Feliu J.M. New understanding of the nature of OH adsorption on Pt(111) electrodes // *Electrochem. Comm.* 2007. V. 9. P. 2789–2794.
10. Magnussen O.M. Ordered anion adlayers on metal electrode surfaces // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 679-725.
11. Yang H., Whitten J.L. The adsorption of water and hydroxyl on Ni(111) // *Surf. Sci.* 1989. V. 223. P. 131-150.
12. Hu Z., Nakatsuji H. Adsorption and disproportionation reaction of OH on Ag surfaces: dipped adcluster model study // *Surf. Sci.* 1999. V. 425. P. 296–312.
13. Koper M.T.M., van Santen R.A. Interaction of H, O and OH with metal surfaces // *J. Electroanal. Chem.* 1999. V. 472. P. 126–136.
14. Patrito E.M., Paredes-Olivera P. Adsorption of hydrated hydroxide and hydronium ions on Ag(111). A quantum mechanical investigation // *Surf. Sci.* 2003. V. 527. P. 149–162.
15. Roques J., Anderson A.B. Theory for the potential shift for OH_{ads} formation on the Pt skin on Pt₃Cr(111) in acid // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. P. E85-E91.
16. Kokh D.B., Buenker R.J., Whitten J.L. Trends in adsorption of open-shell atoms and small molecular fragments on the Ag(111) surface // *Surf. Sci.* 2006. V. 600. P. 5104–5113.
17. Taylor C.D., Kelly R.G., Neurock M. A first-principles analysis of the chemisorption of hydroxide on copper under electrochemical conditions: A probe of the electronic interactions that control chemisorption at the electrochemical interface // *J. Electroanal. Chem.* 2007. V. 607. P. 167–174.
18. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир. 1993. 256 с.
19. Becke A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 1372-1377.
20. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648-5652.
21. Frisch M.J. [et. al] Gaussian 03 (Rev. C.02). Pittsburgh: Gaussian, Inc., 2003.
22. Rassolov V.A., Pople J.A., Ratner M.A., Windus T.L. 6-31G* basis set for atoms K through Zn // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. P. 1223-1229.
23. Wadt W.R., Hay P.J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. P. 284-298.
24. Hay P.J., Wadt W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. P. 299-310.
25. Barone V., Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model // *J. Phys. Chem. A*. 1998. V. 102. P. 1995-2001.
26. Mulliken R.S. Criteria for the construction of good self-consistent field molecular orbital wave functions, and the significance of LCAO-MO population analysis // *J. Chem. Phys.* 1961. V. 36. P. 3428-3439.
27. Adzic R.R. Structural effects in electrocatalysis. Oxygen reduction on the Au(100) single crystal electrode // *J. Electroanal. Chem.* 1984. V. 165. P. 105-120.
28. Кузнецов А.М., Маслий А.Н., Шапник М.С. Молекулярно-континуальная модель адсорбции цианид-иона на металлах подгруппы меди из водных растворов // *Электрохимия* 2000. Т. 36. С. 1477-1482.
29. Thiel P.A., Madey T.E. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects // *Surf. Sci. Rep.* 1987. V. 7. P. 211-385.

30. Henderson M.A. interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited // *Surf. Sci. Rep.* 2002. V. 46. P. 1-308.

31. Morgenstern M., Michely T., Comsa G. Anisotropy in the adsorption of H₂O at low coordination sites on Pt(111) // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 703-706.

32. Firment L.E., Somorjay G.A. Low-energy electron diffraction studies of molecular crystals: the surface structures of vapor-grown ice and naphthalene // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 63. P. 1037-1038.

33. Firment L.E., Somorjay G.A. Low-energy electron diffraction studies of the surfaces of molecular crystals (ice, ammonia, naphthalene, benzene) // *Surf. Sci.* 1979. V. 84. P. 275-294.

34. Morgenstern K., Nieminen J. Intermolecular bond length of ice on Ag(111) // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. P. 066102(1-4).

35. Morgenstern K., Rieder K.-H. Formation of the cyclic ice hexamer via excitation of vibrational molecular modes by the scanning tunneling microscope // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. P. 5746-5752.

36. Mitsui T. [et. al] Water diffusion and clustering on Pd(111) // *Science.* 2002. V. 297. P. 1850-1852.

37. Haq S., Harnett J., Hodgson A. Growth of thin crystalline ice films on Pt(111) // *Surf. Sci.* 2002. V. 505. P. 171-182.

38. Meng S., Xu L.F., Wang E.G., Gao S. Vibrational recognition of hydrogen-bonded water networks on a metal surface // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. P. 176104(1-4).

39. Stuve E.M., Madix R.J., Sexton B.A. The adsorption and reaction of H₂O on clean and oxygen covered Ag (110) // *Surf. Sci.* 1981. V. 111. P. 11-25.

40. Valette G. Hydrophilicity of metal surfaces. Silver, gold and copper electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 1982. V. 139. P. 285-301.

41. Klaua M., Madey T.E. The adsorption of H₂O on clean and oxygen-dosed silver single crystal surfaces // *Surf. Sci. Lett.* 1984. V. 136. P. L42-L50.

42. Bange K., Madey T.E., Sass J.K., Stuve E.M. The adsorption of water and oxygen on Ag (110): a study of the interaction among water molecules, hydroxyl groups, and oxygen atoms // *Surf. Sci.* 1987. V. 183. P. 334-362.

43. Au C.-T., Breza J., Roberts M.W. Hydroxylation and dehydroxylation at Cu(111) surfaces // *Chem. Phys. Lett.* 1979. V. 66. P. 340-343.

44. Ignaczak A., Gomes J.A.N.F. A theoretical study of the interaction of water molecules with the Cu(100), Ag(100) and Au(100) surfaces // *J. Electroanal. Chem.* 1997. V. 420. P. 209-218.

45. Ribarsky M.W., Luedtke W.D., Landman U. Molecular-orbital self-consistent-field cluster model of H₂O adsorption on copper // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. P. 1430-1433.

46. Meng S., Wang E.G., Gao S. Water adsorption on metal surfaces: a general picture from density functional theory studies // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. P. 195404(1-13).

47. Holloway S., Bennemann K.H. Study of water adsorption on metal surfaces // *Surf. Sci.* 1980. V. 101. P. 327-333.

48. Kuznetsov An.M., Nazmutdinov R.R., Shapnik M.S. Water adsorption – quantum chemical approach // *Electrochim. Acta.* 1989. V. 34. P. 1821-1828.

49. Neves R.S. [et. al] Modelling water adsorption on Au(210) surfaces. I. A force field for water–Au interactions by DFT // *J. Electroanal. Chem.* 2007. V. 609. P. 140-146.

50. Ranea V.A. [et. al] Density functional theory study of the interaction of monomeric water with the Ag(111) surface // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. P. 205411(1-9).

51. Trasatti S. Systematic trends in the crystal face specificity of interfacial parameters: the cases of Ag and Au // *J. Electroanal. Chem.* 1992. V. 329. P. 237-246.

-
52. Doubova L.M. [et. al] Crystal face specificity of incipient oxidation of Ag angle crystal electrodes in acidic aqueous solutions // Russ. J. Electrochem. 2002. V. 38. P. 20-26.
53. Васильев В.П. и др. Наиболее вероятные значения химических теплот, энергий и энтропий гидратации отдельных ионов при бесконечном разбавлении и 25° С // Ж. Физ. Химии. 1960. т. 34 № 8. с. 1763-1767.
54. Химия и периодическая таблица. Под ред. Сайто К. М.: Мир, 1982. 320 с.
55. Bockris J.O'M., Reddy A.K.N. Modern electrochemistry (vol. 1). Ionics: N.-Y. London, Plenum Press. 1993.
56. Дамаскин Д.Д., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, Колос. 2006.
57. Эйзенберг Д. Структура и свойства воды. Л.: Химия. 1975.



УДК 543.544.3: 543.51

Идентификация и определение производных и продуктов метаболизма банкола методами ГЖХ-МС и ВЭЖХ для целей судебно-химического и токсикологического анализа

Григорьев А.М., Мельник А.А.

ГУЗ «Бюро судебно-медицинской экспертизы по Белгородской области», Белгород

Рудакова Л.В.

Воронежская медицинская академия им. Н.Н. Бурденко, Воронеж

Аннотация

Определены хроматографические и спектральные характеристики продуктов гидролиза и последующего окисления бенсультапа (банкол). Предложен и обоснован вариант идентификации получающихся соединений. Разработаны методики изолирования бенсультапа, нерейстоксина, сопутствующих соединений и метаболитов из биологических образцов методом твердофазной экстракции

Ключевые слова: инсектициды, бенсультап, высокоэффективная жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, твердофазная экстракция.

The chromatographic and spectral features of the products of hydrolysis and the following oxidation of bancol are determined. The variant of identification of obtained compounds is offered and motivated. Methods of isolation of bancol, 4-dimethylamin-1,3-dithiolan, accompanying compounds and metabolites from biological sample by method of solid-phase extraction is designed

Введение

Данная работа выполнена как теоретическое и практическое обоснование определения производных инсектицида нерейстоксина (4-диметиламино-1,3-дитиолан), III, в биологических объектах. Ряд субстанций, называемых аналогами (прекурсорами) нерейстоксина (бенсультап, картап, тиоциклам, тиосультап) характеризуются легкой гидролизуемостью [1], приводя к образованию действующего компонента – нерейстоксина. Бенсультап (S,S'-[2-(диметиламино)-1,3-пропанедил] ди-бензолтиосульфонат), I, является распространенным средством борьбы с колорадским жуком (*Leptinotarsa decemlineata*) и используется в виде 50%-

ного смачивающегося водой порошка под торговым названием «банкол» (bancol, TI-1671, ruban, victenon, TI-78, ZZ-doricida).

Бенсультап (а следовательно, и сам нереистоксин) проявляют относительно низкую токсичность для млекопитающих. Например, для крыс, доза, приводящая к смерти в 50% случаев (LD_{50}) составляет около 1105 мг/кг при оральном употреблении [2].

Тем не менее, принадлежность перечисленных соединений к группе пестицидов, а также требования судебно-химических и токсикологических исследований приводят к необходимости определения соединений этой группы в биообъектах. Метод ГЖХ-определения нереистоксина (как продукта гидролиза картапа) с использованием набивных колонок и пламенно-ионизационного детектора приведен в работе [3], определение нереистоксина и его метаболитов в плазме крови с применением ГЖХ-МС и варианта твердофазной экстракции рассмотрен авторами [4]. Известное нам русскоязычное руководство [5] по определению бенсультапа (банкола) в агрообъектах никак нельзя считать приемлемым как из-за физико-химических свойств бенсультапа (легкая гидролизуемость и очень низкая растворимость в воде) [1,2], так и из-за выбранного способа анализа (ТСХ). Хотя в данной работе мы рассмотрели и этот вопрос, но основные исследования сосредоточили на определении продукта гидролиза бенсультапа (нереистоксина), сопутствующих ему соединений и метаболитов методами обращенно-фазовой ВЭЖХ и ГЖХ-МС.

Масс-спектры всех рассматриваемых соединений труднодоступны и отсутствуют в библиотеке NIST05, и поэтому мы предприняли ряд попыток по их идентификации. Нереистоксин и тиоциклам (V, найденный в торговом образце банкола) идентифицированы по масс-спектрам, приведенным в базе PMW_TOX2.

Также на основании полученной информации мы разработали способы выделения рассматриваемых соединений из биообъектов методом твердофазной экстракции (ТФЭ).

Эксперимент

ГЖХ-МС. Использовали газовый хроматограф 6890, оснащенный квадрупольным детектором 5375VL, настроенным на возбуждение электронным ударом (70 эВ) фирмы Agilent Technologies. Температуры инжектора и устройства сопряжения хроматографа с детектором составляли 270 и 290°C соответственно, инжектор настраивали на ввод пробы без сброса (splitless). Хроматограммы получали с применением двух кварцевых капиллярных колонок разной полярности; для каждой колонки использовали два градиентных температурных режима: быстрый скрининговый и медленный, позволяющий улучшить разделение.

Колонку EVDX-5ms (слабополярная, 5% фенилметилсилоксан) длиной 25 м, внутренний диаметр 200 мкм, толщина фазы 32 мкм применяли в условиях:

- «быстрый» режим (индексы Ковача $I_{I,F}$): начальная температура 50°C (0.5 мин), подъем со скоростью 99°C/мин до 100°C, выдержка 1 мин, подъем со скоростью 35°C/мин до 300°C, выдержка 10 мин. Первые 3 стадии одинаковы для всех режимов на обеих колонках и поэтому далее не указаны;

- «медленный» режим ($I_{I,S}$): подъем со скоростью 15°C/мин до 280°C, выдержка 20 мин.

Колонку DB-17ms (среднеполярная, 50% фенилметилсилоксан) длиной 15 м, внутренний диаметр 250 мкм, толщина фазы 25 мкм применяли в условиях:

- «быстрый режим» ($I_{2,F}$): подъем со скоростью $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 300°C , выдержка 20 мин;

- «медленный режим» ($I_{2,S}$): подъем со скоростью $9^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 280°C , выдержка 30 мин.

Скорость газа-носителя (гелия) постоянная, 0.8 и 1 мл/мин соответственно для первой и второй колонок.

Для обработки масс-хроматограмм использовали систему AMDIS (NIST).

ВЭЖХ. Жидкостнохроматографические измерения выполняли на модульной системе 1200 (Agilent Technologies) с бинарным насосом G1312A и диодно-матричным детектором G1315B. Колонку Eclipse XDB-C18 (4.6×150 мм) с форколонкой (4.6×12.5 мм), заполненную этим же сорбентом термостатировали (25°C), скорость потока элюента составляла 1 мл/мин. Детектирование при 205 нм, запись спектра 200-500 нм. Остальные условия указаны в тексте. Условный мертвый объем системы определяли нитратом натрия.

Для приготовления элюента использовали фосфатные буферы с концентрацией 10 мМ, подстроенные до требуемой pH ортофосфорной кислотой или гидроксидом натрия. Добавки органического модификатора (ацетонитрила) выполняли с помощью бинарного насоса хроматографа.

ИК. Спектры (область $4000-400\text{ см}^{-1}$) регистрировали на спектрометре FTS Scimitar 2000 (Digilab) в таблетках KBr. В случае работы с соединениями, очищенными методом ВЭЖХ, применяли следующую методику: выделенную фракцию разбавляли водой в 3 раза и экстрагировали в хлороформ. После полного упаривания растворителя в струе воздуха при температуре не выше 45°C сухой остаток растворяли в 100-200 мкл хлороформа и наносили на порошок KBr, после чего упаривали без нагревания при перемешивании и готовили таблетку.

Сопоставление компонентов, наблюдаемых в условиях ВЭЖХ и ГЖХ-МС, было проведено с помощью выделения водных ВЭЖХ-фракций и экстракции компонентов, содержащихся в них, в хлороформ или этилацетат после подщелачивания водных фаз аммиаком до $pH \sim 9$ (при необходимости).

Синтез неристоксина. Способ синтеза 1,2-дитиоланов посредством гидролиза ди-(бензотиосульфонов) при участии межфазного катализатора описан в [6]. Поскольку мы не нуждались в высоких выходах целевого соединения, то использовали упрощенный способ синтеза. К примерно 700 мг банкола добавляли 3 мл ацетона, энергично взбалтывали до полного смачивания порошка и обрабатывали на ультразвуковой бане в течение 15 мин. Затем центрифугировали, полученный раствор отделяли от осадка, фильтровали и упаривали в токе воздуха при температуре не выше 45°C . Выход полученного бенсультапа (желто-бурое легко кристаллизующееся масло) составляет примерно 50% от массы банкола, что соответствует декларированному содержанию. К выделенной субстанции добавляли 2 мл метанола и 2 мл водного раствора аммиака (1:1). Смесь перемешивали и нагревали при 50°C до полного растворения субстанции, затем охлаждали и выдерживали 1 сутки при комнатной температуре. Далее упаривали при 50°C в токе воздуха примерно до половины исходного объема, добавляли 2 мл воды и разделяли экстракцией:

- подкисляли ортофосфорной кислотой до $pH \sim 2$ и экстрагировали этилацетатом. При этом удаляется непрореагировавший бенсультап;

- подщелачивали водную фазу до $pH \sim 9$ и также экстрагировали этилацетатом. После упаривания этилацетата получили около 50 мг желто-бурого масла, которое растворяли в небольшом количестве этилацетата и хранили в холодильнике.

Жидкостную экстракцию из образцов мочи проводили по следующей методике: подщелачивали водную фазу раствором аммиака до $pH \sim 10$ и дважды экстрагировали в хлороформ (соотношение фаз 1:1). Органические экстракты объединяли, сушили над безводным сульфатом натрия, упаривали в токе воздуха при температуре не выше 45°C и растворяли сухой остаток в этаноле.

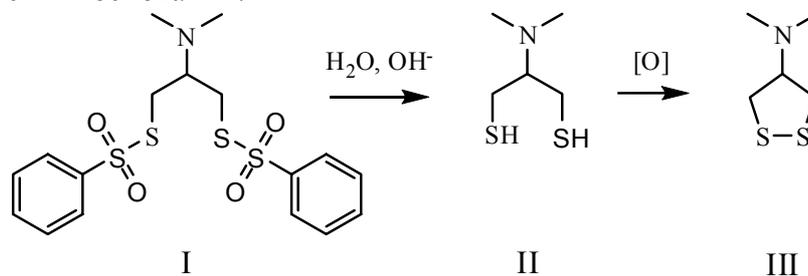
Ацетилирование проводили по стандартной методике в смеси уксусного ангидрида и пиридина (1:1), сухие продукты растворяли в этаноле.

Все использованные реактивы марки «хч» или «чда». Ацетонитрил «Panreac», «gradient grade».

Обсуждение результатов

Бенсультап.

Как указано выше, это соединение легко гидролизуется в водной среде в присутствии оснований:



(вторая стадия – окисление – проходит очень быстро уже в присутствии кислорода воздуха, [7]).

Более того, согласно нашим оценкам, гидролиз идет с заметной скоростью также и в кислых средах. Так, в водных растворах, содержащих 10 мМ фосфатного буфера и 50 об.% ацетонитрила степень конверсии (исчезновения) бенсультапа составляет 6, 11, 32 и 85% за 2 часа при комнатной температуре и pH 2.80, 5.80, 7.07 и 8.25 соответственно. Бенсультап – термолабильное соединение, и потому использование метода ГЖХ для его определения затруднительно. Возможно, нормально-фазовые варианты жидкостной хроматографии бенсультапа следовало бы признать наиболее разумными. Но в условиях доминирования обращенно-фазового варианта необходимость перестройки хроматографической системы (а при использовании насосов Agilent 1200 еще и смена манжет) делает их весьма накладными. При работе с кислыми элюентами гидролиз бенсультапа никак не отражается на виде хроматограммы; следует лишь заботиться о достаточно оперативной обработке растворов, содержащих бенсультап. Метод ВЭЖХ вполне пригоден для идентификации бенсультапа при необходимости подтверждения предварительных результатов, полученных методом ТСХ.

На рис. 1 приведена хроматограмма продажного образца бенсультапа и его УФ-спектр в условиях элюирования. Состав подвижной фазы – линейный градиент от 50 до 90 об.% ацетонитрила в фосфатном буфере pH 3. Калибровочный график линеен, по крайней мере, в диапазоне 0.3-300 мкг/мл. Порог обнаружения около 0.05 мкг/мл.

ТФЭ. Вследствие нестабильности бенсультапа в основной среде, использование ионообменного механизма для его выделения не представляется разумным. Возможно применение нормально-фазовых режимов, хотя такой вариант может оказаться непрактичным как по причине меньшей распространенности

подобных способов очистки, так и вследствие меньшей нагрузочной способности нормально-фазовых патронов. Поэтому мы использовали гидрофобный вариант на патроне AccuBOND II ODS-C18 (200мг * 3 мл), Agilent Technologies. По причинам, описанным выше, мы ограничились выделением бенсультапа из простых модельных растворов. Тем не менее (вследствие характеристик удерживания бенсультапа на октадецильной фазе и режима использования сорбента), описанный способ вполне пригоден для реальных биообъектов. Образец (5 мл раствора бенсультапа в 30 об.% ацетонитрила в воде с добавкой 3 мл фосфатного буфера 50 мМ *pH* 5) загружали на патрон, предварительно промытый 6 мл ацетонитрила и 6 мл фосфатного буфера того же состава. Затем патрон промывали 3 мл раствора 30 об.% ацетонитрила в воде, сушили в течение 5 мин и элюировали этилацетатом. Этилацетат упаривали в токе воздуха при температуре не выше 45°C, растворяли остаток в стартовом элюенте и определяли содержание методом ВЭЖХ. Выход составил 96%. Данная методика достаточно надежна: мы не нашли бенсультап ни в одной порции раствора, прошедшего через патрон (кроме элюата), в том числе и при увеличении числа промывок до 4.

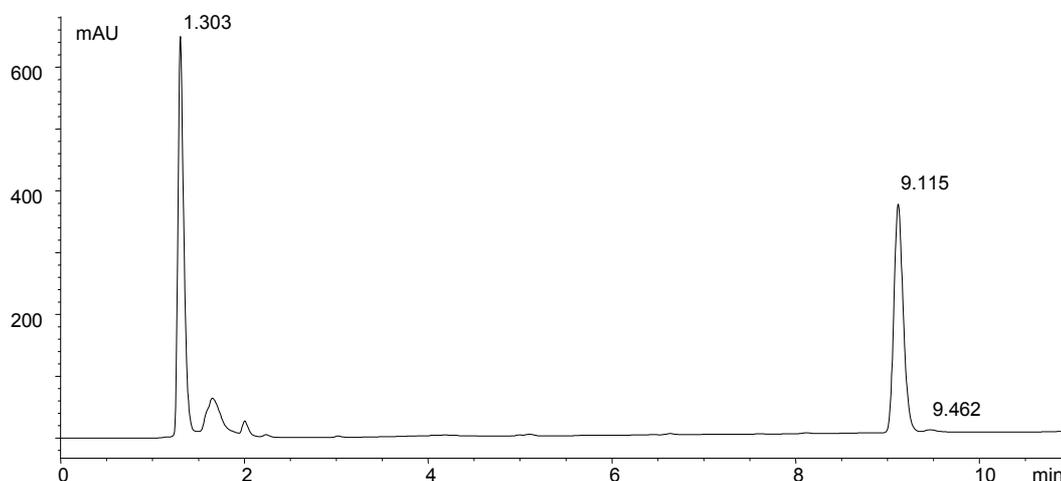


Рис. 1 ВЭЖХ-хроматограмма образца бенсультапа (9.12 мин) и его УФ-спектр в элюенте

Нереистоксин.

Предварительные исследования показали, что нереистоксин нестабилен: в его растворах при стоянии образуются, по крайней мере, 3 компонента. Эти же соединения присутствуют в синтетической смеси (рис. 2, 3). Поскольку очевидно, что данные компоненты могут присутствовать и в биообразцах, мы предприняли ряд попыток по их идентификации.

Учитывая легкую окисляемость дисульфидов [8], возможно предположить следующую схему (ниже приведена структура тиоциклама VI):

В ее пользу говорит также образование заметных количеств IV в кислых растворах III в присутствии небольших количеств перекиси водорода. Кроме того, можно отметить следующее. Нереистоксин (III) не имеет хиральных атомов. Но при переходе III→IV образуется сразу 2 оптических центра; таким образом, следует ожидать образования смеси диастереомеров. Как на ВЭЖХ-, так и на ГЖХ-хроматограммах заметны 2 компонента, обладающие очень близкими УФ- и масс-спектральными характеристиками (см. ниже). Хроматографическое поведение этих компонентов подобно также.

Далее мы приводим спектральные и хроматографические характеристики III-V.

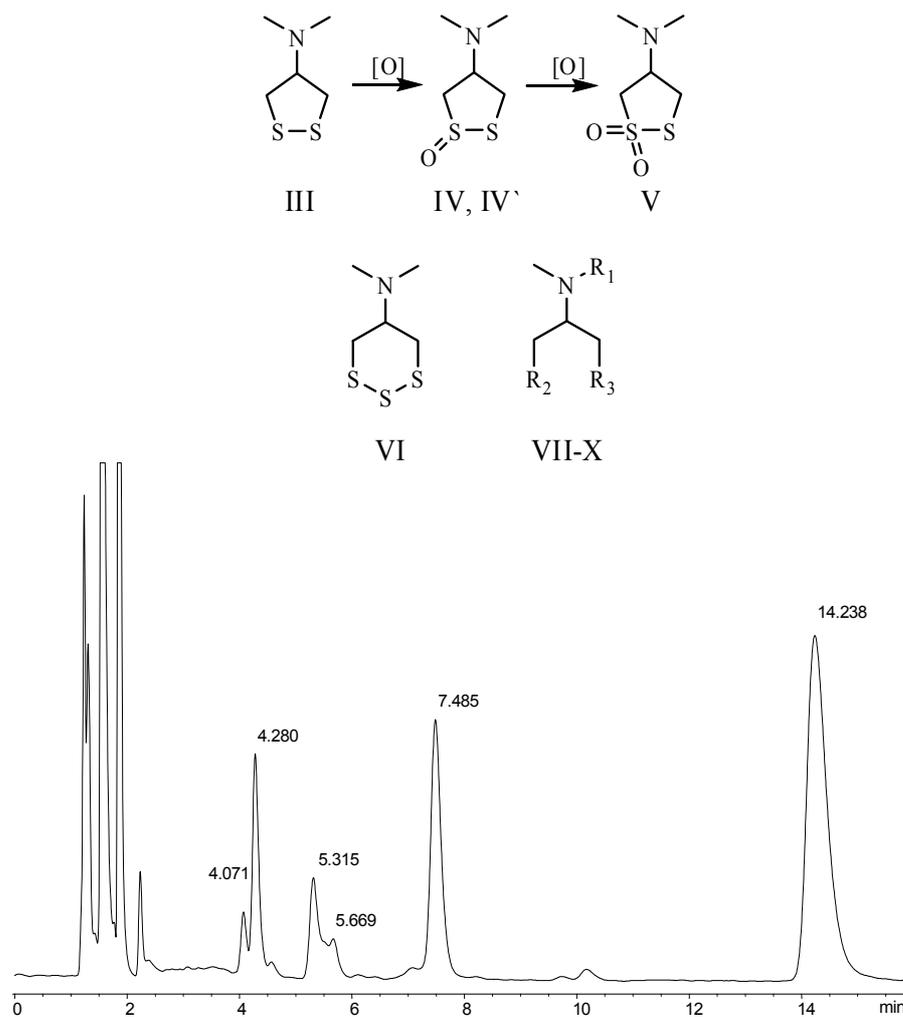


Рис.2. ВЭЖХ-хроматограмма компонентов гидролизной смеси. Состав подвижной фазы: 8 об.% ацетонитрила в фосфатном буфере (10 мМ, pH 3 с добавкой 5 мМ гексансульфоната натрия). (Времена удерживания компонентов II – 14.25, IV' - 4.07, IV – 4.28, V - 7.49 мин)

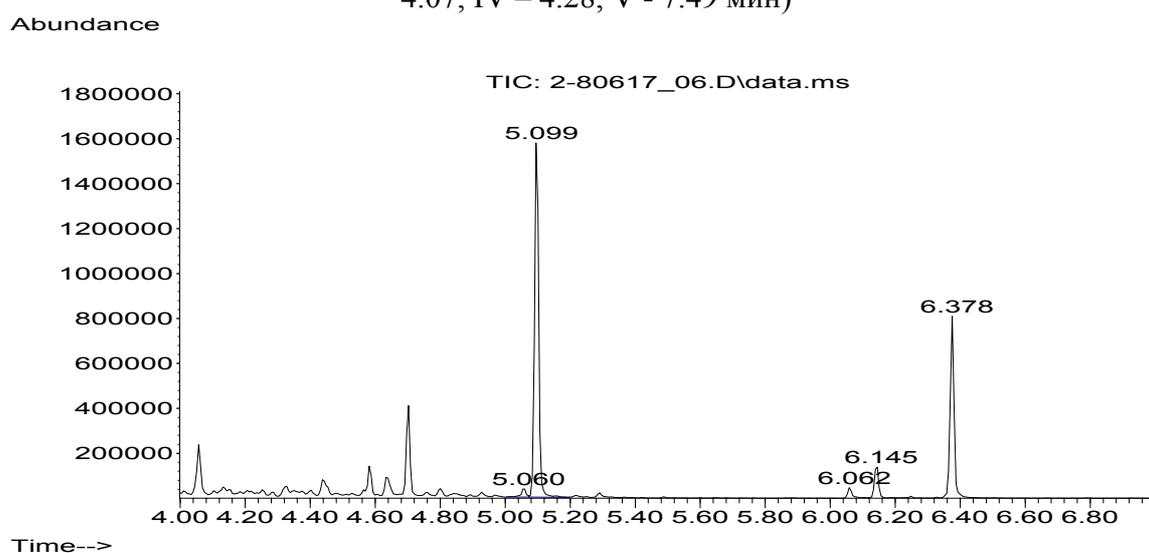


Рис. 3. ГЖХ-МС-хроматограмма компонентов гидролизной смеси. Колонка EVDX-5ms, «быстрый» режим. (Времена удерживания компонентов III – 5.10, IV' - 6.06, IV – 6.15, V - 6.39 мин)

Масс-спектры. Вероятные молекулярные ионы соединений IV, IV' (m/z 165) и V (m/z 181) малоинтенсивны (1-3%), поэтому определение масс этих соединений следует считать предполагаемым. Тем не менее, кластеры изотопных ионов этих соединений (рис.4) ясно указывают на наличие серы (относительные интенсивности пиков ионов искажены вследствие их измерения вблизи пороговых значений). Также можно отметить наличие ионов $[M-H]^+$, что свидетельствует о вероятной енолизации молекулярных ионов, характерной для сульфоксидов [9] и сульфонов (например, 1,2-дитиолана-1,1-диоксида, библиотека NIST05). Спектры всех рассматриваемых соединений характеризуются интенсивными сигналами ионов $[C_4H_9N]^{++}$ (m/z 71).

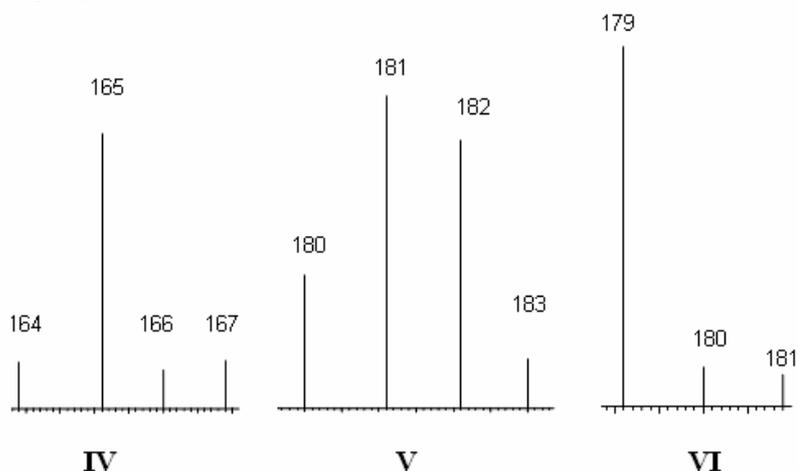


Рис. 4. Кластеры предполагаемых молекулярных ионов соединений IV, V, VII

Спектры соединений III, IV, IV' VI имеют интенсивные пики $[M-CH_2S]^+$, (у V этот пик также существует, хотя малоинтенсивен) что говорит о подобии их структур; соединения IV, IV' характеризуются наличием $[M-OH]^+$ (m/z 148) – одним из характеристичных ионов S-оксидов тиоцикланов [9, 10].

ИК, УФ-спектры. Фрагменты спектров соединений IV V приведены на Рис.5. В спектре соединения IV можно отметить наличие интенсивной полосы при 1071 см^{-1} , а в спектре V – двух полос 1310 и 1132 см^{-1} (рис.5). Эти наблюдения не противоречат указанием на наличие полосы 1132 см^{-1} у сульфоксидов вида $RS(O)R$ и двух полос 1324 и 1151 см^{-1} у сульфонов $RS(O)_2R$ [8], где отмечается, что все полосы (предположительно обусловленные вибрационными колебаниями связи S-O) интенсивны. Для соединения V также можно отметить подобие положения полос с данными работы [10].

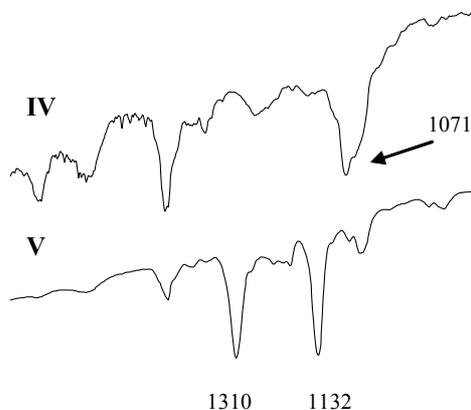


Рис. 5. Фрагменты ИК-спектров соединений IV, V

УФ-спектры компонентов III-V (в элюенте 10 об.% ацетонитрила в фосфатном буфере 10 мМ, рН 3 с добавкой 5 мМ гексансульфоната) приведены на рис.6. Величины λ_{MAX} для нереистоксина – 207 и 321 нм (вторая полоса соответствует поглощению дисульфидной группе в пятичленном цикле [7]); для компонента III – 241 нм и плечо ~204 нм. Компонент V характеризуется только концевым поглощением и очень слабой полосой 254 нм.

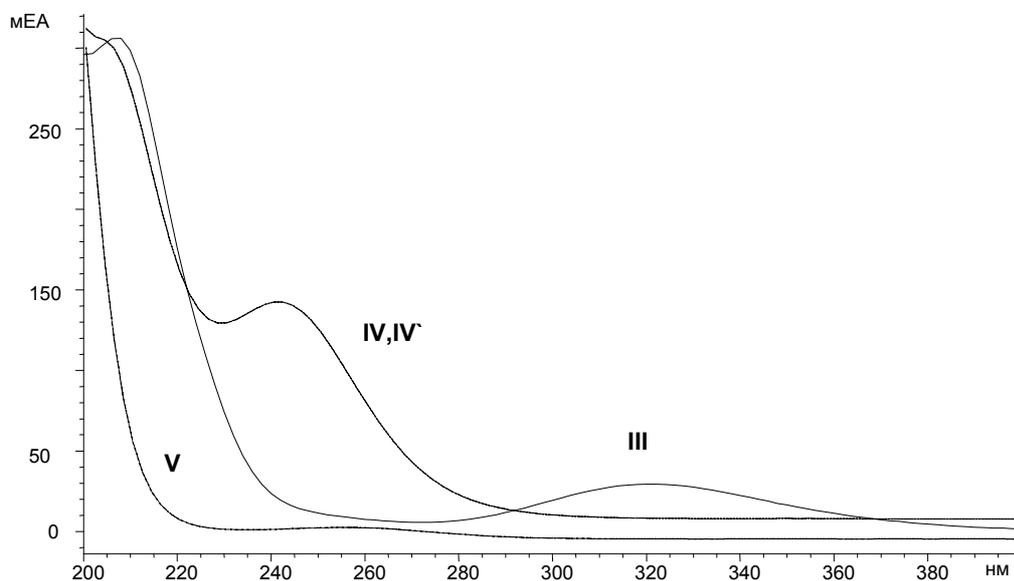


Рис. 6. УФ-спектры соединений III - V

ГЖХ-индексы удерживания. В табл. 1 приведены индексы удерживания соединений, найденных в гидролизной смеси для двух фаз – слабополярной (EVDX-5ms) и среднеполярной (DB-17). В первую очередь можно отметить порядок удерживания для слабополярной фазы: $V > IV > IV' > III$, что может говорить о снижении температуры кипения в данном ряду. Разницы между индексами удерживания для среднеполярной и слабополярной фаз (последний столбец таблицы) минимальны для нереистоксина и тиоциклама – соединений, не имеющих в своей структуре кислородных атомов.

Таблица 1. Индексы удерживания рассматриваемых соединений (в порядке увеличения удерживания на слабополярной фазе)

Соединение	M	EVDX-5ms			DB-17ms		$I_{2,S} - I_{1,S}$
		$I_{1,F}$	$I_{1,S}$	$I_{1,F} - I_{1,S}$	$I_{2,F}$	$I_{2,S}$	
III (нереистоксин)	149	1309	1297	13	1527	1516	219
IV'	165	1551	1529	21	1892	1867	338
IV	165	1580	1558	22	1927	1903	345
V	181	1637	1615	22	2028	2003	388
VI (тиоциклам)	181	1554	1532	23	1803	1780	248
VII	179	1396	1387	9	1602	1594	207
VIII	195	1696	1681	16	2064	2042	361
VIII	195	1696	1681	16	2067	2046	366
IX	207	1595	1587	8	1850	1840	253
X	223	1713	1702	11	1999	1986	284

Величины pK_a . Присутствие в молекуле нереистоксина третичного азота с алкильными заместителями могло бы привести к предположению о его $pK_a \sim 10$. Тем не менее, это не так. Измерение pK_a хроматографическим методом (в элюентах 30 об.% ацетонитрила в фосфатном буфере, рис. 7) привело к величине 6.20 (Таблица 2, доверительный интервал указан для доверительной вероятности 95%), что более соответствует наличию арильного заместителя и делокализации неподеленной пары электронов атома азота. Причиной такой делокализации разумеется, является близость сопряженного дисульфидного фрагмента. Соединения IV (IV') и V депротонируются еще легче. Величины pK_a располагаются в ряду III > IV > V, что может свидетельствовать о последовательном изменении структур.

Следует также отметить, что при переходе в молекулярные формы, УФ-спектры компонентов III-V несколько изменяются: в частности, для V исчезает слабая полоса 254 нм; для компонента IV полоса 241 нм почти не выражена (плечо).

Таблица 2. Наклоны линейно-логарифмической зависимости относительного удерживания. В скобках указаны значения квадрата коэффициента корреляции (R^2)

Соединение	Гексансульфонат	Ацетонитрил	pK_a
III (нереистоксин)	-	-	6.20±0.09
IV	1.213 (0.994)	1.009 (0.999)	5.1±0.3
V	0.997 (0.999)	0.790 (0.999)	4.03±0.07

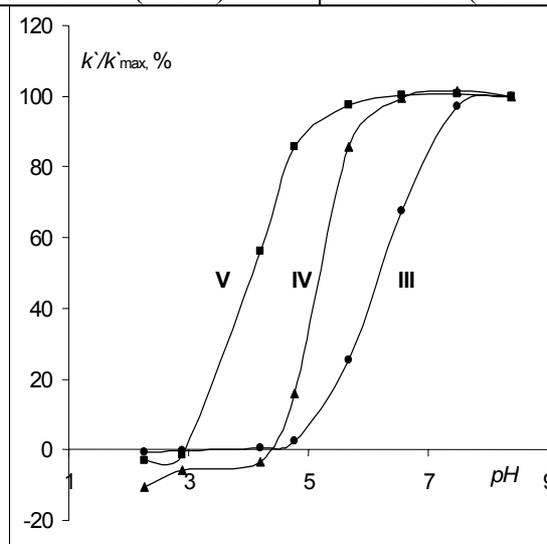


Рис. 7. Изменение относительных величин k' , %, при варьировании pH элюента

ВЭЖХ, добавки ион-модифицирующего реагента (гексансульфонат натрия) в кислой среде. Как предыдущее, так и данное наблюдение свидетельствует о том, что в кислых элюентах ($pH \leq 3$) все 3 соединения находятся в катионной форме. Варьирование содержания гексансульфоната в элюенте приводит к выводу об однозарядности катионов IV и V. Поскольку катион нереистоксина однозаряден, то основанием для такого вывода служит близость к 1 коэффициентов b_i (наклонов линейной зависимости) уравнения 1, выражающего в логарифмической форме удерживание IV, V относительно III (табл. 2, состав элюента 8 об.% ацетонитрила в фосфатном буфере $pH 3$).

$$\lg k'_i = a_i + b_i * \lg k'_{III} \quad (1)$$

ВЭЖХ, добавки ацетонитрила. Эту характеристику исследовали в слабоосновных элюентах (pH 8.2), в которых все 3 соединения находятся в молекулярной форме. Также для определения относительного удерживания использовали линейно-логарифмическую зависимость (1). Рассчитанные коэффициенты b_i приведены в табл. 2. В то время, как изменение удерживания IV полностью подобно изменению удерживания нереистоксина, соединение V демонстрирует очевидное отличие (наклон b_i значительно ниже), что может говорить о меньшем числе молекул ацетонитрила, необходимых для замещения молекулы V в неподвижной фазе [11].

ТФЭ. Соединения III-V являются катионами при $pH \leq 3$ и неплохо растворимы в воде. Однако, к сожалению, для их выделения неприменимы ионообменные методы. Попытки сорбции их на патронах AccuBOND II EVIDEX (200 мг * 3 мл, заполненных смешанным гидрофобно-катионообменным сорбентом), производства Agilent Technologies приводили к относительно высоким выходам только при низкой ионной силе загружаемого раствора. При переходе к реальным образцам (моча, экстракты биологических тканей) выход анализов резко снижался (~15%), что скорее всего, обусловлено малыми константами обмена.

Конечно же, эти соединения могут быть экстрагированы с применением гидрофобного механизма, но подобный подход неизбежно расширит круг соэлюируемых соединений, а следовательно, значительно снизит чистоту экстрактов.

В таком случае можно воспользоваться различием гидрофобного удерживания ионных и молекулярных форм III-V (рис. 7). Действительно, такой подход не является стандартным способом использования обращенно-фазовых патронов. Но различие в удерживании форм (30-50 раз) делает его вполне применимым.

5 мл водного раствора образца доводили до pH 9 добавками водного раствора аммиака, приливали 3 мл 100 мМ водного раствора K_2HPO_4 ($pH \sim 8.3$) и загружали на патрон, предварительно промытый 6 мл ацетонитрила и 6 мл раствора гидрофосфата калия. Затем патрон промывали 3 мл раствора того же буфера и элюировали 3 мл фосфатного буфера 100 мМ pH 2. Полученный элюат подщелачивали водным раствором аммиака до pH 9 и экстрагировали в этилацетат или хлороформ (коэффициенты распределения для нереистоксина больше 9). Органический растворитель упаривали в токе воздуха при температуре не выше $45^\circ C$, растворяли остаток в подходящем растворителе и определяли содержание методом ВЭЖХ или ГХ-МС.

Выход соединений III-V составил 88, 74, 86% соответственно на модельных (водных) растворах; приведенные значения усреднены по измерениям выходов на двух патронах.

Надежность сорбции соединений III-V исследовали методом ВЭЖХ с помощью последовательных промывок патрона раствором гидрофосфата калия после загрузки образца. В основном, элюируется соединение V; остальные соединения в промывочных растворах не обнаружены.

Потери нереистоксина обусловлены в основном, затяжкой его концентрационного профиля при элюировании. Эта затяжка вызвана катионной активностью сорбента и при необходимости может быть снижена увеличением количества элюента (например, при двукратном элюировании выход увеличивается до 92-95%), либо добавками азотистого основания (триэтиламина). Тем не менее, важного практического значения подобные осложнения не имеют.

Выход нереистоксина при извлечении его из мочи составил 93% (расхождение между двумя параллельными определениями 0.6%).

Водные извлечения, полученные из биологических тканей с добавками банкола очищали по такой же методике, но количественных измерений не проводили. Основным компонентом выделенной смеси является нереистоксин.

Для увеличения эффективной концентрации нереистоксина в экстрактах биообразцов схема анализа может быть дополнена стадией основного гидролиза остаточного бенсультапа. Но, учитывая быструю метаболизацию нереистоксина и его прекурсоров, а также его нестабильность мы полагаем эту стадию необязательной по крайней мере, в большинстве практических случаев.

Порог обнаружения нереистоксина при использовании колонки EVDX-5ms и «быстрого» температурного режима примерно равен 0.1 мкг/мл (регистрация общего ионного тока).

Метаболиты нереистоксина.

Согласно [12], основными путями метаболизации **III** у млекопитающих являются S-метилирование, окисление и N-дезметилирование, проходящие через стадию образования дигидронереистоксина **II**. В моче человека, случайно принявшего банкол внутрь нами обнаружено 3 соединения (после ацетилирования образца – еще 2 соединения), идентифицированные как метаболиты нереистоксина.

Кластер предполагаемого молекулярного иона соединения **VII** ($R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = R_3 = \text{SCH}_3$,) указывает на наличие серы (Рис. 4); изменение индексов удерживания (табл. 1) говорит о малой полярности. Соединения **VIII**, **VIII'** почти не разделяются ни в одних из использованных условиях ГЖХ, (кроме «медленного режима» на колонке DB-17ms) и обладают подобными масс-спектрами. Значительное изменение их индексов удерживания при переходе от слабополярной к среднеполярной фазе, а также появление интенсивной линии m/z 134 (по сравнению с m/z 118 у **VII**), позволяет сделать вывод о наличии атома кислорода в их структурах ($R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{S(O)CH}_3$, $R_3 = \text{SCH}_3$,). Подобно **IV**, **IV'**, эти соединения являются диастереомерами.

Соединения **IX**, **X**, появляющиеся после ацетилирования образца мочи, идентифицированы как ацетаты продуктов N-дезметилирования соединений **VII** и **VIII** соответственно (**IX**: $R_1 = \text{C(O)CH}_3$, $R_2 = R_3 = \text{SCH}_3$; **X**: $R_1 = \text{C(O)CH}_3$, $R_2 = \text{S(O)CH}_3$, $R_3 = \text{SCH}_3$). Такое заключение подтверждено подобием разницы индексов удерживания ($I_{2,S} - I_{1,S}$) при смене фазы. Для соединения **X** эта разница несколько выше (Табл. 1). Оба соединения характеризуются наличием интенсивной линии m/z 176.

ТФЭ. К сожалению, перечисленные метаболиты плохо удерживаются на обращенно-фазовых патронах AccuBOND II ODS-C18, что может быть связано с высокими величинами их pK_a .

Патроны AccuBOND II EVIDEX могут быть использованы для выделения диметилдигидронереистоксина **VII** из экстрактов биообразцов что может оказаться вполне достаточным для идентификации отравления банколом, поскольку (по крайней мере, в наших измерениях) это соединение является одним из основных наблюдаемых метаболитов. Тем не менее, нам не удалось добиться высоких значений выхода. Причины этого затруднения, по-видимому, аналогичны причинам низкого выхода, получаемого при выделении нереистоксина с использованием этих же патронов. Количественные измерения проводили на образцах мочи с добавками смеси метаболитов по следующей методике.

5 мл мочи подкисляли до $pH \sim 2$ ортофосфорной кислотой и добавляли 3 мл водного раствора ортофосфорной кислоты (pH 2). Полученную смесь фильтровали и наносили на патрон, предварительно промытый последовательно 6 мл ацетонитрила

и 6 мл водного раствора ортофосфорной кислоты (pH 2). Затем патрон промывали 3 мл этого же раствора кислоты, 3 мл ацетонитрила и сушили в течение 1 мин. Элюировали 3 мл смеси 78:20:2 (дихлорметан:изопропанол:водный раствор аммиака, конц.). Элюат упаривали при температуре не выше 45°C в токе воздуха, полученный сухой остаток растворяли в необходимом количестве этанола и анализировали методом ГЖХ. Выход соединения VII составил 52% (при усреднении результатов, полученных при использовании двух патронов). Выход соединений VIII, VIII' очень низок (менее 5 %); выход дезметилированных продуктов не измеряли количественно, тем не менее, он также невысок (около 10-20 %).

Данная методика является общей для определения основных соединений в экстрактах биообразцов. Из-за необходимости применения широкого диапазона pH , получаемые элюаты не могут быть очень чистыми, однако содержание в них посторонних примесей значительно ниже, чем в растворах, получаемых при обычной процедуре экстракции.

Масс-спектры соединений III-X.

III (нереистоксин): 45 (67), 46 (30), 47 (14), 48 (2), 49 (1), 51 (1), 52 (3), 53 (2), 54 (18), 55 (28), 56 (225), 57 (22), 58 (112), 59 (39), 60 (5), 61 (22), 62 (2), 63 (1), 64 (16), 65 (2), 66 (3), 67 (1), 68 (16), 69 (13), 70 (1000), 71 (705), 72 (40), 73 (10), 74 (3), 76 (3), 77 (2), 78 (10), 79 (3), 80 (1), 82 (2), 83 (3), 84 (107), 85 (10), 86 (14), 87 (15), 88 (87), 89 (5), 90 (4), 100 (16), 101 (3), 102 (24), 103 (245), 104 (24), 105 (32), 106 (2), 107 (2), 108 (1), 114 (3), 115 (1), 117 (1), 149 (627), 150 (48), 151 (57), 152 (4), 153 (2).

IV: 45 (90), 46 (41), 47 (18), 48 (17), 52 (4), 54 (26), 55 (39), 56 (260), 57 (27), 58 (159), 59 (33), 60 (4), 61 (15), 62 (4), 64 (9), 68 (19), 69 (15), 70 (491), 71 (1000), 72 (56), 73 (18), 74 (4), 76 (11), 77 (3), 78 (3), 80 (7), 82 (4), 83 (3), 84 (44), 85 (61), 86 (18), 87 (20), 88 (43), 89 (6), 100 (21), 101 (5), 102 (118), 103 (79), 104 (14), 105 (30), 114 (4), 115 (3), 119 (788), 120 (44), 121 (40), 147 (3), 148 (16), 150 (4), 151 (4), 165 (3).

IV: 45 (73), 46 (37), 47 (16), 48 (16), 49 (2), 51 (1), 52 (4), 53 (2), 54 (24), 55 (38), 56 (261), 57 (21), 58 (153), 59 (27), 60 (5), 61 (10), 62 (3), 63 (2), 64 (6), 66 (2), 67 (2), 68 (18), 69 (16), 70 (395), 71 (1000), 72 (56), 73 (15), 74 (3), 75 (3), 76 (8), 77 (2), 78 (2), 80 (7), 81 (2), 82 (5), 83 (5), 84 (67), 85 (272), 86 (25), 87 (10), 88 (31), 89 (2), 90 (2), 92 (1), 100 (19), 101 (7), 102 (36), 103 (41), 104 (6), 105 (7), 114 (6), 115 (3), 116 (10), 117 (9), 119 (653), 120 (37), 121 (32), 147 (2), 148 (26), 149 (22), 150 (4), 151 (2), 165 (2).

V: 45 (44), 46 (21), 47 (11), 48 (10), 49 (1), 50 (1), 51 (1), 52 (2), 53 (1), 54 (16), 55 (25), 56 (311), 57 (16), 58 (96), 59 (10), 60 (1), 61 (2), 64 (12), 65 (2), 66 (2), 67 (1), 68 (8), 69 (5), 70 (165), 71 (1000), 72 (54), 73 (16), 74 (1), 75 (1), 76 (2), 78 (1), 80 (1), 82 (3), 83 (1), 84 (7), 85 (2), 86 (3), 87 (2), 88 (8), 89 (1), 100 (6), 101 (3), 103 (13), 105 (1), 114 (1), 117 (3), 119 (1), 135 (2), 137 (1), 181 (1).

VI (тиоциклам): 45 (45), 46 (21), 47 (13), 52 (3), 53 (2), 54 (10), 55 (17), 56 (171), 57 (9), 58 (79), 59 (15), 61 (5), 64 (29), 65 (3), 66 (4), 68 (8), 69 (7), 70 (133), 71 (1000), 72 (57), 73 (30), 74 (4), 76 (10), 84 (8), 86 (6), 87 (4), 88 (7), 91 (2), 96 (3), 100 (9), 101 (5), 104 (3), 114 (2), 116 (2), 135 (731), 136 (50), 137 (72), 138 (5), 139 (2), 181 (23), 182 (2), 183 (3).

VII: 45 (23), 46 (9), 47 (10), 48 (3), 49 (1), 54 (4), 56 (48), 58 (28), 59 (7), 61 (64), 62 (2), 63 (3), 70 (79), 71 (417), 72 (26), 73 (13), 74 (1), 75 (8), 76 (2), 87 (12), 88 (5), 89 (1), 90 (1), 100 (2), 101 (2), 102 (12), 103 (38), 104 (3), 105 (2), 116 (1), 118 (1000), 119 (67), 120 (46), 121 (3), 162 (2), 179 (3).

VIII: 45 (29), 46 (10), 47 (12), 48 (4), 49 (2), 52 (1), 53 (3), 54 (7), 55 (16), 56 (110), 58 (32), 59 (7), 61 (101), 62 (4), 63 (13), 64 (4), 65 (1), 66 (1), 68 (7), 69 (2), 70 (98), 71 (1000), 72 (56), 73 (19), 74 (2), 75 (3), 76 (2), 82 (2), 83 (2), 84 (33), 85 (107), 86

(11), 87 (29), 88 (10), 89 (3), 90 (1), 92 (1), 100 (8), 101 (4), 102 (12), 103 (8), 104 (4), 105 (2), 114 (5), 115 (2), 117 (6), 118 (92), 119 (8), 120 (5), 130 (4), 131 (55), 132 (6), 134 (599), 135 (45), 136 (29), 137 (2), 151 (1), 178 (2).

IX: 45 (19), 46 (10), 47 (11), 48 (4), 49 (3), 58 (38), 59 (8), 60 (3), 61 (33), 62 (1), 71 (251), 72 (23), 74 (3), 75 (7), 86 (77), 87 (73), 88 (6), 89 (6), 90 (3), 100 (32), 101 (47), 102 (26), 103 (59), 104 (6), 114 (17), 115 (11), 116 (123), 117 (52), 118 (1000), 119 (66), 120 (45), 129 (3), 130 (24), 134 (6), 142 (25), 162 (5), 176 (133), 177 (25), 178 (22), 220 (2), 237 (2).

X: 46 (26), 47 (29), 48 (6), 54 (14), 56 (161), 58 (167), 59 (22), 61 (99), 68 (14), 69 (14), 70 (360), 71 (662), 72 (56), 73 (78), 76 (16), 84 (53), 100 (48), 101 (314), 102 (43), 103 (64), 114 (6), 116 (773), 117 (66), 118 (1000), 119 (73), 120 (48), 122 (5), 132 (8), 176 (803), 177 (78), 178 (41), 220 (4).

Список литературы

1. Draber W., Fujita T. Rational Approaches to Structure, Activity, and Ecotoxicology of Agrochemicals. «CRC Press» 1992. 608 p.

2. Summary of Toxicity Studies on Bensultap. (Development Department, Plant Protection Research, Agro Division, Takeda Chemical Industries, Ltd.) // J. Pesticide Sci. 1989. V. 14. № 4. P. 523-529.

3. Nishi K., Konishi K., Padan T.N. In: «Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators». Ed. by Zweig G. N.Y., «Academic Press». 1973. V. 7. P. 371-384.

4. Namera A., Watanabe T., Yashiki M., Kojima T., Urabe T. Simple and Sensitive Analysis of Nereistoxin and Its Metabolites in Human Serum Using Headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography–Mass Spectrometry // J. Chromatogr. Sci. 1999. V. 37. № 3. P. 77-82.

5. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочник. – Т.1 Сост. Клисенко М.А., Калинина А.А., Новикова К.Ф. и др. М., «Колос». 1992. 567 с.

6. Mitsudera H., Kamicado T., Uneme H., Kono Y. Synthesis and Biological Activity of 4-Alkylthio-1,2-dithiolanes and Related Compounds // Agric. Biol. Chem. 1990. V. 54. №7. P. 1719-1722.

7. Nagivara H., Numata M., Konishi K., Oka Y. Synthesis of Nereistoxin and Related Compounds // Chem. Pharm. Bull. 1965. V. 13. №3. P. 253-260.

8. Оаз С. Химия органических соединений серы. М., «Химия». 1975. 512 с.

9. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М., «БИНОМ. Лаборатория знаний». 2003. 493 с.

10. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М., «Химия». 1986. 312 с.

11. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига, «Зинатне». 1988. 390с.

12. Thiocarbamate pesticides. // International Programme on Chemical Safety (IPCS). World Health Organization. Geneva, 1988



УДК 541.183.24

О природе сорбционного комплекса на поверхности оксигидроксидов металлов

Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.И.В.Тананаева Кольского научного центра Российской Академии наук, Апатиты Мурманской обл.

Аннотация

На примере сорбции фосфат-ионов на поверхности гелеобразных оксигидроксидов Fe(III), Al(III) и Cr(III) изучена взаимосвязь между лабильностью поверхностных аквакомплексов образующих оксигидроксиды металлов, скоростью установления сорбционного равновесия и природой сорбционного комплекса (СК) фосфата. Установлено, что при непродолжительном контакте гидрогелей с раствором сорбата последний образует с поверхностью всех трех оксигидроксидов внешнесферные СК, состав которых легко изменяется с изменением pH среды. Однако сорбированные ионы располагаются не произвольным образом на границе диффузного слоя, но на определенных сорбционных центрах (СЦ). При длительном контакте или при нагревании внешнесферные СК на поверхности оксигидроксидов Cr(III) превращаются во внутрисферные СК, состав которых уже не зависит от pH. Для оксигидроксидов Fe(III) и Al(III) такого полного превращения не происходит. Показано также, что внешне- и внутрисферные СК образуются на одних и тех же СЦ. Библиография - 23 ссылки.

Ключевые слова: сорбция, сорбат, сорбент, сорбционный центр, оксигидроксид, сорбционный комплекс, реакция среды, фосфат-ионы, ионный фон.

On the example of phosphate ion sorption on the gelatinous Fe(III), Al(III) and Cr(III) oxyhydroxide surface an interrelation between the lability of oxyhydroxide formative metal aquocomplexes, sorption equilibrium rate and phosphate sorption complex (SC) nature was studied. It was found that at a short contact of oxyhydroxide hydrogels with phosphate solution the sorbate forms outer-sphere SC on the surface of both three oxyhydroxides, which composition changes easily with pH changes. However, sorbed ions take up the position not in an arbitrary way on the diffuse layer boundary, but on definite sorption sites (SS). Under prolonged contact outer-sphere SC on Cr(III) oxyhydroxide turns into inert inner-sphere SC, which composition now is independent of pH. On Fe(III) and Al(III) oxyhydroxides no such total transformation of outer-sphere in inner-sphere SC takes place. It was shown that outer-sphere and inner-sphere SC formation occurs on the same SS. References – 23

Введение

Сорбцию ионов из растворов на поверхности оксигидроксидов (ОГ) металлов в настоящее время принято рассматривать как процесс комплексообразования сорбируемых ионов с поверхностными группами, с использованием всех понятий координационной химии[1,2]. В случае сорбции анионов поверхностные атомы кислорода и металла ОГ выступают в роли центральных ионов, а сорбированные ионы – как лиганды. В случае катионов, напротив, сорбированные катионы

считаются комплексообразователями, а поверхностные гидроксилы и атомы кислорода – лигандами. Когда рассматривается сорбция анионов, т.е. лигандов, считают, что если лиганд непосредственно соединен с поверхностным атомом, то комплекс внутрисферный (ВТ), а если между ним и поверхностью сохраняется прослойка гидратной воды аниона и (или) поверхностных ионов, комплекс внешнесферный (ВШ), существующий за счет электростатических сил. С позиций координационной химии, ВТ-комплексы, по-видимому, должны быть более устойчивыми и инертными, чем ВШ, которые являются аналогами ионных пар и должны быть лабильны. Одним из наиболее спорных вопросов в сорбционных исследованиях как раз и является вопрос о том, имеет ли место внутри- или внешнесферное поверхностное комплексообразование.

Созданы различные модели сорбционного комплекса (СК) для того, чтобы объяснить форму изотерм, зависимость сорбции от рН среды, ионной силы и природы конкурирующего иона [3-6]. Экспериментальные исследования природы СК выполняли в основном спектро-скопическими методами, например, [7-10]. Однако в работах [9,10] было отмечено, что в большинстве случаев при подготовке проб к этим экспериментам образцы высушивали, что могло сказаться и сказывалось на состоянии СК.

Еще никто не рассматривал вопрос о природе СК с позиций кинетики комплексообразования. Логично было бы считать, что если классические, т.е. не поверхностные, ацидокомплексы металла являются лабильными и (или) неустойчивыми, то процесс сорбции/десорбции аниона на оксигидроксидах соответствующего металла должен протекать с большой скоростью, и наоборот. Однако анализ данных по устойчивости комплексов [11] и сравнение устойчивости комплексов и сорбируемости анионов показывает, что корреляция между комплексообразующей способностью анионов по отношению к металлам, инертностью (лабильностью) комплексов и их сорбируемостью на ОГ соответствующих металлов отсутствует. Так, например, арсенат- и силикат-ионы-ион обладают высокой сорбируемостью на ОГ металлов [12], но не образуют с железом, алюминием и хромом классических комплексов. Напротив, (псевдо)галогенид-ионы образуют весьма прочные и инертные комплексы с железом и хромом [11], но слабо сорбируются оксигидроксидами [13].

Мы предположили, что, если поверхностное комплексообразование происходит путем замещения молекул воды в гидратных оболочках поверхностных атомов металла, то должна быть взаимосвязь между скоростью сорбции (установления сорбционного равновесия) и скоростью обмена воды в аквакомплексах ц.а. оксигидроксилов. Так, у аквакомплекса железа(III) константа скорости (s^{-1}) обмена воды равна 3×10^3 , хрома(III) – 5×10^{-7} , алюминия – 1 [11]. Тогда, если сорбентами являются гидрогели ОГ, содержащие сильно гидратированные полимерные металл-кислородные цепи, а сорбция происходит путем замещения воды в их гидратных оболочках на ионы сорбата, то сорбционное равновесие на феррогеле должно устанавливаться очень быстро, на хромогеле – очень медленно, а алюмогель должен занимать в этом отношении промежуточное положение.

Настоящая работа предпринята с целью проверить это предположение. В качестве сорбентов были использованы свежееосажденные, т.е. сильно гидратированные ОГ железа(III), хрома(III) и алюминия – металлов, для которых известны константы скорости водного обмена. В качестве сорбата были избраны гидрофосфат-ионы, которые, по некоторым данным [8,14], подобно арсенату [14], способны образовывать с ОГ металлов как моно-, так и бидентатные внутрисферные СК.

Эксперимент

Получение образцов свежесажженных гидрогелей ОГ Fe(III), Al(III) и Cr(III) точно соответствует описанному в [15], т.е. гидрогели ОГ получали быстрым щелочным (NaOH) гидролизом растворов солей металлов с последующей их отмывкой от маточного раствора. Все измерения pH проводили при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Использовали 2 различных значения исходной концентрации ($C_{\text{исх}}$) фосфат-ионов: $(15 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$ и $(30 \pm 1.5) \cdot 10^{-3}$ моль л^{-1} . Значения pH осаждения ($\text{pH}_{\text{ос}}$): для ОГ Fe(III) – 4, 6 и 8.1, ОГ Cr (III) – 9 и 11, Al – 6.5 и 8.3. Эксперименты проводили в отсутствие ионного фона, и в растворах NaCl и Na_2SO_4 с ионной силой 0.5.

Полученные при определенном $\text{pH}_{\text{ос}}$ и отмытые от маточного раствора образцы, соответствующие 0.009 молям ОГ, и необходимые аликвоты растворов гидрофосфата натрия и фонового электролита смешивали, доводили объем до 250 мл и помещали в открытую колбу с широким горлом. Систему выдерживали 1 час или 14 суток при комнатной температуре, или 24 часа при 50°C в термостате. Затем в суспензию погружали электроды иономера И-130.2М1 (ЭСЛ 43-07 и вспомогательный ЭВЛ 1М3,1) и при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой измеряли pH суспензии ($\text{pH}_{\text{суп}}$). К суспензии сначала порциями добавляли 0.2 М раствор NaOH. Титрование щелочью проводили до pH ~ 11.5 . Затем добавлением 0.5 М раствора HCl возвращали систему приблизительно к исходному pH и титровали кислотой до pH $\sim 3-3.5$ с отбором проб и т.д. После добавления каждой порции суспензию выдерживали до установления постоянного значения pH, после чего отбирали пробу для определения равновесной концентрации гидрофосфата (C_p).

Для каждого значения pH суспензии рассчитывали, с учетом разбавления, величину сорбции, выраженную в моль г^{-1} ОГ $\text{Э}(\text{OH})_3$.

$$A = [(C_{\text{исх}} - C_p) \times V] / m \quad (V - \text{объем суспензии в л, } m - \text{масса сорбента в г})$$

В каждом эксперименте определяли 10-14 величин сорбции. Поскольку для обсуждения необходимы характеристики изотерм сорбции фосфат-ионов исследуемыми ОГ, эти данные для ОГ Fe(III) и Cr(III) были взяты нами из работ [16,17], а для ОГ Al получены в рамках настоящей работы. Полученные данные представлены в таблицах 1-3 и на рисунках 1-3.

Обсуждение результатов

Для свежесажженных (промежутки времени между получением геля и началом титрования составляет 1 час) гидрогелей ОГ наблюдается совершенно сходная картина для всех трех сорбентов. Как в хлоридном, так и сульфатном фоновом электролите, а также в отсутствие ионного фона, постоянное значение $\text{pH}_{\text{суп}}$ в интервале 5-11 устанавливается менее чем за 1 минуту. В области pH < 5 значение pH в каждой точке титрования постепенно возрастает в течение 1.5 ч.

Результаты измерения сорбции фосфат-ионов на свежесажженных гидрогелях показывают, что при постоянном относительном содержании сорбата и сорбента в системе при изменении $\text{pH}_{\text{суп}}$ происходит очень быстрое перераспределение фосфата между раствором и твердой фазой.

В работе [16] уже было отмечено, что попытки непосредственно преобразовать изотермы сорбции фосфат-ионов на гидрогелях Fe(III), Zr(IV) и Cr(III) в линейные формы уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и др. не приводят к успеху, если сорбция выражена в моль г^{-1} . Мы пришли к выводу, что при обработке

экспериментальных данных сорбции ионов на гидрогелях ОГ металлов следует исходить из предположения, что однозарядный ион занимает 1 сорбционный центр (СЦ), двухзарядный – 2 и т.д. Таким образом, мы отказались от модели с полидентатными СЦ сорбента, но использовали модель с полидентатными ионами сорбата[16]. В работе[18] для образцов сорбентов, величины удельной поверхности которых плохо поддаются определению традиционным методом БЭТ, поскольку изменяются при пробоподготовке, был введен в практику способ выражения сорбции в моль-центрах Γ^{-1} (моль-центр – количество СЦ, численно равное числу Авогадро). Гелеобразные ОГ металлов являются именно такими сорбентами, для которых следует применять данный способ выражения сорбции. Для того, чтобы экспериментально полученные величины сорбции выразить в моль-центрах Γ^{-1} , нужно экспериментальную величину сорбции A умножить на заряд иона.

Анионы фосфорной кислоты за счет протолитических реакций в водном растворе очень легко превращаются друг в друга. Пользуясь величинами констант диссоциации ортофосфорной кислоты [19], легко рассчитать их соотношение при данном рН и число СЦ, которое будет занято смесью ионов. Например, если рН раствора (суспензии) составляет 10.90, то соотношение $[PO_4^{3-}]/[HPO_4^{2-}] = K_{III}/[H^+] = 0.357$, следовательно, ионы PO_4^{3-} составляют 26,3% смеси ионов, а ионы HPO_4^{2-} – 73.7%, тогда 1 моль фосфат-ионов занимает $0.263 \times 3 + 0.737 \times 2 = 2.263$ моль-центров СЦ. Эта величина составляет коэффициент, на который нужно умножить величину сорбции, чтобы от размерности моль Γ^{-1} перейти к размерности моль-центров Γ^{-1} .

Необходимо постулировать также, что каждый образец ОГ, полученный при определенном рН_{ос}, обладает определенным, постоянным при всех рН суспензии, числом СЦ, пригодных для сорбции фосфат-ионов, а ионный состав сорбированных анионов соответствует ионному составу сорбата в растворе.

Если эти исходные положения верны, то при постоянном содержании СЦ и увеличении рН сорбция, выраженная в моль Γ^{-1} , будет уменьшаться, и при уменьшении рН – напротив, увеличиваться, а сорбция, выраженная в моль-центрах Γ^{-1} – оставаться постоянной. Таким образом, будет происходить перераспределение сорбата между раствором и сорбентом. Исходя из этого, процесс перераспределения сорбата можно понимать так: при увеличении рН_{сусп} гидрофосфат-ион, занимающий 2 СЦ, частично превращается в трехзамещенный фосфат, занимающий 3 СЦ, и поскольку число СЦ постоянно, то количество сорбированного фосфата уменьшается. При уменьшении рН по сравнению с исходным гидрофосфат-ион превращается в дигидрофосфат, занимающий 1 СЦ, и сорбция возрастает почти в 2 раза.

Таблица 1. Перераспределение фосфат-ионов при сорбции на свежесаженных ОГ на фоне 0.5 М NaCl*

Феррогель, рН _{ос} = 8.1, С _{исх} = 31.36 ммоль·л ⁻¹			Алюмогель, рН _{ос} = 8.3, С _{исх} = 29.3 ммоль·л ⁻¹			Хромогель, рН _{ос} = 9, С _{исх} = 31.04 ммоль·л ⁻¹		
рН _{сусп}	A, ммоль· Γ^{-1}	A, ммоль-центров Γ^{-1}	рН _{сусп}	A, ммоль· Γ^{-1}	A, ммоль-центров Γ^{-1}	рН _{сусп}	A, ммоль· Γ^{-1}	A, ммоль-центров Γ^{-1}
11.14	1.25	2.97	10.77	1.97	4.34	10.97	0.99	2.26
10.87	1.33	2.99	10.67	2.12	4.61	10.69	0.76	1.66
10.60	1.43	3.08	10.46	2.28	4.82	10.41	1.00	2.10
10.41	1.38	2.87	10.19	2.35	4.85	10.01	0.96	1.96

9.82	1.41	2.82	10.11	2.19	4.50	9.70	1.01	2.02
8.73	1.63	3.23	8.86	2.85	5.66	8.63	1.25	2.47
7.63	1.64	2.97	7.66	3.39	6.17	7.70	1.47	2.69
6.94	1.94	2.88	7.07	3.91	6.02	7.20	1.70	2.74
6.44	2.09	2.54	5.96	4.68	5.16	6.84	1.82	2.56
5.68	2.34	2.47	4.87	5.81	5.85	6.23	1.94	2.22
4.50	2.97	2.97	-	-	-	5.85	2.23	2.38
-	-	-	-	-	-	5.36	2.30	2.35

*Средние значения A (ммоль-центров г^{-1}) для ферро-, алюмо- и хромогеля в табл. 1 составляют, соответственно: 2.89 ± 0.18 , 5.18 ± 0.51 и 2.29 ± 0.24

Эти соображения хорошо иллюстрирует табл. 1, в которой приведены примеры трех отдельных опытов. Видно, что при снижении рН суспензии сорбция, выраженная в $\text{моль}\text{г}^{-1}$, уменьшается, а сорбция, выраженная в $\text{моль-центров}\text{г}^{-1}$, остается постоянной в пределах ошибки. Обе эти величины сближаются по мере понижения рН, и становятся равны, когда все ионы фосфата превращаются в дигидрофосфат. Рис.1 иллюстрирует другие подобные случаи. Замечательная лабильность сорбированного состояния фосфат-ионов в этих условиях говорит в пользу ВШ-комплексов. Это имеет место как в отсутствие, так и в присутствие ионного фона, причем обоих электролитов.

Видно (рис.1), что во всех случаях величина сорбции A (нижние кривые), выраженная в $\text{ммоль}\text{г}^{-1}$, плавно уменьшается с ростом $\text{pH}_{\text{сусп}}$, величина же сорбции $A_{\text{П}}$ (верхние кривые), выраженная в $\text{ммоль-центрах}\text{г}^{-1}$, остается постоянной в пределах 10-15% от средней величины. Иногда наблюдается слабый наклон кривой $A_{\text{П}}$ в сторону высоких значений рН. В некоторых случаях на кривых $A_{\text{П}}$ наблюдается слабый минимум в области рН 5-7. Это можно понимать и так, что число используемых СЦ как-будто проходит через слабо выраженный максимум в области $\text{pH}_{\text{сусп}}$ 7-9. Из ранее полученных нами данных [20] известно, что в этой области рН данные гидрогели ОГ имеют минимальный поверхностный заряд, т.к. в этой

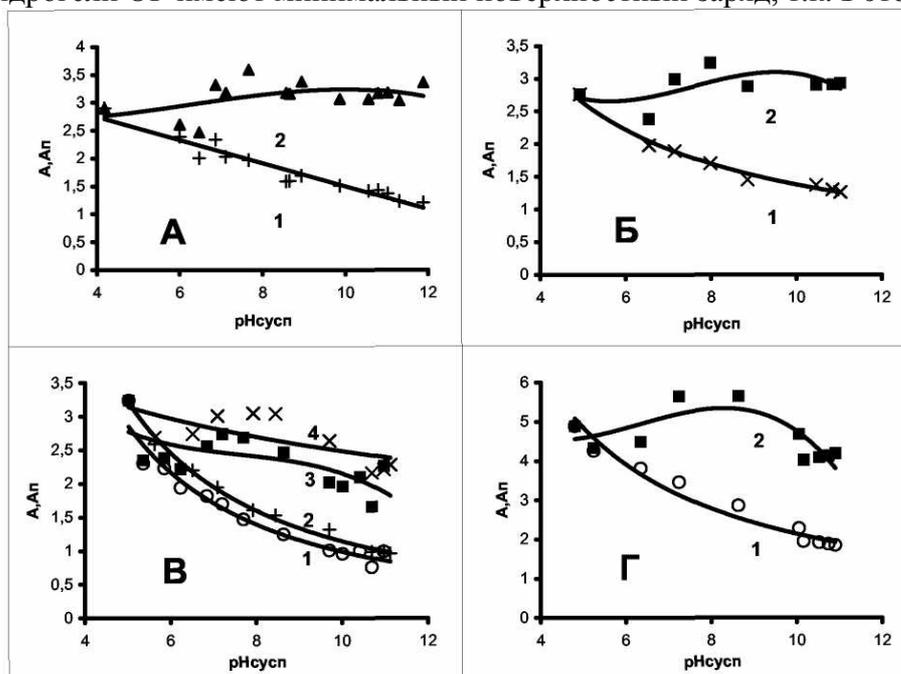


Рис.1. Зависимость сорбции фосфат-ионов на гидрогелях ОГ от рН суспензии при кратковременном контакте фаз

А – феррогель с pH_{oc} 4, без фона, $C_{исх} = 30$ ммоль·л⁻¹; Б – феррогель с pH_{oc} 8.1, на фоне Na_2SO_4 , $C_{исх} = 15$ ммоль·л⁻¹; В – хромогели с pH_{oc} 9 (1, 3) и 11 (2, 4), на фоне $NaCl$, $C_{исх} = 30$ ммоль·л⁻¹; Г – алюмогель с pH_{oc} 8.3, на фоне Na_2SO_4 , $C_{исх} = 15$ ммоль·л⁻¹.

области находятся $pH_{ИТНЗ}$ (истинной точки нулевого заряда) этих гидрогелей. Из литературы, например, [21], известно, что близкая к нейтральной поверхность создает наилучшие условия для образования водородной связи между сорбатом и поверхностью ОГ, чем возможно, и объясняется некоторое избыточное увеличение $A_{п}$ в этом интервале рН.

В таблице 2 приведены усредненные значения величин сорбции фосфат-ионов на исследуемых гидрогелях ОГ для различных рН осаждения и ионных сред. Каждая из приведенных величин сорбции представляет собой среднее значение для 2-5 параллельных экспериментов, т.е. рассчитаны из 20-50 значений. Указаны доверительные интервалы. Видно, что как рН осаждения, так и природа ионного фона оказывают некоторое влияние на удельное содержание СЦ, используемых при сорбции фосфат-ионов гидрогелями. Так, при увеличении pH_{oc} во всех случаях величина А (ммоль-центров·г⁻¹) несколько уменьшается. В отсутствии ионного фона число используемых СЦ несколько ниже, чем в присутствии. При одинаковых значениях pH_{oc} величины содержания СЦ, полученные для исходных концентраций 15 и 30 ммоль·л⁻¹, совпадают в пределах доверительных интервалов, по-видимому, потому, что в обоих случаях эти исходные концентрации соответствуют плато соответствующих изотерм сорбции. При близких pH_{oc} в расчете на 1 г алюмогель обладает максимальным запасом СЦ, в расчете на 1 моль геля для феррогеля – 0.3-0.4, для алюмогеля – 0.8 – 1.0, для хромогеля – 0.2-0.25 моль-центров/моль.

Таблица 2. Количество используемых СЦ в зависимости от условий получения ферро- и алюмогелей и природы ионного фона ($I = 0.5$) при сорбции гидрофосфат-ионов.

Гель	pH_{oc}	Удельное содержание СЦ, ммоль-центров·г ⁻¹ , $\times 10^3$		
		Без фона	NaCl	Na ₂ SO ₄
$C_{исх} = 30$ ммоль/л				
Феррогель	4	3.07±0.33	5.09±0.49	3.63±0.37
	6	2.71±0.18	3.30±0.21	3.57±0.29
	8.1	2.22±0.22	2.93±0.22	2.55±0.20
Алюмогель	6.5	-	6.01±0.68	6.54±1.00
	8.3	4.69±0.55	5.14±0.50	5.23±0.47
$C_{исх} = 15$ ммоль/л				
Феррогель	8.1	-	2.85±0.14	2.87±0.20
Алюмогель	8.3	-	4.61±0.33	4.61±0.44

Полученные в данной работе величины сорбции хорошо согласуются с полученными ранее. Так, в работах [16,17] величины сорбции на свежесаживаемом феррогеле с pH_{oc} 9 области $C_p = 18-22$ ммоль·л⁻¹ равны, ммоль-центров·г⁻¹: без фона – 2.5, на фон NaCl – 3.6 и на фоне Na₂SO₄ – 2.88.

Полученные здесь результаты также хорошо согласуются с некоторыми литературными данными. Так, в работе [22] показано, что сорбированный фосфат-ион на поверхности оксигидроксида алюминия в области рН 2-6 занимает 0.4, а в

области рН 10-11 – 1.4 nm^2 . В работе [23] также указано, что сорбция фосфат-ионов на диоксиде титана сильно возрастает в области рН около 3. Все это можно считать проявлениями одних и тех же особенностей взаимодействия фосфат-ионов с ОГ-поверхностью. Хотя в работе [8] утверждают, что монодентатный СК фосфат-ионов энергетически не выгоден, едва ли наблюдаемые нами факты можно истолковать иначе, как превращение полидентатных СК, существующих в области рН > 8, в монодентатные при снижении рН до 4-5.

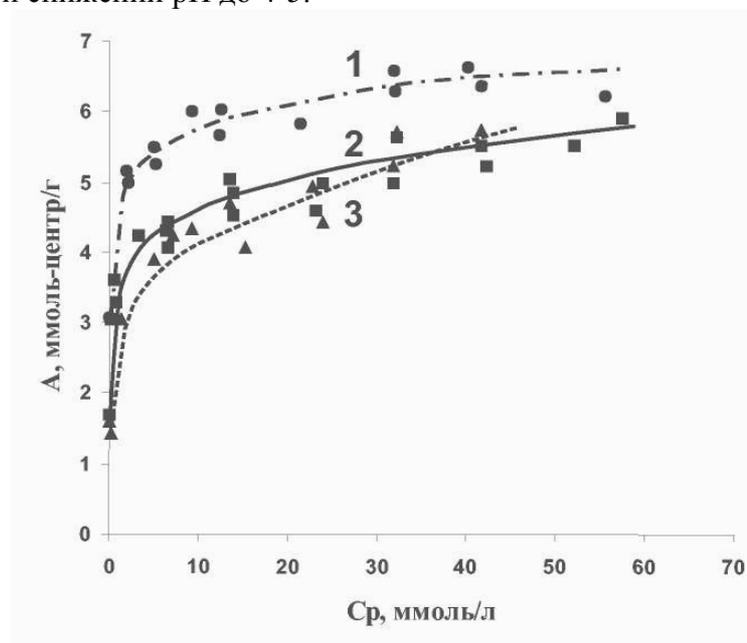


Рис.2. Изотермы сорбции фосфат-ионов на поверхности алюмогелей в присутствии 0.5 М NaCl. рН_{ос} алюмогелей: 1- 6; 2 – 8; 3 – 9.2

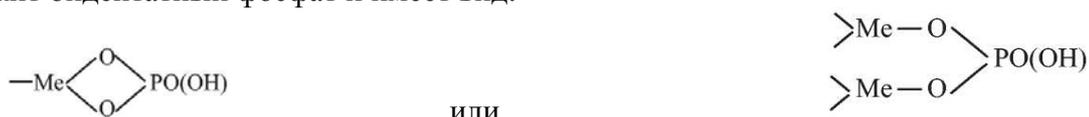
Таблица 3. Характеристики изотерм сорбции фосфат-ионов на алюмогелях в присутствии $0,5 \text{ моль л}^{-1} \text{ NaCl}$

рН _{ос}	$A_{\text{макс}}$, моль/г, $\times 10^{-3}$	K, л/моль
6	6.90	5452
8	5.66	624.5
9.2	5.65	440.9

На рис.2 приведены полученные в настоящей работе изотермы сорбции фосфат-ионов на алюмогелях. Как и для ранее исследованных ферро-и цирконогелей, изотермы для алюмогелей с разными рН_{ос} хорошо описываются уравнением изотермы Ленгмюра, если сорбция выражена в моль-центрах г^{-1} . В таблице 3 приведены параметры уравнения Ленгмюра для алюмогелей. Видно, что при увеличении рН_{ос} уменьшаются как величина максимальной сорбции $A_{\text{макс}}$, так и величина сорбционной константы K. Это, в свете полученных данных, можно считать следствием увеличения рН_{суп} с увеличением рН осаждения при всех значениях исходной и равновесной концентраций сорбата.

Длительная выдержка при нагревании (24 ч при 50°C) изменяет наблюдаемую картину, прежде всего для хромогеля. Условия были выбраны, исходя из ранее полученных данных о скорости установления псевдоравновесия сорбции фосфат-ионов на хромогеле [16,18]. Из табл. 4 видно, что после установления (псевдо)равновесия изменение рН_{суп} уже не вызывает перераспределения сорбата на хромогеле, и сорбция A (ммоль г^{-1}) остается постоянной в интервале рН_{суп} 5 – 11.

Следовательно, образовавшийся в начальный период контакта хромогеля с раствором сорбата лабильный внешнесферный комплекс при нагревании во времени превращается в инертный внутрисферный. Выдерживание системы при комнатной температуре в течение 14 суток приводит к тому же результату, причем величины сорбции A совпадают в пределах доверительного интервала, и очень близки к числу СЦ, первоначально принимающих участие в процессе поверхностного комплексообразования (сорбции). Однако указать число используемых СЦ уже невозможно, т.к. неизвестно, сколько СЦ занимает фосфат-ион во внутрисферном СК. Основываясь на литературных данных [1-14], скорее всего ВТ-комплекс содержит бидентатный фосфат и имеет вид:



Можно также предполагать, что образование этого СК является результатом превращения внешнесферных СК вида:



В таком случае число занятых во внутрисферном комплексе СЦ соответствует числу СЦ, занятых первоначально во внешнесферном СК.

Аналогичная обработка ферро- и алюмогелей (табл.4, рис.3) не приводит к полному прекращению перераспределения сорбата, но количество участвующих в этом процессе СЦ уменьшается при этом \sim в 1.5 раза при переходе из щелочной области в кислую. Возможно, часть ПК превращается из ВШ в ВТ, но возможно, что здесь играет роль и частичная кристаллизация гидрогелей ОГ Fe(III) и Al(III).

На рис.3 видно, что кривые A и A_{II} отчетливо расходятся в противоположных направлениях: при увеличении $pH_{\text{сусп}}$ кривая A , как и раньше (рис.1), идет вниз, но кривая A_{II} , которая на рис.1 оставалась почти параллельна оси абсцисс, здесь отчетливо идет вверх.

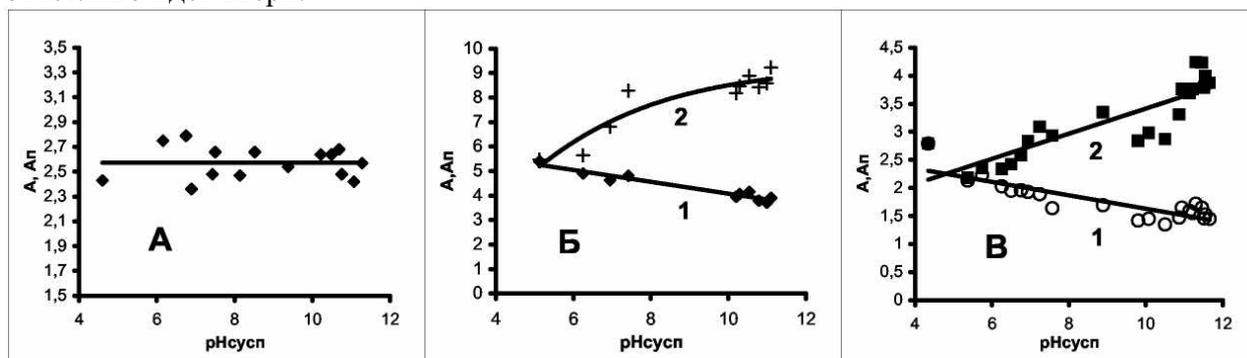


Рис.3. Зависимость сорбции фосфат-ионов на гидрогелях ОГ от $pH_{\text{сусп}}$ при продолжительном контакте фаз и выдерживании системы при 50°C в течение 24 часов ($C_{\text{исх}} = 30 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$).

A – хромогель с pH_{oc} 9, на фоне NaCl ; B – алюмогель с pH_{oc} 6.5 на фоне Na_2SO_4 ; B – феррогель с pH_{oc} 8.1, на фоне NaCl

Из полученных данных мы делаем следующие выводы. Во-первых принятые нами постулаты, из которых мы исходили при постановке работы, верны. Таким образом:

1. Образование СК происходит путем замещения воды в гидратной оболочке поверхностных атомов металла ОГ, т.е. важна инертность аквакомплексов металлов.

2. Число занимаемых ионом сорбата сорбционных центров (СЦ) равно заряду этого иона.

3. Если СК внешнесферный, то ионный состав сорбата в растворе и на поверхности ОГ одинаков и одинаково изменяется под действием внешних факторов.

4. Образец ОГ, полученный в определенных условиях, обладает постоянным числом СЦ.

Во-вторых, при непродолжительном контакте гидрогелей ОГ с раствором сорбата пос-ледний образует с поверхностью всех трех ОГ внешнесферные сорбционные комплексы, состав которых легко изменяется с изменением рН. Однако сорбированные ионы располагаются не произвольным образом на границе диффузного слоя, но на строго определенных СЦ.

Таблица 4. Величина сорбции фосфат-ионов на ОГ при длительном контакте сорбата и сорбента (фон 0.5 М NaCl)

Феррогель, рН _{ос} = 8,1, С _{исх} =28,66 ммоль·л ⁻¹ , 24 ч при 50°С			Алюмогель, рН _{ос} = 9, С _{исх} =31,99 ммоль·л ⁻¹ , 24 ч при 50°С			*Хромогель, рН _{ос} =9, С _{исх} =31 ммоль·л ⁻¹			
						24 ч при 50°С		14 сут при комн. t ⁰	
рН	А, ммоль·г ⁻¹	А, ммоль- центров г ⁻¹	рН	А, ммоль·г ⁻¹	А, ммоль - центро в·г ⁻¹	рН	А, ммоль г ⁻¹	рН	А, ммоль·г ⁻¹
11.38	1.53	3.85	10.74	3.26	7.15	10.49	2.64	11.04	2.34
11.12	1.62	3.84	10.47	3.40	7.12	10.76	2.48	10.92	2.69
10.98	1.69	3.89	10.06	3.67	7.52	11.07	2.42	10.62	2.87
10.71	1.68	3.67	9.68	3.83	7.75	11.28	2.57	10.23	2.66
10.24	1.67	3.46	8.15	4.18	8.07	11.46	2.54	9.75	2.79
9.81	1.66	3.37	7.22	4.42	7.18	9.38	2.54	9.09	2.83
9.66	1.79	2.95	6.96	4.57	6.96	8.14	2.47	8.39	2.32
9.60	1.49	3.58	6.73	4.68	6.32	7.43	2.48	7.31	2.98
7.73	2.00	3.69	6.52	4.82	6.01	6.89	2.36	6.66	2.98
7.15	1.96	3.11	5.88	5.05	5.41	6.42	2.91	6.06	3.07
6.76	2.04	2.79	5.24	5.41	5.50	4.60	2.43	4.82	3.12
6.15	2.24	2.52	4.26	5.29	5.29	-	-	-	-
4.80	2.43	2.43	-	-	-	-	-	-	-

*Средние величины сорбции для хромогеля при длительном контакте или нагревании равны 2.53 ± 0.10 и 2.79 ± 0.16 ммоль·г⁻¹, соответственно.

В-третьих, при длительной выдержке или при нагревании ВШ-сорбционный комплекс на поверхности хромогелей полностью превращается в инертный ВТ-комплекс, состав которого уже не зависит от рН. Для ферро- и алюмогелей такого полного превращения ВШ-комплекса в ВТ не происходит. Наблюдаемая картина может объясняться либо частичным образованием ВТ-комплексов, либо частичной кристаллизацией сорбента, что в значительной степени происходит с алюмогелем в этих условиях.

Наконец, видно, что образование внешнесферных и внутрисферных сорбционных комплексов происходит на одних и тех же СЦ.

Список литературы

1. Yates D.E., Healy T.W. / Mechanism of anionic adsorption of the ferric and chromic oxide/water interfaces. // *J. Colloid Interface Sci.* 1975, v. 62, n. 2, p. 222-228.
2. Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H./ A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution (CD) model. // *J. Colloid Interface Sci.* 1996, v. 179, p. 488-508.
3. Bowden J.W., Nagarajah S., Barrow N.J., Posner A.M., Quirk J.P.. / Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable-charge mineral surface. // *Aust. J. Soil Res.*, 1980, v. 18, p. 49-60.
4. Barrow N.J., Bowden J.W. / A comparison of models for describing the adsorption of anions on a variable charge mineral surface. // *J. Colloid Interface Sci.* 1987, v. 119, p. 236-250.
5. Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H./ Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides. // *J. Colloid and Interface Sci.* 1999, v. 210, pp. 182-193.
6. Rietra R.P.J.J., Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H./ The relationship between molecular structure and ion adsorption on variable charge minerals. // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63, n. 19/20, p. 3009-3015.
7. Hug S.J., Sulzberger B./ In situ Fourier transform infrared spectroscopic evidence for the formation of several different surface complexes of oxalate on TiO₂ in the aqueous phase. // *Langmuir.* 1994, v. 10, p. 3587-3597.
8. Sherman D.M., Randall S.R/ Surface complexation of arsenic(V) to iron(III)(hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2003. V. 67. N. 22. P. 4223-4230.
9. Eggleston C.M., Hug S., Stumm W., Sulzberger B., Dos Santos Alonso M. Surface complexation of sulfate by hematite surfaces: FTIR and STM observations. // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1998. V. 62. N. 4. P. 585-593.
10. Manceau A., Charlet L. The mechanism of selenate adsorption on goethite and hydrous ferric oxide. // *J. Colloid Interface Sci.* 1994. V. 168. N. 2. p. 87-93.
11. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе. Мир, Москва, 1971. [F. Basolo, R.G. Pearson. Mechanisms of Inorganic Reactions. A Study of Metal Complexes in Solution. D.J. Wiley and Sons Inc. N.-Y. – London- Sydney, 1967].
12. Meng X., Bang S., Korfiatis G.P. Effects of silicate, sulphate and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. // *Water Res.* 2000. V. 34, N. 4. P. 1255-1261.
13. Szczepaniak W., Koscielna H. Specific adsorption of halogen anions on hydrous γ -Al₂O₃. // *Anal. Chim. Acta.* 2002. V. 470. P. 263-267.
14. Fendorf S.F., Eick M.J., Grossl P., Sparks D.L.. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface Structure. // *Environ Sci. Technol.* 1997. V. 31. P. 315-320.
15. Печенюк С.И., Рогачев Д.Л., Касиков А.Г., Попова Р.А., Кузьмич Л.Ф., Залкинд О.А. Оксигидраты, полученные быстрым гидролизом концентрированных растворов солей Fe(III). // *Журн. неорг. химии.* 1985. Т. 30. Вып. 2, С. 311-316.
16. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кузьмич Л.Ф. Оценка удельного содержания сорбционных центров оксигидроксидов железа(III) и циркония (IV). // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2005. № 8. С. 1736-1741.
17. Печенюк С.И., Семушина Ю.П. Сорбция фосфат-ионов на оксигидроксидах Fe(III), Zr(IV) и Cr(III) из водных растворов электролитов. // *Журн. физ. химии.* 2007. Т. 81. Вып. 8. С. 1473-1476.

18. Davis J.A., Leckie J.O.. Surface ionisation and complexation the oxide/water interface. // II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. // J.Colloid and Interface Sci. 1978. V.67. N.1. P. 90-107 .

19. Добош Д. Электрохимические константы. М.Мир. 1980. [D.Dobos. Electrochemical data. Akademiai Kiado. Budapest. 1978].

20. Печенюк С.И. Сорбционные свойства гидрогелей оксигидроксидов переходных и р-металлов. // Изв.РАН. Серия хим. 1999. Вып.6. С.1029-1035.

21. Kreller D.I., Gibson G., van Loon G.V., Horton J.H.. Chemical force microscopy investigation of phosphate adsorption on the surfaces of iron(III) oxyhydroxide particles. // J.Colloid Interface Sci. 2002. V.254. P.205-213.

22. Huang C.P. Adsorption of phosphate at hydrous γ -Al₂O₃ – electrolyte interface. // J.Colloid and Interface Sci. 1975. V.53. P.178-186.

23. Connor P.A., McQuillan A.J. Phosphate adsorption onto TiO₂ from aqueous solutions: an in situ internal reflection infrared spectroscopic study. // Langmuir. 1999. V.15. p.2916-2921.

Примечание. В статье Печенюк С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) / С.И. Печенюк // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008, Т.8, Вып. 4. была допущена техническая ошибка в рис. 11

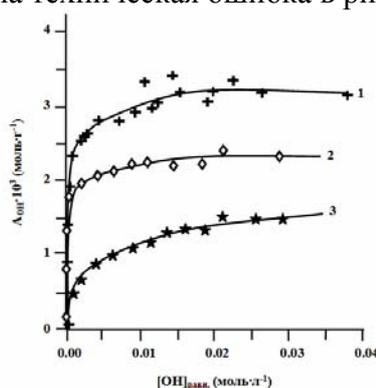


Рис.11. Изотермы адсорбции ОН-групп ($A_{\text{ОН}}$) на поверхности свежесосажденных оксигидроксидов Zr(IV) при pH осаждения 5.5(1), 7(2) и 10(3). $[\text{ОН}]_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация ОН-групп в суспензии[109]



УДК 541

Физико-химические характеристики природной и модифицированной глины месторождения поляна Белгородской области

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

Белгородский государственный университет, Белгород

Аннотация

Представлены результаты исследований по изучению влияния процесса активации на изменение вещественного состава и сорбционных характеристик исходных образцов глины месторождения Поляна Шебекинского района Белгородской области и продуктов их модифицирования. Показано, что в процессе модифицирования наблюдается увеличение содержания магния в образцах в 2,5 раза, по сравнению с нативной формой. Установлено, что все модифицированные образцы проявляют более высокие сорбционные свойства по сравнению с обогащенной глиной. Модифицированный образец, подвергшийся 20% - ной кислотной обработке является наиболее эффективным сорбентом

Ключевые слова: модифицированная глина, сорбция

Results of examinations on study of influencing of process of activation on variation of material composition, and sorbate performances of initial samples of clay of a field "Poliana Belgorodskoi oblasti" of Shebekinsky district of the Belgorod region and of products of their modification are introduced. It is demonstrated, that in the course of modification of the content of magnesium in samples in comparison with the native form is 2,5 times are increased. It is established, that all modified samples show higher sorption properties in comparison with the concentrated clay. The modified sample, putted to the 20 % acid treatment is the most effective sorbent.

Введение

Белгородская область богата минеральными ресурсами, которые во многом обеспечивают социально – экономическое развитие региона. Главным минеральным богатством области являются железные руды, однако распространены и неметаллические полезные ископаемые (мел, глины, песок, мергели, апатиты, опоки). На территории Белгородской области разведано семьдесят месторождений разнообразных глин в Краснояружском, Губкинском, Алексеевском, Белгородском, Вейделевском, Валуйском, Борисовском и Шебекинском районах [1].

Теоретическая часть

Глины – это вторичный продукт земной коры, тонкодисперсные нецементированные осадочные горные породы, образовавшиеся в результате разрушения скальных пород в процессе выветривания. Глины состоят в основном из глинистых минералов. К последним относятся каолинит и близкие к нему по строению дикцит и накрит, галлуазит, гидромусковит (иллит), монтмориллонит и др. Все эти минералы образованы слоистой структурой и относятся к слоистым силикатам. Главные химические компоненты глин - SiO_2 (30 – 70 мас. %), Al_2O_3 (10 – 40 мас. %) и H_2O (5 – 10 мас. %); в меньших количествах содержатся Fe_2O_3 , FeO , TiO_2 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , CO_2 [2].

Глины часто содержат также органические примеси. Тип и количество органического вещества, присутствующего в глинах, оказывает влияние на его свойства, в частности плодородие. Органический материал встречается в глинах в двух формах: в виде растительных частиц, обрывков листьев, спор и др. или в виде органических молекул, адсорбированных на поверхности частиц глинистых минералов [3].

Целью настоящей работы является изучение влияния процесса модифицирования на изменение вещественного состава и сорбционных характеристик глины месторождения Поляна Шебекинского района Белгородской области.

Эксперимент

Минералогический состав исследуемых образцов определяли рентгенофазовым анализом¹⁾ по методу порошка на рентгеновском дифрактометре XRD-320 (Швейцария).

Химический состав образцов определяли микрорентгеноспектральным методом с помощью анализатора EDAX совмещенного растровым электронным микроскопом Quanta 200 3D, производства фирмы FAI Company (Голландия).

Содержание монтмориллонита определяли методом адсорбционного люминесцентного анализа, который основан на катионообменной адсорбции глиной органических красителей люминофоров с образованием коагулята органоглинистого комплекса.

Исследование поглотительной способности нативных, обогащенных, активированных форм глины «Поляна» месторождения Шебекинского района проводили в статических условиях с использованием модельного раствора с концентрацией ионов Cu(II) 0,1 М. Продолжительность изотермической стадии сорбции составляла 24 ч. Соотношение фаз (твердая : жидкая) составляло 1 : 100. По окончании сорбции суспензию фильтровали и в фильтрате определяли остаточную концентрацию ионов Cu(II) фотоэлектроколориметрически, а также катионов Mg(II) (титриметрически), которые перешли в раствор в процессе ионообменной сорбции.

Обсуждение результатов

Химический состав нативной, обогащенной и активированных форм глины представлен в табл.1

Анализ данных таблицы показывает, что в процессе обогащения увеличивается доля диоксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, а также железа, и титана, при этом содержание оксида кремния уменьшается. Это связано с тем, что в процессе обогащения повышается содержание глинистой составляющей (в нашем случае это монтмориллонит), происходит освобождение породы от примесей.

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

Образец глины	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Σ
Нативная	70,81	18,13	2,32	0,47	1,45	1,13	4,80	0,89	100,0
Обогащенная	68,84	17,57	2,63	1,36	1,52	1,64	5,28	1,16	100,0
Обогащенная + 10 % HCl	80,02	12,80	2,18	0,39	1,39	0,45	1,80	0,97	100,0
Обогащенная + 20 % HCl	81,09	12,33	2,12	0,37	1,24	0,42	1,54	0,89	100,0
Обогащенная + 30 % HCl	82,60	11,66	1,98	0,28	0,98	0,25	1,51	0,74	100,0
Обогащенная + 10 % HCl + 10% MgCl ₂	81,07	12,75	0,98	0,28	2,71	0,25	1,23	0,73	100,0
Обогащенная + 20 % HCl + 10% MgCl ₂	81,32	12,45	0,47	0,18	3,54	0,22	1,09	0,73	100,0
Обогащенная + 30 % HCl + 10% MgCl ₂	82,67	11,79	0,49	0,15	3,14	0,10	0,96	0,70	100,0

Активация горячими растворами соляной кислоты приводит наоборот к увеличению содержания SiO₂, в то время когда доля остальных оксидов уменьшается. Это связано с тем, что в процессе кислотной активации происходит замена обменоспособных катионов (Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Fe³⁺) на ионы водорода. Также происходит удаление шестикоординационно катиона алюминия октаэдрического слоя, о чем свидетельствует уменьшение содержания Al₂O₃ в процессе кислотной активации.

Обработка кислотно активированных образцов глины месторождения Поляна 10%-ными растворами хлорида магния показала увеличение содержания MgO, при этом несколько уменьшается содержание таких оксидов, как CaO, K₂O, Na₂O, Fe₂O₃, а содержание SiO₂ и Al₂O₃ практически не изменяется. Это связано с тем, что в процессе активации монтмориллонита не происходит существенных изменений в структуре монтмориллонита, вместе с этим имеет место изоморфное замещение катионами Mg²⁺ других катионов в структуре монтмориллонита. В целом в процессе модифицирования удалось увеличить содержание MgO в образцах в 2,5 раза, по сравнению с нативной формой.

Анализ порошковых рентгеновских дифрактограмм показал, что исследуемые глины можно отнести к полиминеральным монтмориллонит содержащим. Основными компонентами образцов помимо монтмориллонита, являются низкотемпературный кварц, каолинит, иллит и полевые шпаты.

Нами установлено, что массовая доля монтмориллонита в исследуемых образцах нативной и обогащенной глины составила для нативной формы 48 – 51 мас. %, для обогащенной формы 67 – 71 масс. %. Т.е. содержание монтмориллонита в обогащенных образцах возрастает в 1,5 раза.

На энергодисперсионных спектрах всех образцов зафиксированы следующие элементы (в порядке убывания): Si; Al; O; Fe; Na K; Mg; Ca; Ti. Наличие данных элементов является типичным для полиминеральных глин.

Исследована способность обогащенного и магний-замещенных образцов монтмориллонитовой глины поглощать ионы Cu(II) из модельных растворов. Результаты исследования представлены на рисунке 1.

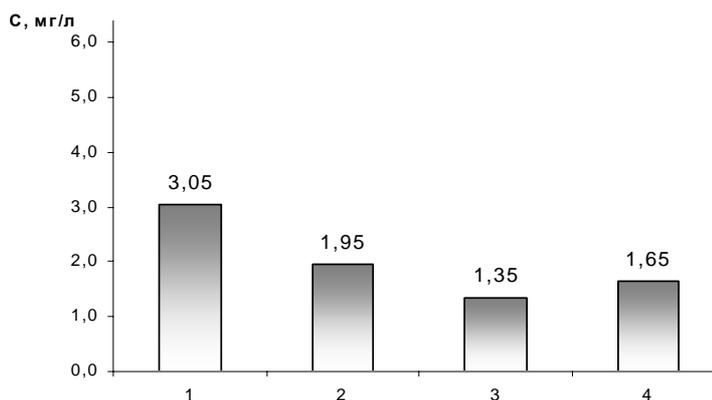


Рис.1. Остаточная концентрация катионов Cu^{2+} после сорбции образцами: 1) обогащенной глины; модифицированной глины: 2) обработка 10%-ным раствором HCl; 3) обработка 20 %-ным раствором HCl; 4) обработка 30 %-ным раствором HCl

Анализ рисунка 1 показывает, что в процессе модифицирования исходной глины в 1,5 - 2 раза увеличивается ее сорбционная способность. Это объясняется повышением содержания обменно-способных катионов Mg^{2+} . Данные по сорбционной способности коррелируют с данными о содержании MgO в исходном и синтерзирванных магний-замещенных образцах. Т.е. с повышением содержания оксида магния в образце увеличивается и его поглотительная способность.

Максимальная сорбционная активность по отношению к ионам Cu(II) зафиксирована у образца модифицированной глины после обработки 20 %-ным раствором HCl; содержание MgO в данном образце составляет 3,54 мас. %.

Нами определена степень перехода ионов Mg^{2+} из сорбентов в раствор в процессе сорбции. Результаты данного исследования представлены на рисунке 2.

Анализ рисунка 2 показывает, что в процессе сорбции происходит не только снижение концентрации ионов Cu(II) в исходном растворе, но и обогащение модельного раствора ионами Mg^{2+} . Причем при использовании в качестве сорбентов магний-замещенных форм в модельный раствор переходит почти в 2,5 – 3 раза больше ионов магния, чем при использовании обогащенной глины.

Этот факт можно объяснить тем, что в обогащенной глине сравнительно низкое содержание магния и поэтому сорбция идет в основном за счет обмена ионов Cu(II) на другие обменоспособные катионы глины.

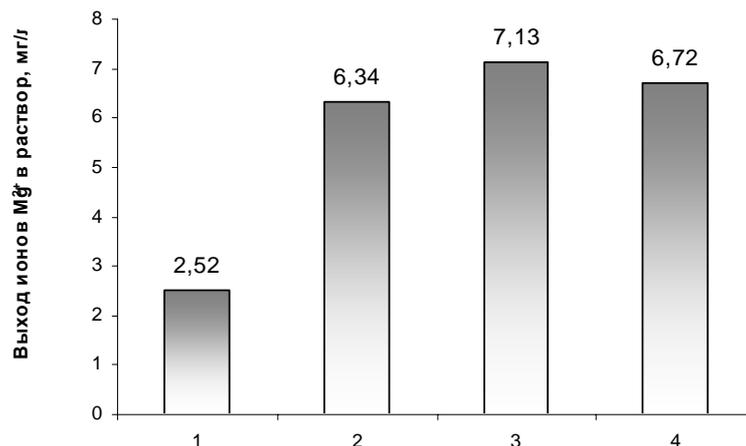


Рис. 2. Степень перехода ионов Mg^{2+} в раствор в процессе катионного обмена при использовании в качестве сорбентов: 1 – обогащенной глины; 2 – образца обогащенной глины дополнительно модифицированной 10 %-ным раствором HCl и 10%-ным раствором $MgCl_2$; 3 - обогащенной глины дополнительно модифицированной 20 %-ным HCl и 10%-ным раствором $MgCl_2$; 4 - обогащенной глины дополнительно модифицированной 30 %-ным HCl и 10%-ным раствором $MgCl_2$

Также обращает на себя внимание тот факт, что в количественном отношении ионов Mg^{2+} переходит больше, чем сорбируется ионов Cu^{2+} . Вероятно, это можно объяснить тем, что одновременно с ионообменной адсорбцией наблюдается еще и выщелачивание ионов Mg^{2+} с поверхности сорбента в процессе контакта со слабокислой средой модельного раствора (в процессе приготовления модельный раствор подкисляли концентрированной серной кислотой, чтобы избежать гидролиз сульфата меди).

Заключение

На основании проведенного исследования можно сделать выводы:

1. Исследуемые глины можно отнести к полиминеральным монтмориллонит содержащим. Основными компонентами образцов помимо монтмориллонита, являются низкотемпературный кварц, каолинит, иллит и полевые шпаты.

2. Установлено, что все модифицированные образцы проявляют более высокие сорбционные свойства по сравнению с обогащенной глиной. Модифицированный образец подвергшийся 20%-ной кислотной обработке является наиболее эффективным сорбентом.

Работа поддержана грантом РФФИ, проект № 06-03-96318

Список литературы

1. Кузнецов А.П., Мекка А.И. Полезные ископаемые и строительные материалы из отходов обогащения железных руд (на примере Кривбасса и КМА)//Геология, экономика, методы прогноза, поисков, оценки и разведки месторождений твердых полезных ископаемых. М., - 1990, - 20 с.

2. Химическая энциклопедия. /Гл. ред. И.Л. Кнунянц. Т. 1. – М.: Изд – во «Советская энциклопедия», 1988. – 624 с.
3. Грим Р.Э. Минералогия и практическое использование глин. – М.: Мир, 1967. – 511 с.



УДК 553.611.5:553.611.6

Исследование эффективности сорбции ионов Cu(II) и Pb (II) нативными формами монтмориллонитовых глин Белгородской области

Везенцев А.И., Голдовская Л.Ф., Воловичева Н.А., Королькова С.В.

Белгородский государственный университет, Белгород

Аннотация

Представлены результаты исследований сорбционной активности нативных монтмориллонит содержащих глины Белгородской области по отношению к ионам Cu(II) и Pb (II). Показано, что образцы изученных глин различных месторождений являются высокоэффективными сорбентами ионов тяжелых металлов и по своей сорбционной способности превосходят древесный и активированный уголь

Ключевые слова: монтмориллонит содержащая глина, сорбция

Researches results of sorption activity of native montmorillonite contain clays of the Belgorod region in relation to ions Cu (II) and Pb (II) are presented. It is demonstrated, that explored clay samples of various fields are highly effective sorbents of ions of transition metals and their sorbation ability surpass in the wood and activated carbon.

Введение

В настоящее время антропогенный вклад в распространение и миграцию многих веществ в биосфере стал соизмерим с природными миграционными потоками этих веществ. Возникло загрязнение, отдельные компоненты которого до недавнего времени вообще отсутствовали в природе (хлор- и фосфорорганические токсиканты, искусственные радионуклеиды и др.).

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами – одним из наиболее интенсивных поллютантов – всегда потенциально опасно из-за внедрения тяжелых металлов из гидро- и литосферы через метаболические и трофические цепи в живые организмы, в том числе и человека. Поэтому актуальными становятся проблемы загрязнения природных вод, рост объемов сточных вод и поиск эффективных методов их очистки.

Теоретическая часть

Одним из физико-химических способов тонкой очистки воды является сорбция, которая может носить характер физической сорбции, хемосорбции и ионного обмена между сорбатом и сорбентом.

В последние годы проводятся исследования, направленные на очистку воды от соединений тяжелых металлов с использованием минеральных алюмосиликатных адсорбентов: различные глины, цеолитсодержащие породы и т.д., которые характеризуются высокой поглотительной способностью, устойчивостью к воздействиям окружающей среды и могут служить прекрасными носителями для закрепления на поверхности различных соединений при их модифицировании.

Эффективно использование глинистых минералов структурного типа 2:1 с изменяющейся величиной базальных межплоскостных расстояний. В межпакетных полостях указанных минералов, могут адсорбироваться молекулы воды, а так же положительные или отрицательные ионы. В них может происходить ионный обмен с внешней средой. Указанные глинистые минералы могут разбухать за счет увеличения пространства между базальными слоями, в котором размещаются адсорбируемые ионы или молекулы. В глинистых минералах, относящихся к классу монтмориллонитов, часть ионов кремния (Si^{4+}) в тетраэдрических позициях замещается ионами алюминия (Al^{3+}), а часть ионов алюминия в октаэдрических позициях – ионами магния (Mg^{2+}) и двухвалентного железа (Fe^{2+}). Каждый элементарный пакет слоистых силикатов структурного типа 2:1 имеет толщину 0,94 нм, а удельная площадь поверхности элементарных пакетов достигает $660 \text{ м}^2/\text{г}$ [1]. Элементарные пакеты связаны между собой слабыми силами Ван-Дер-Ваальса. Поэтому возможно размещение между слоями больших ионов, формирующих столбики, и таким образом создать систему пустот, где могут размещаться различные небольшие молекулы. Размеры пор, образующихся в результате процесса расслоения, лежат в области нескольких десятых долей нанометров.

Большой практический интерес в технологии очистки огромных объемов природных и сточных вод представляет использование нетрадиционных, доступных и дешевых сорбентов.

Глинистые породы широко распространены на территории Белгородской области в палеогеновых отложениях. Бентониты приурочены к отложениям киевской свиты, сложенной (сверху вниз) глинами, мергелями и глинистыми алевритами, которые залегают на небольшой (0-15 м) глубине. Мощность отложений достигает 25-30 м.

Представленная работа является продолжением ранее проведенных исследований сорбционной активности белгородских глин [2-4].

Авторами настоящей статьи проведено определение способности глин поглощать из модельных растворов ионы меди и свинца, как наиболее распространенных из тяжелых металлов в Белгородской области [5]. В качестве адсорбентов нами использованы глины месторождения Поляна, Купино и Протопоповка.

Эксперимент

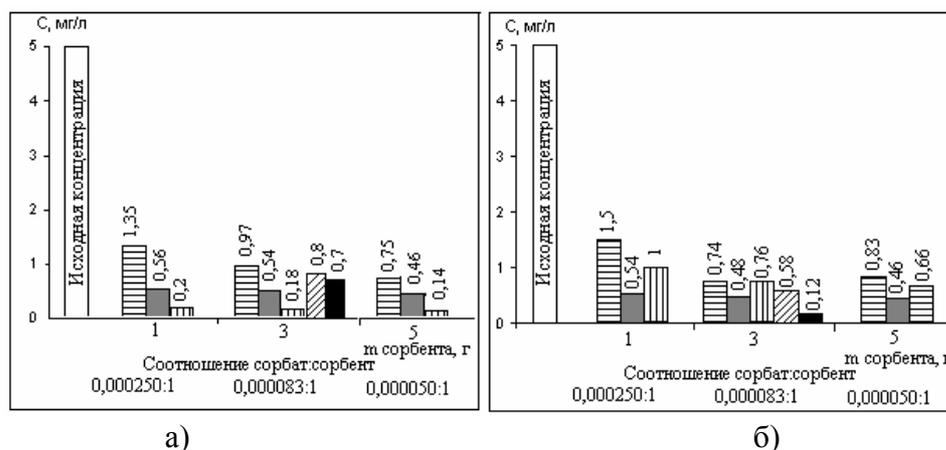
Для определения адсорбционных свойств глины использовали следующая методика. Сорбцию меди и свинца проводили при постоянной температуре ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) из модельных растворов солей (соответственно, сульфата меди (II) пятиводного и

нитрата свинца (II) с концентрацией ионов металла 5 мг/л. Концентрацию тяжелых металлов представили в мг/л, как принято в технологии очистки различных видов воды. Сорбент брали в количестве 1, 3 и 5 г на 50 мл раствора. При этом соотношение сорбат:сорбент составило 0,000250:1; 0,000083:1 и 0,000050:1. Продолжительность сорбции была в пределах от 15 мин до 1,5 часа. Концентрацию ионов металлов определяли фотоколориметрическим методом на приборе КФК-3-01 по соответствующим методикам для каждого металла [6].

Обсуждение результатов

В результате проведенных экспериментальных исследований показано (рис.1а), что купинская глина в течение 1,5 часов снижает концентрацию ионов меди в растворе: с 5 мг/л до 1,35 мг/л (при массовом соотношении сорбат:сорбент 0,000250:1), до 0,97 мг/л (при массовом соотношении 0,000083:1) и до 0,75 мг/л (при массовом соотношении 0,000050 : 1).

Полянская глина в большей степени снижает концентрацию ионов меди: с 5 мг/л до 0,56 мг/л, 0,54 мг/л и 0,46 мг/л, при массовом соотношении сорбат:сорбент соответственно 0,000250:1; 0,000083:1 и 0,000050:1. Наибольшей сорбционной способностью по отношению к ионам меди обладает протопоповская глина: концентрация ионов в опытах, соответственно, изменилась до 0,20; 0,18 и 0,14 мг/л, то есть при указанных условиях произошло снижение концентрации ионов меди в 25-35 раз.



■ - купинская глина, ■ - полянская глина, ▨ - протопоповская глина,
▩ - древесный уголь, ■ - активированный уголь

Рис.1. Изменение концентрации ионов меди (II) (а) и ионов свинца (II) (б) в зависимости от вида сорбента и соотношения сорбат : сорбент (продолжительность сорбции 1,5 часа)

Исследование сорбции ионов свинца указанными глинами показало следующее (рис.1(б)). При соотношении сорбат:сорбент 0,000083:1 купинская и протопоповская глины позволяют снижать концентрацию ионов свинца примерно до одинаковых значений (0,74 и 0,76 мг/л, соответственно). При соотношении сорбат:сорбент 0,000250:1 и 0,000050:1 протопоповская глина, по сравнению с купинской, дает несколько больший сорбционный эффект. Лучшим сорбентом для ионов свинца является полянская глина: за 1,5 часа произошло снижение концентрации в 9 – 11 раз.

В целом установлено, что сорбционная способность полянской глины является практически одинаковой для ионов меди и свинца, купинская глина показывает небольшие различия. Протопоповская глина является более эффективным сорбентом для меди, чем для свинца.

При использовании протопоповской и полянской глин наибольшая скорость очистки раствора от ионов меди наблюдается в первые 15 минут. С купинской глиной отмечается более равномерное осуществление процесса в течение всего времени сорбции. Протопоповская глина позволяет производить более полную очистку растворов от ионов меди: через 1,5 часа эффективность очистки модельного раствора протопоповской глиной составила 97,2 %, полянской – 92 %, а купинской – 85 %.

Наибольшая скорость очистки растворов от ионов свинца со всеми использованными нами глинами также отмечается в первые 15 минут, а затем процесс замедляется. В отличие от ионов меди, наибольшая эффективность очистки растворов достигается при использовании в качестве сорбента полянской глины (через 1,5 часа эффективность очистки составила 90,8 %). Эффективность очистки при использовании протопоповской глины составила 88,6 %, а купинской глиной – 83 %.

Проведена сравнительная очистка модельных растворов от ионов указанных тяжелых металлов с помощью традиционных, широко применяемых сорбентов – древесного и активированного угля. Эксперименты проведены при соотношении сорбат:сорбент=0,000083:1.

Диаграммы, приведенные на рис. 1 (а) показывают, что протопоповская глина значительно больше других сорбентов снижает концентрацию ионов меди в растворе и превосходит в этом отношении как древесный, так и активированный уголь.

Рис. 1 (б) показывает, что при использованном нами соотношении сорбат : сорбент и продолжительности сорбции 1,5 часа по поглощению ионов свинца глины указанных месторождений уступают активированному углю. Полянская глина превосходит древесный уголь. Протопоповская глина позволяет достигать более полной очистки растворов от ионов меди, по сравнению с другими глинами и углем, как древесным, так и активированным. Уже в первые 15 минут эффективность очистки с помощью протопоповской глины составляет 94 %, что соответствует 0,234 мг сорбированных ионов при соотношении сорбат:сорбент = 0,000083:1. Через 1,5 часа сорбция практически достигает равновесия и эффективность очистки растворов с помощью указанных сорбентов составила 80 – 98 %. Полянская глина в условиях нашего эксперимента также уступает активированному углю, но превосходит древесный по способности поглощать ионы свинца. Наибольшая скорость очистки, как и с медью, наблюдается в первые 15 минут.

Для объяснения механизма сорбции ионов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Pb}(\text{II})$ исследуемыми глинами проведено сравнительное определение, во-первых, pH исходных растворов солей и pH фильтратов после сорбции соответствующих ионов; во-вторых, концентрации ионов $\text{Ca}(\text{II})$ в фильтратах водных суспензий глины после 1,5-часового диспергирования в дистиллированной воде и в фильтратах после сорбции соответствующих ионов в аналогичных условиях. Исследования показали, что концентрация ионов $\text{Ca}(\text{II})$ в опытах с медью больше, чем в опытах со свинцом. Это отмечается в опытах как с нативной, так и с обогащенной глинами. На основе полученных результатов можно считать, что имеет место катионный обмен ионов $\text{Ca}(\text{II})$ на ионы $\text{Cu}(\text{II})$. Если бы имело место только выщелачивание ионов $\text{Ca}(\text{II})$ из глины в кислых растворах указанных солей, то в более кислом растворе соли $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (pH=4,16) концентрация ионов $\text{Ca}(\text{II})$ должна быть больше, чем в растворе

CuSO_4 (рН=4,76). Выщелачивание ионов Ca(II) , а так же K , Na из глины действительно в большей степени происходит в опытах с солью Pb (значения рН составляют 5,51 и 6,00 после сорбции ионов Cu(II) и 6,30 и 6,81 после сорбции ионов Pb(II) , соответственно нативной и обогащенной глинами).

Заключение

Использование монтмориллонитовых глин различных месторождений Белгородской области в качестве сорбентов тяжелых металлов показывает, что протопоповская глина обеспечивает более высокую эффективность очистки от ионов меди (97,2%), а полянская глина – от ионов свинца (90,8 %).

Сравнение испытуемых глин с традиционными сорбентами – углем древесным и активированным, показывает, что в условиях наших экспериментов, при массовом соотношении сорбат : сорбент = 0,000083 : 1 и продолжительности сорбции 1,5 часа наиболее эффективным сорбентом ионов меди является глина протопоповского месторождения (эффективность очистки составляет 96 %).

Работа поддержана грантом РФФИ- проект №06-03-96318

Список литературы

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии.-М.: Техносфера, 2005.-336 с.
2. Везенцев А.И., Трубицин М.А., Романщак А.А. Сорбционно-активные породы Белгородской области. // Горный журнал.-2004.-№1.- С.51-52.
3. Везенцев А.И., Баранникова Е.В. Сорбция ионов железа (III), меди (II) и свинца (II) обогащенными и модифицированными гидроалюмосиликатами. // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием (Белгород, 11 – 14 окт., 2004 г.). – Белгород: Изд-во БелГУ, 2004 . –С. 33 – 37. Голдовская-Перистая Л.Ф., Везенцев А.И., Гончаренко С. А., Прудников Д.Н. Исследование способности купинской и протопоповской глин сорбировать тяжелые металлы (медь и свинец) из водных растворов.//Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием (Белгород, 11 – 14 окт., 2004 г.). – Белгород: Изд-во БелГУ, 2004 . – С. 46 – 49.
5. Везенцев А.И. Голдовская Л.Ф., Лисецкий Ф.Н., Сиднина Н.А. Химико-экологическая оценка почв и глин Губкинского-Старооскольского промышленного района по содержанию свинца.// Проблемы региональной экологии. – 2007. - №1. – С. 23 - 29
6. Государственный контроль качества вод. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 690 с.



УДК 541.183

Сорбционные процессы при получении и применении тест-полос на основе алюминона

Островская В.М., Цыганков А.В.

Институт общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Маньшев Д.А., Прокопенко О.А.

*ФГУП "25 Государственный научно-исследовательский институт
Министерства обороны России", Москва*

Буряк А.К.

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

Калач А.В.

Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской Федерации

Апяри В.В.

Московский государственный университет, Москва

Аннотация

Создана тест-полоска, обеспечивающая оперативную, достоверную информацию о качестве подготовки внутренних поверхностей алюминиевых емкостей, предназначенных под залив окислителя на основе азотной кислоты. Разработан метод определения алюминия на поверхности средств хранения в окислителе марки меланж 27И. Погрешности определения визуальным методом по цветовому компаратору составили 10–30 %. Это согласуется с ожидаемой максимальной погрешностью определения по цветовой шкале с геометрической прогрессией концентраций определяемого аналита

Ключевые слова: индикаторная полоса, алюминон, иммобилизация, азотная кислота

The test strip providing operative, trustworthy information about quality of preparation of internal surfaces of aluminium capacities, intended under a gulf of an oxidizer on the basis of nitric acid is created. The method of definition of aluminium on a surface of means of storage in an oxidizer of mark melange 27И is developed. Detection errors a visual method on the colour comparator has made 10–30 %. It will be co-ordinated with an expected maximum error of detection on a colour scale with a geometrical progression of analyte concentration defined.

Введение

При разработке индикаторных полос (ИП) с аккумулирующим жидкость слоем из полипеноуретана со смачивающим и впитывающим свойствами для экспрессного определения микроколичеств алюминия(III) на поверхности сухих

алюминиевых конструкций было установлено, что неразмываемость индикаторной бумажной зоны ИП и достижение диапазона определяемых концентраций 0,1 – 5 мкг/см² алюминия (с образованием комплекса алюминоната алюминия красного цвета на этой зоне) было обеспечено применением композиции адсорбированного алюминона с ковалентно иммобилизованным алюминоном при следующих массовых соотношениях: модифицированная эпихлоргидрином целлюлозная матрица : адсорбированный алюминон : ковалентно иммобилизованный алюминон (500 – 1000) : (5 – 9) : 1; причем традиционная сорбционная пропитка бумаги алюминоном приводит к вымываемости комплекса алюминона, а чисто ковалентная прививка алюминона (при отмывке непривитого алюминона) на ИП не дает с алюминием контрастной тест-реакции. Эти сорбционные процессы с алюминоном противоречат литературным сведениям о составе комплекса в соотношении 1 : 1. Нами установлено, что мол. м. алюминоната алюминия равна 909.655 (m/z 909), что соответствует составу металл : лиганд = 2 : 2.

Все твердофазные тест-методы основаны на сорбционных и хроматографических процессах. На примере сорбции алюминона C₂₂H₂₃N₃O₉ на целлюлозный носитель мы столкнулись со случаем, когда состав комплекса алюминона с алюминием не коррелирует с известными литературными данными.

Разработка экспресс-тестов для оперативного определения состояния поверхности алюминиевых конструкций, в том числе резервуаров, баков, цистерн, необходима для их диагностики по двум параметрам: определению степени коррозии, при которой обнаруживаются ионы алюминия (III), и оценке степени удаления продуктов коррозии с поверхности разнообразных конструкций из алюминия и алюминиевых сплавов.

Известные индикаторные трубки непригодны конструктивно, а индикаторные бумаги – по причине загрязнения адсорбированными на них реагентами поверхности исследуемого объекта.

Была поставлена задача создания тест-полос, обеспечивающих оперативную, достоверную информацию о качестве подготовки внутренних поверхностей алюминиевых емкостей, предназначенных под залив окислителя на основе азотной кислоты. ИП должна представлять собой полимерную подложку с бумажной реакционной зоной на полимерной подложке и со слоем пенополиуретана, удобную для прикладывания и прижимания к поверхности в любой точке емкости; обеспечивающую наибольшую контрастность реакций с Al при исключении загрязнения металлических поверхностей реагентами, вымываемыми с ИП.

Алюминон широко применяется для фотометрического определения алюминия [1] и для получения тест-средств [2, 3]. Однако ИП, полученные простой пропиткой бумаги раствором алюминона, пригодны для диапазона определяемых концентраций 5 – 500 мг/дм³ алюминия в воде [4], но не чувствительны для определения алюминия на поверхности алюминиевых конструкций, что обусловлено легкой вымываемостью алюминона с целлюлозной основы.

Наша попытка получить ИП путем ковалентной хемосорбции алюминона на эпоксицированной бумаге и его принудительной координации с алюминием 1 : 1 также привела к отрицательным результатам. Отсутствие тест-реакции исключает состав комплекса алюминона с алюминием 1 : 1, установленный ранее спектрофотометрическими методами: при pH 4.7 по кривым насыщения, по методам прямой линии Асмуса и относительному выходу Старика и Барбанеля [5].

При pH 4.7 нами был выделен осадок комплекса и методом масс-спектрометрии установлено, что его состав равен 2 : 2 (а не 1 : 1). Причем состав 2 : 2 не противоречит указанным спектрофотометрическим данным [5]. Поэтому в

настоящей работе нами проведена смешанная сорбция алюминона таким образом, чтобы в смешанном комплексобразовании с ионами алюминия могли участвовать ковалентно привитые на целлюлозу и адсорбированные молекулы алюминона.

Эксперимент

Использованы стандартные растворы алюминия по ГОСТ 4212-82.

Полоса РИБ-Алюминий-Тест II [6]. Бумагу-основу для экспресс-тестов с удельной поверхностью 160 г/м^2 по ТУ 13-730800-721-85, содержащую 95% α -целлюлозы, пропитывают 12%-м спиртово-водным (в соотношении 6 : 4 об.) раствором едкого натра, растворитель удаляют и полученную бумагу на основе натрий-целлюлозы заливают эпихлоргидрином, в который добавлен катализатор межфазного переноса 15-краун-5. Через сутки бумагу отделяют от эпихлоргидрина, сушат и пропитывают 0.1 – 0.3%-ным раствором алюминона (триаммонийной соли ауринтрикарбоновой кислоты), сушат при температуре $80 \div 110^\circ\text{C}$. Получают реagentную индикаторную бумагу (РИБ) белого с желтым или розовым оттенком цвета. РИБ образует при взаимодействии с алюминием (III) продукт тест-реакции красного цвета. Получена следующая форма ИП (рис. 1): полимерная полоса-подложка, на одном конце которой закреплен квадрат РИБ, между РИБ и подложкой имеется аккумулирующий жидкость слой и крышка-накладка для герметичной изоляции этого слоя от окружающей среды, закрепленная на противоположном относительно РИБ участке подложки, с возможностью создания давления на аккумулирующий жидкость слой, при этом в аккумулирующем жидкость слое и полимерной подложке выполнены сквозные соосные отверстия.

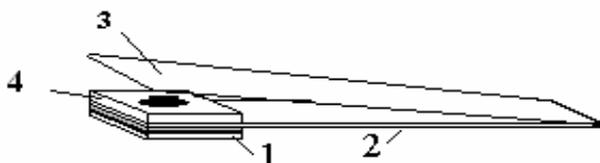


Рис. 1. Вид индикаторной полосы РИБ-Алюминий-Тест II: 1 – индикаторная зона; 2 – полимерная подложка; 3 – полимерная крышка-накладка; 4 – впитывающий слой из пенополиуретана

Полученная при этих условиях РИБ состоит из бумажной матрицы, модифицированной эпихлоргидрином, с композицией из адсорбированного алюминона и ковалентно иммобилизованного алюминона, при следующих массовых соотношениях: эпоксицеллюлоза : адсорбированный алюминон : ковалентно иммобилизованный алюминон ($500 - 1000$) : ($5 - 9$) : 1.

Продукт тест-реакции ИП с алюминием имеет наибольшую оптическую плотность и более высокие показатели коэффициентов диффузного отражения R_0/R_i , где R_0 и R_i – коэффициенты отражения чистой ИП и ее комплекса с алюминием при концентрации для пропитки 0,2 – 0,3 масс. % алюминона, температуре 100°C и времени 5 мин (табл.1).

При соотношениях адсорбированный алюминон : ковалентно закрепленный алюминон менее 5 : 1 окраска бумаги становится менее интенсивной, а при соотношениях более 9 : 1 бумага частично размывается и загрязняет исследуемый объект избытком реагента.

Устойчивость к размыванию определяется отсутствием окрашивания поверхности пробы и равномерностью окраски индикаторной зоны РИБ.

Масс-спектр комплекса алюминия с алюминоном снимали на масс-спектрометре BRUKER DALTONICS. Мол. м. алюминоната алюминия равна 909.655 (m/z 909), что соответствует составу металл : лиганд = 2 : 2.

Таблица 1. Зависимость окраски ИП от условий закрепления алюминона

Температура закрепления, °С	Концентрация алюминона, % масс.	Фон, мг/дм ³	Интенсивность окраски (оптическая плотность А*) при концентрации Al, мг/дм ³				
			0	0,1	0,3	1	3
80	0,1	1	1,12	1,48	1,55	1,83	1,70
	0,2	1	1,28	1,44	1,85	2,28	2,45
	0,3	1	1,18	1,74	2,07	2,84	3,05
90	0,1	1	1,11	1,26	1,74	1,90	1,81
	0,2	1	1,22	1,38	2,16	2,68	2,16
	0,3	1	1,09	1,63	2,11	2,48	2,85
100	0,1	1	1,25	1,36	1,60	1,82	1,92
	0,2	1	1,25	1,65	1,93	2,33	2,70
	0,3	1	1,27	1,56	2,32	2,93	3,24
110	0,1	1	1,15	1,44	1,57	1,67	1,83
	0,2	1	1,12	1,56	1,73	2,37	2,13
	0,3	1	1,26	1,89	2,37	3,03	2,69
115	0,1	1	1,64	1,85	1,99	2,15	2,28
	0,2	1	1,40	1,41	1,56	1,88	1,94
	0,3	1	1,41	1,59	1,58	1,95	2,09

* $A = R_0/R_i$ - показатель, где R_0 и R_i – коэффициенты диффузного отражения чистой ИП и ИП после взаимодействия с раствором алюминия (III) соответственно. Рефлектометрические показатели измерены на колориметре-рефлектометре МУЛЬТИЭКОТЕСТ фирмы «КОСТИП» КНЖГ 414212.001 ПС. Светодиод 565 нм.

Процедура тестирования при определении алюминия (III) на поверхности.

На аккумулялирующую жидкость слой из пенополиуретана на ИП наносят 50 мкл ацетатного буферного раствора с pH 3-5 и ИП прижимают с помощью крышки-накладки к поверхности металла индикаторным квадратом РИБ вниз, затем прижим прекращают. Контрастность изменения цвета РИБ позволяет определять содержание алюминия (III) в диапазоне концентраций 0,1 – 10 мкг/см², что соответствует цветовым переходам компаратора (таблица 2).

Таблица 2. Цветовые и концентрационные шкалы компаратора ЭКОТЕСТ

Состав печатной краски, % и порядок их наложения	Диапазоны концентраций алюминия (III), мкг/см ²					
	0	0,1	0,3	1	3	10
Голубая	0	0	0	0	0	0
Пурпурная	10	20	30	50	60	80
Желтая	0	0	0	10	10	20
Черная	0	0	0	10	10	10

Результаты и их обсуждение

Нами был предложен новый подход к созданию композиции и формы тест-средства для определения алюминия (III). Сущность его заключается в сочетании на бумажной матрице, модифицированной эпихлоргидрином, композиции адсорбированного и ковалентно иммобилизованного органического реагента – алюминина. Преимущество смешанной иммобилизации алюминина по сравнению с только адсорбционным или только ковалентным закреплением состоит в том, что достигается высокая чувствительность тест-средства при определении алюминия на поверхности (диапазон концентраций 0.1–10 мг/см²). Продукт реакции не вымывается из реакционной зоны, в результате развивается устойчивая четкая окраска, а исследуемая поверхность не загрязняется. Использование в данном случае не только простой пропитки бумаги реагентом, но и ковалентно закрепленного реагента объясняется необходимостью проведения измерений на чистой поверхности алюминиевых емкостей для агрессивных жидкостей (концентрированной азотной кислоты, четырехоксида азота), где вымывание реагентов и загрязнение поверхностей недопустимо.

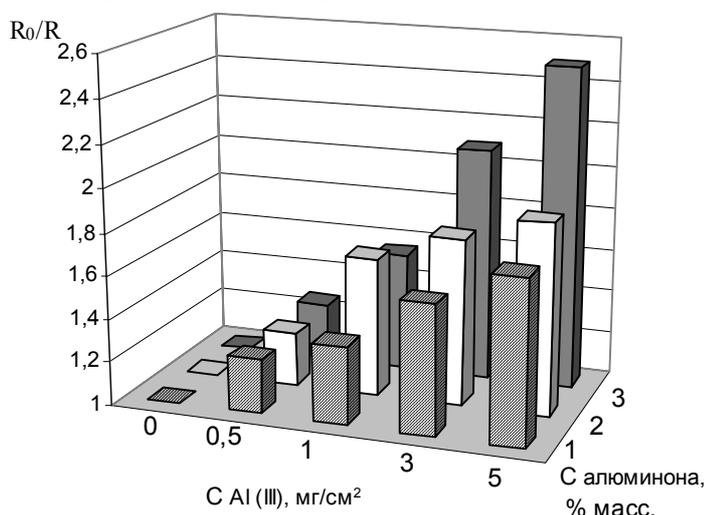


Рис. 2. Интенсивность изменения окраски РИБ-Алюминий-Теста II для определения алюминия (III) на поверхности при разных концентрациях пропиточного раствора алюминина: 0,1 % (1), 0,2 % (2), 0,3 % (3) и температуре 100 °С

Наиболее интенсивный переход окраски ИП от белой к красной развивается при концентрации пропиточного раствора 0.3 % (рис. 2) и соотношении компонентов: ковалентно закрепленный алюминин : адсорбционно закрепленный алюминин : алюминий (III) 5 : 1 : 6 (рис. 3).

Это свидетельствует об образовании олигомерного, связанного ковалентно одним из алюмининатных звеньев комплекса с целлюлозной матрицей. Косвенным подтверждением этого является димерный состав комплекса алюминината алюминия (мол. м. равна 909.655, m/z 909), выделенного из раствора при pH 4.7 в виде гранул (рис. 4). Димерные и олигомерные комплексы характерны для алюминия [7], но для его соединения с алюминином ранее не были известны.

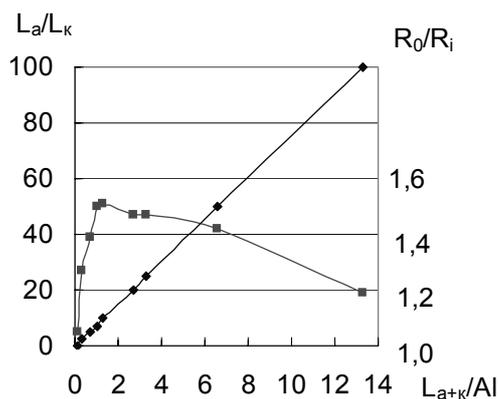
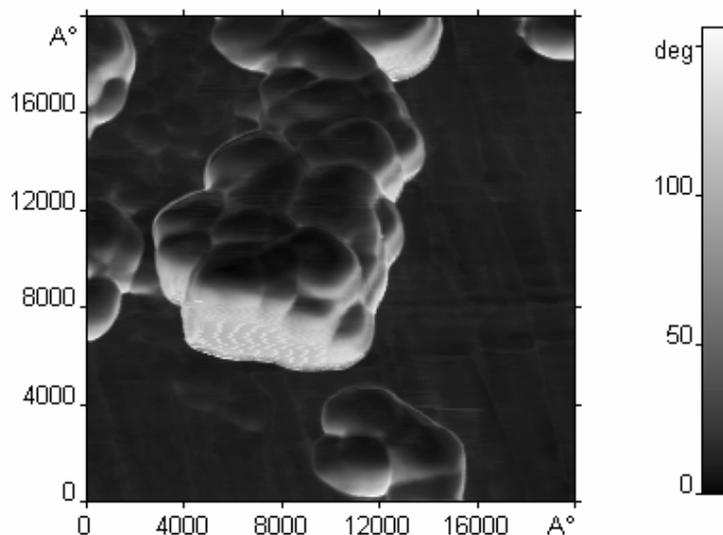


Рис. 3. Зависимость оптической плотности ИП (R_0/R_i) от молярного соотношения компонентов на ИП: ковалентно закрепленный алюминон (L_k), адсорбционно закрепленный алюминон (L_a), их суммы (L_{a+k}) и соли алюминия (Al). Зависимость коэффициентов отражения РИБ и от соотношения лиганда к алюминию. Прокачивание пробы раствора 3 мл, концентрация алюминия 0,3 мг/л. Рефлектометр-колориметр МУЛЬТИЭКТЕСТ, светодиод 565 нм



File: 08Phase
Image data: Phase2

Рис 4. Вид гранул димерного комплекса алюминия с алюминоном. Метод сканирующей силовой микроскопии. Эксперименты проводили на микроскопе NT-MDT «Solver» в полуконтактном режиме (tapping-mode) на воздухе при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

Разработан метод определения алюминия на поверхности средств хранения окислителей. В окислителе марки меланж 27И при хранении в алюминиевых емкостях образуется осадок, представляющий собой, в основном, соли алюминия. Хранение в некачественно подготовленных резервуарах приводит к увеличению количества осадка, к накоплению в окислителе растворимых солей алюминия. Погрешности определения визуальным методом по цветовому компаратору составили 10–30 %. Это согласуется с ожидаемой максимальной погрешностью определения по цветовой шкале с геометрической прогрессией концентраций определяемого анализта [2, стр. 26]:

$$s_r = \pm 100 \% (c_{n+1} - c_n) / (c_{n+1} + c_n) = \pm 100 \% c_n / 3c_n,$$

где $c_{n+1} = 2c_n$.

Список литературы

1. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г.. Комплексные соединения в аналитической химии / Пер. с нем. М.: «Мир». 1975. С. 191, 369.
2. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. М.: ФГУП «ВТИИ», 2002. 265 с.
3. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Изд. «Эдиториал УРСС», 2002. 302 с.
4. Merckoquants-Tests. Teststabchen zur halbquantitativen Bestimmung von Ionen und Verbindungen, Merck. Darmstadt. S. 96.
5. Тихонов В.Н. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 6. С. 1124.
6. Островская В.М., Золотов Ю.А., Цыганков А.В., Прокопенко О.А., Маньшев Д.А. Пат. РФ 2284520. 2006. Бюл. № 27.
7. Holloway, C.E., Melnik, M. Aluminium coordination compounds: classification and analysis of crystallographic and structural data // Main Group Met. Chem. 1996. V. 19. № 10. P. 619-698. Freind. A revieww with 402 refs.



УДК 543.544

Каротиноиды и антоцианы листков околоцветников некоторых видов лилий (*Lilium L.*)

Дейнека В.И., Лабунская Н.А., Сорокопудова О.А.

Белгородский государственный университет, Белгород

Аннотация

Хроматографическими и спектрофотометрическими методами исследованы пигменты листочков околоцветников некоторых видов лилий. Установлено, что основные компоненты каротиноидного комплекса лилий с оранжевой и красной окраской – производные (диэфиры и моноэфиры) капсантина и капсорубина. Суммарное накопление ксантофиллов достигает 450 мкг/г для оранжевоцветковых сортов. Антоциановый комплекс красноцветковых сортов представлен в основном цианидином-3-рутинозидом с уровнем накопления 200 – 300 мг на 100 г исходного материала

Ключевые слова: пигменты лилий, хроматография, спектрофотометрия

Chromatographic and spectrophotometric methods were applied for investigation of colorants of some *Lilium L.* species flowers. The main xanthophylls constituents of red and orange species were found to be capsanthin and capsorubin mono- and diesters. Total xanthophylls accumulation reached 450 mcg per 1 g for orange species. The main component of the anthocyanin origin (of red species) was cyanidin-3-rutinoside with a level of accumulation up to 200 – 300 mg per 100 g.

Введение

Рынок цветочных срезочных растений в настоящее время предлагает потребителям множество растений, среди которых - азиатские и восточные гибриды лилий (*Lilium*), сорта *Lilium longiflorum* Thumb. (длинноцветковые гибриды), - вызывают усиливающийся интерес у производителей и потребителей благодаря красивым цветкам, разным срокам цветения и длительной декоративности в срезанном состоянии [1]. Поэтому биосинтез пигментов в цветках этих растений принимает уже не только научный интерес.

Известно, что окраска цветков лилий обусловлена накоплением в них каротиноидов и антоцианов. По схеме биосинтеза, предложенной в работе [1], в лепестках цветков лилий должны синтезироваться производные цианидина. В работе [2] в листочках околоцветника красноцветковой лилии найден в качестве основного пигмента цианидин-3-рутинозид, а также новое производное - цианидин-3-рутинозид-7-глюкозид. Кроме антоцианов в ряде случаев окраска лепестков связана и с накоплением каротиноидов [3], среди которых выделяют окисленные формы ксантофиллов – капсорубин, капсантин, антераксантин и др. [4, 5]. Высокое накопление этих ксантофиллов в цветках лилии карликовой (*Lilium pumilum* Delile)

позволило (см. www.lgberry.com.cn) разработать технологию экстракции пигментов сверхкритическим CO₂ для получения коммерческого концентрата с содержанием капсантина не менее 96%. Следовательно исследование накопления пигментов в цветках лилий в условиях Белгорода может иметь и технологическое назначение с свете современной тенденции к замене синтетических красителей природными.

В ботаническом саду Белгородского государственного университета собрана обширная коллекция лилий. Она насчитывает около 10 видов и 300 сортов Азиатских гибридов, LA-гибридов, LO-гибридов, Трубчатых гибридов российской и иностранной селекции согласно международной садовой классификации гибридных лилий.

Цель настоящей работы – определение уровня накопления и видового состава основных компонентов каротиноидного и антоцианового комплексов лепестков цветков лилий из коллекции ботанического сада БелГУ.

Материалы и методы исследования

В работе использована хроматографическая система, составленная из насоса Altex 110A, крана дозатора Rheodyne 7200 с петлей объемом 20 мкл. Хроматографические колонки: 4×250 мм, Диасфер-110-C18, 5 мкм, 4×250 мм, Кромасил-100-C18, 5 мкм защищенные предколоночным фильтром. Детектор – спектрофотометрический с варьируемой длиной волны (детектор Nicolet LC/9563). Для регистрации и обработки хроматограмм использовали ПП МультиХром 1.5.

Для приготовления подвижных фаз использовали растворители: ацетон ч.д.а. ЗАО «Экос-1», ацетонитрил х.ч., ООО «ХромРесурс».

Свежие листочки околоцветников лилий экстрагировали ацетоном (несколько последовательных экстракций одного и того же образца) для извлечения ксантофиллов и 0.1 М раствором HCl в воде – для извлечения антоцианов.

Спектры пигментов записывали на спектрофотометре КФК-3-01. Количественное определение ксантофиллов и антоцианов выполняли спектрофотометрическим методом в ацетоновых экстрактах, используя $E_{1\text{см}}^{1\%} = 2300$ для капсантина и [6], и $\epsilon = 29600 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ цианидин-3-глюкозида в водном растворе при pH=1 [7].

Для разделения каротиноидов методом ТСХ использовали пластины с силикагелем «Сорбфил» и подвижную фазу *n*-гексан: ацетон 20:2 по объему.

Результаты исследования и обсуждение

Для исследования каротиноидного состава пигменты экстрагировали из свежих лепестков цветков ацетоном. При этом хроматограммы экстрактов цветков окраски от оранжевой до бордовой были очень похожими, рис.1.

Спектры этих экстрактов в видимой области электромагнитного спектра также были близкими, совпадавшими со спектром капсантина. Характер хроматограмм (наличие группы пиков с инкрементной разностью в две метиленовые группы [8]) свидетельствовал о том, что основными компонентами каротиноидного экстракта являются диэферы капсантина. Диэферы во всех случаях были образованы жирными кислотами от лауриновой до стеариновой; эти кислоты были найдены в гидролизате каротиноидного комплекса. Пики диэфиров дублируются

пиками их геометрических (*цис*-) изомеров, что подтверждается записью хроматограмм при длине волны 340 нм: в этом диапазоне у *цис*- изомеров имеется так называемый *цис*-пик [9] и их площадь (высота) возрастает относительно пика полностью *транс*-изомера. В диапазоне 3 - 5 мин элюируются в основном моноэфиры капсантина, а вблизи мертвого времени колонки – неэтерифицированные ксантофиллы (эти вещества получают при частичном омылении диэфирной фракции капсантина). После предварительного разделения экстракта методом тонкослойной хроматографии была выделена всегда присутствовавшая (розовые пятна на пластинах ТСХ) в меньшем по сравнению с капсантином количестве фракция диэфиров капсорубина, рис.2 и рис.3.

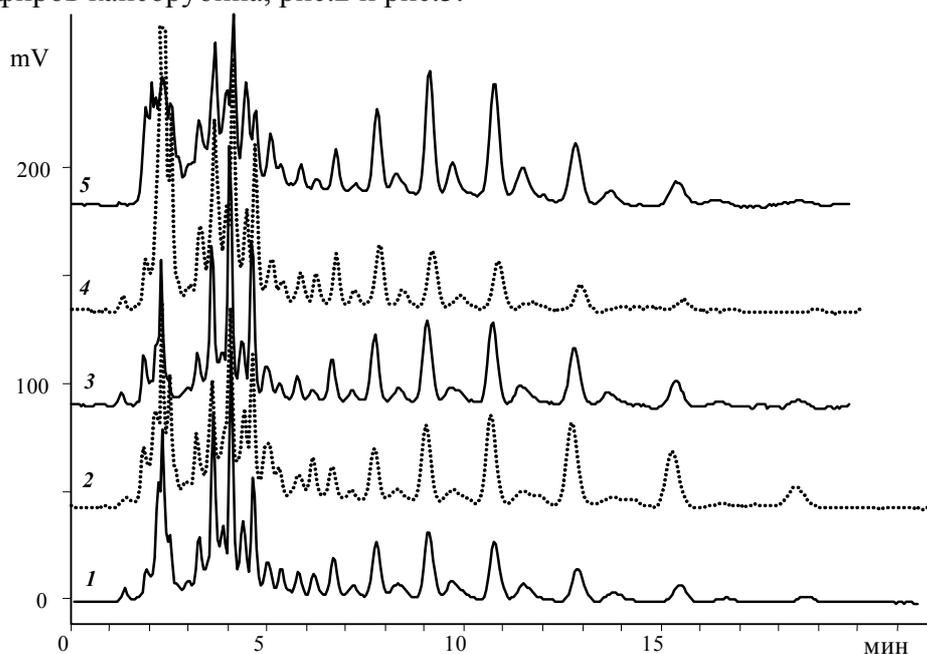


Рис.1. Хроматограммы ацетоновых экстрактов лепестков цветков некоторых сортов лилий

Сорта: 1 – Сибирячка, 2 - Люстра, 3 – Забава, 4 – Красная поздняя, 5 – Вилтигринум; хроматографическая колонка: 250×4 мм, Диасфер-110-С18, 5 мкм; элюент: 20 % ацетонитрила в ацетоне, 1 мл/мин. Детектор: 445 нм

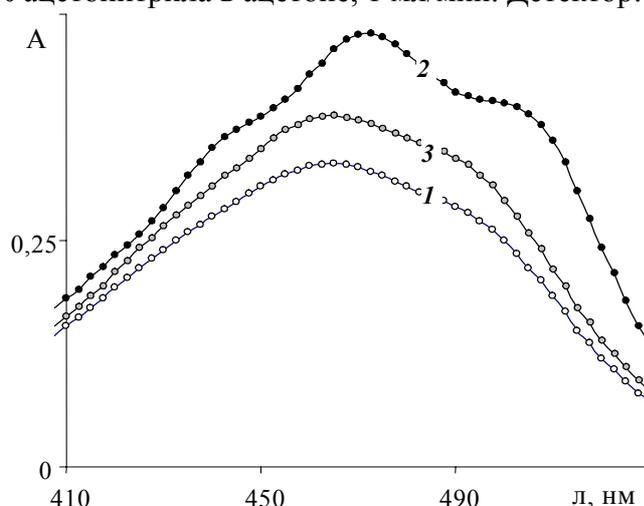


Рис.2. Спектры трех фракций ацетонового экстракта цветков лилий оранжевой окраски

1 – фракция диэфиров капсантина; 2 – фракция диэфиров капсорубина, 3 – фракция моноэфиров капсантина. Растворитель ацетон

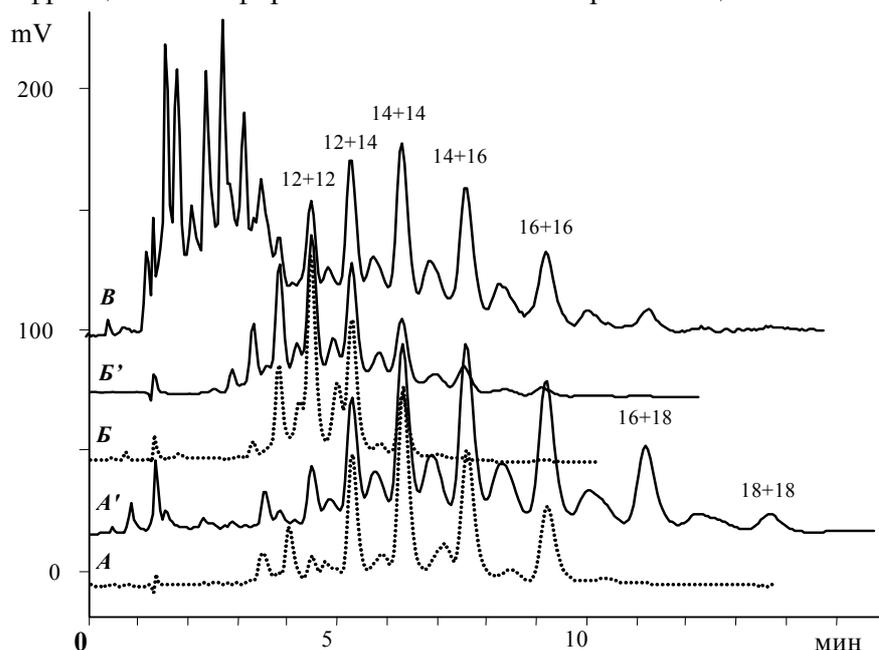


Рис.3. Хроматограммы каротиноидов

А – диэфиры капсантина экстракта плодов сладкого перца; А' – диэфиры капсантина экстракта цветков лилий; Б – диэфиры капсорубина экстракта плодов сладкого перца; А' – диэфиры капсорубина экстракта цветков лилий; В – экстракт лепестков лилии 'Мария'. Принцип обозначения диэфиров: 12+12 – дилаурат капсантина. Хроматографическая колонка: 150×4 мм, Диасфер-110-С18-NT; подвижная фаза: 25% ацетонитрила в ацетоне, 1 мл/мин. Длина волны детектирования 445 нм

На рис.3 сопоставлены фракции ксантофиллов, полученные из плодов перца сладкого (*Capsicum annuum*) красной окраски и лепестков цветков лилии сорта 'Мария'. Очевидно, что, во-первых, времена удерживания диэфиров капсорубина практически совпадают со временами удерживания диэфиров капсантина, но со смещением на два номера четных гомологов. Это объясняет невозможность отдельного определения производных капсантина и капсорубина в негидролизованном экстракте в выбранной хроматографической системе. Во-вторых, отличие ксантофиллов перца (также выделенных в индивидуальных фракциях методом ТСХ) от ксантофиллов лилий связано с различным набором кислот, этерифицирующих ксантофиллы – в экстрактах пигментов перцев диэфиры стеариновой кислоты практически не обнаруживаются на хроматограммах. Отметим, что степень этерификации ксантофиллов, оцененная по площадям групп соответствующих пиков, не зависела напрямую от окраски цветков, табл.1. Можно дополнить, что ксантофиллы лилии тигровой (*L. lancifolium* Thumb., оранжевая окраска) имели небольшую степень этерификации - меньше 40 %, как и ксантофиллы всех исследованных экстрактов лилий желтой окраски.

Таблица 1. Параметры этерификации ксантофиллов в цветках некоторых сортов лилий

№	Сорт	Окраска листочков околоцветника	Доля производных ксантофиллов, моль %			α^* , %
			диэфиры	моноэфиры	н/э	
1	Вашингтон	Оранж.	46.0	42.3	11.7	67.2
2	Вилтигринум	Оранж.	47.1	35.6	17.3	64.9
3	Сибирячка	Красн.	41.3	40.5	18.2	61.5
4	Красная поздняя	Красн.	25.5	43.4	31.2	47.1
5	Люстра	Красн.	47.9	34.8	17.2	65.3
6	Забава	Бордов.	52.3	37.9	9.9	71.2
7	Мгновение	Бордов.	9.0	49.3	41.7	33.7

* - степень этерификации

В целом по накоплению ксантофиллов исследованные цветы лилий уступали бархатцам [10]; появление антоцианов приводило к некоторому снижению уровня их накопления, табл.2.

Таблица 2. Накопление пигментов некоторых сортов лилий

	Сорт	Окраска листочков околоцветника	Срок цветения	Содержание ксантофиллов*, мкг/г	Доля эфиров (диэфиров / моноэфиров)	Содержание антоцианов**, мг/100 г
ЛА-гибрид						
1	Вашингтон	Оранжевая	Средн.	84.4	46.0 / 42.3	н/о
АЗ – гибриды						
2	Вилтигринум	Оранжевая	Средн.	358	47.1 / 35.6	н/о
3	Сибирячка	Красная	Средн.	311	41.3 / 40.5	82.4
4	Красная поздняя	Красная с крапом	Поздн.	193	25.5 / 43.4	87,3
5	Люстра	Красная	Средн.	212	47.9 / 34.8	99.6
6	Забава	Бордовая	Средн.	163	52.3 / 37.9	297.8
7	Мгновение	Бордовая	Средн.	129	9.0 / 49.3	207.5

* - в пересчете на капсантин; ** - в пересчете на цианидин-3-глюкозид; н/о – не определяли.

Известно, что лилии желтой окраски накапливают меньше ксантофиллов по сравнению с лилиями оранжевой окраски [3], как и в случае перцев, метаболизм β -каротина останавливается на β -криптоксантине или зеаксантине. В исследованных в данной работе листочках околоцветников лилий желтой окраски (ЛА-гибрид, сорт

'Ройял Дилайт' и трубчатый гибрид) найден более сложный состав моноэфирной фракции при небольшой степени этерификации, но технологического значения (с целью выделения пигментов) такие сорта лилий не могут иметь. Из оранжево- и красноцветковых сортов исследованных в работе лилий наивысшее содержание ксантофиллов было найдено в цветках лилии Буша (*Lilium buschianum* Lodd.) - 1,28 мг/г свежих лепестков.

Подкисленными водными растворами из листочков околоцветников от красной до бордовой окрасок экстрагируются антоцианы, причем этот комплекс оказался простым – основным компонентом во всех исследованных случаях был цианидин-3-рутинозид. Отметим, что экстракция антоцианов после экстракции каротиноидов ацетоном невозможна вследствие разрушения антоцианов в ацетоновом растворе. На хроматограммах, как правило, обнаруживаются также небольшие пики сопутствующих цианидин-3-глюкозиду слабее удерживаемые примеси, рис.5.

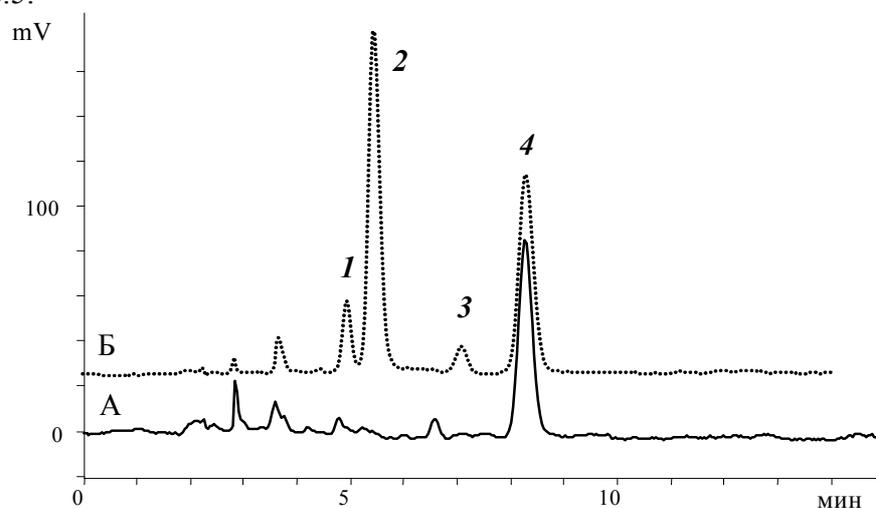


Рис.5. Хроматограммы антоциановых экстрактов

Экстракты: А – лилии 'Вишенка', Б – черной смородины. 1 – дельфинидин-3-глюкозид; 2 – дельфинидин-3-рутинозид; 3 – цианидин-3-глюкозид; 4 – цианидин-3-рутинозид. Хроматографическая колонка: 150×4 мм, Диасфер-110-С18; подвижная фаза: 10% муравьиной кислоты, 8% ацетонитрила, 1 мл/мин. Длина волны детектирования 510 нм

По концентрации антоцианов сорта лилий с бордовыми цветками сопоставимы с такими ягодами, как черная смородина [11], жимолость синеплодная, магония падуболистная [12].

Заключение

Таким образом, в сортах лилий с оранжевой (и красной) окраской цветков основные компоненты каротиноидного комплекса – эфиры капсантина (и капсорубина). Красные тона окрасок связаны с присутствием в лепестках в основном цианидин-3-рутинозида.

Список литературы

1. Martens S., Knott J., Seitz C.A., Janvari L., Yu S.-N., Forkmann G. Impact of biochemical pre-studies on specific metabolic engineering strategies of flavonoid biosynthesis in plant tissues // *Biochem. Eng. J.* 2003. v.14. P. 227–235
2. Nørbak R., Kondo T. Anthocyanins from flowers of *Lilium* (Liliaceae) // *Phytochem.* 1999. V.50(7). P. 1181-1184
3. Banba H. Pigments of lily flowers. II Survey of carotenoid // *Japan. Soc. Hortic. Sci.* 1968. v.37(4). P. 368-378
4. Valadon L.R.G., Mummery R.S. Carotenoids of lilies and of red pepper: biogenesis of capsanthin and capsorubin // *Z. Pflanzenphysiol.* 1976. v.82(5). P. 407-416
5. Deli J., Molnár P., Matus Z., Tóth G., Steck A., Pfander H. Isolation and characterization of 3,5,6-trihydroxy-carotenoids from petals of *Lilium tigrinum* // *Chromatographia.* 1998. v.48. P. 27-31
6. Uquiche E., del Valle J.M., Ortiz J. Supercritical carbon dioxide extraction of red pepper (*Capsicum annum* L.) oleoresin // *J. Food Engin.* 2004. v.65(1). P. 55-66
7. Kosar M., Bozan B., Temelli F., Baser K.H.C. Antioxidant activity and phenolic composition of sumac (*Rhus coriaria* L.) extracts // *Food Chem.* 2007. v.103. P. 952-959
8. Дейнека В.И., Дейнека Л.А. Инкрементный подход в анализе каротиноидов методом ОФ ВЭЖХ. Разделение диэфиров ксантофиллов // *Сорбц. и хроматограф. процессы.* 2006. Т.6. №3. С. 366-375
9. Rodriguez-Amaya D.R. A guide to carotenoid analysis in foods. Washington. ISLI Press. 2001. 64 p.
10. Дейнека В.И., Сорокопудов В.Н., Дейнека Л.А., Третьяков М.Ю. Исследование цветков *Tagetes* sp. как источника лютеина // *Хим.-фарм. ж.* 2007. т.41. №10. С. 30-32
11. Дейнека В.И., Григорьев А.М., Староверов В.М., Сиротин А.А. Основные антоцианы некоторых растений семейства Grossulariaceae // *Химия природн. соедин.* 2003. №4. С. 324-325.
12. Сорокопудов В.Н., Хлебников В.А., Дейнека В.И. Опыт интродукции магонии падуболистной и перспективы ее использования // *Вестник РАСХН.* 2006. №3. С. 35-36.



УДК 543.8:66.081.3

Сорбция микропримесей легколетучих органических соединений белковыми матрицами

Асанова Ю.А., Кучменко Т.А.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Аннотация

Установлены некоторые особенности распределения спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, ароматформирующих добавок между белковой матрицей и равновесной газовой фазой. Изучена сорбция легколетучих компонентов нативных белковых систем на пленках модификаторов электродов пьезокварцевых резонаторов. Разработан способ анализа белковых матриц с низким содержанием влаги по аромату с применением массива разнородных пьезосенсоров

Ключевые слова: сорбция, газовый анализ, органические соединения, белки, пьезосенсоры

Few particularity of spread alcohols, aldehydes, ketones, carbonic acids, aromatic additions between protein matrix and gaseous phase in equilibrium were found out. Sorption easy volatile components of natural protein systems on films transformations electrodes piezoquartz resonators were studied. The way of analyze of protein matrix with low concentration water depending of smell in application array different piezoquartz sensors were suggested.

Введение

В качестве измерительных элементов при изучении сорбции низких концентраций веществ на тонких пленках разной природы применяют пьезовесы, которые являются высокочувствительными детекторами легколетучих веществ в газовой фазе [1]. Селективность и чувствительность пьезовесов регулируют тонкопленочными сорбентами. Применение нескольких пьезокварцевых резонаторов с различными по природе пленочными покрытиями на электродах позволяет значительно сократить временные затраты, существенно увеличить информативность эксперимента, что немаловажно при изучении сорбции многокомпонентных смесей. Среди рутинных лабораторных исследований особое место занимает анализ пищевых продуктов. Особенности пищевого анализа связаны с отсутствием первичных стандартов, изменениями свойств продуктов в процессе их хранения (наиболее существенно – органолептических свойств), что приводит к появлению новых легколетучих компонентов в равновесной газовой фазе (РГФ); индивидуальностью и сложностью состава готовых продуктов и сырья; отсутствием быстрых, надежных способов и средств анализа, в том числе пригодных для измерений в режиме «at-line», без многостадийной пробоподготовки. Задача анализа

усложняется постоянно обновляющимся ассортиментом ароматформирующих добавок натурального и искусственного происхождения, широко применяемых при производстве.

Аромат продукта (качественный и количественный состав его равновесной или неравновесной газовой фазы) является основным носителем информации о качественном составе пробы.

Цель исследования – установление особенностей распределения легколетучих компонентов творожных белковых продуктов без добавок и с добавлением ароматформирующих веществ различной природы между пищевой матрицей и газовой фазой с применением массива пьезомикровесов с регулируемой чувствительностью.

Эксперимент

Изучена сорбция летучих соединений (карбоновых кислот, спиртов, альдегидов, кетонов) в статических условиях на пленках сорбентов – модификаторов электродов пьезокварцевого резонатора (ПКР) АТ-среза с базовой частотой колебаний 8–10 МГц (диаметр электродов = 4 мм) (ООО «Пьезо», Москва) с применением газоанализатора «МАГ-8» (ООО «СенТех», Воронеж). Частотный сигнал кварцевого резонатора регистрировали устройством на основе микропроцессора и обрабатывали с применением специального программного обеспечения «Электронный нос» (язык программирования - Turbo Pascal, на платформе NET 2.0 и базы данных MS SQL Server или MS SQL Express, ООО «Квадро Софт»).

Электроды ПКР модифицировали равномерным нанесением растворов сорбентов (концентрация 5–10 мг/см³) с последующим статическим испарением свободных растворителей в сушильном шкафу таким образом, чтобы масса пленочного покрытия после сушки составила 10–15 мкг. Полноту удаления растворителя контролировали по постоянству частоты колебания пьезосенсора $F_{пл}$, Гц. В качестве растворителей сорбентов применяли этиловый спирт, ацетон, хлороформ, толуол классификации ч. д. а.

Модификаторы электродов ПКР (сорбенты) выбирали по критерию чувствительности и избирательности на основе сформированного банка данных (методы пьезокварцевого микровзвешивания, экстракционного концентрирования, газовой хроматографии) [1]. В качестве модификаторов электродов изучены стандартные хроматографические фазы, различающиеся полярностью, а также специфические сорбенты: полиэтиленгликоль ПЭГ-2000 (ПЭГ-2000), полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА), полиэтиленгликольсебацинат (ПЭГСб), полиэтиленгликольсукцинат (ПЭГСк), полиэтиленгликольфталат (ПЭГФ), поливинилпирролидон (ПВП), триоктилфосфиноксид (ТОФО), Тритон X-100 (ТХ-100), 4-аминоантипирин (4-ААП), полистирол (ПС), пчелиный воск (ПчВ), дициклогексан-18-краун-6 (ДЦГ-18-К-6).

В качестве объектов исследования для тренинга массива пьезосенсоров выбраны модельные пробы, а также творожные сырки с добавками.

Образцы помещали в герметичные бюксы с полиуретановой мембраной на крышке, термостатировали и отбирали газовым шприцем РГФ. Пробу РГФ вводили в ячейку детектирования статического «электронного носа» «МАГ-8» со скоростью 1 см³/с и фиксировали частоту колебаний каждого пьезосенсора в массиве. Аналитическим сигналом пьезосенсора (ΔF , Гц) является изменение частоты

колебаний кварцевой пластины вследствие сорбции легколетучих компонентов из газовой фазы на пленке сорбента.

Все измерения проводили в идентичных условиях при температуре детектирования 20 ± 1 °С. Ячейку детектирования и пьезосенсоры регенерировали продувкой осушенным лабораторным воздухом в течение 10 мин. Метрологическую обработку данных проводили по стандартной методике [2] с применением компьютерной программы.

Сорбционную емкость (а) пленок рассчитывали как отношение аналитического сигнала сенсора в парах тест-вещества (ΔF , Гц) к аналитическому сигналу резонатора при нанесении пленки ($\Delta F_{пл}$, Гц):

$$a = \frac{\Delta F}{\Delta F_{пл}} \quad (1)$$

Степень сорбции ζ (%) рассчитывали по формуле

$$\zeta = \frac{\Delta F_{\max} \Delta F_{\tau}}{\Delta F_{\max}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где ΔF_{\max} – максимальный аналитический сигнал сенсора (Гц); ΔF_{τ} , Гц – аналитический сигнал сенсора в некоторый временной срез (Гц).

В качестве критериев сорбционной активности пленок модификаторов к легколетучим компонентам выбраны сорбционная емкость, кинетические параметры сорбции (время установления равновесия, время достижения максимального отклика сенсора).

Для проверки достоверности полученных результатов параллельно модельные растворы белков с ароматформирующими добавками исследовали методом ВЭЖХ на хроматографе «Цвет Яуза» (НПО «Химавтоматика», Москва) в Центре стратегического развития научных исследований Воронежской государственной технологической академии.

Обсуждение результатов

Химический состав творожных сырков весьма сложен, представлен веществами различных классов и полярности (карбоновые кислоты, спирты, альдегиды, эфиры, кетоны, стеринны и др.) [3], поэтому рекомендовать селективный сорбент-модификатор для определения микропримесей в РГФ творожных продуктов невозможно. Для анализа РГФ многокомпонентных матриц применяют массив сенсоров с перекрестной чувствительностью к основным легколетучим веществам газовой фазы продуктов.

По результатам предварительного эксперимента с учетом стабильности 12 пленок, величины отклика в РГФ образцов, мешающего влияния влаги, селективности к искусственным и натуральным добавкам для оценки влияния ароматформирующих веществ в белковых матрицах выбран оптимальный массив сенсоров с пленками ПВП, ПЭГА, ТХ-100, ДЦГ-18-К-6, ТОФО. Выбранное число сенсоров является минимальным и достаточным для надежной идентификации в анализируемых системах изменений в составе РГФ и при необходимости искусственных ароматизаторов.

Для выбранных пленок оценены воспроизводимость откликов сенсора при многократной эксплуатации, сорбционная емкость пленочных покрытий, степень сорбции легколетучих компонентов классического творога без добавок и 0,03 об. %

водных растворов уксусной кислоты и ацетальдегида, что соответствует их количественному содержанию в натуральной белковой матрице (молоко, творог), установленному методом газовой хроматографии [4] (табл. 1).

Таблица 1. Основные характеристики сорбции летучих компонентов классического творога без добавок и водных растворов уксусной кислоты и ацетальдегида ($\omega = 0,03$ об. %) на выбранных пленках сорбентов

Наименование пленки	Водный раствор уксусной кислоты			Водный раствор ацетальдегида			Классический творог		
	$a \cdot 10^2$	ζ^* , %	Δ , %	$a \cdot 10^2$	ζ^* , %	Δ , %	$a \cdot 10^2$	ζ^* , %	Δ , %
ПВП	398	26	9,26	375	24	8,67	205	14	6,14
ПЭГА	282	38	7,84	205	33	7,48	103	30	8,21
ТХ-100	317	24	9,03	258	18	7,95	154	15	7,46
ДЦГ-18-К-6	308	32	8,15	223	27	6,88	139	25	6,16
ТОФО	213	27	7,41	187	23	9,14	82	22	6,04

* - Степень сорбции, рассчитанная для 20 с сорбции (время достижения максимального аналитического сигнала).

Установлено, что выбранные пленки проявляют относительно невысокую сорбционную активность к парам уксусной кислоты и ацетальдегида. К тому же степень сорбции, рассчитанная по двум временным срезам: 20 с (момент наступления максимальной сорбции на всех пленках) и 60 с (окончание фиксирования аналитического сигнала), не превышает 40 %, что подтверждает отсутствие высокоселективного сорбционного взаимодействия сорбируемых веществ с изучаемыми модификаторами. Аналитический сигнал сенсоров с пленкой ПЭГА, проявляющего высокую избирательность к карбоновым кислотам, в парах водного раствора уксусной кислоты значительно выше, чем в РФФ над белковой матрицей. Следовательно, легколетучие компоненты классического творога, в частности, уксусная кислота, удерживаются белковой матрицей, а именно, липофильными поверхностно-активными веществами, и их содержание в РФФ значительно занижено.

Если липидами удерживаются нативные компоненты белковой матрицы, то априори предположим значительное удерживание искусственно введенных ароматформирующих добавок различной природы.

Рассмотрим особенности сорбции РФФ классического творога без добавок и с добавлением искусственного ароматизатора «Ванилин» ($\omega_{\text{добавки}} = 0,05$ мас. %), как наиболее распространенной ароматформирующей добавки в пищевой и непивной промышленности, на тонких пленках модификаторов ТХ-100 и ПВП по сигналам сенсоров в различных временных срезах (табл. 2).

Таблица 2. Сигналы сенсоров с пленками ПВП и ТХ-100 в выбранных временных срезах сорбции

Наименование пленки	Классический творог без добавок			Классический творог с добавлением искусственного ароматизатора «Ванилин»		
	5 с	20 с	60 с	5 с	20 с	60 с
ПВП	24 ± 3	23 ± 2	20 ± 1	43 ± 4	40 ± 3	36 ± 3
ТХ-100	21 ± 1	22 ± 2	18 ± 1	24 ± 1	27 ± 2	33 ± 3

Установлено, что на тонкой пленке ТХ-100 для легколетучих компонентов классического творога без добавок максимальный аналитический сигнал достигается за 20 с, затем наблюдается самопроизвольная десорбция веществ. При добавлении искусственной добавки в матрицу творога максимальный аналитический сигнал сенсора не достигается даже на 60 с сорбции, т. е. наблюдается накопительная сорбция, что характерно для сорбции веществ синтетического происхождения. Кинетика сорбции паров классического творога без добавок и с добавлением искусственного ароматизатора на тонкой пленке ПВП идентична, хотя введение ароматформирующей добавки в матрицу творога способствует увеличению аналитического сигнала почти вдвое. Следовательно, по характеру сорбции и величине аналитического сигнала сенсоров с выбранными пленками возможно детектирование незначительных примесей в РГФ образцов сложного состава и в частности, установление факта присутствия ароматизатора искусственного происхождения в пищевых продуктах.

В идентичных условиях получены кинетические «визуальные отпечатки» РГФ классического творога без добавок и с добавлением 0,05 мас. % искусственного ароматизатора «Ванилин», 0,05 мас. % натуральной ванили и смеси искусственного ароматизатора «Ванилин» ($\omega = 0,05$ мас. %) с натуральной ванилью ($\omega = 0,05$ мас. %) (рис. 1).

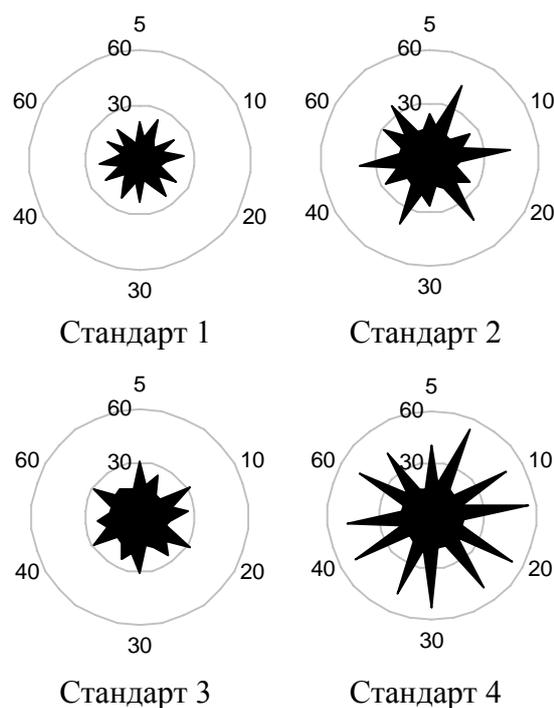


Рис. 1. Кинетические «визуальные отпечатки» РГФ проб-стандартов: стандарт 1 – классический творог без добавок; стандарт 2 – классический творог с добавлением искусственного ароматизатора «Ванилин»; стандарт 3 – классический творог с добавлением натуральной ванили; стандарт 4 – классический творог с добавлением искусственного ароматизатора «Ванилин» и натуральной ванили

Кинетический «визуальный отпечаток» является примером визуализации суммарного многомерного сигнала массива сенсоров при одновременном их экспонировании в парах классического творога без добавок и с добавками [1]. Качественной характеристикой пробы является геометрия кинетического

«визуального отпечатка» ее аромата, а количественной – площадь «визуального отпечатка». Форма геометрии кинетического «визуального отпечатка» РГФ классического творога без добавок объясняется отсутствием высокоселективного сорбционного взаимодействия летучих компонентов с выбранными пленками-модификаторами. «Визуальный отпечаток» РГФ классического творога принят в качестве исходного (естественного) фона матрицы анализируемых творожных сырков и как нулевой сигнал массива сенсоров. При добавлении искусственного ароматизатора «Ванилин» в матрицу творога в геометрии «визуального отпечатка» появляются ярко выраженные пики, свидетельствующие о присутствии синтетического усилителя запаха в РГФ пробы. При внесении натуральной добавки в матрицу творога геометрия «визуального отпечатка» практически не меняется, но увеличивается суммарный аналитический сигнал. Это объясняется тем, что натуральные добавки содержат легколетучие молекулы, по химическому составу сходные с молекулами РГФ классического творога (альдегиды, кислоты, кетоны и др.). В результате увеличивается только концентрация летучих компонентов газовой фазы, но качественные изменения состава не существенны, либо выбранного числа сенсоров не достаточно для детектирования их в РГФ.

Геометрия «визуального отпечатка» РГФ модельной смеси классического творога с искусственным ароматизатором и натуральным ароматформирующим ингредиентом включает в себя характерные особенности двух отличных по генезису усилителей запаха.

Для оценки количественного влияния искусственной добавки на интенсивность аромата построена зависимость площади «визуальных отпечатков» (S , ед²) от содержания ароматизатора в водном растворе и творожном продукте (рис. 2).

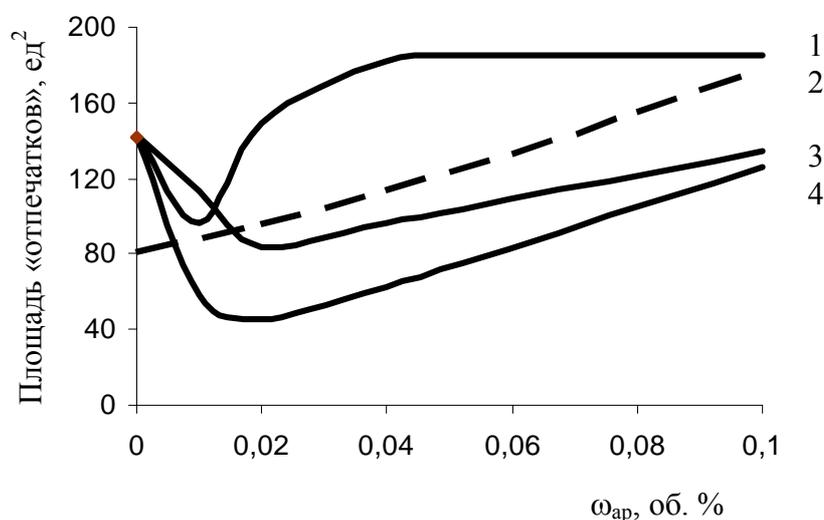


Рис. 2. Зависимость площади кинетических «визуальных отпечатков» от массовой доли ароматизатора в водном растворе (2) и творожном продукте с добавлением ароматизатора «Смородина» (1), «Малина» (3), «Ананас» (4).

Установлено, что функция $S = f(\omega_{ар}, \% \text{ об.})$ для модельной смеси творога с ароматизаторами имеет параболический характер с положением точки минимума при содержании ароматизатора 0,02 % об. При меньшем содержании добавки площадь «визуальных отпечатков» уменьшается по сравнению с исходным стандартом (классический творог без добавок). Это подтверждает предположение о

связывании ароматформирующих молекул добавки матрицей творога («мертвый» объем ароматизатора) и удерживанием естественных легколетучих соединений белкового продукта. При дальнейшем увеличении концентрации ароматизатора интенсивность запаха пропорционально возрастает. Для водного раствора ароматизатора не характерны подобные закономерности, площадь «визуальных отпечатков» прямо пропорционально возрастает с увеличением концентрации ароматизатора.

В идентичных условиях получены хроматограммы экстракта основных компонентов из классического творога без добавок и с добавлением искусственного ароматизатора «Ванилин» (0,03 об. %). В качестве экстрагента применяли бидистиллированную воду (рис. 3).

Идентификацию компонентов классического творога проводили методом внутреннего стандарта (рис. 3 б). Установлено, что в условиях хроматографирования в экстракте творога уксусная, масляная, капроновая, лауриновая кислоты не полностью разделяются на хроматографической колонке, но присутствуют в пробе. При внесении в белковую матрицу искусственного ароматизатора «Ванилин» на хроматограмме появляются новые пики, соответствующие орто-ванилину и этилванилину (рис. 3 в).

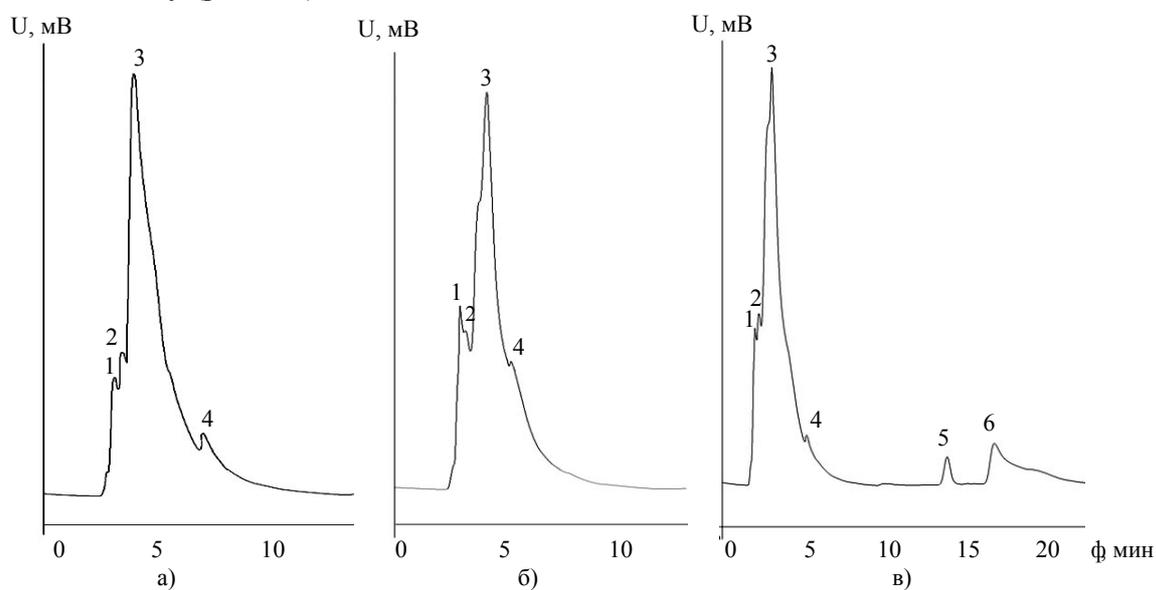


Рис. 3. Хроматограммы водных растворов белковой матрицы (а), белковой матрицы с введением внутреннего стандарта (б), белковой матрицы с добавлением искусственного ароматизатора «Ванилин» (в): 1 – уксусная кислота; 2 – масляная кислота; 3 – капроновая кислота; 4 – лауриновая кислота; 5 – орто-ванилин; 6 – этилванилин

Таким образом, результаты, полученные хроматографическим методом и пьезокварцевым микровзвешиванием, коррелируют между собой. Следовательно, с применением массива пьезосенсоров возможно установление изменений в составе РФГ классического творога при добавлении ароматформирующих веществ.

Продемонстрируем возможность применения массива сенсоров для идентификации искусственных ароматизаторов в пробах творожных сырков с добавлением ванили. Для этого в идентичных условиях получены кинетические «визуальные отпечатки» РФГ проб-стандартов и исследуемых образцов (рис. 4).

Сопоставляя геометрические характеристики кинетических «визуальных отпечатков» РГФ творожных сырков и проб-стандартов, можно судить о фальсификации готовой продукции путем добавления искусственных ароматизаторов. Так, пробы 1, 2 фальсифицированы добавлением искусственного ароматизатора «Ванилин», о чем свидетельствует идентичность кинетических «визуальных отпечатков» РГФ этих творожных сырков и стандарта 1. Для этих проб характерны идентичные кинетические «визуальные отпечатки» (степень соответствия > 95 %). Это косвенно подтверждает применение единой технологии изготовления творожных сырков с добавлением ванили, качество и природу применяемых добавок. Тестируемая продукция принадлежит одному производителю, что объясняет аналогичную технологию изготовления, идентичность состава готового продукта и применяемого сырья, хотя по внешнему виду пробы отличаются формой, упаковкой, товарным знаком и стоимостью.

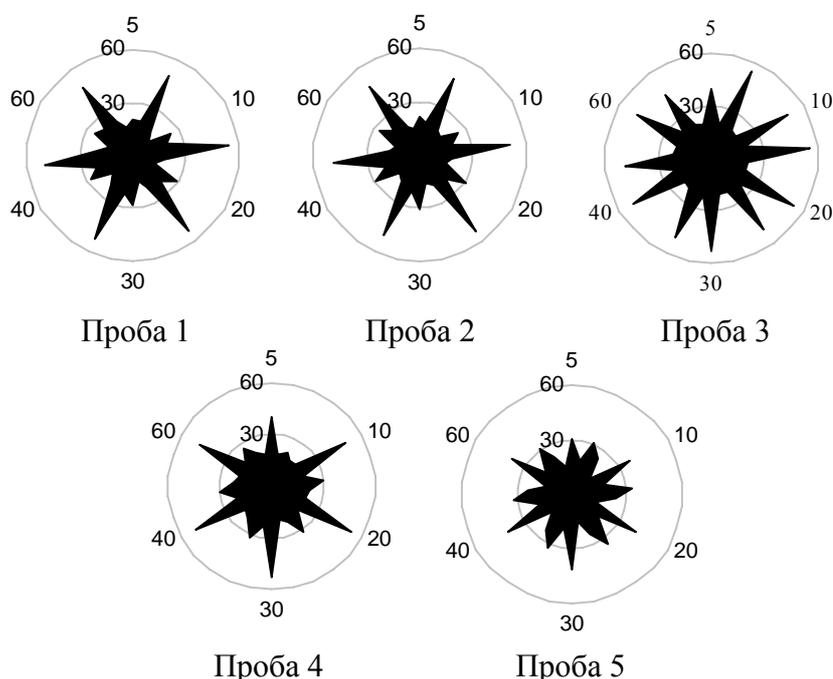


Рис. 4. Кинетические «визуальные отпечатки» РГФ творожных сырков различных производителей с ванилью (пробы 1-5)

Установлено, что пробы 3, 5 содержат смесь искусственных и натуральных ароматических веществ, поскольку соответствуют стандарту 3. Однако, содержание усилителей запаха в пробе 5 значительно ниже, чем в пробах 3, что свидетельствует о корректном соблюдении рецептуры при добавлении ароматических веществ.

Из всех протестированных проб творожных сырков только проба 4 содержит в качестве добавки натуральную ваниль (соответствует стандарту 2). Искусственных усилителей запаха в этой пробе не обнаружено. Выводы подтверждены результатами анализа экстрактов методом ВЭЖХ.

Результаты анализа обобщены в табл 3.

Таким образом, установлено, что нативные легколетучие вещества удерживаются в белковой матрице липофильными поверхностно-активными веществами, а искусственно внесенные синтетические ароматизаторы концентрируются в газовой фазе, формируя аромат продукта.

Таблица 3. Результаты тестирования творожных сырков на присутствие в них искусственных ароматизаторов

№ пробы	Соответствие стандартам	Выводы
1	Стандарт 1	Фальсифицирована
2	Стандарт 1	Фальсифицирована
3	Стандарт 3	Применен ароматизатор идентичный натуральному
4	Стандарт 2	Хорошего качества
5	Стандарт 3	Применен ароматизатор идентичный натуральному

Список литературы

1. Кучменко Т. А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад. 2001. 280 с.
2. Систематические и случайные погрешности химического анализа: Учебное пособие для вузов / Под ред. М. С. Черновьянца. М.: ИКЦ «Академкнига». 2004. 157 с.
3. Крусъ Г. Н., Шалыгина А. М., Волокитина З. В. Методы исследования молока и молочных продуктов. М.: Колос. 2002. 368 с.
4. Тепел А. Химия и физика молока / Пер. с нем. Л. Ф. Теречек. М.: Пищ. пром-сть. 1979. 623 с.



УДК 577.152.1. : 616.323.4

Применение ионообменной хроматографии для очистки глутатионредуктазы из печени крысы в условиях нормы, при токсическом гепатите и введении тиоктовой кислоты

Агарков А.А., Попова Т.Н. Семенихина А.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

Проведена очистка глутатионредуктазы (ГР; КФ. 1.6.4.2) из печени крысы в условиях нормы, при токсическом гепатите и введении тиоктовой кислоты на фоне патологии с помощью фракционирования сульфатом аммония, обессоливания на сефадексе G-25, ионообменной хроматографии на ДЭАЭ-целлюлозе, концентрирования на ячейке Millipore, гель-хроматографии на Тоаурpearl HW-65. Были получены гомогенные ферментные препараты ГР из печени животных контрольной группы, крыс, подвергнутых токсическому гепатиту, и животных с патологией, которым вводили тиоктовую кислоту, с удельной активностью 1,19, 2,42, 1,64 Е/мг белка; степень очистки составила 108, 105, 109 соответственно. При окрашивании пластинок ПААГ после электрофореза с помощью нитрата серебра фермент во всех случаях проявлялся в виде одной основной полосы с электрофоретической подвижностью $R_f = 0,23 \pm 0,01$, что свидетельствует о гомогенности полученных ферментных препаратов

Ключевые слова: крыса, печень, гепатит, тиоктовая кислота, свободнорадикальное окисление, глутатионредуктаза

Purification of glutathione reductase (GR; EC 1.6.4.2) from rat liver in conditions of norm, at toxic hepatitis and introduction of thioctic acid at pathology with the help of fractionation by ammonium sulfate, gel-filtration on Sephadex G-25, ion-exchange chromatography on DEAE-cellulose, concentration on cell Millipore, gel-chromatography on Toyopearl HW-65 has been carry out. Homogeneous enzymes preparations of GR from liver of control group animals, rats with toxic hepatitis, and animals with a pathology which were subjected to treatment of thioctic acid, with specific activity 1.19, 2.42, 1.64 E/mg of protein have been obtained; the degree of purification was 108, 105, 109 accordingly. After electrophoresis enzyme in all cases was revealed as one band with electrophoretic mobility $R_f = 0.23 \pm 0.01$.

Введение

В развитии токсического гепатита существенную роль играют свободнорадикальные процессы. Имеющиеся данные позволяют предполагать, что активные формы кислорода (АФК), образующиеся в реакциях митохондриального и микросомального окисления при неполном восстановлении кислорода до воды, а также в реакциях окисления токсических веществ (в частности, CCl_4 оксидазами

семейства P₄₅₀), принимают непосредственное участие в развитии повреждения гепатоцитов [1-2].

Поэтому актуальной проблемой остается поиск антиоксидантных веществ, способных инактивировать свободные радикалы и препятствовать их образованию. Перспективной в этом плане является тиоктовая кислота (ТК). В организме ТК образует динамичную окислительно-восстановительную систему, которая участвует в переносе ацильных групп в составе многокомпонентных ферментных систем. Основное значение имеет её участие в качестве кофактора в окислительном декарбоксилировании альфа-кетокислот. Антиоксидантный эффект ТК обусловлен наличием двух тиоловых групп в молекуле, а также способностью связывать молекулы радикалов и свободное тканевое железо [3,4]. ТК не только обладает самостоятельным антиоксидантным потенциалом, но и обеспечивает мощную поддержку работы других антиоксидантных звеньев в организме. В этом отношении её протекторное действие тесно связано с гомеостазом в системе глутатиона [5].

За счет функционирования последнего, как компонента неферментативного звена АОС, обеспечивается непосредственная детоксикация АФК, свободных радикалов и гидропероксидов. Восстановленный глутатион также является необходимым кофактором глутатионпероксидазной /глутатионредуктазной системы (ГП/ГР), выполняющей детоксикацию перекиси водорода и органических пероксидов. При этом образуется окисленный глутатион (GSSG). [6,7]. Восстановление GSSG происходит в ходе ГР – реакции, функционирование которой осуществляется только при постоянном притоке в реакцию восстановительных эквивалентов в форме NADPH.

Теоретическая часть

ГР катализирует НАДФ-зависимое восстановление одной молекулы окисленного глутатиона до двух молекул восстановленной его формы [8,9]. Было установлено, что существование тиоловых групп в молекуле фермента обеспечивает акт взаимодействия с GSSG посредством формирования смешанного дисульфида: фермент-SH+GSSG=фермент-SS-G+ GSH [10,11].

Глутатионредуктаза из эритроцитов человека представляет собой димер с молекулярной массой 105 кДа, состоящий из двух идентичных субъединиц, каждая из которых состоит из 478 аминокислотных остатков и содержит четыре структурных домена. Субъединицы связаны между собой дисульфидной связью, являющейся центром симметрии молекулы глутатионредуктазы. Каждая полипептидная цепь содержит одну молекулу FAD, 30% - альфа-спиральных участков и 30% -бета-складчатых структур. Субъединица молекулы фермента включает три структурных домена: ФАД - содержащий (домен F), НАДФН – связывающий (домен N) и контактный (домен С), соединяющий субъединицы молекулы ГР. Активные центры расположены на «стыке» 4 доменов: домен F, N, С одной субъединицы и домена с другой субъединицы. Полипептидная цепь ГР «начинается» в домене F проходит домен N, затем снова через домен F и заканчивается в домене С. Отмечается, что субстраты ГР: НАДФН и GSSG связываются по разные стороны субъединицы. В центре домена F и домена N находится β-структурные области, состоящие, соответственно, из 5 и 4 параллельных тяжей. Отмечается заметное сходство структур доменов F и N. Главное различие между ними определяется α-спиральными участками в домене F, ФАД и НАДФН связываются ферментом в

«открытых» конформациях и занимают приблизительно эквивалентные положения в соответствующих доменах [12,13].

Эксперимент

В качестве объекта исследования использовали печень самцов белых лабораторных крыс (*Rattus rattus* L.) массой 150-200 г. животных содержали на стандартном рационе в виварии.

Для создания модели экспериментального токсического гепатита использовали четыреххлористый углерод – органоспецифический токсин, обладающий гепатотропным эффектом. Крысам с помощью специального зонда в пищевод вводили CCl_4 в виде 33% раствора в вазелиновом масле из расчета 64 мкл токсина на 100 г веса животного [14]. Забой животных производили на 4 сутки после введения токсического агента. Контрольным животным вводили соответствующую аликвоту вазелинового масла.

Животные были разделены на 4 экспериментальные группы: I – норма (интактные животные, которых содержали в условиях стандартного режима виварии); II – животные, подвергнутые интоксикации CCl_4 ; III – группа интактных животных, которым вводили ежедневно, внутривентриально ТК в дозе 35 мг/кг, в течение 4-х дней эксперимента; VI – группа животных с токсическим поражением печени, которым вводили ежедневно, внутривентриально ТК в дозе 35 мг/кг, в течение 4-х дней эксперимента [15].

Печень крысы извлекали под наркозом после многократного перфузирования ледяным физиологическим раствором и использовали для дальнейших исследований.

Активность фермента определяли спектрофотометрически на СФ-56 при 340 нм. О скорости реакции судили по падению оптической плотности в результате окисления NADPH. Измерение активности проводили в 50 мМ калий-фосфатном буфере (pH=7,4), содержащем 1мМ ЭДТА, 0,80 мМ глутатион окисленный, 0,16 мМ NADPH. За единицу активности (Е) принимали количество фермента, катализирующее образование 1 мкмоль продукта реакции за 1 мин при 25⁰С. Реакцию начинали внесением ферментного препарата. Содержание белка определяли по методу Лоури и соавт.

Очистка ГР из печени животных всех исследуемых групп включала несколько стадий:

1. Для получения гомогената навеску печени гомогенизировали в фарфоровой ступке в 4-х кратном объеме охлажденной среды выделения, содержащей 0,1 мМ трис-НСl-буфер (pH=7,6), содержащий 1 мМ ЭДТА, 1% β-меркаптоэтанол. Гомогенат фильтровали и центрифугировали при 7000g в течение 12 мин. Полученную белковую смесь использовали для фракционирования белков сульфатом аммония. Определение границ высаливания ГР из белкового раствора проводили путём ступенчатого повышения градиента концентрации $(NH_4)_2SO_4$ в гомогенате печени. Кристаллический сульфат аммония добавляли к гомогенату в количестве, соответствующем нижней границе насыщения (40%). Смесь центрифугировали при 13000 g в течении 10 мин. Осадок отбрасывали, а к надосадочной жидкости добавляли $(NH_4)_2SO_4$ в количестве, соответствующем верхнему пределу насыщения (70%). После центрифугирования при 15000 g в течении 15 мин получали осадок, содержащий ГР. Полученный осадок ресуспендировали в 4 мл среды выделения.

2. Обессоливание на сефадексе G-25. Освобождение белковой смеси от низкомолекулярных примесей осуществляли с помощью гель-фильтрации через колонку с сефадексом G-25 (1,5 × 20 см). В качестве элюирующей среды использовали 0,01 М трис-HCl-буфер (pH = 7,6), содержащий 0,1 ммоль/л ЭДТА, 1% β-меркаптоэтанол. Скорость элюции составляла 20 - 25 мл/час, её регулирование осуществлялось путем изменения гидростатического давления. Каждую фракцию объемом 2 - 3 мл анализировали на присутствие ферментативной активности. Фракции, обладающие максимальной ферментативной активностью, объединяли и использовали для дальнейшей очистки.

3. Ионообменная хроматография на ДЭАЭ-целлюлозе. Обессоленный раствор фермента наносили на колонку с ДЭАЭ-целлюлозой (1,2 × 13 см), уравновешенную элюирующей средой, применяемой в ходе очистки на предыдущей стадии. Для очистки ГР использовали ступенчатый градиент концентраций KCl в элюирующем буфере. Элюирующая среда содержала вышеназванные ингредиенты. В ходе ионообменной хроматографии фермент десорбировался с колонки в ступенчатом градиенте KCl 50-100 ммоль/л. Скорость элюции – 30-40 мл/ч. Каждую фракцию объемом 1,5 – 2,0 мл анализировали на присутствие ферментативной активности ГР.

4. Фракции, относящиеся к пику активности объединяли и концентрировали в ячейке Millipore. Для этого использовали мембраны, пропускающие буферный раствор с низкомолекулярными белками (до 50 кДа). ГР, имеющая молекулярную массу около 104 кДа, оказывалась в остаточном объеме.

5. Хроматография на колонке с Toyopearl HW-65. Калибровку колонки с Toyopearl HW-65 осуществляли с помощью набора белков-метчиков с известными молекулярными массами. Ферментный препарат наносили в объеме 2 мл. Элюцию проводили со скоростью 20 мл/час средой того же состава, что и на предыдущих стадиях с добавлением 100 мМ KCl, собирали фракции объемом по 1,5 мл и анализировали на присутствие ферментной активности, а также на содержание белка во фракции.

Гомогенность активной фракции фермента определяли с помощью электрофореза, который проводили в 7,5% полиакриламидном геле (ПААГ) по методу Дэвиса. Универсальное окрашивание белков в геле осуществляли с использованием нитрата серебра. Все этапы выделения и очистки фермента осуществляли при температуре 0⁰-4⁰С.

Опыты проводили в 3-4 кратной биологической повторности, аналитические определения для каждой пробы – в двух повторностях. Данные обрабатывали с использованием стандартных статистических методов [16].

Обсуждение результатов

С помощью 108-, 105- и 109 - кратных очисток были получены ферментные препараты ГР с удельной активностью 1,19 и 2,42, 1,64 Е/мг белка из печени крыс контрольной группы, животных подвергнутых токсическому гепатиту и крыс с патологией, которым вводили тиоктовую кислоту (табл. 1).

При окрашивании пластинок ПААГ после электрофореза с помощью нитрата серебра фермент как в норме, так и в экспериментальных группах проявлялся в виде одной основной полосы с электрофоретической подвижностью $R_f = 0,23 \pm 0,01$, что свидетельствует о гомогенности ферментного препарата (рис.1). Необходимо отметить, что в гомогенате печени крыс с экспериментальным токсическим гепатитом наблюдалось увеличение удельной активности ГР в 2,1 раза. Вероятно,

этот результат обусловлен функционированием компенсаторных механизмов организма в ответ на развитие окислительного стресса при токсическом гепатите. Однако, введение тиоктовой кислоты животным с токсическим гепатитом приводило к изменению удельной активности ГР в сторону нормы. Возможно, данный эффект имеет место в связи с проявлением тиоктовой кислотой протекторных свойств, что приводит к снижению уровня свободнорадикального окисления.

Таблица 1 Результаты очистки глутатионредуктазы из печени крыс контрольной группы, подвергнутых токсическому гепатиту и животных с патологией, которым вводили тиоктовую кислоту (ТК)*

Стадия очистки	Условия опыта	Общая активность $E_{\text{общ}}$	Количество белка, мг	Удельная активность, Е/мг белка	Выход, %	Степень очистки
Гомогенат	норма	2,67±0,11	243±9,66	0,011±0,0004	100	1
	гепатит	6,40±0,29	276±11,98	0,023±0,0084	100	1
	Гепатит+ТК	4,25±0,18	283±13,87	0,015±0,0006	100	1
Фракционирование $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	норма	2,44±0,09	198±9,85	0,013±0,0006	91	1,2
	гепатит	6,10±0,27	203±10,18	0,037±0,0018	95	1,6
	Гепатит+ТК	3,84±0,15	142±7,09	0,027±0,0007	90,4	1,8
Хроматография на сефадексе G-25	норма	2,29±0,08	115,00±5,77	0,020±0,0006	86	1,82
	гепатит	5,44±0,28	109,00±5,48	0,050±0,0028	85	2,2
	Гепатит+ТК	3,23±0,13	90,00±4,45	0,036±0,0014	76	2,4
Хроматография на ДЭАЭ-целлюлозе	норма	1,21±0,04	1,98±0,08	0,600±0,0271	45	54,5
	гепатит	1,85±0,11	1,65±0,06	1,120±0,0514	29	49
	Гепатит+ТК	1,35±0,05	1,63±0,07	0,830±0,0414	31,8	55,3
Ультрафильтрация с помощью ячейки Amicon	норма	0,94±0,04	1,23±0,05	0,760±0,0349	35	69
	гепатит	1,79±0,07	1,25±0,04	1,430±0,0598	28	62
	Гепатит+ТК	1,12±0,04	1,17±0,05	0,960±0,0354	26	64
Хроматография на Toyopearl HW-65	норма	0,25±0,01	0,21±0,01	1,190±0,0498	9,3	108
	гепатит	0,61±0,02	0,25±0,03	2,420±0,1132	9,5	105
	Гепатит+ТК	0,41±0,01	0,25±0,01	1,640±0,0658	9,6	109

*Примечание: в таблице обсуждаются статистически достоверные различия при $P \leq 0,05$.

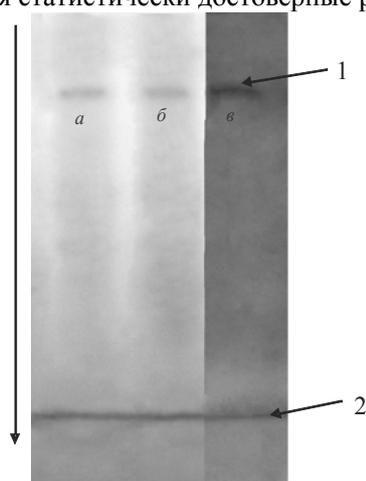


Рис.1. Электрофореграмма глутатионредуктазы из печени крыс в норме (а), при экспериментальном токсическом гепатите (б) и при введении тиоктовой кислоты крысам с патологией(в): 1 – зона локализации фермента, 2 – фронт маркера (бромфеноловый синий); стрелкой показано направление движения белка при электрофорезе

Установлено, что в ходе ионообменной хроматографии на колонке с ДЭАЭ-целлюлозой фермент из печени животных всех исследуемых групп десорбировался в виде одного пика при 100 мМ концентрации KCl (рис. 2). После нанесения ферментного препарата на колонку сначала наносили 20 мл среды элюции (0,1 мМ трис-HCl-буфер (pH 7,6), содержащий 1 мМ ЭДТА, 1% β-меркаптоэтанол), а затем 20 мл 50 мМ раствора KCl для десорбции сопутствующих белков. Это позволило увеличить степень очистки ГР в 30,1 раза в условиях нормы, в 22,3 раза при экспериментальном токсическом гепатите и в 23,1 раза при введении тиоктовой кислоты животным с патологией. Использование в качестве завершающего этапа очистки фермента гель-хроматографии на колонке с Тоаурpearl HW-65 способствовало получению гомогенного фермента и определению молекулярной массы фермента. Выявлено, что молекулярная масса ГР из печени представленных групп животных составляет $104 \pm 4,47$ кДа. По-видимому, данные условия эксперимента не влияют на четвертичную структуру молекулы фермента, что подтверждено с помощью электрофореза в ПААГ с добавлением 0,1% додецилсульфата Na.

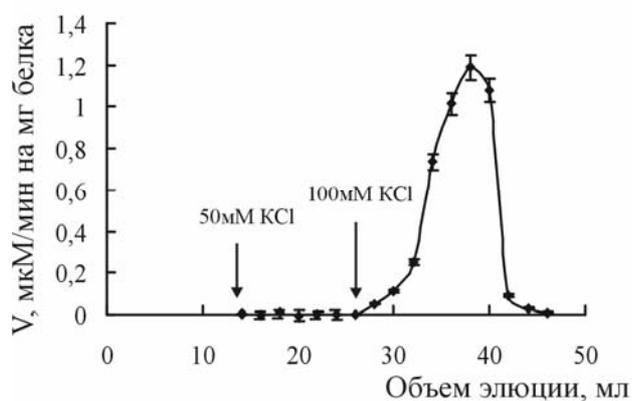


Рис. 2 Элюция глутатионредуктазы из печени крыс исследуемых групп животных в ходе хроматографии на ДЭАЭ-целлюлозе

Работа поддержана финансированием Министерства образования и науки РФ по программе "Развитие научного потенциала высшей школы" РНП.2.1.1.4429

Список литературы

1. Дудник Л.Б., Виксна Л.М., Майоре А.Я. Пероксидное окисление липидов и его связь с изменением состава и антиокислительных свойств липидов при коматогенных формах острого вирусного гепатита В // *Вопр. мед. хим.* 2000. Т.6. С.46-52.
2. Park K.I. Transplantation of neural stem cells: cellular and gene therapy for hypoxic - ischemic brain injury // *Yonsei Med. J.* 2000. V.41. N6. P. 825-835.
3. Deneke, S.M. Thiol-based antioxidants // *Curr.Top. Cell Regul.* 2000. V. 36. P. 151-180.
4. Self, W.T., Tsai, L., Stadtman, T.C. Synthesis and characterization of selenotrisulfide-derivatives of lipoic acid and lipoamide // *Natl. Acad. Sci. USA.* 2000. V.97. N. 23. P. 12481-12486.
5. Щербак А.В. Метаболическая терапия: доказуемые перспективы, оправдавшиеся надежды // *Здоровье Украины.* 2002. № 10. С. 37-59.
6. Кения М.В. Лукши А.И., Гуськов Е.П. Роль низкомолекулярных антиоксидантов при окислительном стрессе // *Успехи современной биологии.* 1993. Т. 113. Вып. 4. С. 456-469.

-
7. Кулинский В.И. Колесниченко Л.С. Структура, свойства, биологическая роль и регуляция глутатионпероксидазы // Успехи современной биологии. 1993. Т.113. №1. С. 107-123.
 8. Зиямутдинова З. К. Холмухамедова Н.М. Изменение процессов перекисного окисления липидов и содержания индивидуальных ганглиозидов, фосфолипидов в печени крыс с токсическим экспериментальным гепатитом // Вопр. мед. хим. 1991. Т.37. Вып.5. С.16-18.
 9. Helle R. Andersen Low activity of superoxide dismutase and high activity of glutathione reductase in erythrocytes from centenarians // Age and Ageing. 1998. V.27. P.643-648.
 10. Charles E. Mile, Thompson E. Thomas, Langdon G. Robert Hepatic Glutathione Reductase I. PURIFICATION AND GENERAL KINETIC PROPERTIES // J. Biol. Chem. 1962. V. 237. N. 5. P.1596-1600.
 11. Millerand Holly, Al Claibornej Peroxide Modification of Monoalkylated Glutathione Reductase stabilization of an active-site cysteine-sulfenic acid // J. Biol. Chem. 1991. V. 266. N 29. P. 19342-19350.
 12. Krauth-Siegel R.L. Glutathione reductase from human erythrocytes. The sequences of the NADPH domain and of the interface domain // Eur. J. Biochem. 1982. V. 121. P. 259-267.
 13. Schirmer R.H. Structural comparison of the flavoenzyme glutathione reductase with other proteins // Biomol. Struct. 1978. V.1. N. 6. P.33-38.
 14. Федорова Н.Ю. Состояние системы глутатионпероксидазы-глутатионредуктазы в стимулированном к регенерации органе и ее роль в клеточной пролиферации: автореф. дис. ... канд. биол. наук / Н.Ю. Федорова. – ВГУ. Воронеж. 1999. – 24 с.
 15. Макеева А.В. Исследование воздействия тиоктовой кислоты на свободнорадикальный гомеостаз в тканях крыс при патологиях, сопряженных с оксидативным стрессом: автореф. дис. ... канд. биол. наук / А.В. Макеева – ВГУ. Воронеж. 2007. – 24 с.
 16. Ллойд Э. Ледерман У. Справочник по прикладной статистике М.: Финансы и статистика. 1990. - С.493-513.



УДК 620.193

Температурная и концентрационная (по H^+) зависимости диффузии водорода через стальную мембрану в хлоридных растворах

Вигдорович В.И., Алексашина Е.В.

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Аннотация

Изучена температурная зависимость потока диффузии водорода через стальную мембрану из кислых хлоридных растворов с постоянной ионной силой и концентрацией ионов водорода ($5 \cdot 10^{-3} - 0,9$) моль/л в широком температурном интервале при компромиссном потенциале. Оценена доля адсорбированного водорода, удаляемая абсорбцией в металл как функция температуры и кислотности среды

Ключевые слова: мембрана, углеродистая сталь, кинетика, адсорбция, абсорбция, диффузия, водород, концентрация, потенциал коррозии.

Dependence of hydrogen diffusion flux through the steel membrane on temperature ($20 - 80^\circ$) has been studied in the aqueous chloride solutions at the corrosion potential. The influence of temperature and medium acidity on the portion of hydrogen absorbed with the metal has been estimated.

Введение

Соотношение скоростей реакции выделения водорода (РВВ, i_K) и его диффузии в твердую фазу (i_H) удобно выражать посредством коэффициента

$$\rho = i_H / i_K,$$

граничные условия которого, на первый взгляд, очевидны [1]:

1. $\rho = 0$, когда удаление $N_{адс}$ – продукта реакции Фольмера



обусловлено исключительно последней стадией РВВ, протекающей по уравнению Гейровского



или Тафеля



независимо от того, какая из реакций (1), (2) или (3) является замедленной.

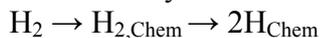
2. $\rho = 1$ – теоретически возможный случай, когда весь $N_{адс}$ переходит в твердую фазу ($N_{абс}$)



3. $0 < \rho < 1$ – наиболее часто реализуемый вариант.

4. $\rho > 1$. Это соотношение, в принципе, возможно, если параллельно протекает процесс образования $H_{адс}$, идущий без переноса заряда через границу раздела фаз. На подобные маршруты, в частности, указывается в [1–5].

Согласно [2], подпотенциальный $H_{адс}$ (по терминологии авторов) появляется на поверхности Pt, Pd, Ir, Rh при потенциалах (E) более положительных, чем E равновесного водородного электрода. Его свойства, по [2], практически идентичны H_{Chem} – продукту хемосорбции H_2 из газовой фазы на каталитически активных металлах с последующей деструкцией по H-связи:



Другим маршрутом посадки $H_{адс}$ без переноса заряда через границу раздела фаз является деструкция, в частности, на Fe, хемосорбированных молекул растворителя [3 – 5].

Величина ρ на железной мембране в водных сульфатных средах систематически снижается с ростом катодной поляризации ее входной стороны (BC) [6]. Подобная картина наблюдается в этиленгликолевых, и этанольных растворах HCl [7–9], в том числе и содержащих стимуляторы наводороживания (C_5H_5N , $HAsO_4^{2-}$, $(NH_2)_2CS$) при различной концентрации воды (0,1 – 90 мас. %). В ряде случаев зависимость $i_H = f(E_K)$ проходит через максимум [7,8], где E_K – потенциал электрода в условиях сдвига BC мембраны в катодную область. В целом, характер функции $i_H = f(E_K)$ не зависит от природы сольватной формы разряжающегося протона (H_3O^+ , $C_2H_4(OH)_2H^+$, $C_2H_5OH_2^+$), молекул растворителя, сольватирующих поверхность металла (H_2O , $C_2H_4(OH)_2$, C_2H_5OH), анионов кислоты (SO_4^{2-} , Cl^-).

Наблюдается систематическое снижение ρ при катодной поляризации стальной мембраны с ростом концентрации восстанавливаемых доноров протонов ($E_{кат} = const$). Качественный характер такой зависимости не определяется природой и составом смешанного растворителя [7, 8]. Указанный эффект интерпретирован посредством надповерхностной $H_{адс}^r$ и подповерхностной $H_{адс}^s$ форм адсорбированного водорода [10,11] и зависимости константы равновесия



от статистической суммы состояния системы [10]. Наличие различных форм адсорбированного водорода на металлах отмечается рядом авторов и обобщено в [12]. Однако до сих пор отсутствуют данные о характере связи диффузии водорода через стальную мембрану со скоростью ее коррозии. Неизвестна и зависимость $\rho = f(C_{H^+})$ при $E_{кор}$.

Целью настоящей работы явилось изучение связи потока диффузии водорода через стальную мембрану (i_H) с ее коррозией в тех же условиях и характера зависимости $\rho = f(C_{H^+})$ при $E_{кор}$ в широком интервале температур, когда с существенной скоростью (i_a) протекает ионизация металла, $i_a = i_K$ (i_K – скорость реакции выделения водорода (РВВ)) и значительную роль могут играть промежуточные продукты стадийной ионизации.

Методика эксперимента

Величину i_K оценивали из скорости коррозии углеродистой стали Ст3 при компромиссном потенциале и сопоставляли с i_H , полученным по методике [13,14] в средах, не содержащих окислителя.

Исследования проведены в водных солянокислых растворах с постоянной ионной силой μ и составом электролита $x \text{ M HCl} + (1-x) \text{ M LiCl}$, полученных насыщением бидистиллированной воды сухим хлористым водородом, образующимся при взаимодействии NaCl с H_2SO_4 (конц), с последующим титрованием щелочью в присутствии фенолфталеина. Затем раствор доводили бидистиллятом до заданной концентрации кислоты. Для поддержания постоянства μ использован LiCl квалификации «ч.д.а.», обезвоженный при $105 - 110^\circ\text{C}$. Коррозионные испытания (2ч., водородная атмосфера, создаваемая барботажем электролитического H_2) проведены в ячейках с рубашками из стекла «Пирекс». Скорость коррозии образцов ($20 \times 15 \times 3 \text{ мм}$) стали Ст3 (с составом, масс. %: $\text{C} - 0,20$; $\text{Mn} - 0,50$; $\text{Si} - 0,15$; $\text{P} - 0,04$; $\text{S} - 0,05$; $\text{Cr} - 0,30$; $\text{Ni} - 0,20$; $\text{Cu} - 0,20$; остальное – Fe) оценивали из данных гравиметрических измерений (точность взвешивания – $5 \cdot 10^{-5} \text{ г}$, термостатирования во всех экспериментах – $\pm 1^\circ\text{C}$ (интервал температур – $20 \dots 80^\circ\text{C}$)) и пересчитывали в электрические единицы с учетом электро-химического эквивалента Fe (II) , равного $1,042 \text{ г/А}\cdot\text{ч}$.

Поляризационные измерения (потенциостат П5827м) проведены на железе «Армко», с рабочей поверхностью 1 см^2 , вмонтированном в оправку из эпоксидной смолы в трехэлектродной ячейке (водородная атмосфера) из стекла «Пирекс» с разделенным шлифом анодным и катодным пространствами. Вспомогательный электрод – гладкая Pt , сравнения – насыщенный хлоридсеребряный или равновесный водородный в том же растворе.

Скорость диффузии водорода через вертикальную стальную (Ст3) мембрану постоянной толщины (300 мкм) и площадью входной стороны $3,63 \text{ см}^2$ оценивали в двухкамерной ячейке типа ячейки Деванатхана (стекло «Пирекс») с рубашкой (воздушная атмосфера). Статистическая обработка экспериментальных данных проведена по методике малых выборок [15] с доверительной вероятностью $0,95$ и константой Стьюдента (τ_α), равной $2,201$. Энергию активации процессов рассчитывали с использованием уравнения Аррениуса в координатах $\ln A = f(1/T)$ [16], где A – экспериментально оцениваемый параметр.

Экспериментальные результаты

Катодная реакция выделения водорода при 20°C протекает на исследуемой стали с кинетическими параметрами $(\partial E / \partial \lg i_K)$, $(\partial E / \partial \lg C_{\text{H}^+})_{C_i, i_K}$ и $(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{\text{H}^+})_E$, равными соответственно $0,1 \text{ В}$, $0,07 \text{ В}$ и $0,8$ (насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения) и $(\partial \eta_H / \partial \lg i_K)_{C_i}$, $(\partial \eta_H / \partial \lg C_{\text{H}^+})_{C_i, i_K}$ и $(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{\text{H}^+})_{\eta_H} - 0,1 \text{ В}$, $0,035 \text{ В}$ и 0 (измерения относительно равновесного водородного электрода в том же растворе, i_K – скорость РВВ). Следовательно, РВВ в изученных условиях, по крайней мере при 20°C , протекает по механизму разряд – рекомбинация (реакции (1),(3)) с первой замедленной стадией.

В полулогарифмических координатах скорость коррозии ($i_{\text{кор}}$) углеродистой стали, протекающей исключительно за счет водородной деполяризации, линейно повышается с ростом температуры (рис. 1).

В области малых концентраций H_3O^+ величина $(\partial \lg i_{\text{кор}} / \partial T)$ слабо зависит от C_{H^+} , составляя $0,026 \pm 0,002 \text{ A}/(\text{M}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ и увеличивается до $0,077 \pm 0,006$ с ростом кислотности.

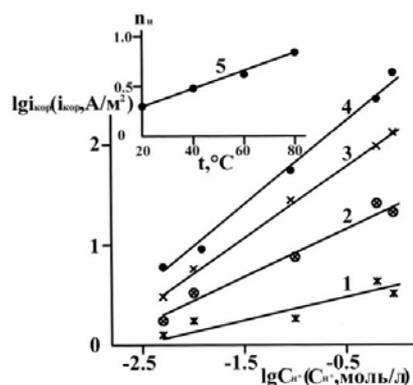


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии стали Ст3 от кислотности раствора (1 – 4) и порядка процесса по концентрации ионов водорода (5) от температуры t , $^\circ\text{C}$: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80. 5 – $5 \cdot 10^{-3}$ – $9 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Водородная атмосфера. Здесь и далее постоянная ионная сила, равная 1

Соответственно возрастает и эффективная энергия активации коррозии с 4 – 5 до 12 – 13 кДж/моль (таблица), остающаяся, однако, по абсолютной величине в пределах, указывающих, что во всей изученной области C_{H^+} наблюдается, видимо, диффузионный контроль процесса. Имеется в виду энергия активации интегрального процесса коррозии с несколькими сопряженными реакциями в предположении, что одна из них (катодная, либо анодная) является лимитирующей, хотя в идеале подобный подход справедлив лишь по отношению к одной конкретной стадии. Однако, в ряде случаев использование подобной кажущейся энергии активации позволяет глубже понять особенности процесса.

Таблица. Зависимость кажущейся энергии активации (E_a) коррозии углеродистой стали в водных растворах HCl от C_{H^+} ($\mu = 1$) в температурном интервале 20 – 80 $^\circ\text{C}$.

C_{HCl} , моль/л	0,005	0,01	0,1	0,5	0,9
E_a , кДж/моль	4	5	12	13	13

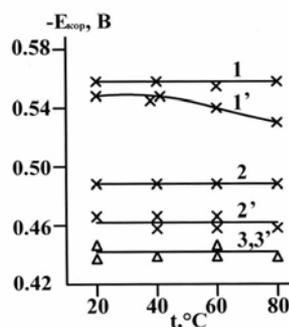


Рис. 2. Зависимость потенциала коррозии углеродистой стали от температуры сразу после погружения в раствор (1 – 3) и после 2-х часовой выдержки в нем (1' – 3'). C_{H^+} , моль/л: 1, 1' – $5 \cdot 10^{-3}$; 2, 2' – 10^{-2} ; 3, 3' – 10^{-1} . Водородная атмосфера

Подобный подход к оценке E_a допустим, так как $E_{кор}$ практически не зависит от C_{H^+} (рис. 2).

Поток диффузии водорода через стальную мембрану при потенциале коррозии ее входной стороны возрастает с повышением температуры растворов (рис. 3, $C_{HCl} = const$).

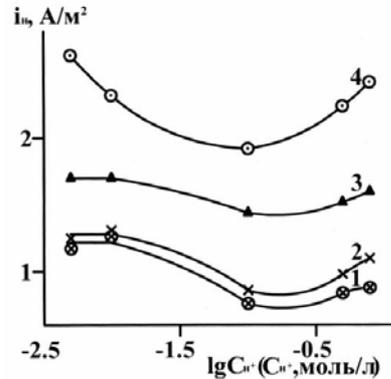


Рис. 3. Зависимость потока диффузии водорода через стальную мембрану при потенциале коррозии ее входной стороны от температуры. C_{H^+} , моль/л: 1 – $5 \cdot 10^{-3}$; 2 – 10^{-2} ; 3 – 10^{-1} ; 4 – $5 \cdot 10^{-1}$; 5 – $9 \cdot 10^{-1}$. Атмосфера – воздух

Зависимость i_n от концентрации носителей кислотных свойств носит гораздо более сложный характер (рис. 4). В интервале $20 - 60^\circ C$ при низкой кислотности ($5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$ моль/л H^+) в пределах ошибки эксперимента концентрационный эффект отсутствует (рис. 4, кривые 1 – 3). Затем, с ростом кислотности, в координатах i_n , $lg C_{H^+}$ функция проходит через минимум, положение которого не зависит от температуры.

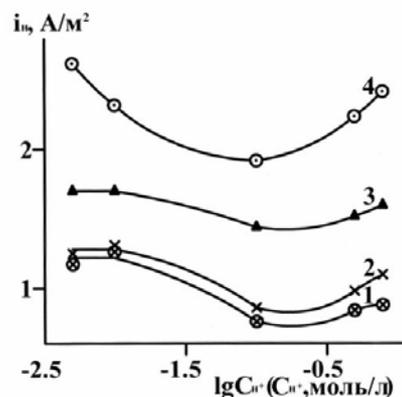


Рис. 4. Зависимость потока диффузии водорода через стальную мембрану при $E_{кор}$ ее входной стороны от концентрации ионов водорода.
t, °C: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80

Величина ρ , а, следовательно, и доля $N_{адс}$, удаленная за счет абсорбции его металлом, уменьшается с ростом температуры (рис. 5) и в интервале $60 - 80^\circ C$ приближается к нулю ($C_{H^+} \geq 0,1$ моль/л). Влияние повышения температуры следует оценивать двояко:

– в роли фактора, ингибирующего наводороживание, если исходить из сопоставления скоростей посадки атомарного водорода на поверхность входной

стороны мембраны по реакции Фольмера (1) и его удаления посредством твердофазной диффузии;

– как стимулирующий фактор, если учитывать возрастание абсолютной величины i_H .

Одновременно коэффициент ρ существенно возрастает по мере снижения кислотности среды (рис. 5).

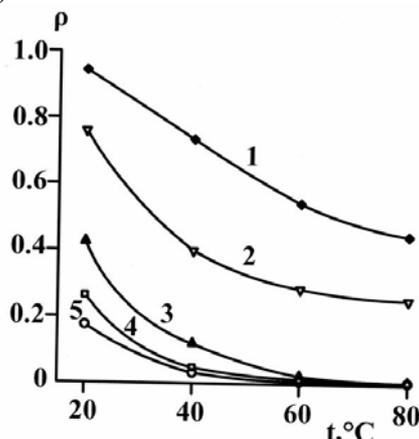


Рис.5

Рис. 5. Зависимость коэффициента ρ от температуры и концентрации HCl в водных растворах с составом электролита x М HCl + $(1-x)$ М LiCl при потенциале коррозии входной стороны стальной мембраны. C_{H^+} , моль/л: 1 – $5 \cdot 10^{-3}$; 2 – 10^{-2} ; 3 – 10^{-1} ; 4 – $5 \cdot 10^{-1}$; 5 – $9 \cdot 10^{-1}$.

Продолжительность эксперимента – 2 часа, атмосфера – воздух

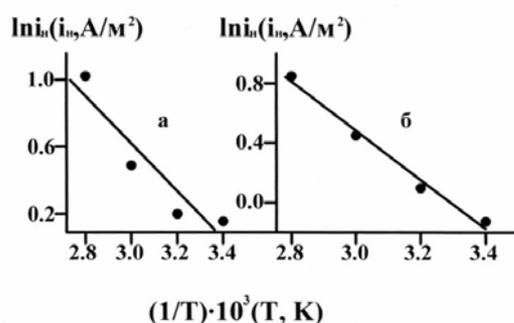


Рис. 6. Связь скорости диффузии водорода через стальную мембрану при $E_{кор}$ с обратной температурой в водных растворах HCl. C_{H^+} , моль/л: а – $5 \cdot 10^{-3}$; б – $9 \cdot 10^{-1}$

Этот эффект наиболее сильно выражен в растворах HCl с наименьшей кислотностью (рис. 3, $5 \cdot 10^{-3}$ – 10^{-2} моль/л H^+). Причем, если при 20°C концентрационный эффект изменения величины ρ наблюдается во всем изученном интервале концентраций HCl, а его значение приближается к 1 ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л H^+), то с ростом температуры ($t \geq 60^\circ\text{C}$) – он практически отсутствует ($\rho \rightarrow 0$). Таким образом, в условиях катодной поляризации входной стороны стальной мембраны [9] и при $E_{кор}$ имеет место единая картина в водных, этиленгликолевых и этанольных растворах HCl. Этим исключается зависимость рассматриваемого эффекта от сольватной формы разряжающегося протона (H_3O^+ , $C_2H_4(OH)_2H^+$ и $C_2H_5OH_2^+$) и природы адсорбированных на поверхности ВС мембраны молекул растворителя. Ранее было показано, что его нельзя однозначно связать с потенциалом ВС и, следовательно, зарядом поверхности мембраны.

Зависимость величины i_H от температуры в Аррениусовских координатах [16] удовлетворительно описывается уравнением прямой линии при всех изученных C_{H^+} . В качестве примера приведены экспериментальные результаты в наименее ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л H^+) и наиболее (0,9 моль/л) кислых растворах (рис.6). Рассчитанные из них кажущейся энергии активации диффузии через мембрану [16] не зависят от C_{H^+} и составляют $2,4 \pm 0,3$ кДж/моль, указывая на диффузионный контроль процесса.

Обсуждение результатов

Зависимость $i_{кор}$ и i_H от концентрации ионов водорода существенно различаются (рис. 1 и 4). Экспериментальные результаты, характеризующие связь $i_{кор}$ с C_{H^+} , позволяют оценить кажущийся порядок скорости коррозии по ионам водорода. Его величина находится в пределах 0,3 – 0,8 (рис. 1, кривая 5) качественно коррелирует со значениями $(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{H^+})_E$ и $(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{H^+})_{\eta_H}$. В первом приближении, коррозия стали в исследуемых условиях контролируется кинетикой реакции выделения водорода. Экспериментально наблюдаемые различия величин $(\partial \lg i_{кор} / \partial \lg C_{H^+})_{E_{кор}}$ и $(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{H^+})_E$ объясняются следующим. В условиях абсорбции водорода, когда суммарный процесс при $E_{кор}$ протекает по схеме (1), (4), происходит ассимиляция одного электрона (стадия (1)), что обуславливает возможность ионизации стали.

Рассмотрим некоторый теоретический случай с $\rho = 1$. Он предполагает, что стадиями (2) и (3) пренебрегают, а реакция (1) имеет место, т. е. реализуется ассимиляция электрона, а, следовательно, и ионизация металла, отдающего этот электрон. Но так как суммарно такой катодный процесс с $\rho = 1$ протекает через последовательные стадии разряда (1) и абсорбции (4), целесообразно применительно к коррозии металла назвать его водородно-абсорбционной деполяризацией.

Таким образом, при $0 < \rho < 1$ реально реализуются два параллельных процесса катодной деполяризации (в отсутствие других окислителей, кроме H_3O^+):

- классическая водородная деполяризация со стадиями (1), (3), т.е. РВВ;
- водородно-абсорбционная деполяризация, протекающая по стадийно-му механизму (1), (4).

Вопросы, касающиеся второго вида катодной деполяризации: природа и возможная величина вклада в интегральную ассимиляцию электронов и его экспериментальное подтверждение, влияние ряда стимуляторов наводороживания стали (тиомочевина и мочевина) на этот процесс подробно рассмотрены в [17]. Скорости этих вполне самостоятельных видов катодной деполяризации по-разному зависят от C_{H^+} (изотермические условия), что и определяет отсутствие равенства

$$(\partial \lg i_{кор} / \partial \lg C_{H^+})_{E_{кор}} = (\partial \lg i_K / \partial \lg C_{H^+})_E$$

Так как вклад водородно-абсорбционной деполяризации снижается с ростом температуры (новые изотермические условия), то с ее повышением величины $(\partial \lg i_{кор} / \partial \lg C_{H^+})_{E_{кор}}$ и $(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{H^+})_E$ сближаются (рис.5), что подтверждает предложенную интерпретацию. В пределе $(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{H^+})_E$ характеризует не интегральный порядок, а его величину в условиях протекания только РВВ (без

абсорбции водорода металлом). Тогда при катодном контроле коррозии величины $(\partial \lg i_{кор} / \partial \lg C_{H^+})_{E_{кор}}$ и $(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{H^+})_E$ должны быть равны.

В первом приближении, представляется неожиданным увеличение кажущейся энергии активации коррозии в 2,5 – 3 раза с ростом C_{H^+} в интервале $0,01 \leq C_{H^+} \leq 0,10$ моль/л (таблица), хотя в том и в другом случаях процесс контролируется диффузией. Дело в том, что в области малых объемных концентраций H^+ ($5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$ моль/л) РВВ контролируется объемной диффузией их подвода, что было показано исследованиями с использованием вращающегося дискового электрода [7]. В растворах с $C_{H^+} \geq 0,5$ моль/л этот процесс, видимо, контролируется латеральной диффузией $H_{адс}$ [7], определяющей кинетику скоростьопределяющей стадии (3). Это, вероятно, и приводит к резкому возрастанию кажущейся энергии активации коррозии. Здесь нет противоречия с указанием ранее на то, что процесс, протекающий по маршруту (1), (3) лимитируется скоростью стадии (3). Это как раз и наблюдается в [7] именно в области повышенных C_{H^+} (0,1 – 0,99 моль/л).

Зависимость в координатах $i_H, \lg C_{H^+}$ имеет экстремумы (рис. 4), которыми, в зависимости от температуры, являются как максимумы, так и минимумы (80°C). Это указывает на наличие, по крайней мере, двух противоположно действующих факторов, которыми не являются природа адсорбированных молекул растворителя, потенциал входной стороны стальной мембраны и сольватная форма разряжающегося протона [7].

Характер связи величин i_H (рис. 4) и ρ (рис. 5) с концентрацией ионов водорода, видимо, является следствием общих факторов. Ими является наличие различных форм адсорбированного водорода, в частности, надповерхностной H^r (raised) и подповерхностной H^s (subsurface) [10,11], на наличие которых указано выше. В [18] постулируется, что H^r – форма определяет протекание реакции (3), а H^s – стадии (4). Константа равновесия (5), выраженная через степени заполнения поверхности металла различными формами адсорбированного водорода Θ_H^r и Θ_H^s , определяется, как отмечалось ранее, статистической суммой состояний системы ССС [10]. Рассмотрим это понятие более подробно. В статистической механике Максвелла-Больцмана различимы лишь молекулы различных, но не одинаковых энергетических уровней. Обмен положением первых в фазовом пространстве дает новое микросостояние [19]. Пусть N_i – число частиц i -того энергетического уровня. Тогда $N = \sum_i N_i$ и $N = N_0 \sum_i \phi \exp(-e_i/kT)$.

$$\text{Откуда } \sum_i \phi \exp(-e_i/kT) = N/N_0,$$

где e_i – энергия i -тых частиц, отсчитанная от нулевого уровня e_0 . $\phi = C_i/C_0$ – относительное число ячеек фазового пространства, соответствующее энергии e_i по сравнению с таковым для e_0 . N_0 – число частиц на низшем энергетическом уровне, k – константа Больцмана. Величина $\sum_i \phi \exp(-e_i/kT)$, обусловленная свойствами частиц рассматриваемого вещества и не связанная с его массой, представляет собой сумму статистических состояний системы. Она отражает многообразие энергетических состояний частиц системы и относительную вероятность этих состояний по сравнению с низшим энергетическим уровнем. Вопрос более подробно

рассмотрен в [20], а влияние различных факторов на характер связи i_H с потенциалом электрода, концентрацией и сольватной формой ионов водорода, природой растворителя – в [1].

Обозначим ССС через Z , приняв Z_1 для исходного и Z_2 – для состояния системы после возрастания числа адсорбированных атомов на единицу. Далее примем Z_3 – ССС адсорбента в частном состоянии, когда определенный g - или s -центр достоверно занят атомом водорода, Z_4 – если он же достоверно свободен

Согласно [10],

$$\gamma^i = q^i / p^H .$$

В свою очередь,

$$\begin{aligned} p^H &= Z_1 / Z_2 , \\ q^i &= Z_3 / Z_4 . \end{aligned}$$

Таким образом γ^i является функцией Z . Когда в соответствии с Z $\lg \gamma$ сравнительно мал [1, рис. 7], величина p также невелика, и, как показано расчетами в [10], она должна иметь тенденцию к повышению с ростом $\lg \gamma$. Это обусловлено тем, что, с одной стороны, $\Theta_H^S \ll \Theta_H^r$, а с другой, степень заполнения поверхности формой $H_{\text{адс}}^s$ растет быстрее, чем $H_{\text{адс}}^r$. Подобная картина, видимо, удовлетворительно коррелирует с изменением C_{H^+} в интервале 0,99 – 0,10 М [1]. Со снижением кислотности на порядок $\lg \gamma$ повышается в такой мере, что Θ_H^S возрастает существенно быстрее Θ_H^r , и p должен быстро увеличиваться, что и наблюдается экспериментально. Отметим, что количественно характер связи между Θ^S и Θ^r как функция статистической суммы системы $Me - H_{\text{адс}}$ детально рассмотрен в [10], а в [1] приведены графические зависимости, базирующиеся на результатах [10]. В [10] получены пределы величин Θ^S и Θ^r , как степеней заполнения поверхности адсорбированным надповерхностным и подповерхностным водородом. При этом важно, что H^S не абсорбирован металлической фазой. Это именно адсорбированный водород, что обсуждается в [12].

Зависимость $i_H = f(C_{H^+})$ имеет более сложный вид (рис. 4), чем $p = f(C_{H^+})$. Видимо, абсолютная величина потока твердофазной диффузии более чувствительна и к другим факторам, помимо ССС, влияющим на поведение системы, чем его относительные значения.

Заключение

1. При интерпретации закономерностей, определяющих скорость коррозии стали в кислых хлоридных растворах, необходимо учитывать как кинетику процесса классической водородной, так и закономерности адсорбционно-водородной деполяризации, обусловленной поглощением водорода металлом.

2. Вид зависимостей $i_{\text{кор}} = f(C_{H^+})$ и $i_H = f(C_{H^+})$ в хлоридных средах заметно различается. Вторая функция имеет колоколообразный вид, который не связан с адсорбцией молекул растворителя, потенциалом входной стороны мембраны и сольватной формой разряжающегося протона.

3. Характер функций $i_H = f(C_{H^+})$ и $p = f(C_{H^+})$ обусловлен наличием различных форм адсорбированного водорода и статистической суммой состояний системы $Me - H_{i, \text{адс}}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 08-03-97516-р и 08-08-12034офи

Список литературы

1. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Зарапина И.В., Матвеева М.В. Влияние катодной поляризации стальной мембраны и кислотности среды на соотношение скоростей реакции выделения водорода и его твердофазной диффузии в спиртовых растворах HCl. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 7. С. 843 – 850.
2. Jerkiewicz G., Zalfaghari A. Comparison of Hydrogen Electrodesorption from the Electrolyte with Hydrogen Adsorption from the Gas Phase. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. № 4. P. 1240 – 1246.
3. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Глотова Р.В. К исследованию механизма химического растворения железа в кислых спиртовых средах. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 8. С. 1877 – 1878.
4. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Кинетические закономерности и возможный механизм химического растворения металлов в сильноокислых спиртовых и водно-спиртовых средах. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 2. С. 162 – 171.
5. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Кинетика и механизм растворения ряда металлов в сильноокислых спиртовых средах. // Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки. 1996. Т. 1. № 1. С. 25 – 34.
6. Zakroczymski T., Szklarska – Smialowska Z., Smialowski M. Effect of Promoters on the Permeation of Electrolytic Hydrogen through Steel. // Werkstoff und Korrosion. 1976. V. 27. S. 625 – 630.
7. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. Влияние катодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов HCl. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 5. С. 514 – 520.
8. Вигдорович В.И., Копылова Е.Ю. Влияние катодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов HCl, содержащих As (V). // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 180 – 184.
9. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Зарапина И.В., Шель Н.В., Матвеева М.В. Некоторые вопросы реакции выделения водорода и его диффузии через стальную мембрану. // Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. № 11. С. 86 – 91.
10. Хориути Д., Тоя Т. Поверхностные свойства твердых тел // Под ред. Грина М.М. М.: Мир. 1972. С. 11 – 103.
11. Тоя Т., Ито Т., Иши И. Две формы водорода на поверхности металла. // Электрохимия. 1978. Т. 14. №5. С.703 – 710.
12. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Различные формы адсорбированного водорода и их роль в РВВ и наводороживании металлической фазы в растворах электролитов. // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 12. С. 3 – 10.
13. Кардаш Н.В., Батраков В.В. Методика определения водорода, диффундирующего через стальную мембрану. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С.441 – 444.
14. Кардаш Н.В., Батраков В.В. Влияние состава раствора на диффузию водорода через металлическую мембрану. // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 1. С. 64 – 66.
15. Физико-химические методы анализа (под ред. В.Б. Алесковского и К.Б. Яцимирского). Л.: Химия. 424 с.

16. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. М.: Мир. 2000. 176 с.
17. Вигдорович В.И., Синютина С.Е., Шитикова Е.А. Наличие и вклад водородно-абсорбционной деполяризации при коррозии стали в растворах HCl, содержащих $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. // Вестник Удмуртского университета. 2008. № 8. с. 3 – 12.
18. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Пупкова О.Л., Цыганкова Л.Е. Взаимосвязь кинетики восстановления ионов водорода на железе и потока диффузии водорода в углеродистую сталь в кислых растворах. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 12. С. 1437 – 1445.
19. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии. М.: ГНТИ химической литературы. 1963. Т. 1. С. 328.
20. Левич В.Г. Курс теоретической физики. М.: Наука. 1969. Т. 1. 910 с.



УДК 543.831:547.466

Полимеры с молекулярными отпечатками для пьезокварцевых сенсоров Сообщение 2. Анализ морфологии поверхности пленки коллоксилина

Жиброва Ю.А., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф.,

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Дьяконова О.В., Соколова С.А.

Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Аннотация

Методом сканирующей силовой микроскопии в контактном режиме, режиме фазового контраста и пьезоэлектрического отклика исследована поверхность пленки коллоксилина сорбированная на электроде пьезокварцевого резонатора. Установлено, что поверхность пленки неоднородна, содержит заряженные участки.

Ключевые слова: контактный силовой сканирующий микроскоп, фазовый контраст, пьезоотклик

The surface of colloxiline film was investigated by the method of scanning force microscopy in contact mode, in phase contrast and in piezoelectric response. The films were adsorbed on the electrode of a piezoquartz resonator. It is established, the surface of film was inhomogeneous and contained charged areas.

Keywords: Contact Scanning Force Microscopy, Phase Imaging, Piezoresponse

Введение

В настоящее время для определения содержания свободных аминокислот в биологических объектах, в составе лекарственных препаратов используют спектральные, хроматографические и электрохимические методы анализа. Несмотря на то, что современные аналитические приборы позволяют получать разнообразную информацию о качественном и количественном составе анализируемых объектов их использование, в большинстве своем, требует стационарной лаборатории и высококвалифицированного персонала. Поэтому разработка химических сенсоров становится одним из ключевых направлений аналитической техники.

Особое место среди химических сенсоров занимают пьезокварцевые резонаторы благодаря простоте аппаратуры, экспрессности и высокой чувствительности. Однако остается проблема создания селективных сенсоров. Основным способом решения

которой является нанесение на электроды пьезокварцевых резонаторов химических модификаторов, изменяющих условия сорбции определяемых соединений. В качестве таких модификаторов могут быть использованы тонкие пленки различных органических соединений.

Наиболее перспективными, в последнее время, признаны полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО). Поскольку существует практически неограниченная возможность конструирования сорбентов, селективных к органическим соединениям разных классов.

Анализ поверхностей и межфазных границ дает возможность получать информацию о важных фундаментальных химических процессах, происходящих на поверхности, – коррозии, адсорбции, хемосорбции, окислении, пассивации, диффузии, сегрегации, а также о реакционной способности веществ [1].

Для исследования структуры поверхности полимеров с молекулярными отпечатками успешно применяется сканирующая силовая микроскопия, представляющая собой совокупность методов определения с помощью различных микрозондов локальных механических, электрических, магнитных и других свойств поверхности.

Эксперимент

Полимеры с молекулярными отпечатками – это новый класс высокомолекулярных соединений, обладающих высокой селективностью в процессах концентрирования и разделения. В работе были синтезированы пленки коллоксилина.

Коллоксилин – продукт частичной этерификации целлюлозы азотной кислотой с содержанием азота до 12%, получали при нагревании (333 – 343 К) в течение 5 – 6 минут смеси целлюлозы, концентрированной серной и азотной кислоты. Затем просушивали на кипящей водяной бане, полученный коллоксилин растворяли в смеси этанола и диэтилового эфира (1:3) [2]. В качестве молекулы-шаблона также использовали глицин. Образовавшийся вязкий раствор наносили на электрод пьезокварцевого резонатора.

В работе использовали пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза (угол $35^{\circ}25'$) с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0.3 мм (производство ОАО «Пьезокварц», Москва) с номинальной резонансной частотой 2.5 МГц.

Состояние поверхности полученных пленок исследовали с помощью сканирующего силового микроскопа (ССМ) NT-MDT «Solver» в контактном режиме. Обработку изображений проводили программой ФемтоСкан [3]. Пьезорезонаторы закрепляли в держателе в горизонтальном положении. Сканирование осуществляли зондом фирмы MikroMasch модели NSC-15 длиной 125 ± 5 мкм, жесткость 40 Н/м, резонансная частота 325 кГц.

Обсуждение результатов

Исследование поверхностей пленок коллоксилина проводили в трех режимах: в режиме измерения рельефа поверхности (контактный режим), фазового контраста и пьезоэлектрического отклика. Полученные изображения представлены на рисунках.

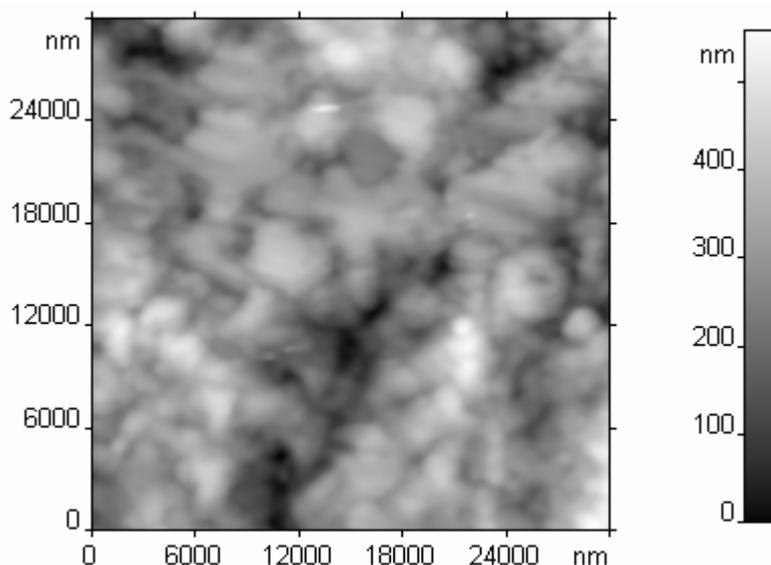


Рис. 1. ССМ изображение коллоксилиновой пленки полученное в контактном режиме

Контактный режим (Рис.1) является основным в сканирующей силовой микроскопии, предназначенный для измерения рельефа поверхности с нанометровым горизонтальным и субнанометровым вертикальным разрешением. В этом режиме микроскоп регистрирует взаимодействие зонда с поверхностью образца за счет сил Ван-дер-Ваальса. Отклонения кантилевера от заданного угла изгиба, вызванные изменением рельефа под зондом в процессе сканирования образца, фиксируются и представляются на компьютере в виде трехмерного изображения рельефа поверхности. Как видно из рисунка, поверхность пленки неоднородна. Перепад высот составляет $\sim 300 - 400$ нм.

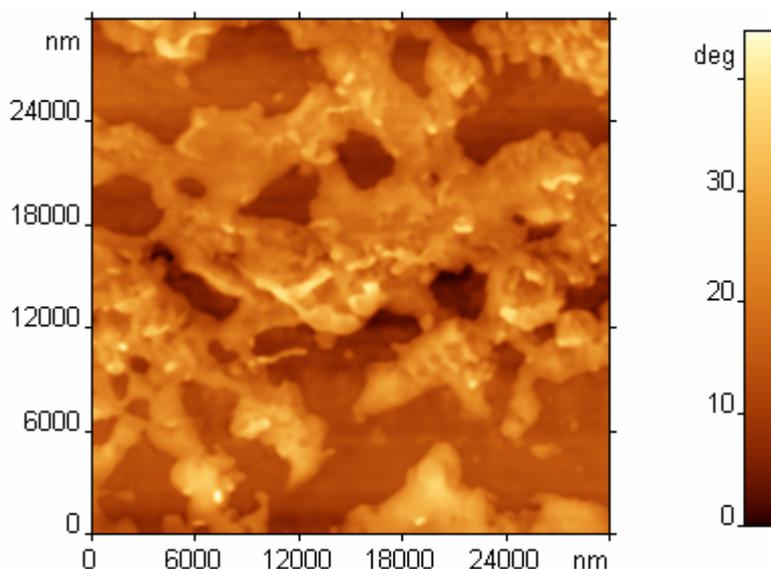


Рис. 2. ССМ изображение коллоксилиновой пленки полученное в режиме фазового контраста

В работе также использован режим фазового контраста (Рис. 2). Он позволяет с высоким пространственным разрешением исследовать неоднородность различных свойств на поверхности материалов. В частности, режим фазового контраста

позволяет различить области, отличающиеся по химическому составу, адгезионным и упругим свойствам. Принцип действия основан на детектировании разности фаз между механическими колебаниями зонда вблизи поверхности образца и электрическим сигналом, возбуждающим эти колебания с помощью пьезопривода.

Режим пьезоотклика (Рис. 3) является уникальным инструментом для исследования локальных пьезоэлектрических свойств материалов. В основе его лежит регистрация локального пьезоотклика материала при приложении переменного электрического поля с помощью проводящего зонда микроскопа. Позволяет с нанометровым пространственным разрешением исследовать доменную структуру сегнетоэлектриков, измерять неоднородность пьезоэлектрических свойств материалов.

Программное обеспечение микроскопа позволяет проводить вычитание или сложение изображений. Так при вычитании изображения поверхности коллоксилиновой пленки в фазовом контрасте из изображения в режиме пьезоотклика проявляются элементы поверхности скрытые при предварительном исследовании (Рис.4).

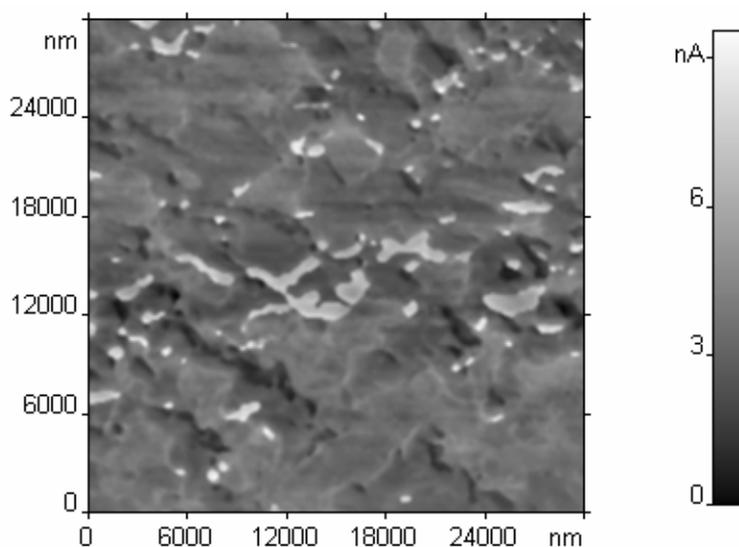


Рис. 3. ССМ изображение коллоксилиновой пленки полученное в режиме пьезоэлектрического отклика

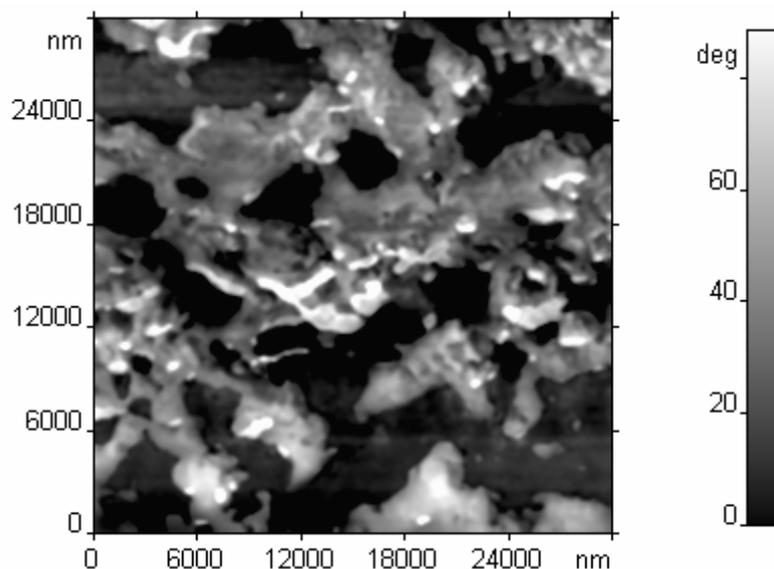


Рис. 4. ССМ изображение коллоксилиновой пленки после сложения изображений

Таким образом, рассмотренные изображения поверхности коллоксилиновой пленки сорбированной на электроде пьезокварцевого резонатора доказывают ее неоднородность. Проведенные исследования поверхности пленки в режиме пьезоэлектрического отклика показали наличие заряженных участков в полимере. При дополнительной обработке изображений выявлены ранее скрытые элементы структуры.

Список литературы

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы./ Пер. с англ. Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М.: Мир, 2004. –Т.2. – 728 с.
2. Шестаков А.С. Высокомолекулярные соединения. – Воронеж.: Изд-во ВорГУ, 2004. – 48 с.
3. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software "FemtoScan Online" - Moscow: Advanced Technologies Center, www.nanoscopy.net



УДК 541.183.123.8

Применение волокнистых полиэлектролитов в качестве носителей α -амилазы

Шкутина И.В., Стоянова О.Ф., Кучеренко Е.Ю., Лунина В.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Аннотация

Рассмотрены некоторые закономерности адсорбционной иммобилизации гидролитического фермента α -амилазы на ионообменниках волокнистой структуры. Исследована сорбционная способность носителей по отношению к ферменту в зависимости от времени иммобилизации, концентрации ионов водорода и белка. Проведено сравнение каталитических свойств свободного и иммобилизованного фермента

Ключевые слова: α -амилаза, волокнистые полиэлектролиты, адсорбционная иммобилизация, гетерогенный биокатализатор, супрамолекулярные комплексы, каталитическая активность

Some regularities of adsorbntional immobilization of α -amylase hydrolyte enzyme on the ion-exchanger of fibrous structure were considered. The adsorbntional aptitude of supporters regarding the enzyme subject to the time of immobilization, pH and protein consentration was investigated. Comparison of catalyte properties of free and immobilized enzyme was carried out.

Введение

В настоящее время ферментные препараты находят широкое применение во многих отраслях промышленности, медицине, сельском хозяйстве. В технологии пищевых продуктов и переработке растительного сырья особая роль принадлежит карбогидразам. В частности, фермент α -амилаза (α -1,4 – глюкоан – 4 – глюконогидролаза, К.Ф. 3.2.1.1) гидролизует α –1,4 – гликозидные связи в крахмале и гликогене с образованием мальтозы и глюкозы [1].

Однако практическое использование нативных биокатализаторов имеет большие трудности, прежде всего это сложность и дороговизна получения достаточных количеств ферментов в чистом виде. Кроме того, приходится сталкиваться с тем, что ферменты при извлечении из природного микроокружения, где они включены в структуру биологических образований, быстро теряют свою активность. Существует и целый набор факторов, не позволяющих стать ферментам “технологичными” катализаторами [2].

Возрастающий интерес к процессу иммобилизации ферментов обусловлен значительными потенциальными возможностями при использовании специфических гетерогенных биокатализаторов, устойчивых к денатурирующим воздействиям среды. Исследование иммобилизации ферментов направлено прежде всего на

получение данных, касающихся оптимизации процесса, предполагающей эффективное сочетание носителя с различными условиями и параметрами системы, обеспечивающее максимальное сохранение активности гетерогенного фермента. Волокнистые ионообменники типа “Фибан” ранее были использованы при иммобилизации амилолитических ферментов глюкоамилазы и инулазы [3-5].

В данной работе представлены результаты адсорбционной иммобилизации α -амилазы на волокнистых полиэлектролитах с различным типом функциональных групп.

Эксперимент

В работе исследован гидролитический фермент α -амилаза *oryzae*. В качестве носителей для иммобилизации α -амилазы были использованы волокна: сульфокатионообменник К-1, амфолит К-3, содержащий в качестве функциональных $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$ и $-\text{COOH}$ группы и карбоксильный катионообменник К-4. Подготовку ионообменников к иммобилизации осуществляли путем кондиционирования и переводом ионообменников в нужную ионную форму [6].

Иммобилизацию α -амилазы проводили адсорбционным методом в статических условиях при температуре 293 К. Соотношение раствор / сорбент было постоянным и составляло 20 мл / 0,2 г. Для поддержания определенного значения рН среды использовали ацетатный (CH_3COOH , CH_3COONa) буфер. Десорбция белка в буферные растворы составляла не более 5%. Общее количество белка в нативных ферментных препаратах определяли методом Лоури, в иммобилизованных ферментах – модифицированным методом Лоури [7]. Каталитическую активность α -амилазы измеряли иодометрическим титрованием. Стандартное отклонение полученных результатов не превышало величину 0,01.

Обсуждение результатов

При иммобилизации α -амилазы на волокнистых полиэлектролитах в первую очередь было определено время достижения равновесия. Представленные на рис.1. кинетические кривые имеют форму, типичную для процессов адсорбции из растворов, происходящих на пористых поверхностях. Адсорбция представляет собой двухстадийный процесс, при этом первая стадия протекает с высокой скоростью, а затем процесс резко замедляется, и скорость второй стадии близка к нулю. Равновесие при иммобилизации амилазы на ионообменниках К-1, К-4 достигается в течение 40 мин, на К-3 – через 2 часа. Данное время было использовано в последующих сорбционных опытах.

Молекула α -амилаза *oryzae* содержит 452 аминокислотных остатка и имеет ярко выраженную двухдоменную структуру. На границе доменов располагается активный центр, включающий радикалы аспарагиновой кислоты (рКа 3,2) и гистидина (рКв 6,9), а также Ca^{2+} - связывающий центр [8]. Область значений рН, при котором происходит связывание фермента с носителями, будет определяться степенью диссоциации функциональных групп активного центра. Проведенные исследования показали, что максимальная сорбция α -амилазы происходит в области изоэлектрической точки белка при рН 5,0-5,5 для К-3, К-4 и 4,0 –5,0 для К-1 (рис.2). Расширение оптимального диапазона рН сорбции для К-1 связано с тем, что

сульфокатионообменник может применяться практически при любых значениях pH водных растворов.

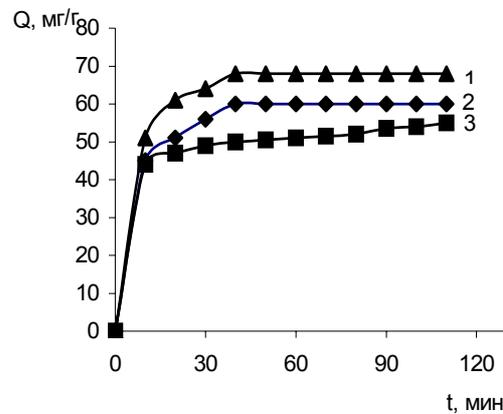


Рис.1. Кинетические кривые сорбции α -амилазы волокнистыми ионообменниками: 1 – К-4, 2 – К-1, 3 – К-3.
Q – количество сорбированной α -амилазы, мг/г; t - продолжительность процесса, ч

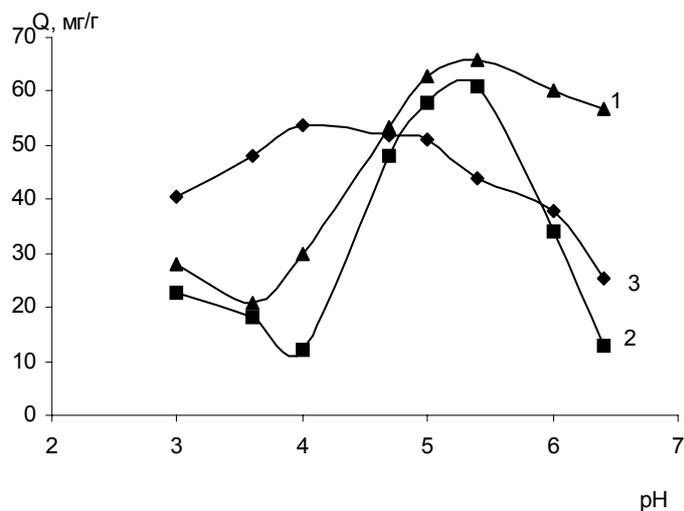


Рис.2. Зависимость количества сорбированной α -амилазы (Q, мг/г) от pH равновесного раствора : 1 – К-4, 2 – К-1, 3 – К-3

Изотермы сорбции α -амилазы представлены на рис.3. Зависимости имеют S-образную форму и удовлетворительно описываются уравнениями Фрейндлиха. В результате образования супрамолекулярных комплексов реализуются водородные, электростатические, вандер-ваальсовы, гидрофобные взаимодействия. Поверхность волокнистых сорбентов обеспечивает большую площадь контакта, множественность и комплементарность на уровне взаимодействий между носителем и белком. Наибольшее количество белка связывается с карбоксильным катионообменником К-4 (69,3 мг/г).

Целью иммобилизации фермента является осуществление гетерогенного супрамолекулярного катализа. Физическая форма, высокая механическая прочность, химическая и осмотическая стойкость волокон дают возможность использовать получаемый биокатализатор в непрерывных процессах, например, в реакторах

колоночного типа. Кроме того, ферменты, включенные в структуру волокон, защищены от инактивирующего воздействия микроорганизмов. Хотя межмолекулярные взаимодействия слабее, чем ковалентные связи, и супрамолекулярные ассоциаты менее стабильны термодинамически, однако они более лабильны кинетически и более гибки динамически [9]. Как показали опыты, иммобилизация α -амилазы на рассматриваемых ионообменниках приводит к незначительному уменьшению каталитической активности по сравнению со свободным ферментом, что свидетельствует о сохранении структуры белка (табл. 1).

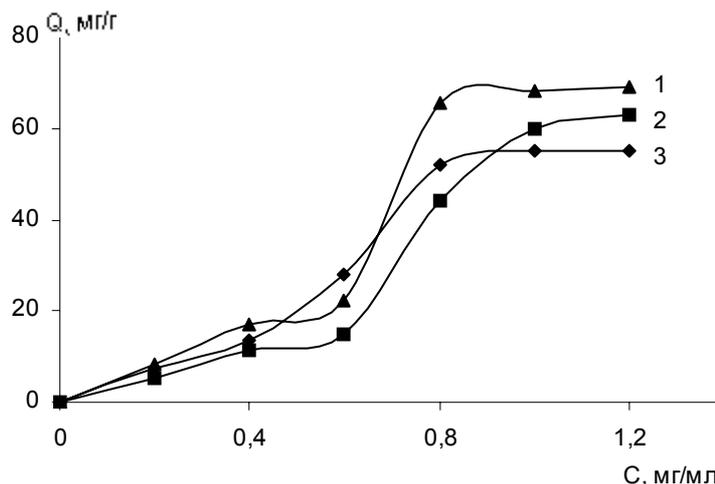


Рис.3. Изотермы сорбции α -амилазы : 1 – К-4, 2 – К-1, 3 – К-3.
С – исходная концентрация белка в растворе, мг / м л

Таблица 1. Каталитическая активность иммобилизованной α -амилазы на волокнистых носителях

Иммобилизованная α -амилаза	Активность, Ед /мг	Процент сохранения активности, %
К-1	2025	81
К-3	1775	73
К-4	2175	87

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о целесообразности использования рассматриваемых волокнистых ионообменников для иммобилизации α -амилазы.

Список литературы

1. Микробные ферменты и биотехнология / Под ред. В.М.Фогарти, К.Бек, К.Т.Кели и др. – М. : Агропромиздат, 1986. – 318 с.
2. Халгаш Я. Биокатализаторы в органическом синтезе. – М. : Мир, 1991. – 204 с.
3. Патент РФ N 2204600. С.12 N 11/08, 9/34. 2003. Способ получения иммобилизованной глюкоамилазы.
4. Особенности адсорбции инулазы на волокнистых полиэлектролитах / И.В. Шкутина [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. – Т.4, №4. – С. 422–427.

5. Шкутина И.В. Особенности адсорбционной иммобилизации глюкоамилазы на волокнистых полиэлектролитах / И.В. Шкутина, О.Ф.Стойнова, В.Ф.Селеменев // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т.78, №6. – С. 1003-1005.
6. Селеменев В.Ф. Практикум по ионному обмену / В.Ф. Селеменев [и др.]. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. у-та, 2004. – 160 с.
7. Chibata I. Industrial application of immobilized enzyme system / I. Chibata // Pure and Appl. Chem. – 1978. – Vol. 50, N 7. – P. 667–675.
8. Корнеева О.С. Карбогидразы: препаративное получение, структура и механизм действия на олиго- и полисахариды / О.С.Корнеева. – Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. у-та, 2001. – 184 с.
9. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. – Новосибирск : Наука, 1998. – 334 с.



УДК 544.725

Исследование состояния поверхности мембранных материалов методом сканирующей зондовой микроскопии

Дьяконова О.В., Соколова С.А.

Воронежский государственный аграрный университет

Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Аннотация

С помощью сканирующего силового микроскопа (ССМ) FemtoScan-001 получены изображения поверхности мембранных материалов синтетического и природного происхождения. На основании экспериментальных данных были рассчитаны основные структурные характеристики: пористость и средний радиус пор. Проведен анализ состояния поверхности пленок различной химической природы

Ключевые слова: сканирующая зондовая микроскопия, мембраны, поры, проводящие каналы

The images of surface synthetical and natural membranace stuffs by Scanning Force Microscope FemtoScan-001 were obtained. The main structural characteristics: porosity and average radius pores were calculated based on experimental data. The analisis of excistence surface films of different chemical nature was made

Введение

Получение новых мембранных материалов, обладающих высокой селективностью, термостойкостью, механической прочностью, является необходимым условием для широкого использования мембранных процессов разделения в решении актуальных технологических и экологических задач. Для выявления механизмов функционирования мембран в различных процессах разделения необходима информация о структурных особенностях не только объемной фазы, но и поверхности мембран, которая может быть получена методом сканирующей зондовой микроскопии.

Метод исследования

Микроскопия является основным методом определения размера наночастиц и получения информации о состоянии поверхности [1, 2, 3]. Прорыв в микроскопии связан с созданием сканирующего зонда, который приводится в контакт с поверхностью, при этом между зондом и образцом устанавливается баланс взаимодействий, который включает силы притяжения и отталкивания (электрические, магнитные, вандерваальсовы). После установления баланса начинается сканирование. Зонд движется строка за строкой над определенным участком поверхности заданной площади, которая определяется числом строк-сканов, их длиной и расстоянием между строками. Движение осуществляется с помощью пьезоманипулятора. Сканирующий зондовый микроскоп характеризуется наличием определенного типа взаимодействия между зондом и образцом, которое используется системой обратной связи для фиксации расстояния зонд – образец при сканировании. Для обеспечения высокой разрешающей способности прибора интенсивность данного взаимодействия должна достаточно резко зависеть от расстояния. Для атомно-силового микроскопа этому условию удовлетворяют силы отталкивания крайних атомов зонда и образца, что позволяет достигать субнанометрового разрешения $\sim 10^{-2}$ нм. Таким образом, зондовая микроскопия позволяет получать топографию поверхности в режиме постоянного взаимодействия.

Методом сканирующей зондовой микроскопии проведено исследование состояния поверхности исследуемых мембран. В работе использовали разновидность сканирующего зондового микроскопа - сканирующий силовой микроскоп ФемтоСкан-001. Исследование образцов проводили на воздухе, в контактном режиме. Мембраны закрепляли в держателе в горизонтальном положении. Сканирование осуществляли зондом фирмы MikroMasch модели CSC-12 длиной 300 ± 5 мкм, жесткость 0.05 Н/м. Зонд устанавливался на не закрепленном конце гибкой консоли – кантилевера. При сближении и контакте зонда с образцом силовое взаимодействие приводило к изгибу кантилевера, величина изгиба фиксировалась прецизионным датчиком. Изгиб определяет контактную силу, а поддержание его величины на заданном уровне в процессе сканирования позволяет «прописать» профиль поверхности.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования в работе выбраны следующие мембраны и мембранные материалы:

1. Перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК с обменной емкостью 0.97 ммоль/см³, полученные щелочным гидролизом 6М раствором *NaOH* сополимера тетрафторэтилена и перфтор-3,6-диоксо-5-метил-8-сульфонилфторид-октена-1 [4].

2. Пленки на основе ароматических полиамидов (ПА), синтезируемых поликонденсацией натриевой соли 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфокислоты и μ -фенилендиамина с хлорангидридом изофталевой кислоты. Пленки готовили из механических смесей в различном соотношении компонентов из растворов в диметилформамиде. Обменная емкость варьировалась от 0.5 - 2.5 ммоль/см³ [5].

3. Пленки на основе сополимера диаминодифенилоксида и диаминодифениламидсульфокислоты (ДАДФО:ДАДФАСК) в мольном соотношении 30%:70% [6].

4. Мембраны на основе хитозана с молекулярным весом $8 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ (Япония). Степень дегидратации $\sim 87\%$. 1% раствор хитозана в воде и уксусной кислоте наносился на стеклянную подложку и выдерживался в течение 24 ч при комнатной температуре, затем в течение 6 ч при 60°C . Полученная пленка обрабатывалась 4% раствором NaOH . Сшивка мембран производилась 0.49% раствором H_2SO_4 , $\text{pH}=1$ [7].

5. Пленки на основе сополимера полиамидосульфокислоты и полиэтиленамина (ПАСК:ПЭА) в соотношении 1:1 [6].

Обсуждение результатов

На рис.1-5 представлены изображения поверхностей исследуемых мембран. Все мембраны по способу получения относят к гомогенным непористым материалам. Однако, как видно из представленных рисунков, для них характерны неоднородности поверхности со значительным количеством глобул полимера. Считается, что углубления между глобулами представляют собой “поры”, составляющие гелевую часть ионообменного материала, содержащую проводящие каналы. Наличие подобных пор облегчает преодоление поверхностного барьера при переносе целевого компонента через мембрану.

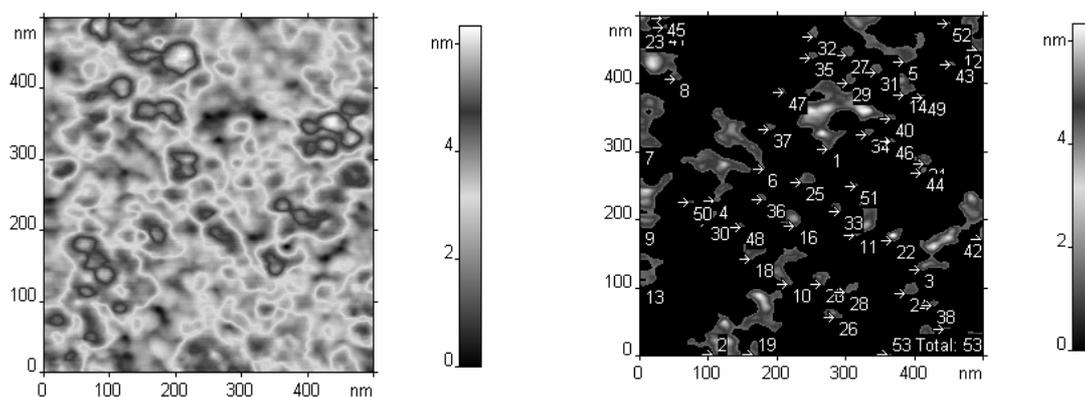


Рис. 1. ССМ-изображение поверхности мембраны МФ-4СК

На основании полученных данных были рассчитаны структурные характеристики поверхности мембран – пористость и средний радиус пор (табл. 1). Наиболее однородными поверхностями обладают промышленные мембраны МФ-4СК и пленки на основе ароматического полиамида, размеры “пор” которых различаются не более чем в 6–7 раз и варьируются от 4 до 30 нм.

Пленки на основе сополимеров ДАДФО:ДАДФАСК и ПАСК:ПЭА характеризуются наличием дефектов – “макропор” средним радиусом 70-90 нм, содержание которых изменяется от 4 до 6% от всей площади поверхности образца. Как было показано ранее [8], подобные дефектные области, вероятно, представляют собой крупные межгелевые фрагменты, не содержащие функциональных групп, и поэтому не могут рассматриваться как проводящие каналы, несмотря на высокую диффузионную подвижность малых молекул воды или спиртов в них [3].

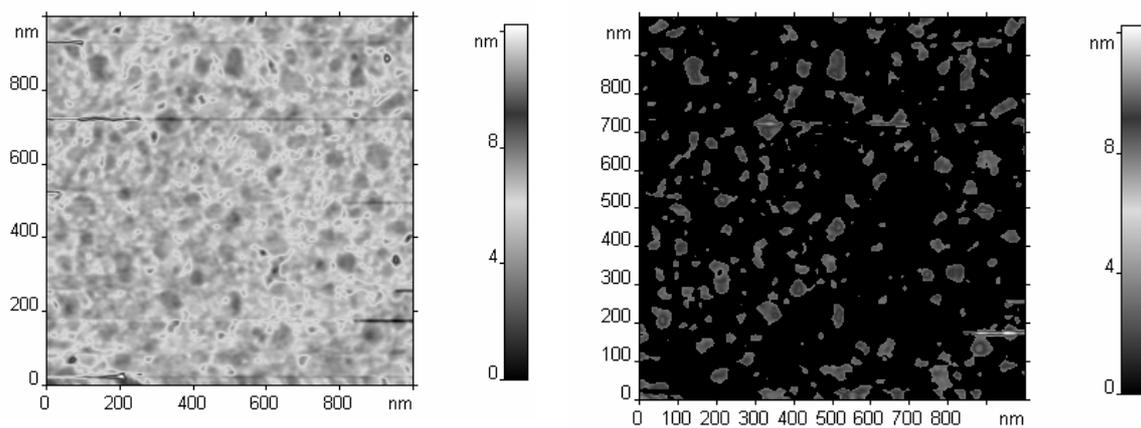


Рис. 2. ССМ-изображение поверхности мембраны на основе сульфосодержащего ароматического ПА

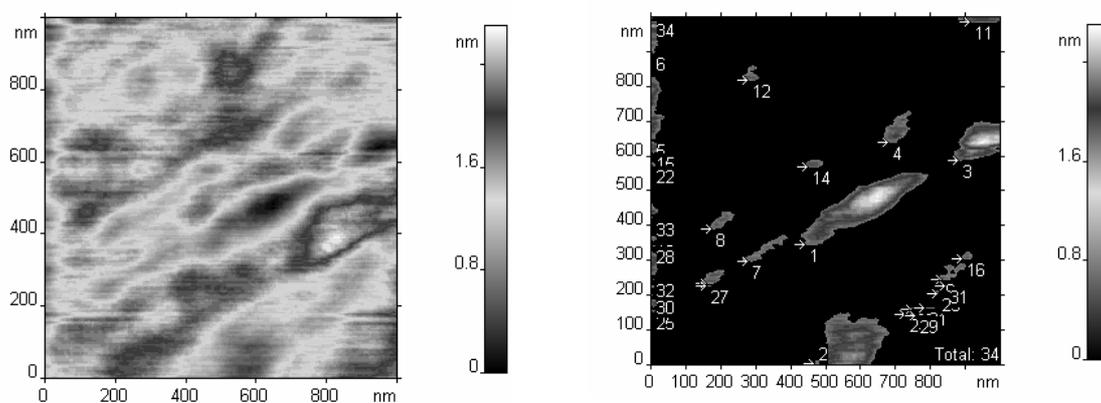


Рис. 3. ССМ-изображение поверхности мембраны на основе сополимера ДАДФО:ДАДФАСК в мольном соотношении 30%:70%

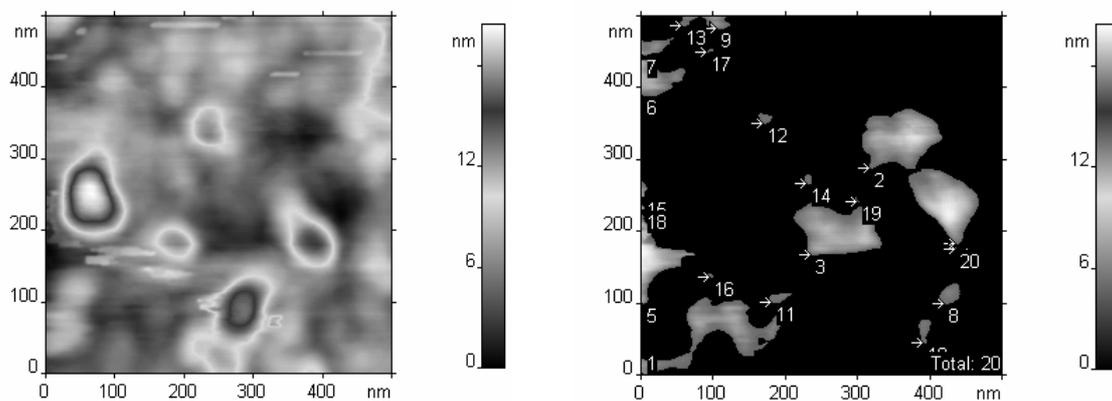


Рис. 4. ССМ-изображение поверхности гомогенной мембраны на основе хитозана

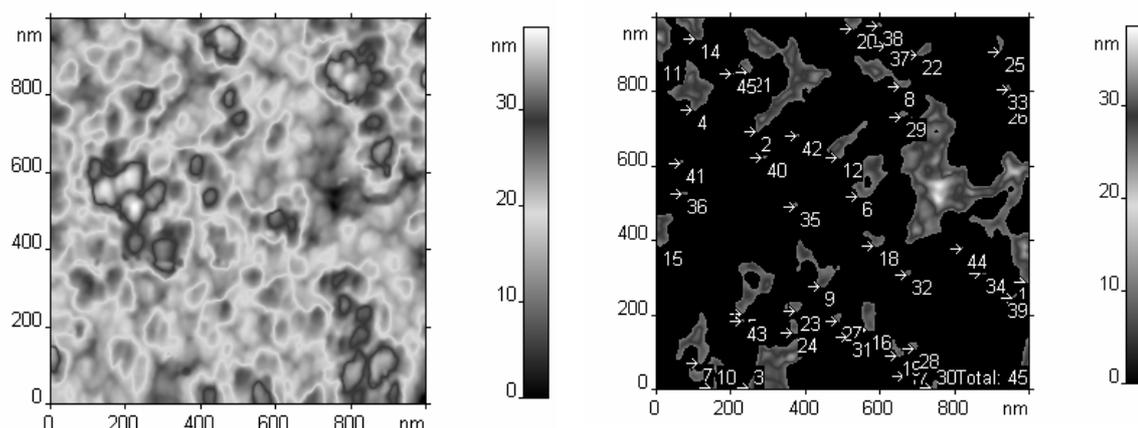


Рис. 5. ССМ-изображение поверхности мембраны на основе сополимера ПАСК:ПЭА

В структуре мембраны на основе природного хитозана содержатся преимущественно “мезопоры”, содержание которых составляет 65% от всей поверхности. Этот факт объясняется увеличением доли аморфных областей матрицы в процессе сшивания серной кислотой, а также возрастанием гидрофильности цепи за счет появления ионизированных аминогрупп. Наличие “мезопор”, содержащих функциональные группы, не только облегчает преодоление поверхностного барьера, но и обуславливает высокие значения коэффициентов самодиффузии воды ($8 \cdot 10^{-10}$ м²/с) в данных мембранах [7].

Таблица 1. Структурные характеристики мембран различной химической природы

Мембрана	“Пористость” P, %	Доля пор, %			
		Крупные 50-100нм	Средние		Мелкие (нанопоры) < 10нм
			50- 25нм	25- 10нм	
МФ-4-СК	15,3	-	15,1	37,7	39,5
Мембрана на основе сульфосодержащего ароматического ПА	19,9	-	30,1	34,8	24,4
Мембрана на основе сополимера ДАФФО:ДАДФАСК	8,7	5,9	32,4	14,7	44,1
Мембрана на основе хитозана	13,4	20,0	10,0	35,0	30,0
Мембрана на основе сополимера ПАСК:ПЭА	16,4	4,4	29,9	12,3	42,3

Заключение

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о неоднородности синтетических мембранных материалов и позволяют сделать вывод о необходимости дальнейшего совершенствования методов синтеза полимерных мембран с целью

исключения процессов дефектообразования и формирования проводящих “мезопор”, содержащих функциональные группы.

Список литературы

1. Сергеев. Г. Б. Нанохимия. М.: КДУ, 2007.- 336с.
2. Зяблов А.Н., Дьяконова О.В., Котов В.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. Состояние поверхности частично и полностью имидизированных мембран на основе полиамидокислоты/ Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж, 2004.- Т.4.-С.244-248.
3. Соколова С.А., Дьяконова О.В., Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А. Особенности структуры ионообменных полиамидокислотных мембран, синтезированных при различной температуре/ Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж, 2007.-Вып.5-С.873-877.
4. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М.:Химия, 1988, 238 с.
5. Кириш Ю.Э., Малкина И. М., Федотов Ю.А. и др./Высокомолекулярные соединения, 1993.- Т.35.-№3.-С.320-324.
6. Yu.E.Kirsh, Yu.A.Fedotov, V.A.Vdovin, V.V.Valuev, O.Yu.Zemlianova, S.F.Timashev. Sulfonate containing aromatic polyamides as materials of pervaporation membranes for dehydration of organic solvents: hydration, sorption, diffusion and functioning/Journal of Membrane Science, 1995.-V.103(1-2).-P.95-103.
7. V.I.Volkov, V.D.Skirda, E.N.Vasina, S.A.Korotchkova, H.Ohya, K.Soontarapa. Self-diffusion of water-ethanol mixture in chitosan membranes obtained by pulsed field gradient nuclear magnetic resonance technique/Journal of Membrane Science, 1998.- V.138.-P.221-225.
8. Котов В.В., Дьяконова О.В., Соколова С.А., Волков В.И. Структура и электрохимические свойства катионообменных мембран на основе частично имидизированной полиамидокислоты/ Электрохимия. М., 2002.- Т.38.- № 8.- С. 994-997.



УДК 543.514:546.562

Равновесие обмена ионов на природном клиноптилолите Дзегви в бинарных системах

Беруашвили Ц. А., Хеладзе Т. А., Такаишвили Н. В.,
Думбадзе Н. П., Сидамонидзе Ш. И.

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили, Грузия, Тбилиси

Аннотация

В работе исследована статика обмена ионов калия, магния, кальция в бинарных солевых системах на Na-форме клиноптилолита (Кл) месторождения Дзегви при температурах 20⁰С и 80⁰С. Показано, что увеличение температуры ведет к снижению селективности Na-Кл к иону K⁺ и, наоборот, к повышению селективности к двухзарядным ионам Mg²⁺ и Ca²⁺. Определены коэффициенты равновесия и оценены энтальпии реакций обмена ионов. Полученные результаты являются основой для развития методов безреагентного двухтемпературного разделения ионов металлов на клиноптилолите

Ключевые слова: клиноптилолит, равновесие, металлы, сорбция

The equilibrium of ion exchange for potassium, magnesium and calcium ions on Na-form of clinoptilolite (Cln) of Dzegvi deposit was studied in bath experiments in binary salt systems at 20⁰С and 80⁰С. It was shown, that selectivity to K⁺ decreases with temperature, while toward bi-charged cations the opposite influence of heating on Cln takes place, the selectivity of Na-Cln to Mg²⁺ and Ca²⁺ increases with temperature. Equilibrium coefficients were determined and enthalpies for ion exchange processes were estimated. The results obtained can be used as the basis for developing the reagent-less dual-temperature methods for separation of metal ions on the clinoptilolite.

Введение

Ионообменные свойства природного цеолита - клиноптилолита (Кл) изучались ранее в ряде работ [1-7]. Интерес к природным цеолитам связан с их относительно высокой обменной емкостью, селективностью к ионам щелочных и щелочноземельных металлов с большими кристаллохимическими радиусами, а также доступностью самих ионообменных материалов [1]. Особый интерес вызывает возможность извлечения ценных минеральных компонентов из природных гидроминеральных источников, в частности, из морской воды, с использованием клиноптилолита [2,3]. В работах Хамизова Р.Х. и сотрудников [3,4], а также в нашей работе [5] была продемонстрирована принципиальная возможность извлечения калия из морской воды без использования каких-либо вспомогательных химических реагентов, только за счет изменения температуры перерабатываемой морской воды. В связи с обнаружением такого эффекта, основанного на терморегулируемой селективности клиноптилолита к ионам металлов, потребовались корректные оценки

термодинамических параметров обмена на основании результатов опытов с модельными растворами и чистыми ионными формами природного сорбента. Иванов В.А. и соавторы [6] исследовали динамическим колоночным методом влияние температуры на обмен щелочных металлов на клиноптилолите месторождений Дзегви, Тедзами и Сокирница. В то же время, приведенные в литературе данные по влиянию температуры на обменную сорбцию магния и щелочноземельных металлов на клиноптилолите [3], недостаточны для физико-химического описания этих процессов. Целью данной работы являлось изучение статистики ионного обмена, в частности, влияния температуры на равновесие в бинарных системах: Na^+ - Ca^{2+} -Кл, Na^+ - K^+ -Кл, Na^+ - Mg^{2+} -Кл, а также оценка термодинамических параметров соответствующих ионообменных процессов на клиноптилолите месторождения Дзегви.

Эксперимент

В работе использовали природный гранулированный туф месторождения Дзегви (Грузия, Мцхетский район) с содержанием клиноптилолита 85% и с полной обменной емкостью Na-формы $\bar{c}_\Sigma = 1.91$ мг-экв/г. Гранулированный материал рассеивали на ситах и выделяли рабочую фракцию с размерами гранул 2.0-2.5 мм. С целью получения монокатионной формы цеолита (Na-Кл) образец (300г) обрабатывали в статических условиях 4 л 1N раствора NaCl при температуре 50°C и встряхивании в течение 3 часов. Затем раствор сливали и сорбент обрабатывали новой порцией 1N раствора NaCl в течение 3 часов при 25°C. Раствор снова заменяли и обработку продолжали до полного исчезновения K^+ в равновесном растворе. На последней стадии Кл отмывали 0,01N раствором NaCl (3л) и сушили в термостате при температуре 120 °C в течение 4 часов.

Эксперименты по ионному обмену проводили в статических условиях путем длительного встряхивания определенных навесок (по 1 г) подготовленных ионных форм воздушно-сухого цеолита с одинаковыми объемами (200 мл) водных растворов хлоридов металлов различной концентрации (не более $4.2 \cdot 10^{-2}$ г-экв/л). Достижение равновесия контролировали по совпадению двух последних данных по содержанию катионов в растворе, полученных через промежутки времени в 2-3 ч. Количественный анализ равновесных растворов и определение содержания катионов металлов осуществляли методом пламенной фотометрии с использованием фотометра модели PFP7 (JENWAY).

Равновесные концентрации сорбируемых компонентов в фазе ионообменника для каждого из опытов рассчитывали по известной формуле:

$$\bar{c}_i = \frac{(c_{0,i} - c_i) \cdot V}{m \cdot 1000} \quad (1)$$

где: $c_{0,i}$ и c_i - исходная и равновесная концентрации i -компонента в растворе в мг-экв·л⁻¹, V - объем раствора в мл., m - масса клиноптилолита в граммах. Концентрацию ионов натрия в равновесных растворах c_{Na} определяли экспериментально, концентрацию в сорбенте (мг-экв/г) определяли из условия материального баланса: $\bar{c}_{Na} = \bar{c}_\Sigma - \bar{c}_i$.

Результаты и их обсуждение

На рис.1-3 представлены изотермы бинарного обмена K^+ - Na^+ , Ca^{2+} - Na^+ Mg^{2+} - Na^+ при значениях температуры $20^{\circ}C$ и $80^{\circ}C$. Полученные результаты позволяют сделать следующие заключения:

- для всех исследованных систем изотермы сорбции компонентов практически линейны вплоть до соответствующих концентраций в фазе сорбента $\bar{c}_i = 1$ мг-экв/г (до эквивалентной доли сорбируемых ионов металлов в клиноптилолите $Y_i = \bar{c}_i / \bar{c}_{\Sigma} = 0.5$);

- температура существенно влияет на равновесие обмена ионов, при этом:

- сорбция ионов калия, при прочих равных условиях, уменьшается с повышением температуры;

- сорбция двухзарядных ионов: Ca^{2+} и Mg^{2+} , увеличивается с повышением температуры.

В таблице 1 представлены результаты расчетов равновесных параметров обмена ионов Me^{z+} - Na^+ , проведенных с использованием полученных данных.

Коэффициенты селективности (однократного разделения) рассчитывали по формуле:

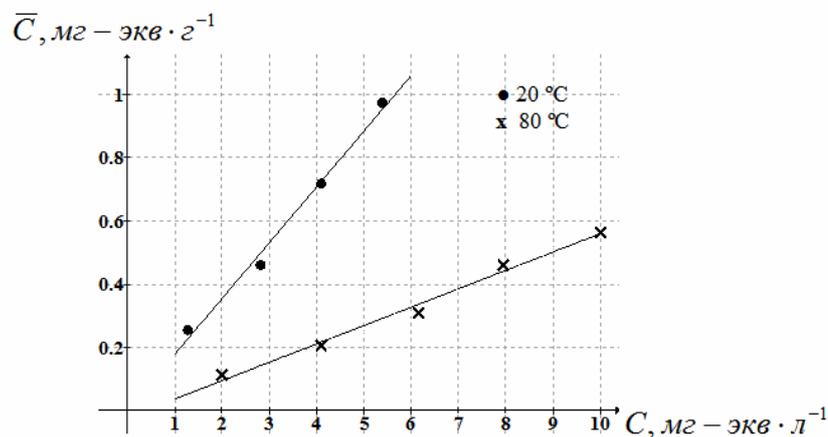


Рис. 1. Изотермы сорбции K^+ в системе $KCl - Na - KCl$

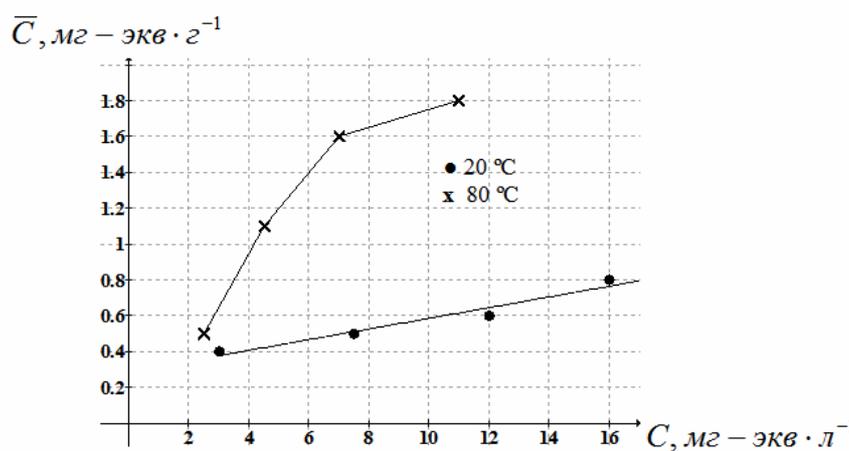


Рис. 2. Изотермы сорбции Ca^{2+} в системе $CaCl_2 - Na - KCl$

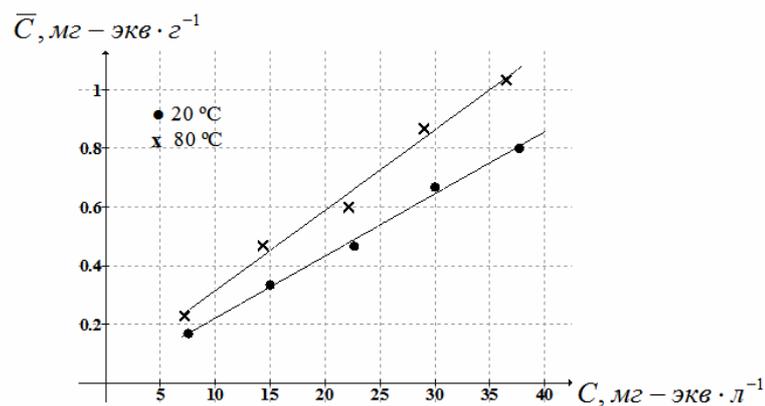


Рис. 3. Изотермы сорбции Mg^{2+} в системе $MgCl_2 - Na - Cl$

$$\alpha_{Na^+}^i = \frac{\bar{c}_i \cdot c_{Na^+}}{c_i \cdot \bar{c}_{Na^+}} = \frac{Y_i}{1 - Y_i} \frac{1 - X_i}{X_i} \quad (2)$$

где: X_i - эквивалентная доля i -компонента в равновесном растворе.

Очевидно, что коэффициент селективности представляет собой отношение соответствующих равновесных коэффициентов распределения: $\alpha_{Na}^i = \Gamma_i / \Gamma_{Na}$ (отношение коэффициентов Генри - в линейной области изотерм).

Коэффициенты равновесия ионного обмена рассчитывали по формуле:

$$\tilde{K}_{Na}^i = \left(\frac{\bar{c}_i}{c_i} \right)^{\frac{1}{z_i}} \frac{c_{Na}}{\bar{c}_{Na}}, \quad (3)$$

Таблица 1. Равновесные параметры обмена ионов в линейной области изотерм

Катионы	$\Gamma_i = \bar{c}_i / c_i$ (мл/г)		α_{Na}^i		\tilde{K}_{Na}^i	
	20 ⁰ С	80 ⁰ С	20 ⁰ С	80 ⁰ С	20 ⁰ С	80 ⁰ С
Na ⁺	34.4	33.9	-	-	-	-
K ⁺	172.9	58.5	5.03	1.73	5.03	1.73
Mg ²⁺	17.4	27.3	0.51	0.81	0.12	0.16
Ca ²⁺	33.8	152.9	0.98	4.51	0.17	0.37

Энтальпии ионообменных процессов, в предположении, что ΔH мало зависит от температуры, определяли с использованием соотношения Вант-Гоффа в интегральном виде

$$\ln \frac{\tilde{K}_{Na}^i(T_1)}{\tilde{K}_{Na}^i(T_2)} = -\frac{\Delta H_n}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4)$$

где: T - абсолютная температура в К, а \tilde{K}_{Na}^i - исправленные коэффициенты равновесия, определяемые соотношением:

$$\tilde{K}_{Na}^i = \left(\frac{\bar{c}_i}{a_i} \right)^{\frac{1}{z_i}} \frac{a_{Na}}{\bar{c}_{Na}} \quad (5)$$

где a_i и a_{Na} - активности i -го компонента и иона натрия в равновесных растворах.

Для разбавленных растворов, использованных в экспериментах, значения активностей компонентов считали близкими к значениям соответствующих концентраций, т.е. предполагали $\tilde{K}_{Na}^i \approx \tilde{K}_{Na}^i$.

Для существенной области заполнения клиноптилолита целевыми компонентами ($Y \leq 0.65$), в которой изотермы сорбции близки к линейным, а коэффициенты равновесия практически не меняются, допустимо предположение о равенстве дифференциальных и интегральных энтальпий. (7). В таблице 2 оценок термодинамических параметров.

Таблица 2. Изменения энтальпии в ионообменных процессах на клиноптилолите Дзегви

Процесс обмена	$K^+ \rightarrow Na^+$	$Ca^{2+} \rightarrow Na^+$	$Mg^{2+} \rightarrow Na^+$
ΔH (кДж/г-экв)	-15.37	11.20	4.14

Следует отметить, что процесс ионообменной сорбции K^+ имеет экзотермический характер (происходит с выделением тепла) и энтропийный вклад в сдвиг равновесия в сторону образования продукта является несущественным. Иной термодинамический характер имеют эндотермические процессы обмена разнозарядных ионов: $Ca^{2+}-Na^+$ и $Mg^{2+}-Na^+$. Самопроизвольный характер протекания таких процессов, по-видимому, определяется сильным вкладом энтропийного фактора (возрастанием конфигурационной энтропии в системе за счет громадного числа микросостояний в соответствующих смешанных ионных формах). Такие процессы были названы ранее «движимыми энтропией» сорбционными процессами [8].

Разное «направление» влияния температуры на сорбцию ионов калия и двухзарядных ионов может быть использовано для создания практических безреагентных ионообменных процессов разделения и концентрирования из смешанных природных растворов, в частности, морской воды.

Работа выполнена при поддержке Международного Научно-Технического Центра (МНТЦ).

Список литературы

1. Толмачев А. М., Никашина В. А., Челищев Н. Ф. Ионообменные свойства и применение синтетических и природных цеолитов// Изв. АН СССР, Сер.хим. 1979. №1. С. 45-63.
2. Хамизов Р. Х., Бутенко Т. Ю., Броннов Л. В., Сковыра В.В., Новикова В. А. Исследование закономерностей сорбции ионов металлов из морской воды на клиноптилолите различных месторождений// Изв. АН СССР, Сер.хим. 1988. №11. С.2461-2465.
3. Khamizov R.Kh., Muraviev D.N., Warshavsky A. Recovery of valuable mineral components from seawater by ion-exchange and sorption methods//in Ion Exchange and Solvent Extraction/ed. J.A.Marinsky and Y.Marcus. 1995. N.-Y., V.12. P.93-148.
4. Хамизов Р.Х., Мелихов С.А., Новикова В.А., Сковыра В.В. Патент РФ 2006495.1994.
5. Бериашвили Ц.А., Хамизов Р. Х., Сидамонидзе Ш. И. «Технология получения нового вида калийсодержащего удобрения» U 802 Патент Грузии 06.01.2001г.

6.Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gavlina O.T., Gorshkov V.I. Dual-temperature reagent-less ion-exchange separations of alkali metal salts on zeolites// Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 65. P.257-265.

7.Бутенко Т.Ю, Хамизов Р.Х., Бронов Л.В., Вебер М.Л. Сравнительное изучение ионообменных свойств природных цеолитов// Деп. ВИНТИ 7.02.89. N 811-B89, 1989.С.1-26.

8.Li Ping, SenGupta Arup K. Entropy-driven selective ion exchange for hydrophobic ionizable organic compounds/in Ion Exchange and Solvent Extraction/ed. A.SenGupta, Y.Marcus and J.A.Marinsky. 2004. N.-Y., V.16. P.85-118.