



УДК 541.138.12

Синтез и транспортные свойства мембранных материалов с металлическими частицами меди и серебра

Новикова С.А., Ярославцев А.Б.

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

Аннотация

Путем химического осаждения в матрице сульфокатионитной перфторированной мембраны МФ-4СК получены наночастицы меди и серебра. Методом просвечивающей электронной микроскопии охарактеризован размер частиц. Исследовано влияние внедренных частиц на транспортные свойства мембранных материалов.

Ключевые слова: ионообменные мембраны, диффузия, ионная проводимость, наноматериалы, композиционные материалы

Silver or copper nanoparticles were synthesized in sulfocationite membrane MF-4SK with the use of chemical treatment. Particle sizes were determined by means transmission electron microscopy. The influences of this modification on the transport properties of membrane materials are discussed.

Key words Ionexchange membranes, diffusion, ion conductivity, nanomaterials, composite materials

Введение

Синтез наноматериалов является одной из ключевых направлений современного материаловедения. Основной проблемой является предотвращение процессов агрегации получаемых наночастиц, приводящих к увеличению их размеров и потере многих уникальных свойств. В качестве одного из перспективных подходов для предотвращения этого негативного явления рассматривается синтез наночастиц в матрице пористого материала [1], изолирующего частицы друг от друга. Кроме того, это снижает поверхностное натяжение, являющееся основной движущей силой процессов агрегации наночастиц. Одним из широко используемых методов является синтез наночастиц в нанопористых оксидах и в мицеллах, поверхность которых покрыта поверхностноактивными соединениями [2]. Авторы [3,4] уделили существенное внимание влиянию размеров частиц меди, внедренных в сульфокатиониты КУ-2 и КУ-23 на электродные свойства полученных материалов.

В качестве одной из наиболее перспективных матриц для осуществления синтеза наночастиц можно рассматривать сульфокатионитные ионообменные мембранные материалы. Протекание процессов самоорганизации приводит к формированию в матрице мембран развитой системы нанопор, соединенных друг с

другом каналами [5,6]. Такое строение делает мембрану идеальным нанореактором для синтеза наночастиц. Данный подход использовался в ряде работ для получения наночастиц со специальными магнитными свойствами [7].

Известно, что допирующие агенты оказывают существенное влияние на транспортные свойства полимерных протонпроводящих материалов [8-10]. Среди них можно выделить такие их важнейшие свойства как диффузионная проницаемость, транспортные числа по ионам различного рода и ионную проводимость. Таким образом, работы, связанные с синтезом металлических частиц могут представлять существенный интерес как в плане разработки новых подходов к синтезу наночастиц, так и в плане модификации мембранных материалов.

Целью данной работы являлся синтез наночастиц переходных металлов серебра и меди в матрице мембраны МФ-4СК, а также исследование влияния внедренных частиц на транспортные свойства мембраны.

Методика эксперимента

Синтез неорганических допантов (серебра и меди) осуществляли непосредственно в матрице мембраны МФ-4СК (ООО «Пластполимер», обменная емкость 1 мг-экв/г, толщина 98 мкм) по схеме описанной авторами [11] для синтеза близких по природе композитов на основе катионообменных смол. Сначала в мембрану внедрялись катионы металла, которые затем восстанавливали до свободного металла. Внедрение катиона осуществлялось за счет ионного обмена с протонами функциональных групп МФ-4СК при обработке мембран водными растворами AgNO_3 и CuSO_4 (х.ч.) соответственно. Другим способом введения прекурсора с полимерную матрицу является отливка пленок из раствора МФ-4СК, содержащего соответствующий реагент [12]. Раствор МФ-4СК в изопропанол (6% полимера) смешивали с рассчитанным количеством неорганической соли (AgNO_3 или CuSO_4), гомогенизировали и отливали пленки, которые затем высушивали до полного удаления растворителя. Восстановление катиона проводилось щелочным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (чистота >86%). После проведения синтеза полученные мембраны тщательно отмывали от избытка восстановителя и кондиционировали путем последовательного кипячения в 1% растворе H_2SO_4 и в дистиллированной воде.

Анализ микроструктуры образцов проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии на установке «JEM-101» фирмы «Jeol» при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Измерения протонной проводимости проводили в контакте с водой в интервале температур 20-100°C. Для этого использовали мосты переменного тока «2В-1» фирмы «Элинс» в интервале частот 0.1 Гц ÷ 1 МГц на симметричных ячейках углерод/мембрана/углерод. Величину протонной проводимости находили экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений.

Для подготовки к проведению диффузионных экспериментов мембраны предварительно выдерживали в 1М растворе NaCl в течение суток для перевода в натриевую форму и отмывали дистиллированной водой от сорбированных хлорид-ионов.

Для определения диффузионной проницаемости мембран в сосуды, разделенные мембраной, помещали растворы (1 М, 0.1М) или хлорида и сульфата натрия (1 М, 0.1 М) и дистиллированную воду. Для исследования взаимной диффузии катионов H^+/Na^+ под действием градиента химического потенциала в сосуды, разделенные мембраной, помещали растворы Na_2SO_4 и H_2SO_4 с эквивалентной концентрацией аниона. Во всех экспериментах в одном из сосудов фиксировали изменение величины рН или электропроводности раствора с шагом 3 с. Электропроводность раствора измеряли методом кондуктометрии на приборе

Эксперт-002. Кондуктометр калибровали с использованием стандартных растворов солей. Время проведения эксперимента составляло не менее двух часов.

Расчет коэффициентов диффузионной проницаемости и взаимной диффузии проводился на основании методики, приведенной в работе [14]. При этом для расчета выбирались линейные участки зависимости отношения потока к градиенту концентрации от времени.

Результаты и обсуждение

Во всех экспериментах по модификации были получены однородные, визуально гомогенные по площади образца мембранные материалы. О присутствии частиц допантов в их матрице можно судить по изменению окраски мембран. В результате внедрения серебра, полученные мембраны приобретают металлический цвет. В случае композитов, содержащих медь, приобретенная красно-коричневая окраска постепенно переходит в серую в результате окисления поверхности меди кислородом воздуха, растворенным в воде.

Данные электронной микроскопии свидетельствуют о том, что допирование мембран приводит к образованию в матрице изолированных частиц, характеризующихся бимодальным распределением. Частицы размером 20-60 нм, которые хорошо видны на рисунке 1а, предположительно формируются на поверхности мембраны, где нет пространственных ограничений на их размер. Наряду с этим в матрице мембраны МФ-4СК в основном происходит формирование частиц размером 2-5 нм (Рис. 1 б), которые образуются в порах, ограничивающих их размер.

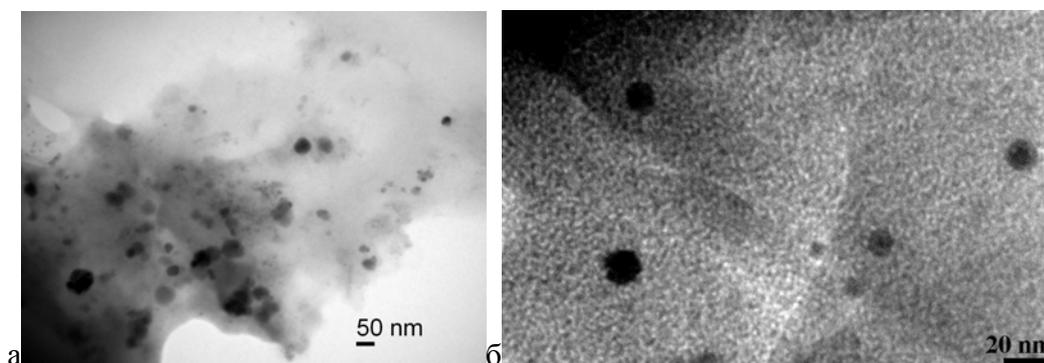


Рис.1 Электронные микрофотографии мембраны МФ-4СК, модифицированной серебром (3% Ag)

Зависимости протонной проводимости исходных и композиционных мембран МФ-4СК, модифицированных частицами металлов, находящихся в контакте с водой, от температуры приведены на рисунке 2. Некоторое уменьшение значения протонной проводимости при внедрении допантов, связано с блокированием ионообменных - SO_3H групп мембраны внедренными частицами. Нельзя исключить и определенной роли процессов окисления металла, приводящего к замещению части протонов и уменьшению концентрации высокоподвижных носителей. В то же время вклад электронной проводимости остается незначительным и составил 0.2-0.3 % для мембран, допированных серебром и 0.07-0.1 % для мембран, допированных медью. Что свидетельствует о том, что концентрация внедренных частиц недостаточна для формирования прямых электрических контактов между частицами металлов. Проводимости литых композиционных мембран превышают таковые для

мембран промышленного производства, хотя определенный разброс проводимости существует даже для образцов, полученных по одной и той же методике (рис.3). Рассчитанные значения энергии активации проводимости для исходных и модифицированных мембран представлены в Таблице 1.

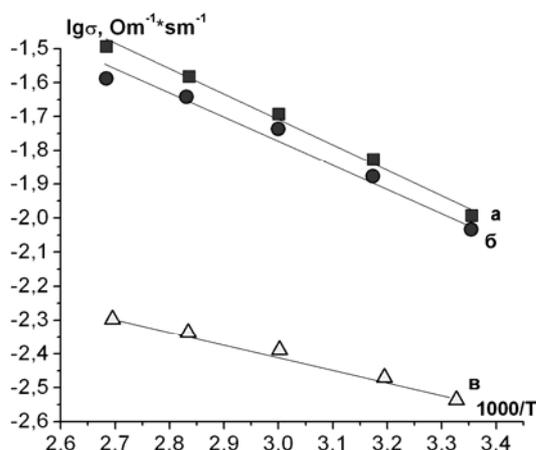


Рис. 2. Температурные зависимости протонной проводимости промышленных мембран: а) МФ-4СК; б) МФ-4СК, модифицированная серебром (5%); в) МФ-4СК, модифицированная медью (5%)

Таблица 1. Энергии активации проводимости.

	МФ-4СК пром.	МФ-4СК пр./ 5% Ag	МФ-4СК пр./ 5%Cu	МФ- 4СК литая	МФ-4СК лит/ 3%Ag	МФ-4СК лит/ 3%Cu
Еакт., кДж/моль	16,8	15,8	9,8	11,9	11,7	8,5

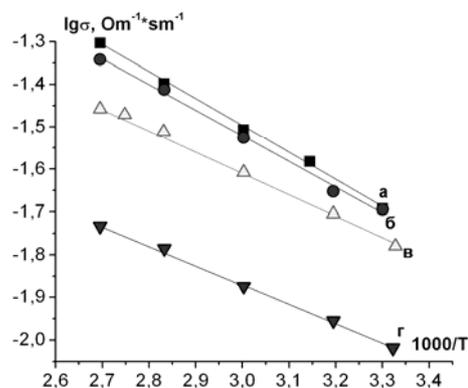


Рис. 3. Температурные зависимости протонной проводимости литых мембран: а) МФ-4СК; б) МФ-4СК, модифицированная серебром (3% Ag); в) МФ-4СК, модифицированная медью (3%Cu); г) МФ-4СК, модифицированная серебром (10% Ag)

Численные значения величин диффузионной проницаемости и коэффициентов взаимной диффузии протонов и ионов натрия, рассчитанные на основании описанных выше диффузионных экспериментов, приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Значения диффузионной проницаемости и коэффициентов взаимной диффузии

Раствор	МФ-4СК пром.	МФ-4СК пр. /5%Ag	МФ-4СК пр. /5%Cu
1М NaCl	$7,22 \cdot 10^{-7}$	$3,15 \cdot 10^{-7}$	$2,35 \cdot 10^{-7}$
0,1М Na ₂ SO ₄ /0,1М H ₂ SO ₄	$3,77 \cdot 10^{-6}$	$4,03 \cdot 10^{-6}$	$3,82 \cdot 10^{-6}$

Раствор	МФ-4СК литая	МФ-4СК литая /3%Ag	МФ-4СК литая /3%Cu
1М NaCl	$3,27 \cdot 10^{-6}$	$4,37 \cdot 10^{-6}$	$5,48 \cdot 10^{-6}$
0,1М Na ₂ SO ₄ /0,1М H ₂ SO ₄	$7,51 \cdot 10^{-6}$	$7,60 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$

В экспериментах по определению диффузионной проницаемости диффузия электролита (раствора NaCl) осуществляется путем одновременного перемещения катионов щелочного металла и аниона [14]. При этом величина диффузионной проницаемости (P) задается соотношением:

$$P = \frac{(z_+ + |z_-|)D_+ D_-}{(z_+ D_+ + |z_-| D_-)} \quad (1)$$

где D_+ и D_- - коэффициенты диффузии катионов и анионов, а z_+ и z_- - их заряды. Поскольку в катионообменных мембранах $D_+ \gg D_-$, то диффузионная проницаемость определяется величиной коэффициента диффузии аниона ($P \approx 2D_-$).

Обычно с ростом концентрации контактирующего с мембранами солевого раствора растет и диффузионная проницаемость мембран.

В случае, когда с различных сторон мембраны находятся растворы разбавленной серной кислоты и сульфата щелочного металла, скорость процесса определяется встречной диффузией протонов и катионов Na⁺. Компенсацией заряда за счет диффузии анионов в данном случае вполне можно пренебречь, поскольку она протекает примерно на два порядка медленнее, чем диффузия катионов. В соответствии с этим коэффициент взаимной диффузии аналогично предыдущему случаю можно выразить в виде:

$$D = \frac{(z_{H^+} + z_{Na^+})D_{H^+} D_{Na^+}}{(z_{H^+} D_{H^+} + z_{Na^+} D_{Na^+})} \quad (2)$$

где D_{H^+} и D_{Na^+} - коэффициенты диффузии ионов водорода и натрия, а z_{H^+} и z_{Na^+} - их заряды. Поскольку $D_{H^+} > D_{Na^+}$, то $D \approx 2D_{Na^+}$ [14].

Введение частиц металлов в матрицу по-разному сказывается на транспортных свойствах мембраны в зависимости от способа получения композита. При модификации готовых промышленных мембран происходит уменьшение диффузионной проницаемости и увеличение скорости взаимной диффузии H⁺/Na⁺. Это свидетельствует об увеличении селективности мембраны. В случае литых мембран по сравнению с промышленными значения диффузионной проницаемости выше, как для немодифицированной мембраны, так и для модифицированных, что, скорее всего, связано с большим размером пор литых мембран. Но в случае модифицированных мембран увеличение диффузионной проницаемости в несколько

раз больше. Скорость взаимной диффузии при модификации литых мембран также увеличивается.

Список литературы

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: МГУ. 2003. 288 с.
2. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных композитов на основе твердофазных нанореакторов. Успехи химии. 2004. Т.73. С.974.
3. Кравченко Т.А., Крысанов В.А., Столповский А.С., Филатов Г.А., Золотухина Е.В., Загородный А.А. /Электрохимия./ 2006, Т.42., № 3 p.272.
4. Кравченко Т.А., Чайка М.Ю., Конев Д.В., Полянский Л.Н., Крысанов В.А./ Электрохимия. 2006, Т.42. №6, p.725.
5. Hsu W.Y., Gierke T.D. J. Membr.Sci., 13, 1983, p.307
6. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И./ Успехи химии. 2003. Т.72. С.438
7. Yoon M., Kim Y., Kim Y.M., Volkov V., Song H.J., Park Y.J., Park I.-W./ Mat.Chem.Phys., 2004, V.91, p.104
8. Aparicio M., Damay F., Klein L./ Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2003, 26, p. 1055–1059
9. Шалимов А.С., Новикова С.А., Стенина И.А./ Ж.неорган.химии. 2006. Т.51. с.1206.
10. Stenina I.A., Shalimov A.S., Yaroslavtsev A.B. /J. Fudan University. 2007. V.46. N5. 670
11. Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Крысанов В.А./ Ж. физ. химии. 2001, Т.75, с. 134.
12. Воропаева Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионный перенос в мембранах МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом циркония. Ж.неорган.химии 2008. Т.53. в печати.
13. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Дворкина Г.А., Шельдешов Н.В.// Физико-химические свойства ионообменных смол.// Краснодар: Изд-во Краснодар. гос. ун-та. 1999. 82 с.
14. Шалимов А.С., Новикова С.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // Ж.неорган.химии. 2006. Т.51. №5. С. 767.

Новикова Светлана Александровна – аспирант Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Novikova Svetlana A. – post graduate student of Kurnakov institute of general and inorganic chemistry RAS

Ярославцев Андрей Борисович – чл.-корр. РАН, зав. сектором Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Yaroslavtsev Andrey B. – correspondent member of RAS, head of division of Kurnakov institute of general and inorganic chemistry RAS, e-mail: yaroslav@rfbr.ru



УДК 519.999

Особенности разделения биологически активных компонентов пчелиной огневки методом эксклюзионной ионообменной хроматографии и гель-электрофореза

Пурыгин П.П., Срибная О.С.

Самарский государственный университет, Самара

Буряк А.К.

Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН, Москва

Аннотация

В данной работе рассматривается процесс разделения антибактериальных компонентов гемолимфы личинок *Galleria mellonella* (пчелиной огневки) методами эксклюзионной ионообменной хроматографии и гель-электрофореза.

Показано, что полученные в результате разделения белковые фракции обладают антибактериальной активностью; обнаружено присутствие нового антибактериального пептида и найдена его масса.

Ключевые слова: гель-хроматография, разделение пептидов, гель-электрофорез.

In the given work process of separation of antibacterial components of a hemolymph of larvae *Galleria mellonella* by methods of an ion-exchange chromatography and gel-electrophoresis is surveyed.

It is shown, that the fractions received as a result of separation possess antibacterial activity; presence of a new antibacterial peptide is revealed and his mass is found.

Key words: gel-chromatography, division peptides, gel-electrophoreses.

Введение

Широко распространённое использование антибиотиков приводит к быстрому развитию патогенных бактерий, устойчивых к классическим антимикробным препаратам. В связи с этим в последние годы интенсивно изучаются более эффективные антибактериальные средства. Особый интерес представляют антимикробные пептиды, обнаруженные как компоненты неспецифических врождённых механизмов борьбы с инфекциями у людей, животных и насекомых.

Антимикробные пептиды широко распространены в мире растений и животных. Они выполняют, в качестве составляющих естественной системы защиты [1], контрольную функцию в росте микроорганизмов. Антибактериальные пептиды образуются в различных клеточных типах, в частности, в таких защитных клетках как макрофаги или нейтрофилы, а также в эпителиальных клетках млекопитающих,

насекомых, амфибий и даже растений [1,2]. При инфекции антимикробные пептиды очень быстро активизируются и составляют, как эффективная система защиты, первый защитный барьер против множества незваных гостей: бактерий, грибов, простозоев, вирусов и нематод [3]. В частности, беспозвоночные, в противоположность позвоночным, никакой дополнительной адаптивной иммунной системой не располагают, и тогда антимикробные пептиды берут ключевую функцию в иммунной защите. Экспрессия антимикробных пептидов может происходить как конститутивно, чтобы таким образом служить в качестве предупредительной защиты против инфекций, так и индуцироваться бактериями и соответственно их продуктами (например, липополисахаридами) [4-6].

Антимикробные пептиды могут не только убивать микроорганизмы, а они также обладают способностью к клеточной пролиферации [7], к внутриклеточному матричному производству, и способностью оказывать влияние на излечение ран [4,6,8], ангиогенез [9] и клеточный иммунный ответ [10-12].

С целью поиска нового природного антибактериального пептида как компонента естественной иммунной защиты, объектом нашего исследования стали личинки большой восковой моли *Galleria Mellonella* из семейства огневок (*Pyralidae*, *Lepidoptera*).

Эксперимент

Материалы и методы исследования. Для проведения эксклюзионной хроматографии колонку (15*0,7см) заполняли катионообменным сефадексом CM-50 и уравнивали цитрат-фосфатным буфером сначала с pH 7.2, затем pH 5.1 (0.15 M). Буферные растворы готовили по методике, представленной в [13]. Элюирование осуществляли, создавая градиент концентрации цитрат-фосфатного буфера (pH 5.1) 0.15 M – 1 M. Детекцию проводили на спектрофотометре ЛОМО СФ-46 при длинах волн 280 и 260 нм. Определение количественное содержания белка проводили по методу Варбурга и Кристиана [14].

В качестве тестового микроорганизма применяли суточный инокулят *E.coli*, выращенный на среде следующего состава: (г/л) пептон – 5 г; глюкоза – 10 г; NaCl – 4.68 г; KCl – 1.49 г; NH₄Cl – 1.07 г; CaCl₂ – 0.44 г; трисгидроксиметиламинометан – 6 г (pH 7.0); K₂HPO₄ – 1.55 г; MgSO₄ – 5 г.

Гель-электрофорез осуществляли в щелочной боратной буферной системе (pH 9.2) в 7.5% полиакриламидном геле, используя реактивы, камеру фирмы «Reanal» и универсальный источник питания УИП-1. В верхний буфер добавляли бромтимоловый синий (маркерный краситель). Первые 30 минут электрофорез проводили при силе тока 100 мА, затем следующие 30 минут при 200 мА. Электрофореграммы окрашивали 0.5% амидочерным В в течение 7 мин и отмывали от избытка красителя 7% уксусной кислотой в течение 29 дней, меняя кислоту каждые 5 дней.

Масс-спектрометрическое исследование проводили на масс-спектрометре MALDI TOF Ultraflex фирмы Bruker Daltonics (азотный лазер с длиной волны 337 нм и частотой импульса до 20 Гц).

Личинки большой восковой моли *Galleria Mellonella* выращивали в лабораторных условиях в ИТЭБ РАН, г. Пущино. Средний вес личинок – 100±20 мг, длина личинок 1.5±0.3 см. Гемолимфу личинок получали, протыкая иглой верхнюю часть брюшка и надавливая на брюшную полость. В собранную гемолимфу помещали кристаллик тиомочевина, используемый в качестве протеазного

ингибитора. К гемолимфе, выделенной из первой партии личинок *Galleria Mellonella*, добавили 0.7 мл 0.15 М цитрат-фосфатного буфера (рН 5.1 ± 0.02). Далее к 2 мл полученных растворов гемолимф добавили 10 мкл твина, а к гемолимфе, выделенной из второй партии личинок *Galleria Mellonella*, добавили 6 мл 0.1 М фосфатного буфера (рН 7.2 ± 0.02).

Эксклюзионную катионообменную хроматографию осуществляли, нанося на колонку 2 мл раствора гемолимфы личинок первой партии и собирая фракции по по 2.5 мл. У каждой из 14 полученных фракции измерили оптическую плотность при 280 и 260 нм. По результатам данных измерений, определяли концентрацию белка во фракциях. Полученные данные представили в виде хроматограммы (рис.1).

С целью проведения микробиологического тестирования отобрали 6 фракций гемолимфы личинок первой партии с концентрацией белка, превышающей 0,3 мг/мл. Тестирование проводили следующим образом. Бумажные диски $d = 0.6$ см (8 дисков для каждого образца) пропитывали анализируемыми фракциями и помещали на свежие посеы во влажном состоянии. Перед посевом бактерий диски стерилизовали с помощью УФ – бактерицидных ламп. Антибактериальная активность определялась по размерам зон ограниченного роста *E.coli* (наличие единичных точечных колоний или отсутствие колоний) вокруг дисков, пропитанных фракциями гемолимфы. В качестве образцов сравнения для фракций гемолимфы иммунизированных личинок первой партии использовали диски, пропитанные 0.15 М цитрат-фосфатным буфером (рН 5.1), а для раствора гемолимфы иммунизированных личинок второй партии – диски, пропитанные 0.1 М фосфатным буфером (рН 7.2). Посев проводился в микробиологическом боксе на чашки Петри по методу, представленному в [15]. Чашки Петри помещали в термостат на двое суток при 37°C. Результаты обрабатывали методами математической статистики [16]. Из 6 фракций гемолимфы личинок первой 4 фракции (№3, №4, №7 и №8) проявили наибольшую антибактериальную активность. Данные фракции далее были исследованы электрофоретически.

Для проведения электрофореза раствора гемолимфы личинок второй партии, 0.5 мл раствора отцентрифугировали при 3000 об/мин в течение 5 минут, осадок отбросили и использовали только супернатант. В каждую электрофоретическую ячейку помещали сверху на гель по 0,5 мл пробы, полученной смешением 0.5 мл каждого исследуемого раствора белка с 0,5 мл 40 % раствора сахарозы. Из полученных электрофореграмм вырезали фрагменты геля размером $3 * 4$ мм, содержащие анализируемый белок, и растирали их в гомогенизаторе. Белки из измельченного геля экстрагировали дистиллированной водой (1.5 мл) в течение суток при 40° С. После окончания экстракции гель удаляли центрифугированием. Полученные растворы белков анализировали методом масс-спектрометрии MALDI TOF. В качестве матрицы использовали раствор α -циано-4-гидроксикоричной кислоты в изопропанолe концентрацией 10мг/мл. Раствор матрицы (0.5-2 мкл) наносили на специальную подложку, затем после испарения растворителя матрицы сверху наносили анализируемый раствор белка. Интервал детектируемых масс составлял 4000-100000 Да. Использовался режим детектирования положительных ионов.

Обсуждение результатов

Продолжая дальнейшую работу по выделению новых антибактериальных пептидов из природных источников, представляется перспективным использование

гемолимфы личинок *Galleria Mellonella*, не подвергаемых иммунизации, в качестве нового объекта исследования [17]. Исследование антибактериальной активности показало, что гемолимфа личинок *Galleria Mellonella* обладает антибактериальной активностью, что обнаруживалось по достоверному увеличению ширины зон задержки роста *E.coli* по сравнению с контрольными фильтрами, пропитанными буферным раствором, не содержащим бактерицидных компонентов (табл.1).

Таблица 1. Исследование антибактериальной активности гемолимфы

Проба	Зона ограничения роста, мм	Зона отсутствия роста, мм	Достоверность различий (к контролю)
Гемолимфа личинок	7.80 ± 0.18	6.70 ± 0.10	P < 0,01
0,1 М фосфатный буфер рН 7,2± 0.02	5,0 ± 0,80		

Из табл. 1 видно, что гемолимфа проявляет антибактериальную активность, поскольку содержит антимикробные компоненты.

С целью выделения антибактериальных факторов гемолимфы личинок *Galleria Mellonella*, следует провести биохимическое разделение раствора гемолимфы методом эксклюзионной ионообменной хроматографии. При выборе метода разделения нужно учесть, что при разделении макромолекул обычно используют модифицированные природные полимеры, которые по ионообменной емкости и другим свойствам обычно более пригодны для этой цели, чем искусственные смолы. Поскольку белки амфотерны и имеют большое число зарядов, часто сгруппированных в виде скоплений, с ними можно обращаться как с катионами или анионами, выбрав значение рН для их ионообменного разделения на одну или несколько единиц выше или ниже изоионной точки или величины рI. В повторяющихся циклах связывания и элюирования используется изменение рН, приводящее к исчезновению ионных групп, т. е. карбоксильных или аминогрупп на молекулах белка или частицах ионообменника. Элюирование можно осуществлять также путем замещения одного иона другим. В связи с этим целесообразно использовать производное декстрана – карбоксиметилсефадекс, который представляет собой катионообменник с рК около 3,5. Для карбоксиметилсефадекса рабочий диапазон рН анионного элюирующего буфера- от 6 до 10. Ионная сила влияет на связывание ионов и, следовательно, на емкость ионообменника. Рекомендуется применять буферы с относительно высокой ионной силой (около 0,1 М), однако их концентрация должна быть несколько ниже, чем та, которая необходима для элюирования нужных ионов. Разделение проводят при рН выше 4. Сорбция происходит эффективно, если рН разделения ниже изоэлектрической точки белка и выше 4. Элюирование осуществляют путем повышения рН или ионной силы.

В соответствии с данными особенностями в нашем случае были подобраны следующие условия разделения: применяли цитрат-фосфатный анионный буфер с ионной силой 0,15 М, сорбция происходила при рН 5,1, элюирование осуществлялось при рН 7,2, при этом повышалась ионная сила подвижной фазы.

Также к особенностям ионообменного процесса на макропористых неподвижных фазах относится то, что наиболее высокомолекулярная фракция элюируется первой вместе с объемом растворителя, заключенного между набухшими гранулами геля и элюирование компонентов белковой смеси происходит в порядке уменьшения их молекулярного веса. А скорость движения белков в

колонке определяется молекулярным весом, формой и химическим строением молекул. В данном случае скорость элюции составила 0,5 мл/мин. В процессе ионообменной хроматографии гемолимфа личинок разделилась на высокомолекулярную (молекулярная масса выше 200 000 Да) и средномолекулярную фракции (молекулярная масса ниже 200 000 Да) и слабо выраженную низкомолекулярную фракцию. Объем выхода высокомолекулярной фракции составил 2,5 мл, а средномолекулярной 8 мл. По-видимому, большая часть белковых компонентов гемолимфы личинок *Galleria Mellonella* обладает средномолекулярным весом. Данные хроматографического анализа представлены на рис. 1.

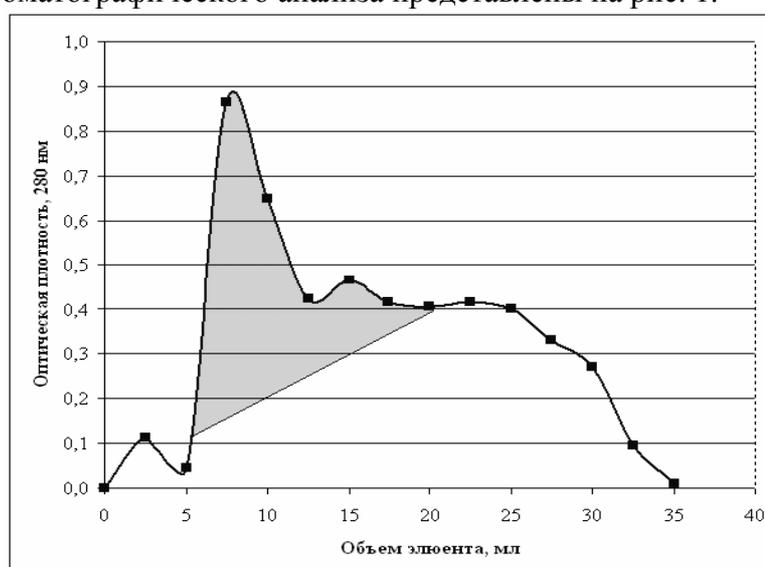


Рис. 1. Ионообменная хроматография раствора гемолимфы личинок *Galleria mellonella* на колонке с сефадексом CM-50 (15x0.7 см).
Заштрихованы фракции №3, №4, №5, №6, №7, №8

С помощью методики Варбурга и Кристиана, проведен расчет количественного содержания белков в каждой из 14 фракций, полученных методом ионообменной хроматографии раствора гемолимфы *Galleria Mellonella*.

Результаты расчета представлены в табл.2.

Таблица 2. Содержание белка во фракциях

Номер фракции	Концентрация белка (мг/мл)
	Фракции из гемолимфы личинок
1	0,06644
2	0,01962
3	0,71071
4	0,52414
5	0,32584
6	0,36431
7	0,33241
8	0,32153
9	0,32937
10	0,31831
11	0,21966
12	0,1411
13	0,0469
14	0,04001

Общее количество полученных белков	3,76035
------------------------------------	---------

Чтобы исследовать наличие антибактериальной активности у фракций гемолимфы личинок провели микробиологическое тестирование. В результате получили достоверные расширения зон задержки роста бактерии *E.coli* в присутствии белковых фракций гемолимфы личинок № 3, 4, 5, 6, 7, 8 (табл.3). Установили, что фракция №3, обладающая наибольшей концентрацией белка, и фракция №8, содержащая наименьшее количество белка, проявляют самую высокую антибактериальную активность (Табл. 3). Выявили, что фракции №4 и №7, также обладают антибактериальной активностью (Табл. 3).

Таблица 3. Исследование антибактериальной активности фракций гемолимфы

№ фракции	Зона отсутствия роста (мм)	Зона ограниченного роста (мм)	Достоверность различий (к контролю)
3	7,25 ± 0.07	12,00 ± 0.43	P < 0,01
4	6,38 ± 0.20	10,94 ± 0.15	P < 0,01
5	6,50 ± 0.00	-----	P < 0,01
6	6,00 ± 0.00	7,42 ± 0.26	P < 0,01
7	6,00 ± 0.00	9,00 ± 0.28	P < 0,01
8	6,83 ± 0.11	10,50 ± 0.72	P < 0,01
0,15 М цитрат-фосфатный буфер рН 5,1 ± 0,02	6,00 ± 0.00	6,86 ± 0.15	

Анализ полученных данных показывает, что в гемолимфе содержались вещества, проявляющие антибактериальные свойства.

С целью изучения биологически активных белков и очистки антибактериальных компонентов провели гель-электрофорез растворы гемолимфы личинок второй партии и четырех фракций гемолимфы (№3, №4, №7, №8) первой партии, обладающих по результатам микробиологического тестирования наибольшей антибактериальной активностью (рис.2,3,4).

По-видимому, гемолимфа личинок *Galleria Mellonella* содержала 7 белковых компонентов, различающихся по электрофоретической подвижности, поскольку на электрофореграммах растворов гемолимфы личинок второй партии видны области 7 белковых полос (рис.2). На электрофореграммах фракций №3, №4, №7, №8, полученных из гемолимфы личинок, выявлено 4, 5, 5 и 2 индивидуальных белковых компонентов соответственно (рис.3,4).

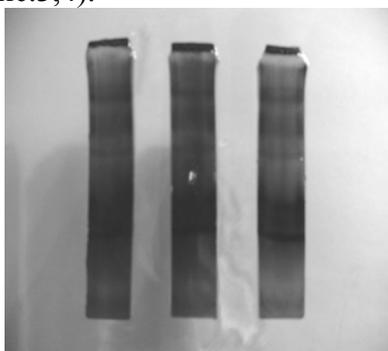


Рис.2. Электрофореграммы растворов гемолимфы личинок

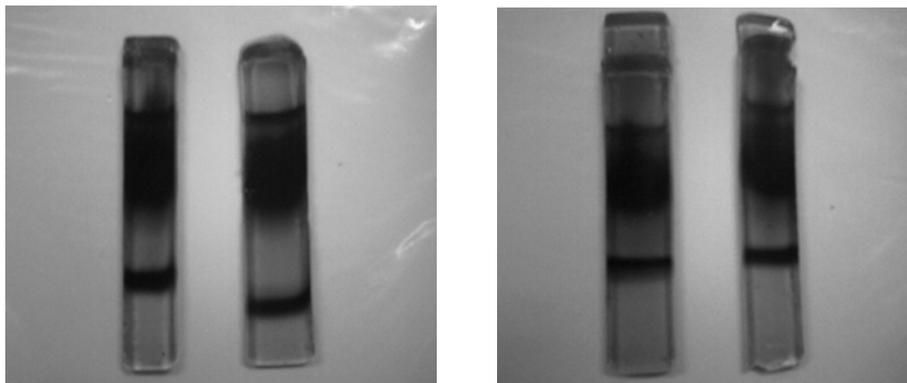


Рис. 3. Электрофореграммы фракций №3 и №4 гемолимфы личинок соответственно

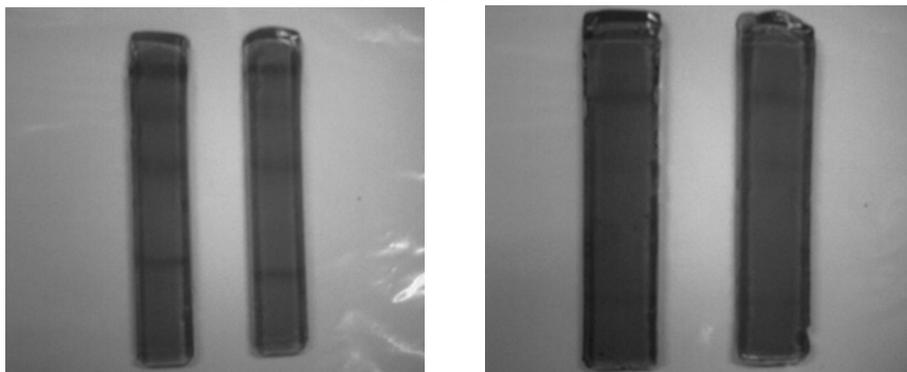


Рис. 4. Электрофореграммы фракций №7 и №8 гемолимфы личинок соответственно

После проведения избирательного экстрагирования разделенных электрофорезом белков из геля полученные растворы белков исследовали методом масс-спектрометрии MALDI TOF.

Масс-спектр второго белка (рис.5) с электрофореграммы фракции № 3 гемолимфы личинок (рис.3) позволил оценить его молекулярную массу, которая составила 5628 Да. Данный белок является антибактериальным, поскольку достоверно увеличивает зоны задержки роста *E.coli* (табл.3).

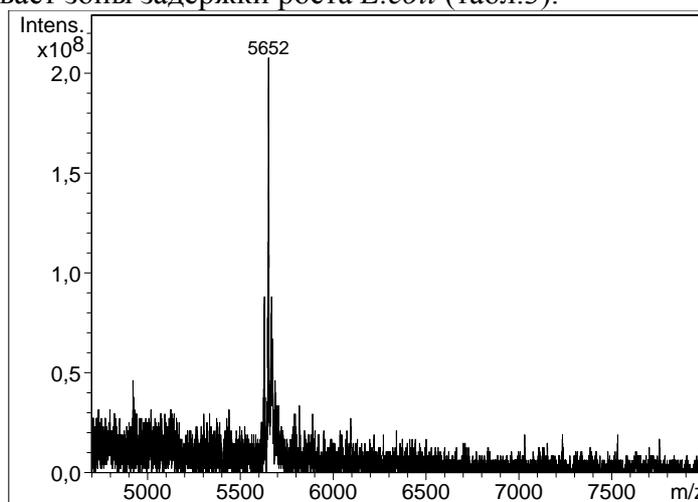


Рис.5. Масс-спектр второго белка фракции № 3 гемолимфы личинок

Масс-спектр третьего белка (Рис.6) с электрофореграммы фракции № 3 гемолимфы личинок (рис.3) позволил оценить его молекулярную массу, которая

составила 5626 Да. Антибактериальные свойства белка подтверждаются достоверным увеличением зоны задержки роста *E.coli* (табл.3) в его присутствии.

Масс-спектр второго белка (рис.7) с электрофореграммы фракции № 4 гемолимфы личинок (рис.3) показал наличие двух белковых компонентов с молекулярными массами 3231 Да и 5628 Да соответственно. Антибактериальные свойства указанных белков подтверждаются достоверным увеличением зоны задержки роста *E.coli* (табл.3) в их присутствии.

Масс-спектрометрический анализ остальных белков фракции не позволил их идентифицировать методом MALDI TOF, так как получались сложные спектры.

На масс-спектре белка фракции № 6 пик молекулярного иона представлен в виде $[M+Na]^+$. Это характерно для метода MALDI TOF, поскольку при его использовании пик молекулярного иона образован в виде $[M]^+$, либо в виде $[M+Na]^+$.

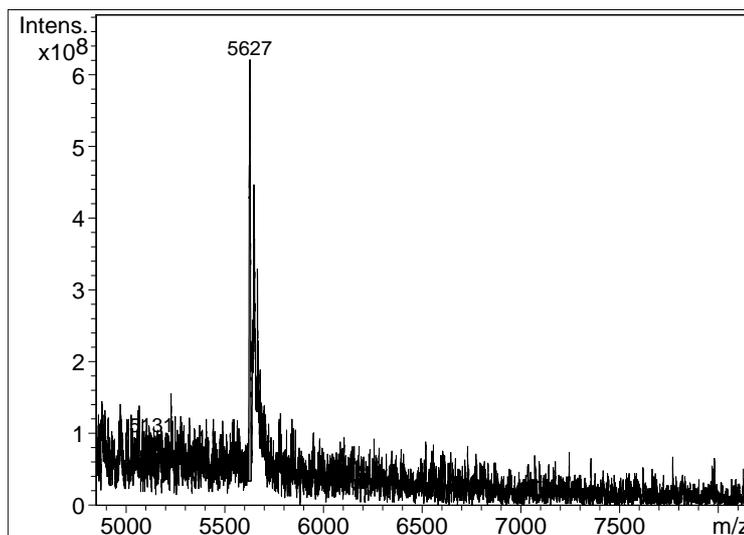


Рис.6. Масс-спектр третьего белка фракции № 3 гемолимфы личинок

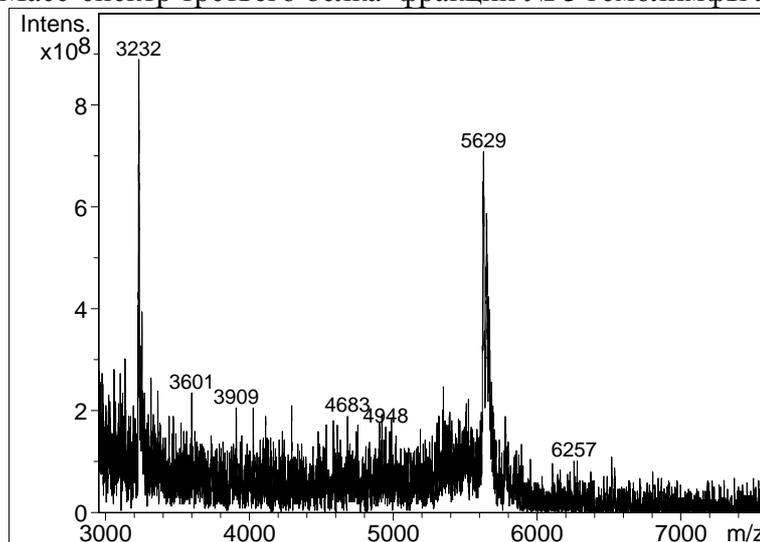


Рис.7. Масс-спектр второго белка фракции № 4 гемолимфы личинок

Микробиологическое тестирование растворов белка, экстрагированных из геля, подтверждает их антибактериальные свойства (табл. 4).

Таблица 3. Исследование антибактериальных свойств растворов белка из гемолимфы личинок *Galleria mellonella*, содержащих пептид с молекулярной массой 5627 Да

Проба	Зона отсутствия роста (мм)	Зона ограниченного роста (мм)	Достоверность различий (к контролю)
Фракция №3 (2-й белок)	6,00 ± 0,00	7,77 ± 0,10	P < 0,01*
Фракция №3 (3-й белок)	6,00 ± 0,00	8,96 ± 0,14	P < 0,01*
Фракция №4 (2-й белок)	6,80 ± 0,15	8,13 ± 0,12	P < 0,01*
Стандарт	6,00 ± 0,00	6,92 ± 0,80	

Изучение биологически активных компонентов в гемолимфе личинок *Galleria mellonella* методом масс-спектрометрии MALDI TOF выявило присутствие антибактериального пептида с молекулярной массой 5627 Да в составе гемолимфы. По-видимому, данный пептид содержится в гемолимфе личинок *Galleria Mellonella* постоянно, а иммунизация насекомого суспензией бактерий *Pseudomonas aeruginosa* лишь увеличивает его содержание [17].

Заключение

С учетом особенностей разделения макромолекул подобраны условия, предполагающие проведение процесса разделения антибактериальных компонентов гемолимфы личинок *Galleria mellonella* методами эксклюзионной ионообменной хроматографии и гель-электрофореза.

Обнаружено присутствие нового антибактериального пептида и найдена его масса.

Таким образом, на основании полученных результатов и данных из научных публикаций представляется возможным использование выделенного биологически активного белкового компонента для дальнейшей разработки на его основе антибактериальных лекарственных препаратов в условиях крупномасштабного биотехнологического производства.

Список литературы

1. Boman, H. G. Peptide antibiotics and their role in innate immunity // *Annu.Rev.Immunol.* 1995. №13. P. 61-92.
2. Schroder, J. M. Epithelial peptide antibiotics // *Biochem.Pharmacol.* 1999. №57. P. 121-134.
3. Bulet, P., Stocklin, R., and Menin, L. Anti-microbial peptides: from invertebrates to vertebrates // *Immunol.Rev.* 2004. №198. P. 169-184.
4. Gallo, R. L., Ono, M., Povsic, T., Page, C., Eriksson, E., Klagsbrun, M., and Bernfield, M. Syndecans, cell surface heparan sulfate proteoglycans, are induced by a proline-rich antimicrobial peptide from wounds // *Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.A.* 1994. №91. P.11035-11039.
5. Harder, J., Bartels, J., Christophers, E., and Schroder, J. M. A peptide antibiotic from human skin // *Nature.* 1997. № 387. P. 861.

6. Stolzenberg, E. D., Anderson, G. M., Ackermann, M. R., Whitlock, R. H., and Zasloff, M. Epithelial antibiotic induced in states of disease // Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.A. 1997. №94. P. 8686-8690.
7. Murphy, C. J., Foster, B. A., Mannis, M. J., Selsted, M. E., and Reid, T. W. Defensins are mitogenic for epithelial cells and fibroblasts // J.Cell Physiol.1993. №155. P.408-413.
8. Schroder, J. M. Epithelial antimicrobial peptides: innate local host response elements // Cell Mol.Life Sci.1999. №56. P.32-46.
9. Li, J., Post, M., Volk, R., Gao, Y., Li, M., Metais, C., Sato, K., Tsai, J., Aird, W., Rosenberg, R. D., Hampton, T. G., Sellke, F., Carmeliet, P., and Simons, M. PR39, a peptide regulator of angiogenesis // Nat.Med. 2000. №6. P. 49-55.
10. Huang, H. J., Ross, C. R., and Blecha, F. Chemoattractant properties of PR-39, a neutrophil antibacterial peptide // J.Leukoc.Biol. 1997. № 61. P.624-629.
11. Yang, D., Chertov, O., Bykovskaia, S. N., Chen, Q., Buffo, M. J., Shogan, J., Anderson, M., Schroder, J. M., Wang, J. M., Howard, O. M., and Oppenheim, J. J. Beta-defensins: linking innate and adaptive immunity through dendritic and T cell CCR6 // Science. 1999. №286. P. 525-528.
12. Yang, D., Chertov, O., and Oppenheim, J. J. (2001) The role of mammalian antimicrobial peptides and proteins in awakening of innate host defenses and adaptive immunity // Cell Mol.Life Sci. 2001. №58. P. 978-989.
13. Древаль, В.И. Методические разработки к большому практикуму и спецпрактикуму по биологической химии / В.И. Древаль, С. А Тумаков, - Куйбышев: Изд-во Куйбышевский университет, 1981 – С. 73.
14. Досон, Р. Справочник биохимика/ Р. Досон, Д. Эллиот, У. Эллиот/ под ред. К. Джонса. – М.: Мир, 1991. – С. 544.
15. Трещанина, Н.А. Лабораторный практикум по микробиологии / Н.А. Трещанина, – Самара: Изд-во СамГУ, 1997. Ч.3. – С.38
16. Фролов, Ю.П. Математические методы в биологии. ЭВМ и программирование: теоретические основы и практикум / Ю.П. Фролов, – Самара: Изд-во СамГУ, 1997. – С.265.
17. Пурыгин, П.П. Выделение антибактериальных компонентов из гемолимфы личинок *Galleria mellonella* / П.П. Пурыгин, О.С. Срибная, Н.А. Кленова, [и др.] // Вестник СамГУ, 2007. – №9/1 (57). – С.270-286.

Пурыгин Петр Петрович - зав. кафедрой органической химии СамГУ, д.х.н., профессор, тел. 8(846)3345459, Самарский государственный университет

Срибная Олеся Сергеевна - аспирант Самарский государственный университет, Самара

Буряк Алексей Константинович – д.х.н., зав. кафедрой физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии ИФХ РАН, 8(495)3301929, Москва,

Purygin Peter P. – head of department of organic chemistry SSU, Doctor of Chemistry, professor, Samara state university, Samara, Russia, E-mail: ppurygin2002@mail.ru

Sribnaya Olesya S. - postgraduate student Samara state university, Samara, Russia, E-mail: elektromodel@mail.ru

Buryak Alexey K. - Doctor of Chemistry, head of department of physical-chemical bases of chromatography and chromato-mass-spectrometry Institute of physical chemistry Russian Academy of Science, Moscow, Russia, E-mail: AKBuryak@ipc.rccci.ru



УДК 543.544.5.068.7

ВЭЖХ анализ лигнансодержащих экстрактов из семян льна масличного

Стасевич О.В., Михаленок С.Г.

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Курченко В.П.

Белорусский государственный университет, Минск

Аннотация

В настоящей работе изучены некоторые способы экстракции лигнана секоизоларицирезинола диглюкозида (СДГ) из семян льна масличного. Определены оптимальные условия проведения ВЭЖХ анализа полученных лигнансодержащих композиций. Выявлен наиболее эффективный способ экстракционного выделения СДГ, позволяющий получить экстракт с наибольшим содержанием целевого лигнана и с наименьшим содержанием примесей, что значительно упрощает задачу дальнейшей препаративной очистки СДГ.

Ключевые слова: ВЭЖХ, льняное семя, секоизоларицирезинола диглюкозид, экстракт, лигнансодержащие композиции, оптимальные условия.

Several methods of extraction of lignan secoisolariciresinol diglucoside (SDG) from flaxseed have been studied in this work. The optimal conditions of HPLC analysis of lignan-containing compositions have been defined. The efficient extraction method with the maximal content of the target lignan and the minimal content of impurities have been found out. Due to these advantages this method simplifies the problem of further preparative purification of SDG.

Key words: HPLC, flaxseed, secoisolariciresinol diglucoside, extract, lignan-containing compositions, optimal conditions

Введение

Лигнаны являются одним из компонентов семян льна масличного (*Linum usitatissimum*) [1]. Эти соединения относятся к классу природных фенолов, что обуславливает их высокую антиоксидантную активность. Лигнаны также обладают антивирусным и бактерицидным действием. Именно благодаря совокупности этих свойств и в связи с выявленной способностью ингибировать ряд ферментов они проявляют себя как противоопухолевое средство, которое может применяться при профилактике и лечении онкологических заболеваний [2]. Все эти свойства делают актуальным выделение этих веществ, как в чистом виде, так и в виде обогащенных лигнанами композиций.

Наиболее простым способом получения биологически активных соединений из растительного материала является экстракционный. Так как основным лигнаном в семенах льна является секоизоларицирезинола диглюкозид (СДГ) (его удельное

содержание составляет более 2%), то основным компонентом экстрактов из льняного семени является именно он [1]. Наряду с СДГ также экстрагируются другие вещества схожие по физико-химическим характеристикам: *n*-кумаровая, феруловая, синаповая, кофеиновая кислоты и их глюкозиды [3]. Другие минорные лигнаны (матаирезинол, изоларицирезинол, пинорезинол, ларицирезинол) экстрагируются в незначительных количествах.

Цель работы – выявление наиболее эффективного экстракционного способа получения СДГ из семян льна, а также разработка оптимальных условий проведения ВЭЖХ анализа полученных лигнансодержащих композиций.

Эксперимент

В качестве объектов исследования использовали предварительно измельченные и обезжиренные гексаном семена льна масличного сорта «Gold Flax». Экстракцию проводили тремя способами:

Способ 1: к 4 г анализируемого образца добавляли 80 мл 50%-ного водного этанола. Полученную суспензию обрабатывали микроволновым излучением мощностью 150 Вт в течение 2 мин троекратно с перерывом в 1 мин, затем к экстракционной системе добавляли еще 3,2 мл 4 М водного раствора NaOH. Данную суспензию окончательно обрабатывали микроволновым излучением в режиме, описанном выше.

Способ 2: к порции обезжиренного льняного семени (4 г) добавляли 83,2 мл 0,3 М водного раствора NaOH и полученную суспензию обрабатывали микроволновым излучением мощностью 150 Вт в течение 2 мин шестикратно с перерывом в 1 мин.

Способ 3: к образцу льняного семени, массой 4 г, добавляли 80 мл 50%-ного водного этанола и 3,2 мл 4 М водного раствора NaOH, суспензию подвергали обработке микроволновым излучением мощностью 150 Вт в течение 2 мин шестикратно с перерывом в 1 мин.

При центрифугировании обработанных суспензий получали супернатанты, которые подкислялись и концентрировались на роторном испарителе при пониженном давлении.

Количественное определение СДГ в экстракте и анализ состава экстрактов осуществляли методом ВЭЖХ при помощи хроматомасс-спектрометра «Waters Micromass ZQ 2000» с использованием колонки BDS HYPERSIL C₁₈ 250×4,6 мм, детекцию осуществляли диодно-матричным детектором при длине волны 280 нм и масс-детектором с электроспреей ионизацией (ESI). Объем пробы составлял 20 мкл. Смесь растворителей нужного состава готовили смешением по объему и пропускали через фильтр с порами диаметром 0,5 мкм, а затем дегазировали под вакуумом. Элюирование проводили в линейном градиенте при использовании системы состоящей из ацетонитрила (раствор А) и воды с 0,1%-ным содержанием муравьиной кислоты (раствор Б) (А : Б: 0-5 мин – 30 : 70, 20-30 мин – 70 : 30 и 50-65 мин – 100 : 0) и из ацетонитрила (раствор А) и 5%-ного раствора ацетонитрила в ацетатном буфере (раствор Б') (А : Б': 0 мин – 0 : 100, 30 мин – 30 : 70, 32 мин – 70 : 30) со скоростью потока 0,7 мл/мин [1, 4].

Раствор Б (0,1%-ный водный раствор муравьиной кислоты) готовили следующим образом: к 500 мл дистиллированной воды добавляли 0,5 мл концентрированной муравьиной кислоты.

Раствор Б' (5%-ный раствор ацетонитрила в ацетатном буфере) готовили следующим образом: 1,925 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ растворяли в 200 мл дистиллированной воды, доводили до $\text{pH} = 3$ уксусной кислотой, добавляли 25 мл ацетонитрила и доводили объем смеси дистиллированной водой до 500 мл.

Для количественного определения СДГ использовали калибровочный график (уравнение прямой: $y=213213x-156,39$; величина достоверности аппроксимации: $R^2=1$), построенный по стандартным растворам коммерческого препарата СДГ, любезно предоставленного доктором биологических наук В.В. Титком (ИГиЦ НАН Беларуси).

Обсуждение результатов

Для экстракционного выделения СДГ из семян льна были предложено три способа. При выборе условий экстракций исходили из критериев эффективности и экологической безопасности. Применение системы диоксан-этанол [1] и метанол-вода [5] позволяет получить в экстракте удовлетворительное содержание СДГ, но из-за высокой токсичности диоксана и метанола эти методы не достаточно безопасны для реализации, а также для дальнейшего использования полученных экстрактов в лечебных целях. Поэтому при выборе экстрагента предпочли наиболее экологически безопасные растворители – этанол и воду. Необходимо отметить, что для экстракционного выделения СДГ обязательно проведение стадии гидролиза, т. к. выделяемый лигнан находится в связанном олигомерном состоянии вместе с гидроксиметилглутаровой кислотой в льняном семени [1, 5]. Для высвобождения СДГ из связанного состояния применяли самый эффективный вид гидролиза – щелочной. Для повышения эффективности экстракционного выделения целевого лигнана использовали энергию кратковременного микроволнового воздействия, это дало возможность значительно сократить время на проведение процесса получения лигнансодержащих композиций и сохранить удовлетворительный выход СДГ.

Для проведения ВЭЖХ анализа лигнансодержащих экстрактов было апробировано разделение проб с помощью двух систем, в качестве подвижной фазы. При проведении элюирования системой состоящей из ацетонитрила (раствор А) и 5%-ного раствора ацетонитрила в ацетатном буфере (раствор Б') при скорости подвижной фазы 0,7 мл/мин наблюдалось нечеткое разделение компонентов смеси, а также были получены искаженные данные о количественном содержании этих компонентов из-за сильного отклонения нулевой линии и образования ложных пиков (рис. 1).

Секоизоларицирезинола диглюкозид в экстракте, идентифицировали с помощью метода ВЭЖХ по веществу со временем удержания 17,23 мин (рис. 1), которое совпадало со временем удержания коммерческого препарата СДГ при проведении элюирования системой А : Б'. Максимум поглощения для этого вещества в УФ спектре, приходится на 228,60 нм и 280,45 нм, что обуславливается наличием в его структуре гидрокси- и метоксизамещенного бензольного кольца. [4-6].

При элюировании системой состоящей из ацетонитрила (раствор А) и воды с 0,1%-ным содержанием муравьиной кислоты (раствор Б) со скоростью потока 0,7 мл/мин этих недостатков удалось избежать (рис. 2). При проведении ВЭЖХ анализа во втором режиме время удержания интересующего нас компонента немного уменьшилось, а разделение составляющих в экстракта было наиболее приемлемым.

В результате проведения экстракции водным этанолом с последующим гидролизом по первому способу, был получен экстракт с удовлетворительным содержанием СДГ. В нем можно выделить 10 основных компонентов и множество минорных (рис. 2).

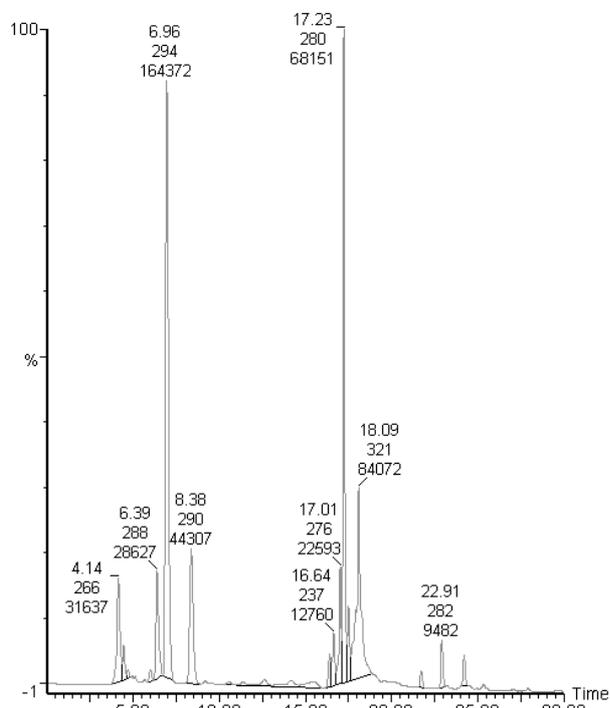


Рис. 1. Хроматограмма экстракта, полученного по 1-му способу. Элюирующая система (А : Б'). СДГ – вещество со временем удержания 17,23 мин

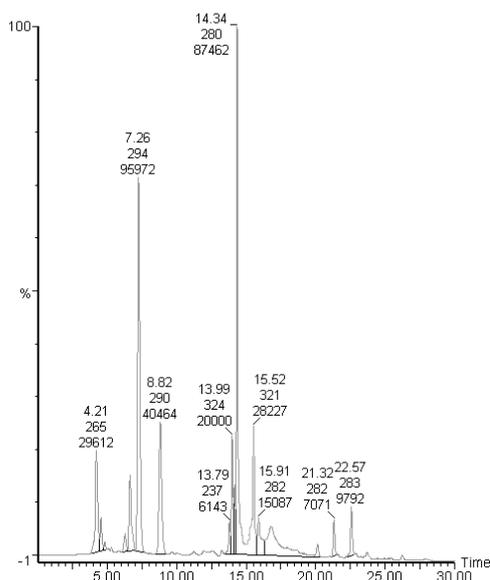


Рис. 2. Рис. 1. Хроматограмма экстракта, полученного по 1-му способу. Элюирующая система (А : Б). СДГ – вещество со временем удержания 14,34 мин

При проведении экстракции по второму способу (в случае экстракции водной щелочью) получен экстракт с наименьшим содержанием СДГ (табл. 1). Хроматограмма этого экстракта (рис. 3) состоит из 9 основных пиков и из множества маленьких пиков. Более того, данный экстракт отличался гелеобразной структурой

из-за наличия перешедшего в раствор соединения (последний пик (рис. 3)), что значительно затрудняет процесс внесения пробы в случае проведения дальнейшего препаративного хроматографического разделения полученного экстракта.

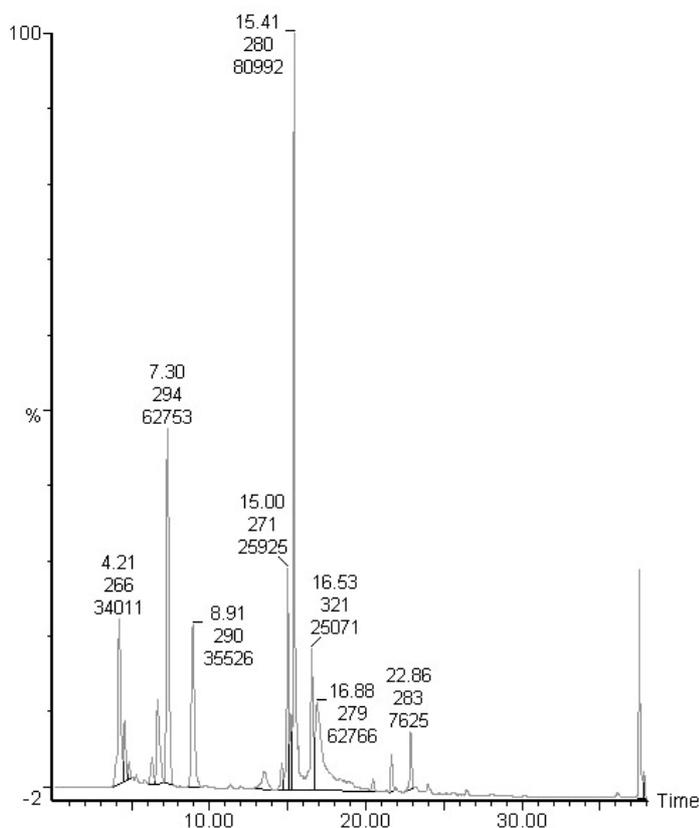


Рис. 3. Хроматограмма экстракта, полученного по 2-му способу. Элюирующая система (А : Б). СДГ – вещество со временем удержания 15,41 мин

По данным ВЭЖХ анализа в экстракте, полученном по третьему способу (рис. 4), наблюдалось наличие 7-ми основных компонентов и небольшое количество минорных составляющих. Более того, этим способом достигалось наибольшее содержание СДГ (табл. 1).

Результаты количественного определения СДГ в экстрактах методом ВЭЖХ, полученных по разным способам, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние различных условий проведения экстракции на содержание СДГ в лигнансодержащих композициях

Способ экстракции	Содержание СДГ в экстракте в расчете на обезжиренное сырье, мг/г
1	9,7
2	7,9
3	14,2

Полученные результаты можно объяснить тем, что выход СДГ при проведении экстракции, сопровождаемой микроволновым облучением, в большей степени зависит от концентрации этанола в воде. Этанол, как и вода хорошие экстрагенты для СДГ, тогда как вода является еще и отличным абсорбером микроволновой энергии. Более того, совместное проведение процесса экстракции и

гидролиза обеспечивает наибольшую степень извлечения СДГ из растительного сырья.

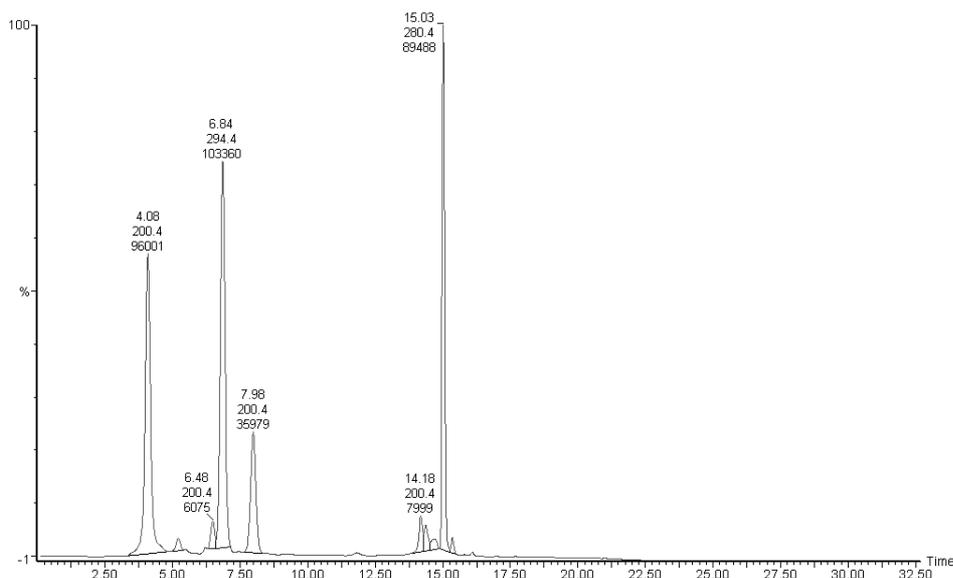


Рис. 4. Хроматограмма экстракта, полученного по 3-му способу. Элюирующая система (А : Б). СДГ – вещество со временем удержания 15,03 мин.

Благодаря подобранным оптимальным условиям проведения ВЭЖХ анализа лигнансодержащих экстрактов, можно сделать вывод, что третий экстракционный способ выделения СДГ из семян льна является наиболее эффективным. По этому методу достигается наибольшее содержание данного лигнана в экстракте (14,2 мг/г) с наименьшим содержанием других примесей, что значительно упрощает задачу дальнейшей препаративной очистки СДГ.

Список литературы

1. Johnsson P., Kamal-Eldin A., Lundgren L.N., Aman P. HPLC method for analysis of secoisolariciresinol diglucoside in flaxseeds // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2000. Vol. 48. P. 5216–5219.
2. Westcott D.N., Muir A.D. Flax seed lignan in disease prevention and health promotion // *Phytochemistry Reviews*. 2003. Vol. 2. P. 401–417.
3. Liggins J., Grimwood R., Bingham S.A. Extraction and quantification of lignan phytoestrogens in food and human samples // *Analytical Biochemistry*. 2000 Vol. 287. P. 102–109.
4. Degenhardt A., Habben S., Winterhalter P. Isolation of the lignan secoisolariciresinol diglucoside from flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) by high-speed counter-current chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2002. Vol. 943. P. 299–302.
5. Fritsche J., Angoelal R., Dachtler M. On-line liquid-chromatography-nuclear magnetic resonance spectroscopy-mass spectrometry coupling for the separation and characterization of secoisolariciresinol diglucoside isomers in flaxseed // *Journal of Chromatography A*. 2002. Vol. 972. P. 195–203.
6. Coran S.A., Giannellini V., Bambiotti-Alberti M. High-performance thin-layer chromatographic-densitometric determination of secoisolariciresinol diglucoside in flaxseed // *Journal of Chromatography A*. 2004. Vol. 1045. P. 217–222.

Стасевич Ольга Викторовна – аспирант кафедры органической химии Белорусского государственного технологического университета, Минск

Михаленок Сергей Георгиевич – к.х.н., доцент кафедры органической химии Белорусского государственного технологического университета, Минск, тел. +375(17)227-63-54

Курченко Владимир Петрович – к.б.н., зав. лабораторией прикладных проблем биохимии Белорусского государственного технологического университета, Минск, тел. +375(17)209-58-52

Stasevich Olga V. – postgraduate student of Department of Organic chemistry, Belarusian State Technological University, Minsk, e-mail: ostas83@mail.ru

Mikhalyonok Sergei G. – Ph. D. in organic chemistry, the lecturer of Department of Organic chemistry, Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus.

Kurchenko Vladimir P. – Ph. D. in biochemistry, the head of Laboratory of Applied Problems of Biochemistry, Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus.



УДК 551.341

Особенности электрофизических свойств механических смесей лед - песок

Копосов Г. Д., Тягунин А. В.

ГОУ ВПО «Поморский государственный университет», Архангельск

Аннотация

В диапазоне температур 77 – 270К исследовались температурные зависимости компонентов комплексной диэлектрической проницаемости смеси гранулированный лед – песок при различных соотношениях льда и песка. Обнаружены аномалии в величинах и концентрационных зависимостях относительной диэлектрической проницаемости. Проведена обработка результатов на основе рефракционной модели. Дополнительными экспериментами установлен факт перехода тонкой пленки воды с гранул льда на гранулы песка. Аномалии диэлектрической проницаемости связываются с появлением пленки связанной воды на гранулах песка.

Ключевые слова: Гранулированный лед, песок, диэлектрическая проницаемость, рефракционная модель, температурная зависимость

Within the range of temperatures 77 - 270K temperature dependences of components of complex dielectric permeability of an mixture the granulated ice and sand were studied at various propotion of ice and sand. The anomalies in sizes and concentration dependences of relative dielectric permeability were discovered. Processing of results on the basis of refractive model was made. The fact of transition of thin film of waters from granules of ice on granules of sand was established with the help of additional experiments. Anomalies of dielectric penetration are connected with the appearance of film of combined water on granules of sand.

Keywords: The granulated ice, sand, dielectric permeability, refractive model, temperature dependence

Введение

Обстоятельный обзор исследований электрофизических свойств мерзлых влагосодержащих дисперсных сред (ВДС) представлен в монографии А. Д. Фролова [1] В работе [2] одним из авторов настоящей статьи сформулированы недостатки ранее проводившихся исследований мерзлых ВДС. Одним из таких недостатков является отсутствие исследований механических смесей лед – порошок. Наше внимание к механической смеси гранулированный лед – песок было обусловлено необходимостью выявления специфических свойств льда находящегося в дисперсной фазе. Меняя соотношение компонентов в смеси, можно было бы, используя дифференциальную методику, определить вклад компонентов в диэлектрическую проницаемость.

С практической точки зрения исследование подобных систем позволяет смоделировать земную поверхность, когда ветер приводит к смешиванию снега и частиц грунта. Знание об электрофизических свойствах смесей снег – песок становится важным для расшифровки сигналов СВЧ зондирования земной поверхности в условиях ветровой эрозии почв при отрицательных температурах

Методика эксперимента

Приготовление смесей осуществлялось при температурах $-8 \div -10$ °С в специальной термокамере. Гранулированный лед получался осаждением распыленной воды в жидкий азот. Размеры гранул льда составляли 10 – 90 мкм. Песок дробился до тех же размеров.

Исследовались смеси при начальных объемных соотношениях компонентов лед – песок 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9, а также каждая из компонент отдельно.

Измерялись с использованием измерителя иммитанса E7-14 емкость (С), проводимость (G) и добротность (Q) измерительной ячейки, заполненной исследуемой смесью. Измерения осуществлялись в диапазоне температур 77 – 270К на частотах 0,1; 1 и 10 кГц

После измерения определялась масса смеси, а после высушивания находилась масса песка. Это позволяло определить относительные объемы песка и льда в смеси.

$$V_n = \frac{m_n}{\rho_n \cdot V_{яч}} \text{ и } V_l = \frac{m_l}{\rho_l \cdot V_{яч}}$$

Действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon_1 = \frac{(C_{зя} - C_{пя}) \cdot d_{зя}}{\varepsilon_0 \cdot S} + \frac{d_{зя}}{d_{пя}},$$

где индексы “зя” и “пя” относятся соответственно к заполненной и пустой ячейке.

Мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости находилась:

$$\varepsilon_2 = \frac{d_{зя}}{\varepsilon_0 S} \left(\frac{C_{зя}}{Q_{зя}} - \frac{C_{пя}}{Q_{пя}} \right)$$

Результаты эксперимента

На рис. 1 а, б представлены температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = \varepsilon_1 - j\varepsilon_2$) на частоте 1 и 10 кГц и при различных соотношениях объемов льда и песка при составлении смеси.

На рис. 2 а, б приведены аналогичные зависимости для мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ε_2 .

На рис. 3 приведена зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости от соотношения смешиваемых объемов лед – песок. Температурные зависимости величин ε_1 и ε_2 подобны тем, что

наблюдаются для диспергированного и объемного льда [3]. Возрастание ϵ_1 и ϵ_2 при $T > 150\text{K}$ связано с возбуждением релаксаторов во льду [4].

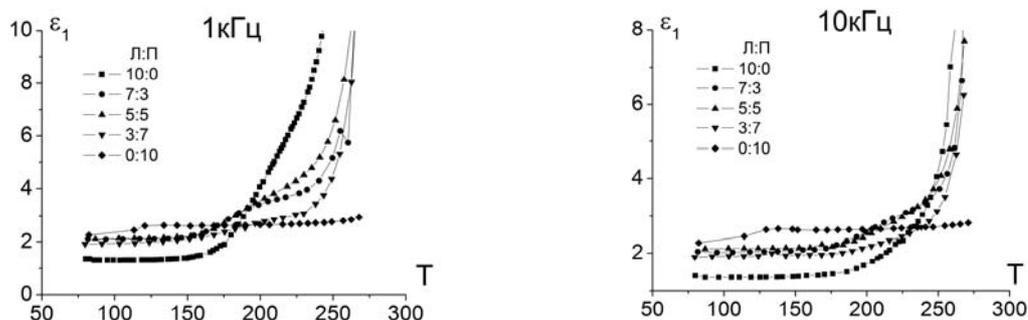


Рис. 1 а,б. Температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости механической смеси гранулированный лед – песок при различных соотношениях компонент на частотах 1кГц и 10кГц

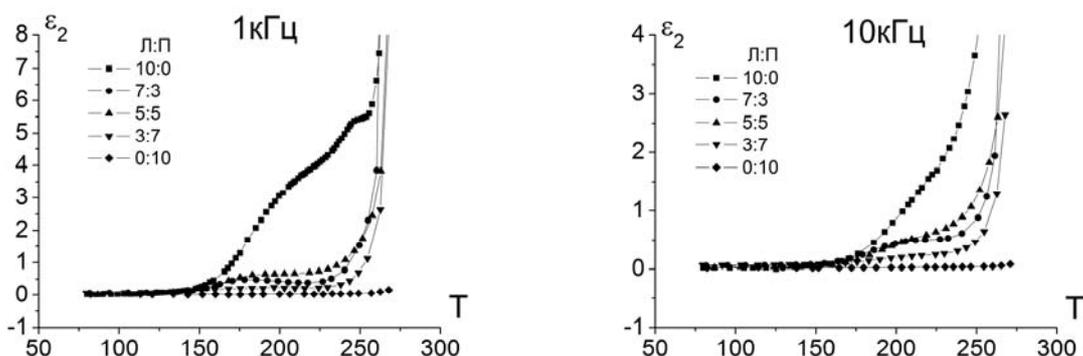


Рис. 2 а,б. Температурные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости механической смеси гранулированный лед – песок при различных соотношениях компонент на частотах 1кГц и 10кГц

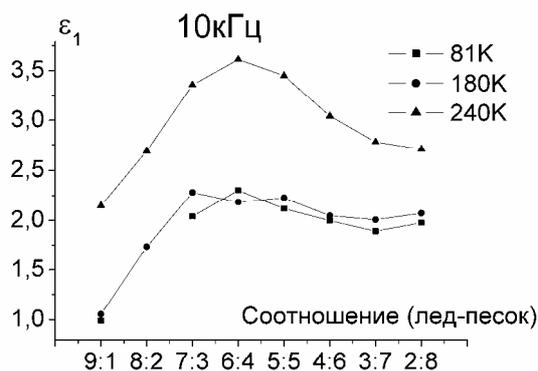


Рис. 3. Зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости от соотношения компонент механической смеси

Вместе с тем, следует отметить ряд особенностей:

- Резкое возрастание ϵ_1 при приближении к точке плавления льда начинается с 250K, что свидетельствует о явлении предплавления льда;

- Зависимость ε_1 от соотношения компонентов в смеси немонотонная (при соотношении лед – песок 6:4 наблюдается максимум);
- при увеличении содержания льда в смеси после соотношения 6:4 наблюдается уменьшение ε_1 при $T < 200\text{K}$ до значений близких к 1.

Температурная зависимость удельной электрической проводимости представлена на рис. 4. Рост проводимости начинается с $T=150\text{K}$, что соответствует объемному льду [3].

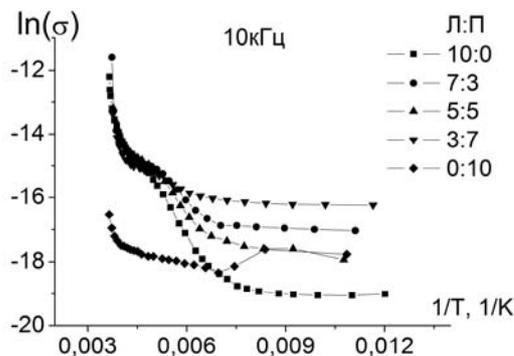


Рис. 4. Температурная зависимость удельной проводимости механической смеси гранулированный лед - песок

Обработка результатов

Методология обработки результатов разработана и описана в [5]. Она базируется на рефракционной модели для смесей, согласно которой

$$\varepsilon^{1/2} - 1 = (\varepsilon_v^{1/2} - 1)v_v + (\varepsilon_l^{1/2} - 1)v_l$$

где ε_v и v_v - диэлектрическая проницаемость и относительный объем гранул, покрытых пленкой связанной воды, а ε_l и v_l - подобные величины для льда.

Полагая выполнимость приведенного соотношения в комплексной форме, для действительной и мнимой частей, получаем систему уравнений:

$$f_1 = f_{1v}v_v + f_{1l}v_l \quad \text{и} \quad f_2 = f_{2v}v_v + f_{2l}v_l,$$

в которой

$$f_1 = (\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})^{1/2} \left[\cos \frac{1}{2} \arccos \frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}} \right] - 1;$$

$$f_2 = (\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})^{1/2} \left[\sin \frac{1}{2} \arccos \frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}} \right]$$

Для нахождения ε_{1l} и ε_{2l} в [5] использовались полиномиальные представления f_1 и f_2 от v_l , полученных на основе экспериментальных результатов с одной стороны и предполагаемые зависимости f_{1l} и f_{2l} от v_l с другой стороны.

В результате вычислений получены значения ϵ_{1l} . Зависимости ϵ_{1l} от V_l представлены на рис. 5

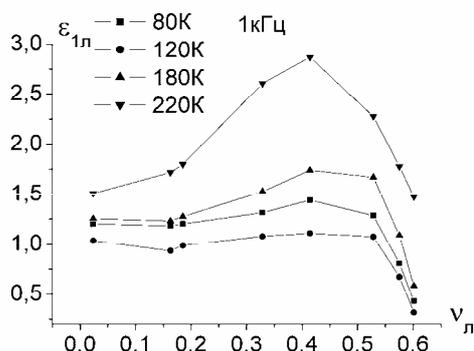


Рис. 5. Зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости для льда от относительного объема льда на частоте 1 кГц

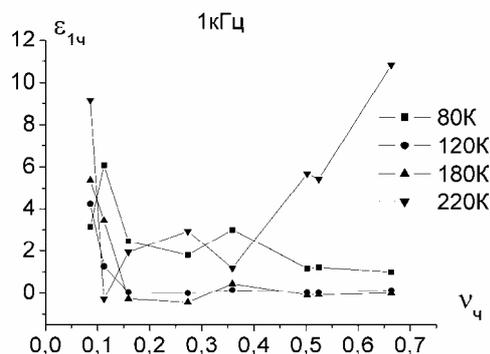


Рис. 6. Зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости для гранул песка, покрытых пленкой воды от относительного объема таких гранул на частоте 1 кГц

Вместе с тем, несомненный интерес представляет иная постановка организации расчетов, когда за основу берется зависимость f_1 и f_2 от $V_ч$. Итог такого расчета представлен на рис. 6

Сравнение результатов, полученных по обоим вариантам расчета показывает, что получающиеся числовые значения как для льда (рис. 5) так и для частиц (рис. 6) меньше чем значения ϵ_1 , наблюдаемые для однокомпонентной системы – песок или гранулированный лед. Это позволяет высказать предположение о появлении фазы в системе с отрицательными значениями ϵ_1 .

В работе [5] при исследовании влагосодержащего мелкозернистого кварца наблюдалось уменьшение ϵ_1 при добавлении воды. Авторами при расчете с использованием подобной методики были получены отрицательные значения для ϵ_1 связанной воды, покрывающей гранулы кварца. Вполне естественно ожидать подобное и в наших экспериментах. Но тогда естественен вопрос о происхождении воды покрывающей гранулы песка.

В работе [6] была высказана гипотеза о том, что ответственной за низкие значения ϵ_1 для льда является тонкая пленка связанной воды, покрывающей гранулы песка. Возникновение этой пленки связывалось с переходом водной пленки, покрывающей гранулы льда, на гранулы песка.

Для подтверждения гипотезы о существовании водной пленки на гранулах льда было проведено 3 серии специальных экспериментов по адсорбции воды промокательной бумагой при температуре -10 °С. Порция порошка из гранул льда последовательно пересыпалась на тонкие листы промокательной бумаги. После каждой операции пересыпания лист впитывал $20 \pm 0,6$ мг H_2O . В последней серии из 70 операций удалось адсорбировать 1445 мг, что составляло 42% от исходной массы порошка. Используя эти результаты можно оценить толщину пленки на поверхности гранул. Она оказалась равной $d = 93$ нм.

Вопрос о существовании водной пленки на переходе гранула матрицы – лед в мерзлых ВДС и на свободной поверхности льда ранее обсуждался в работе [1].

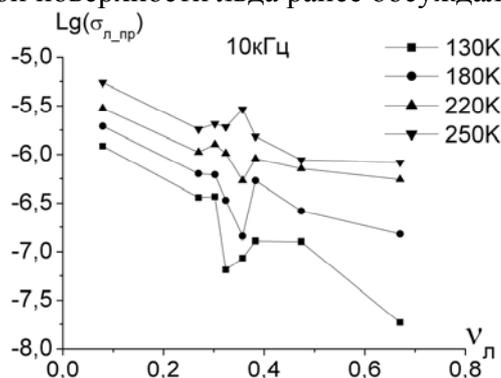


Рис. 7. Зависимость приведенной электрической проводимости от содержания льда в механической смеси лед - песок

Второй дополнительный эксперимент был призван подтвердить переход воды с гранул льда. Такой переход на гидрофильные гранулы песка должен сопровождаться выделением поверхностной энергии. В тепловой камере при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ в ячейке осуществлялась послойная засыпка гранулированного льда и песка. При это наблюдалось повышение температуры ячейки на 4 – 5 градусов.

Резюмируя результаты дополнительных экспериментов, можно сделать заключение о правдоподобности гипотезы.

Для обсуждения поведения удельной электрической проводимости рассчитывалась приведенная ко льду электрическая проводимость $\sigma_{л_пр} = \sigma/V_{л}$. Зависимость приведенной $\sigma_{л_пр}$ от содержания льда в смеси представлена на рис. 7.

Убывание $\sigma_{л_пр}$ от $V_{л}$ свидетельствует о том, что проводимость осуществляется по тонким пленкам воды, покрывающих гранулы песка. Если бы гранулы песка оставались сухими, то при уменьшении содержания льда величина $\sigma_{л_пр}$ уменьшалась бы или, скорее всего, наблюдался бы перколяционный скачок от проводимости льда к проводимости песка

Заключение

Проведенное исследование показало, что в смеси гранулированный лед – песок при температурах около $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходят процессы перехода воды с поверхности гранул льда на поверхность гранул песка.

Поэтому модель дисперсной системы гранулированный лед – песок следует представлять как многокомпонентную: гранулы льда, покрытые пленкой воды + воздух + гранулы песка, покрытые пленкой воды. При понижении температуры до криогенных происходит уменьшение толщины водных пленок.

Появление водных пленок связанной воды приводит к понижению диэлектрической проницаемости по причине отрицательного вклада этих пленок в диэлектрическую проницаемость системы. Поверхностная проводимость по водной

пленке, покрывающей гранулы песка, вносит существенный вклад в электрическую проводимость механической смеси гранулированный лед - песок

Авторы осознают, что необходимо дальнейшее продолжение исследований и в частности с вариацией размеров гранул льда.

Список литературы

1. Фролов А.Д. Электрические и упругие свойства мерзлых пород и льдов.// Пущино: ОНТИ ПНЦ РАН, 1998. 515с.
2. Копосов Г.Д. Проблемы физики влагосодержащих дисперсных систем в области отрицательных температур: Монография.// Архангельск: Поморский университет, 2004. 125с
3. Копосов Г.Д., Тягунин А.В. Электрофизические свойства объемного и дисперсного льда: сравнительный аспект // Сорбционные и хроматографические процессы, 2007. Т.7, Вып. 2. С. 353 – 361.
4. Тонконогов М.П. Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Протонная релаксация // УФН, 1998. Т 168, вып. №1. С. 29 – 54.
5. Копосов Д.Г., Копосов Г.Д. Анализ влажностных зависимостей диэлектрической проницаемости мерзлой дисперсной среды на основе мерзлого кварца //Физический вестник Поморского университета. Сб. науч. тр. Вып. 6. Архангельск: Поморский университет, 2007. С. 100 – 110.
6. Тягунин А.В., Копосов Г.Д. Исследование электрофизических свойств механических смесей песок – гранулированный лед на частотах 0,1, 1, 10 кГц //Физический вестник Поморского университета. Сб. науч. тр. Вып. 6. Архангельск: Поморский университет, 2007. С. 110 – 120.

Копосов Геннадий Дмитриевич - кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой общей физики Поморского государственного университета

Тягунин Анатолий Вячеславович - аспирант кафедры общей физики Поморского государственного университета.

Koposov Gennady D. - the candidate of physical and mathematical sciences, the senior lecturer, chief general physics department Pomor State University, e-mail: fc.genphys@pomorsu.ru

Tyagunin Anatoly V. - a post-graduate student of general physics department Pomor State University.



УДК 621.359.7

Транспорт тетраамминмеди через катионообменную мембрану при интенсивном электродиализе

Шапошник В.А., Фам Тхи Ле На

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

Изучен перенос аммиачного комплекса меди (II) через сульфокатионообменную мембрану МК-40 при электродиализе с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами. Было установлено, что при превышении предельной плотности тока достигается максимум переноса. Снижение потоков тетраамминмеди через катионообменную мембрану интерпретировано взаимодействием комплексного иона с продуктами необратимой диссоциации воды, которое приводит к образованию осадка гидроксида меди на поверхности катионообменной мембраны и превращению молекул аммиака в ионы аммония.

Ключевые слова: анионообменная мембрана, катионнообменная мембрана, аммиачный комплекс меди, перенос, электродиализ.

The transport of copper (II) ammonia complex through the sulfonic cation-exchange membrane SEM-40 in electro dialysis with the alternating cation-exchange and anion-exchange membranes is studied. The results demonstrate that maximum of transport was obtained at exceeding of the limiting current density. Reduction of flows of tetraamminecopper ions through the cation-exchange membrane is interpreted by interaction of complex ions with products of water's irreversible dissociation. The results of this interaction are formation of sediment copper hydroxide on the surface of cation-exchange membrane and conversion of ammonia molecules into ammonia ions.

Keywords: anion-exchange membrane, cation-exchange membrane, copper ammonia complex, transport, electro dialysis.

Введение

Аммиачные комплексы меди являются компонентами сточных вод в гальванотехнике и производстве медно-аммиачного волокна. Для извлечения меди из прядильных растворов медноаммиачного производства вискозы и штапельного волокна стоков в прошлом сначала применяли метод осаждения, выделяя медь в виде малорастворимого гидроксида меди, а затем было использовано ионообменное извлечение меди катионным обменом [1]. Катионный обмен требовал поведения химической регенерации катионообменника серной кислотой. После этого из регенераторов медь осаждалась в виде $Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4$. Стоки содержали избыток кислоты, для нейтрализации которого применяли щелочей. Ранее был предложен электромембранный безреагентный метод извлечения меди из сточных вод [2]. В настоящей работе было изучено применение электродиализа для извлечения меди из

модельного раствора аммиаката при высоких плотностях тока, превышающих предельные диффузионные плотности.

Методика эксперимента

Электродиализатор был изготовлен из семи плексигласовых секций, разделенных в чередующемся порядке катионообменными мембранами МК-40 и анионообменными мембранами МА-41 производства ОАО «Щекиноазот». Electroды были изготовлены из платины. Центральную секцию аппарата 4 заполняли исследуемым раствором 0.03 моль/л тетраамминмеди (II) хлорида. Четные секции 2 и 6 заполняли растворами 0.5 моль/л нитрата лития, остальные раствором 0.01 моль/л нитрата лития.

Источником постоянного электрического тока был выпрямитель Б5 120/075. При включении постоянного электрического тока катионы тетраамминмеди мигрировали по направлению к катоду через катионообменную мембрану, однако дальнейшая их электромиграция к катоду была ограничена анионообменной мембраной, которая практически непроницаема для катионов. Поэтому комплексные катионы меди концентрировались в секции 5 смежной с центральной секцией, в которую при встречной электромиграции через анионообменную мембрану поступали нитратные ионы.

После каждого эксперимента продукты из секции концентрирования анализировали и определяли в них содержание меди прямым комплексонометрическим титрованием [3], используя в качестве индикатора эриохромовый черный А [4]. Содержание аммиака определяли ацидометрическим титрованием, используя в качестве индикатора, метиловый красный. Результаты рассчитывали в виде потоков ионов J , разделив число молей меди или аммиака в растворе секции 5 на время проведения эксперимента и рабочую поверхность мембраны, через которую проходил постоянный электрический ток.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Рис. 1 представляет зависимости потоков меди и аммиака через катионообменную мембрану МК-40 при электродиализе раствора тетраамминмеди (II) хлорида.

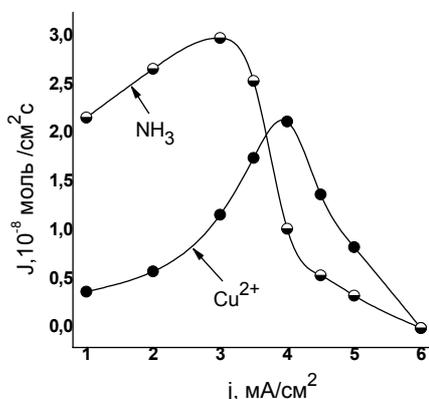


Рис.1. Зависимость потоков меди и аммиака от плотности тока при электродиализе 0.03 моль/л раствора тетраамминмеди (II) хлорида

Рисунок показывает, что при увеличении плотности тока до 3 мА/см² перенос молекул аммиака увеличивается линейно, однако при достижении этой плотности тока потоки молекул аммиака снижаются и при плотности тока 6 мА/см² их перенос через катионообменную мембрану МК-40 прекращается. Потоки катионов меди (2+) увеличиваются до плотности тока 4 мА/см², а затем также при плотности тока 6 мА/см² полностью прекращаются.

В работе [5] была развита теория, позволяющая рассчитывать предельную плотность тока по уравнению:

$$i_{lim} = \frac{F D c_o}{(\bar{t} - t) \delta \Theta_{\eta=0}}, \quad (1)$$

в котором F - число Фарадея, D - коэффициент диффузии, c_o - начальная концентрация или концентрация за пределами диффузионного пограничного слоя, \bar{t} и t - числа переноса противоиона в ионообменной мембране и растворе, δ - толщина диффузионного пограничного слоя, $\Theta_{\eta=0}$ - параметр, содержащий сумму членов бесконечного ряда:

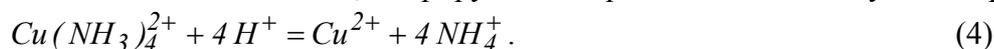
$$\Theta_{\eta=0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{8}{(2n-1)^2 \pi^2} \sin \left[\frac{\pi}{2} (2n-1) \right] \cdot \exp \left[- \frac{(2n-1)^2 \pi^2 Fo}{4} \right], \quad (2)$$

где Fo - число Фурье

$$Fo = \frac{D \tau}{\delta^2}, \quad (3)$$

в котором τ - время электролиза. Расчеты, проведенные по уравнениям (1) – (3) показали, что для данной концентрации комплексной соли предельная плотность тока равна 3 мА/см².

При превышении предельной плотности тока в системе ионообменная мембрана – раствор избыточный сверх предельного ток переносят преимущественно ионы среды, образующиеся при необратимой диссоциации молекул воды и необратимо отводимые через ионообменную мембрану как униполярный проводник в смежную секцию концентрирования [6]. На межфазной границе катионообменной мембраны и раствора при превышении предельной плотности тока происходит диссоциация молекул воды, причем избыточный сверх предельного ток переносят водородные ионы. В связи с этим на границе катионообменной мембраны с раствором водородные ионы вступают в реакцию с молекулами аммиака и превращают их в ионы аммония, мигрирующие через катионообменную мембрану:

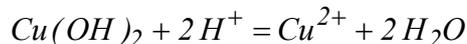


Оставшиеся в растворе секции обессоливания 4, в которую был залит исходный раствор, гидроксильные ионы вступают в реакцию с катионами меди, образуя малорастворимый гидроксид:



Результатом протекания реакции (4) является снижение потока аммиака (рис.1), а результатом реакции (5) является образование на границе катионообменной мембраны и раствора в исходной секции обессоливания осадка малорастворимого электролита, который уменьшает рабочую поверхность мембраны, а затем полностью блокирует протекание постоянного электрического тока. В связи с этим электролиз тетраамминмеди целесообразно проводить при плотностях тока, не превышающих предельную диффузионную. Кроме того, для

увеличения эффективности электродиализа можно применить реверсирование постоянного тока, которое приведет к инверсии функций секций обессоливания и концентрирования. В результате после реверсирования, т.е. смены катода и анода исходная становится секцией концентрирования и в нее через катионообменную мембрану будут мигрировать водородные ионы, что приводит к реакции электрохимического растворения гидроксида меди:



Из проведенной работы следуют выводы, что электродиализ растворов тетраамминмеди (II) следует проводить при плотности тока, не превышающей предельную диффузионную. Однако снижение плотности тока ниже предельной уменьшает производительность аппарата, поэтому наиболее эффективно использовать гальваностатический режим при предельной плотности тока, который в соответствии с вариационным принципом Онзагера обеспечивает минимальное рассеивание энергии.

Список литературы

1. Гестнер Ф. Извлечение меди из стоков производства вискозы / Ионообменная технология. Под ред. Ф. Находа и Дж. Шуберта. М.: Metallurgizdat. 1959. С. 352-369.
2. Киреева Л.Д., Шапошник В.А., Сорокина В.И. Перенос аммиакатов меди через катионитовую мембрану при электродиализе // Журнал прикладной химии. 1987. № 3. С. 626-629.
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. С. 251.
4. Рингбом А. Металлохромные индикаторы / Индикаторы. Т.1. Под ред. Э. Бишопа. М.: Мир, 1976.
5. Шапошник В.А., Золотарева Р.И. Концентрационная зависимость предельной плотности тока на ионообменной мембране // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 1979. Т. 22. № 2. С. 167-169.
6. Шапошник В.А., Кастючик А.С., Козадерова О.А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора электролита при электродиализе // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 9. С. 1155-1159.

Шапошник Владимир Алексеевич – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета; тел. (4732) 20-89-32

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

Фам Тхи Ле На - аспирант аналитической химии химического факультета Воронежского Университета

Pham Thi Le Na - Research student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University; Email: lenavn83@mail.ru



УДК 541.18 532.517.4

Вероятность дробления и устойчивости капель в ядре турбулентного потока жидкости в условиях однородной и изотропной турбулентности и в аппарате с перемешиванием

Шмидт А.А.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С-Петербург,

Ганин П.Г.

Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, С-Петербург

Аннотация

В системе типа жидкость - жидкость - твёрдая фаза с механическим перемешиванием возможна адсорбция дисперсных фаз и формирование сложных частиц, в том числе «двойных частиц» типа капля - твёрдая частица. Теоретическая оценка вероятности дробления «двойных частиц» была приведена ранее, однако, для её экспериментальной проверки необходимо оценить вероятность дробления непосредственно и самих капель (образующих «двойные частицы») как в одном испытании, так и за время их пребывания в зонах аппарата.

Предложена теоретическая оценка вероятности дробления и устойчивости капель в одном испытании при их нахождении в ядре турбулентного потока жидкости в условиях однородной и изотропной турбулентности, а также в зонах реального аппарата с механическим перемешиванием.

Ключевые слова: адсорбция, дробление, вероятность, турбулентность, поток жидкости, система жидкость - жидкость.

In liquid - liquid - solid phase type system with mechanical stirring an adsorption of disperse phases and formation of complex particles, including «double particles» of drop-solid particle type, is possible. The theoretical estimation of “double particles” breakup probability was described earlier, however, for its experimental check it is necessary to estimate directly a probability of drops (forming «double particles») breakup both in one test, and during their stay in apparatus zones.

The theoretical estimation of probability of drops breakup and stability in one test at their presence in a nucleus of liquid turbulent flow in homogeneous and isotropic turbulence conditions, and also in zones of the real apparatus with mechanical stirring, is proposed.

Key words: adsorption, breaking up, probability, turbulence, stream of liquid, system liquid - liquid.

Введение

В аппарате с механическим перемешиванием, содержащем двухфазную систему типа жидкость - жидкость, под воздействием разности динамических напоров происходит деформация и дробление капель, а так же их столкновения и

коалесценция. Дробление капель может происходить как в ядре турбулентного потока жидкости, так и вблизи твёрдых поверхностей аппарата [1, 2]. Акт дробления капель имеет случайный характер, обусловленный двумя обстоятельствами: случайным характером изменения пульсационной скорости жидкости в окрестности капли и вероятностью нахождения капли в той или иной зоне (зоны характеризуются локальными величинами диссипации энергии) аппарата. Оценка вероятности дробления и устойчивости капель имеет как теоретический, так и практический интерес для моделирования ряда технологических процессов и их интенсификации.

Предметом нашего внимания является экспериментальное и теоретическое моделирование развития микроорганизмов с использованием жидких гидрофобных соединений (субстратов) - компонентов нефти в аппарате (ферментаторы, водоочистные сооружения) с интенсивным механическим перемешиванием. Для моделирования кинетики роста клеток необходима, в частности, оценка устойчивости адсорбционного взаимодействия клеток с каплями субстрата в турбулентном потоке жидкости, поскольку основной поток гидрофобного субстрата в клетки происходит через межфазную поверхность клетка-капля [3-5]. Данный объект можно представить как систему типа жидкость - жидкость - твёрдая фаза с механическим перемешиванием.

В системе типа жидкость - жидкость - твёрдая фаза с механическим перемешиванием возможна адсорбция дисперсных фаз и формирование сложных частиц, в том числе «двойных частиц» типа капля - твёрдая частица. Теоретическая оценка устойчивости [3] и вероятности дробления «двойных частиц» в ядре турбулентного потока жидкости была приведена ранее [4, 5], её экспериментальная проверка может основываться на сопоставлении размерного распределения сложных частиц во входном потоке жидкости в зону мешалки и выходном потоке из этой зоны.

Оценка дробления сложных частиц, если они представляют собой не «многослойные» агломераты, может базироваться на теоретической оценке дробления «двойных частиц». Однако изменение размерного распределения частиц в локальной зоне аппарата будет следствием как дробления сложных частиц на образующие их частицы, так и дробления непосредственно самих капель. Таким образом, возникает необходимость оценки вероятности дробления и устойчивости капель как в одном испытании, так и за время их пребывания в различных зонах аппарата. В первом приближении механизм дробления капель, составляющих «двойные частицы», аналогичен механизму дробления индивидуальных капель.

Цель работы - теоретическая оценка вероятности дробления и устойчивости капель в одном испытании при их нахождении в ядре турбулентного потока жидкости в условиях однородной и изотропной турбулентности, а также в зонах реального аппарата с механическим перемешиванием.

Теоретическая часть

Приведём оценку условий устойчивости по отношению к деформации и дроблению капель, а также оценку наибольшего диаметра капель, устойчивых в ядре турбулентного потока жидкости в условиях однородной и изотропной турбулентности, а так же в аппарате с неоднородным распределением диссипации энергии.

1. Условия однородной и изотропной турбулентности.

1.1. Условие устойчивости капли в потоке жидкости по отношению к деформации предполагает превышение капиллярного давления p_σ (препятствующего деформации) над разностью динамических напоров Δp_d (деформирующих каплю) [1, 6-7]

$$\Delta p_d \leq p_\sigma, \quad (1)$$

откуда следует

$$\rho (1/2) (\Delta v_d)^2 \leq 4\sigma_{жж} / d, \quad (2)$$

где ρ - плотность сплошной фазы; Δv_d - разность скорости жидкости в окрестности капли (т.е. масштаба $\lambda=d$); $\sigma_{жж}$ - межфазное натяжение жидкость-жидкость.

Очевидно, что величина Δv_λ представляет собой «мгновенное» (текущее) значение пульсационной скорости того же масштаба - $v'_\lambda(t)$.

1.2. Условие деформации капли в потоке жидкости, с учётом (1), будет иметь вид

$$\Delta p_d > p_\sigma, \quad (3)$$

откуда, с учётом (2), получим

$$\rho (1/2) (\Delta v_d)^2 > 4\sigma_{жж} / d. \quad (4)$$

1.3. Условие дробления капли в потоке жидкости предполагает необходимость достаточной продолжительности деформации, т. е. выполнения условия деформации (3, 4) в течение времени, превышающего характерное время дробления капли данного диаметра (d) [1]. Это условие можно представить в виде

$$\Delta t_{\text{Деф}(d)} \geq \tau_{0(d)}, \quad (5)$$

где $\Delta t_{\text{Деф}(d)}$ - время деформации капли диаметром d ; $\tau_{0(d)}$ - характерное время дробления капли диаметром d .

Отметим, что условие (5) неявным образом предполагает выполнение условия деформации (4). Однако теоретическая оценка величины $\tau_{0(d)}$ определена с точностью до порядка [1], что затрудняет использование непосредственно условия дробления (5) для расчётов. Эта сложность «преодолевается» следующим образом, предполагающим очевидное приближение.

Условие дробления капли оценивают зависимостью, полученной из условия деформации (4) при замене разности скоростей жидкости в окрестности капли (Δv_d) величиной пульсационной скорости масштаба капли (v'_d)

$$\rho (1/2) (v'_d)^2 > 4\sigma_{жж} / d, \quad (6)$$

где v'_d - пульсационная скорость масштаба капли $\lambda=d$.

Для анализа условия дробления (6) и последующих оценок необходимо принять во внимание свойства (характер) пульсационного движения жидкости в условиях локальной однородной и изотропной турбулентности:

I. Среднее значение пульсационной скорости (при однородной и изотропной турбулентности) за достаточно большой промежуток времени (t) равно нулю [1, 7]

$$\bar{v}' \approx 0, \quad \text{при } t \rightarrow \infty. \quad (7)$$

II. Пульсационное движение жидкости произвольного масштаба λ характеризуется среднеквадратичным значением пульсационной скорости, усреднённой за достаточно большой промежуток времени [1, 7] (запишем в следующей форме)

$$v'_\lambda = [\{ \bar{v}'_\lambda(t) \}^2]^{1/2}, \quad (8)$$

где $v'_\lambda(t)$ - «мгновенное» (текущее) значение пульсационной скорости масштаба λ .

Отметим, что, определения «среднеквадратичное значение» и «усреднённое за достаточно большой промежуток времени» применительно к пульсационной скорости обычно опускаются [7].

III. Амплитуда пульсационной скорости (A_λ) представляет собой случайную величину, распределённую, в первом приближении по нормальному закону [7, 8].

IV. Для максимальной величины пульсационной скорости с учётом (свойства III) принята оценка [5, 9, 10]

$$v'_{(\max)\lambda} \approx 3v'_\lambda. \quad (9)$$

Отметим, что такая оценка максимальной величины ($X_{\max} \approx 3\sigma_X$) принята для любой случайной величины (X) имеющей нормальное распределение [9, 10]. Вероятность превышения случайной величиной X её максимального значения X_{\max} составляет $P(|X - m_X| < 3\sigma_X) \approx 0,0028$, которая принимается пренебрежимо малой: $P(|X - m_X| < 3\sigma_X) \approx 0$, где m_X , σ_X - математическое ожидание и среднее квадратичное отклонение случайной величины X , соответственно.

V. Для оценки можно принять, что текущая величина пульсационной скорости на протяжении одного периода пульсаций изменяется по гармоническому закону (рис. 1)

$$v'_\lambda(t) = A_\lambda \sin(2\pi t/T_\lambda), \quad (10)$$

где A_λ - амплитудная величина пульсационной скорости масштаба λ ; t - время; T_λ - характерный период пульсаций масштаба λ .

Очевидно, что в условии устойчивости (6) принятие в расчёт не амплитудной величины пульсационной скорости (A_d), а среднее квадратичное значение (v'_d) предполагает (возможность) выполнение условия (5) достаточной продолжительности деформации капли для реализации акта дробления - превышение времени деформации капли над характерным временем её дробления. Действительно, в этом случае существует определённый промежуток времени Δt (на протяжении одного периода пульсации T_d), когда мгновенная величина пульсационной скорости $v'_d(t)$ превышает собственно пульсационную скорость v'_d . Это имеет место от момента, когда $v'_d(t)$ достигает величины v'_d (в период возрастания $v'_d(t)$ до амплитудной величины A_d) до момента, когда $v'_d(t)$ вновь достигает v'_d (в период последующего снижения от амплитудного значения) (рис. 1).

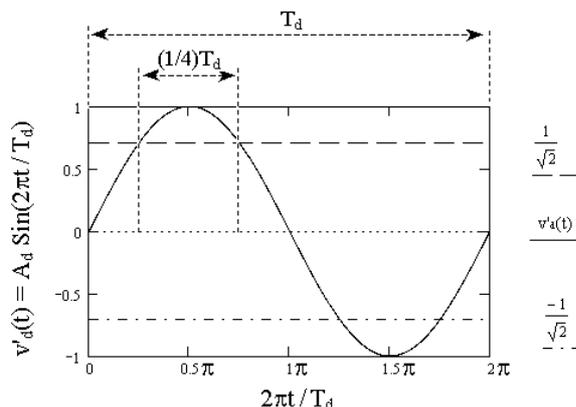


Рис. 1. Сопоставление пульсационной скорости $v'_d = 2^{-1/2} A_d$ и её мгновенной величины $v'_d(t) = A_d \sin(2\pi t/T_d)$ за время одной пульсации.

Масштаб движения жидкости $\lambda = d$.

T_d - характерный период пульсационной скорости масштаба $\lambda = d$; t - время; амплитудная величина пульсационной скорости принята равной $A_d = 1$.

Оценим временной интервал Δt соответствующий выполнению условия превышения мгновенной величины пульсационной скорости над среднее квадратичной величиной $v'_d(t) > v'_d$. Принимая, во внимание гармоничный

закон изменения мгновенной (текущей) величины пульсационной скорости (8) и учитывая, что среднеквадратичная величина $\sin(\omega t)$ составляет $[\{\overline{\sin(\omega t)}\}^2]^{1/2}=2^{-1/2}$, будет иметь

$$v'_d(t) = A_d \sin(2\pi t/T_d) > [\{\overline{v'_d(t)}\}^2]^{1/2} = 2^{-1/2} A_d, \quad (11)$$

Можно показать, что условие деформации (11) выполняется (непрерывно) на протяжении временного интервала

$$\Delta t = T_d [\{\pi - 2 \arcsin(2^{-1/2})\} / 2\pi] = (1/4) T_d. \quad (12)$$

1.4. Диаметр наибольших капель, устойчивых в ядре турбулентного потока жидкости $d_{кр}$, оценивается при принятии в расчёт максимальной величины пульсационной скорости [7], тогда из (2), следует

$$\rho (1/2) (v'_{(max)d_{кр}})^2 \approx 4\sigma_{жж} / d_{кр}, \quad (13)$$

где $v'_{(max)d_{кр}}$ - максимальная величина пульсационной скорости масштаба капли: $\lambda = d_{кр}$.

Пульсационная скорость v'_λ оценивается на основе теории локальной однородной и изотропной турбулентности и «закона двух третей» Колмогорова - Обухова [11-12]. При $\lambda_0 < \lambda \ll 1$ (где λ_0 - внутренний масштаб турбулентности, 1 - размер области, в которой происходит движение жидкости) величина v'_λ определяется локальным значением диссипации энергии в расчёте на единицу массы жидкости ε_0^L и масштабом движения λ

$$(v'_\lambda)^2 \approx (\varepsilon_0^L \lambda)^{2/3}. \quad (14)$$

Максимальная величина пульсационной скорости с учётом (9) и (14) составит

$$v'_{(max)\lambda} = 3v'_\lambda \approx 3(\varepsilon_0^L \lambda)^{1/3}. \quad (15)$$

2. Условия неоднородной турбулентности. В объёме реального аппарата с механическим перемешиванием распределение диссипации энергии весьма неоднородно. В первом приближении в аппаратах выделяют две зоны - зону мешалки и основную зону аппарата, в пределах этих зон предполагается выполнение условий однородной и изотропной турбулентности [7]. Каждая из выделенных зон характеризуется объёмами и локальными величинами диссипации энергии (ε_0^L).

Применительно к реальному аппарату условие устойчивости капли и, соответственно, диаметр наибольших капель может оцениваться для соответствующих зон аппарата. При этом в уравнении (13) необходимо использовать локальные значения диссипации энергии для зон аппарата, тогда, соответственно, получатся оценки диаметров капель (локальные величины $d_{кр}^L$) устойчивых в зонах $d_{кр}^Z$.

Диаметр наибольших капель, устойчивых в ядре турбулентного потока жидкости в аппарате с перемешиванием $d_{кр}$ оценивается из условия (13), при принятии в расчёт максимальной величины пульсационной скорости в той зоне аппарата, где достигается наибольшая локальная величина диссипации энергии (ε_0^L). Наибольшая ε_0^L и, соответственно, наибольшая величина пульсационной скорости достигается в зоне мешалки [7] ($\varepsilon_{0\max}^L = \varepsilon_0^{ZM}$), тогда из (13) следует

$$\rho (1/2) (v'_{(max)d_{кр}^{ZM}})^2 \approx 4\sigma_{жж} / d_{кр}, \quad (16)$$

где $v'_{(max)d_{кр}^{ZM}}$ - максимальная величина пульсационной скорости масштаба капли в зоне мешалки ($\lambda = d_{кр}$ в зоне мешалки).

Таким образом, диаметр наибольших капель, устойчивых в аппарате ($d_{кр}$), соответствует диаметру наибольших капель, устойчивых в зоне мешалки ($d_{кр}^{ZM}$), т.е. - локальной величине $d_{кр}^L$ для зоны мешалки: $d_{кр} = d_{кр}^{ZM}$.

В аппарате стандартного конструктивного типа с турбинной мешалкой и разделительными перегородками локальная величина диссипации энергии (ε_0^L) в

зоне мешалки $\varepsilon_0^{ZM}=50\div 100\varepsilon_0$, где ε_0 - средняя по аппарату величина [7, 13]. В расчётах принято использовать среднюю оценку величины ε_0^{ZM} [7], равную

$$\varepsilon_0^{ZM} \approx 75\varepsilon_0. \quad (17)$$

Расчитанная из уравнения (16) и с учётом (14, 15, 17) величина $d_{кр}$ удовлетворительно согласуется с экспериментальной величиной среднего объёмно-поверхностного диаметра капель полидисперсной эмульсии ($d_{оп}$) [7]. Это обстоятельство позволяет основываться на приведённых теоретических оценках.

Отметим, что известны эмпирические уравнения, отражающие влияние вязкости жидкостей сплошной и дисперсной фаз, а также объёмного содержания жидкой дисперсной фазы на величину $d_{кр}$ [14].

3. Вероятность дробления капли в одном испытании ($p_{дроб.д}$). Условия однородной и изотропной турбулентности (локальная и средняя по аппарату величины диссипации энергии адекватны $\varepsilon_0^L \equiv \varepsilon_0$). Одним испытанием капли на дробление будем считать испытание в течение времени (Δt), равного характерному периоду пульсаций жидкости (T_λ) масштаба капли $\lambda=d$: $\Delta t=T_d$.

Воспользуемся уравнением устойчивости (2) для решения обратной задачи - вычислим наименьшую пульсационную скорость жидкости масштаба капли (произвольного диаметра $\lambda=d$), превышение которой приведёт к дроблению капли ($v'_{(кр)д}$)

$$\rho (1/2) (v'_{(кр)д})^2 \approx 4\sigma_{жж} / d, \quad (18)$$

откуда, с учётом (4) очевидно, что условием дробления капли будет

$$v^{(1)}_d > v'_{(кр)д}, \quad (19)$$

где $v^{(1)}_d$ - среднеквадратичная величина пульсационной скорости масштаба $\lambda=d$, усреднённая за промежутки времени, равный периоду пульсаций жидкости того же масштаба $\Delta t=T_d$.

Таким образом, вероятность дробления капли в одном испытании будет соответствовать вероятности выполнения условия (19), что можно выразить в виде

$$p_{дроб.д} = p(v^{(1)}_d > v'_{(кр)д}). \quad (20)$$

С учётом характера пульсационного движения жидкости (см. свойство III) можно сделать следующую оценку. Вероятность попадания случайной величины X , имеющей нормальное распределение, в заданный интервал выражается через функцию Лапласа. В частном случае

$$p(|X - m_X| < y) = \Phi_L(y / 2^{1/2}\sigma_X), \quad (21)$$

где m_X - математическое ожидание случайной величины X ; σ_X - среднеквадратичное отклонение случайной величины X ; $\Phi_L(x)$ - функция Лапласа

$$\Phi_L(x) = (2 / \pi^{1/2}) \int_0^x \exp(-t^2) dt. \quad (22)$$

С учётом (21, 22) уравнение (20) можно привести к виду

$$p_{дроб.д} = 1 - p(v^{(1)}_d < v'_{(кр)д}), \quad (23)$$

откуда, принимая во внимание (21), получим

$$p_{дроб.д} = 1 - \Phi_L(v'_{(кр)д} / 2^{1/2}\sigma_{v'}). \quad (24)$$

Пульсационная скорость жидкости, по определению этой величины, представляет собой среднеквадратичное значение пульсационной скорости, усреднённое за бесконечно большой промежуток времени (см. свойство II), следовательно, $v'_\lambda \equiv \sigma_{v'\lambda}$, а математическое ожидание $m_X=0$ (см. свойство III), с учётом этого уравнение (24) примет вид

$$p_{дроб.д} = 1 - \Phi_L(v'_{(кр)д} / 2^{1/2}v'_d). \quad (25)$$

Величину $p_{\text{дроб.}d}$, заданную уравнением (25) удобно выразить через приведённый диаметр капли. Деление уравнений (18) на (16), после элементарных преобразований, даст

$$v'_{(\text{кр})d} = v'_{(\text{max})d_{\text{кр}}}(d_{\text{кр}}/d)^{1/2},$$

откуда, с учётом (9, 14, 15), а так же $\varepsilon_0^L \equiv \varepsilon_0$, для пульсационной скорости масштаба $\lambda=d_{\text{кр}}$, получим

$$v'_{(\text{кр})d} \approx 3v'_{d_{\text{кр}}}(d_{\text{кр}}/d)^{1/2} \approx 3(\varepsilon_0 d_{\text{кр}})^{1/3}(d^*)^{-1/2}. \quad (26)$$

где $d^*=d/d_{\text{кр}}$ - приведённый диаметр капли.

Пульсационную скорость масштаба $\lambda=d$, с учётом (14), можно представить

$$v'_d \approx (\varepsilon_0 d)^{1/3}, \quad (27)$$

тогда деление уравнения (26) на уравнение (27) даст

$$v'_{(\text{кр})d} / v'_d = 3(d^*)^{-5/6}. \quad (28)$$

Уравнение (25), с учётом (28), примет вид

$$p_{\text{дроб.}d} = 1 - \Phi_L(3 / 2^{1/2} d^{*5/6}). \quad (29)$$

На рис.1.А приведена расчётная зависимость вероятности дробления капли в одном испытании ($p_{\text{дроб.}d}$) от приведённого диаметра капли ($d^*=d/d_{\text{кр}}$).

4. Вероятность устойчивости капли в одном испытании ($p_{\text{уст.}d}$). Условия однородной и изотропной турбулентности (локальная и средняя по аппарату величины диссипации энергии адекватны $\varepsilon_0^L \equiv \varepsilon_0$). Величину $p_{\text{уст.}d}$ можно оценить из очевидного уравнения

$$p_{\text{уст.}d} = 1 - p_{\text{дроб.}d}, \quad (30)$$

откуда, с учётом (29), будем иметь

$$p_{\text{уст.}d} = \Phi_L(3 / 2^{1/2} d^{*5/6}). \quad (31)$$

На рис.2.Б приведена расчётная зависимость вероятности устойчивости капли в одном испытании ($p_{\text{уст.}d}$) от приведённого диаметра капли ($d^*=d/d_{\text{кр}}$).

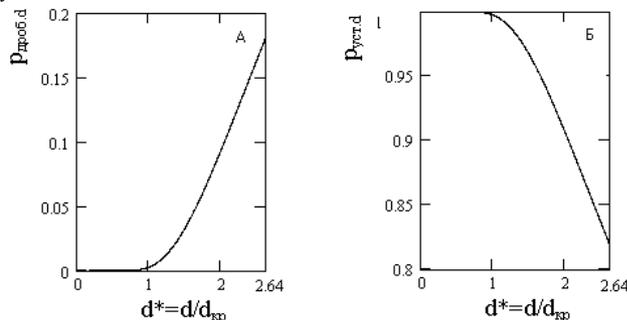


Рис. 2. Расчётные зависимости вероятности (А) дробления ($p_{\text{дроб.}d}$) и (Б) устойчивости ($p_{\text{уст.}d}$) капли в одном испытании от приведённого диаметра капли ($d^*=d/d_{\text{кр}}$). d - диаметр капли; $d_{\text{кр}}$ - диаметр наибольших капель, устойчивых в ядре турбулентного потока жидкости.

Обсуждение результатов

Приведённые количественные оценки вероятности дробления и устойчивости капель в одном испытании при их нахождении в ядре турбулентного потока жидкости в условиях однородной и изотропной турбулентности можно использовать для аналогичных оценок применительно к реальным аппаратам с механическим перемешиванием, где распределение энергии весьма неоднородно. Для этого величину диссипации энергии (ε_0), входящую в уравнения, необходимо заменить соответствующими локальными значениями (ε_0^L) для зон аппарата (ε_0^Z). Отметим,

что локальными значениями ε_0^L часто удобно выразить через среднюю для аппарата величину диссипации энергии ε_0 .

Можно показать, что для аппаратов стандартного конструктивного типа с турбинной мешалкой и разделительными перегородками (при загрузке 0,5), локальная величина диссипации энергии (ε_0^L) в основной зоне аппарата $\varepsilon_0^{ZF} \approx 0,25\varepsilon_0$ [5]. Из этого, в частности следует, что размер наибольших капель, устойчивых в ядре турбулентного потока жидкости в основной зоне аппарата ($d_{крZF}$), приблизительно в 10 раз превышает аналогичную величину для зоны мешалки: $d_{крZF} \approx 10d_{крZM}$ [5].

Для аппаратов стандартного конструктивного типа с турбинной мешалкой и разделительными перегородками установлена эмпирическая функция распределения капель полидисперсной эмульсии (распределение объёма дисперсной фазы) по размеру капель [5, 15]. Отмечается, что расчётная величина диаметра наибольших капель, устойчивых в аппарате с перемешиванием ($d_{кр}$) удовлетворительно согласуется с эмпирической величиной среднего объёмно-поверхностного диаметра капель ($d_{оп}$): $d_{кр} \approx d_{оп}$. Диаметр наибольших капель полидисперсной эмульсии составляет $d_{max} = 2,64d_{оп}$, что соответствует приведённому диаметру наибольших капель полидисперсной эмульсии $d_{max}^* = d_{max}/d_{кр} = 2,64$. Этим обстоятельством обусловлен выбранный интервал значения d^* на рис. 2.

Оценим вероятности дробления и устойчивости капель в одном испытании при нахождении капель в зонах реального аппарата. Полученная аналитическая зависимость вероятности дробления и устойчивости капель от их приведённого диаметра (к локальной величине $d_{кр}$) облегчает количественные оценки и способствует наглядной иллюстрации.

В зоне мешалки, как следует из расчётных данных (29), приведённых на рис. 2.А, вероятность дробления наибольших капель полидисперсной эмульсии ($d = d_{max}$, т.е. $d^* = 2,64$) в одном испытании составляет 0,18, а капель диаметром $d = d_{кр}$ (т.е. $d^* = 1$) - 0,0028.

В основной зоне аппарата приведённый диаметр наибольших капель полидисперсной эмульсии в основной зоне аппарата составит $d^*_{ZF} = d/d_{кр,ZF} \approx 0,1$. Как следует из расчётных данных, приведённых на рис. 2.А, вероятность дробления наибольших капель полидисперсной эмульсии ($d^*_{max,ZF} = d_{max}/d_{кр,Z} = 0,26$) в одном испытании в основной зоне аппарата пренебрежимо мала.

Оценка вероятности дробления и устойчивости капель может служить основой для оценки времени жизни индивидуальных капель в турбулентном потоке жидкости (параметр необходим для описания кинетики адсорбции веществ на поверхности жидкой дисперсной фазы), а также для теоретической оценки распределения капель по размерам в аппарате с механическим перемешиванием. Для последней оценки - необходимо теоретически оценить вероятности дробления капель (произвольного диаметра d) за время их пребывания в зонах аппарата $P_{дроб.d.Z}$. Величина $P_{дроб.d.Z}$ может быть подвергнута экспериментальной проверке.

Заключение

Дробление и устойчивость капель в одном испытании при их нахождении в ядре турбулентного потока жидкости в условиях однородной и изотропной турбулентности представляет собой случайный процесс, обусловленный случайным характером изменения амплитудной величины пульсационной скорости.

Вероятности дробления и устойчивости капель в одном испытании при их нахождении в ядре турбулентного потока жидкости в условиях однородной и изотропной турбулентности зависят от размера капель и могут быть выражены через приведённый диаметр капель.

В реальном аппарате, с неоднородным распределением диссипации энергии, вероятности дробления и устойчивости капель в одном испытании при их нахождении в ядре турбулентного потока жидкости в различных зонах аппарата, могут быть выражены через приведённые диаметры капель для соответствующих зон (локальные величины).

Список литературы

1. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Учебное пособие. В 10 т. Т. VI. Гидродинамика. – 3-е изд., перераб. М.: Наука. Гл. ред. физ-мат. лит., 1986. – 736 с.
3. Ганин П.Г. Теоретическая оценка устойчивости адсорбционного взаимодействия частиц твёрдой и жидкой дисперсных фаз в аппарате с перемешиванием // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 3. С. 486-497.
4. Ганин П.Г. Адсорбционное взаимодействие частиц твёрдой и жидкой дисперсных фаз в аппарате с перемешиванием. Теоретическая оценка вероятности дробления и устойчивости взаимодействия частиц в одном испытании // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 3. С. 444-455.
5. Ганин П. Г. Адсорбционное взаимодействие частиц твёрдой и жидкой дисперсных фаз в аппарате с перемешиванием. Теоретическая оценка вероятности дробления и устойчивости взаимодействия частиц за время их пребывания в зонах аппарата // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 4. С. 618-630.
6. Колмогоров А. Н. О дроблении капель в турбулентном потоке // Докл. АН СССР. 1949. Т. 66. Вып 5. С. 825-828.
7. Брагинский Л. Н., Барабаш В. М., Бегачёв В. И. Перемешивание в жидких средах. Физические основы и методы расчёта. Л.: Химия, 1984. 336 с.
8. Бреншоу П. Введение в турбулентность и её измерение. М.: Мир, 1974. 277 с.
9. Химельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. М.: Мир, 1973. 957 с.
10. Гурский Е.И. Теория вероятностей с элементами математической статистики. М.: Высшая школа, 1971. 328 с.
11. Колмогоров А. Н. Рассеяние энергии при локальной изотропной турбулентности // Докл. АН СССР. 1941. Т. 32. Вып 1. С. 19-21.
12. Обухов А.М. О распределении энергии в спектре турбулентного потока // Докл. АН СССР. 1941. Т. 32. Вып 1. С. 22-24.
13. Mockel H.O. Die Verteilung der ortlichen Energiedissipation in einem Ruhrwerk // Chem. Techn. 1980. V. 32. № 3. P. 127-129.
14. Кафаров В.В., Винаров А.Ю., Гордеев Л.С. Моделирование биохимических реакторов. М.: Лесная пром-сть, 1979. 344 с.
15. Sprow S. B. B. Distribution of Drop Size Produced in Turbulent Liquid – Liquid Dispersion // Chem. Eng. Sci. 1967. V. 22. P. 435-439.

Шмидт Александр Александрович - д.ф.-м.н., ст. науч. сотр., и.о. зав. сектором численного моделирования, физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, тел. 8(812) 292-71-45

Ганин Павел Георгиевич - к.т.н., ст. науч. сотр. кафедры микробиологии Санкт-Петербургской государственной химико-фармацевтической академии минздравсоцразвития РФ, тел. 8(812) 328-33-02

Shmidt Alekandr A. - Dr. of Science (Phis.-Math.), act. Head of Numerical Modelling Department, Senior reasercher Ioffe Physical-Technical Institute of the Academy of Sciences Russia, St. Petersburg, e-mail: alekandr.schmidt@mail.ioffe.ru

Ganin Pavel Georgievich - k.t.n., senior reasercher, Microbiology Department, St. Petersburg State Chemical-Pharmaceutical Academy Russia, St. Petersburg,, e-mail: ganin-pavel@rambler.ru



УДК 54.06:547.466:543.54

Определение лизина после разделения смешанных растворов лизина и глицина с использованием катионита КУ-2-8

Агупова М.В., Бобрешова О.В., Бобринская Г.А., Якунина Т.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

Исследованы условия разделения лизина и глицина с использованием катионита КУ-2-8. Разделение основано на различных значениях рI аминокислот. Разделение проводили при значениях рН от 5 до 7, когда лизин преимущественно находится в форме однозарядных катионов, а глицин – цвиттерионов. Процесс протекает по реакции ионного обмена между ионами Lys^+ фазы раствора и ионами Na^+ фазы сорбента. На основе спектрофотометрического и хроматографического анализов растворов определены коэффициенты распределения глицина и моногидрохлорида лизина (составили 26,3 и 0,05 соответственно), коэффициент разделения моногидрохлорида лизина и глицина с использованием катионита КУ-2-8 (526), степень извлечения моногидрохлорида лизина из раствора (99%). Разработанным нами потенциометрическим сенсором на основе перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК была определена концентрация лизина в анализе и элюате. Средние концентрационные константы селективности сенсора к катионам лизина в присутствии глицина и хлорида аммония не превышали 0,035. Относительная погрешность определения моногидрохлорида лизина в исследуемых растворах составила 2-5 %.

Ключевые слова: лизин, глицин, разделение, катионит КУ-2-8, коэффициент разделения, степень извлечения, доннановский потенциал, константа селективности

Conditions of separation lysine and glycine with application of cation-exchange resin CU-2-8 are investigated. Separation spent at values pH from 5 up to 7, when lysine is mainly in the form of singly charged cations, and glycine – zwitterions. On the basis of spectrophotometric and chromatographic analyses of solutions distribution factors of glycine and a monohydrochloride lysine (have made 26,3 and 0,05 accordingly), division factor of a monohydrochloride lysine and glycine with cation-exchange resin CU-2-8 (526), a extraction degree of a monohydrochloride lysine from a solution (99 %) are determined. Lysine concentrations in analyt and column effluent were determined by potentiometric sensor on the basis of perfluorinated sulfonic cation-exchange membranes MF-4SK, which was developed in our group. Average concentration selectivity constants of sensor to cations lysine at presence of glycine and ammonium chloride did not exceed 0,035. The ratio error of monohydrochloride lysine definition in investigated solutions has made 2-5 %.

Keywords: lysine, glycine, division, cation-exchange resin CU-2-8, factor of separation, extraction degree, Donnan potential, selectivity constant

Введение

Разработка методов количественного и качественного анализа аминокислот (АК) является важной задачей многих отраслей науки: медицины, биохимии, микробиологии, пищевой промышленности, фармакологии и сельского хозяйства. Проведение анализа осложняется тем, что АК относятся к классу амфолитов [1], и их

водные растворы представляют собой сложную многоионную систему, в состав которой входят как катионы и анионы, так и цвиттерионы АК. Кроме того, в такого рода системах протекают реакции протонирования/ депротонирования.

Получение АК возможно несколькими путями [2]: биотехнологическим, химическим синтезом и гидролизом природного белкового сырья. Получение оптически активных L-изомеров аминокислот из гидролизатов природных материалов связано с многоступенчатой и дорогостоящей очисткой. В микробиологическом синтезе образования большинства АК взаимосвязаны. При этом одни АК являются предшественниками для биосинтеза других.

В настоящее время наиболее точным методом контроля аминокислот в сложных смесях является высокоэффективная жидкостная хроматография, требующая дорогостоящего оборудования и постоянно обновляемой реактивной базы. Существующие иные способы количественного определения АК (неводное потенциометрическое и аргентометрическое титрование, экстракция, биосенсоры) требуют предварительной пробоподготовки, персонала высокой квалификации, труднодоступных и зачастую опасных реактивов, а так же являются длительными в исполнении или имеют большую ошибку определения. Активно создаваемые в настоящее время биосенсоры, например, для определения лизина [3], требуют подбора специфических ферментов и их иммобилизации и регенерации, не стабильны и имеют ошибку определения до 30 %.

Для облегчения анализа возможно предварительное разделение АК. Для фракционирования аминокислот применяются хроматография в тонком слое силикагеля или целлюлозы [4, 5]. Так же известны методы разделения аминокислот с помощью экстракции [6] и электрофореза [7]. Представленные процессы разделения АК сложны и длительны в исполнении.

Доступность и широкий выбор ионитов свидетельствуют о целесообразности их использования для разделения АК. Авторами [8, 9] разработан способ безреагентного ионообменного разделения тирозина и фенилаланина, основанный на различном сродстве индивидуальных АК к иониту. Процесс разделения тирозина и фенилаланина проходит по многоступенчатому механизму, к тому же для эффективности разделения требуется дополнительная терморегуляция.

Таким образом, известные методики основаны на многоступенчатых механизмах разделения, что приводит к существенному увеличению времени анализа. Поэтому, проблема разработки эффективных и экспрессных методик разделения аминокислот с использованием ионообменных смол весьма актуальна в настоящее время.

Целью настоящей работы явилось определение лизина с помощью разработанного нами потенциометрического сенсора после разделения смеси лизина и глицина, основанного на различных значениях pI АК, с использованием катионита КУ-2. При этом потенциометрический селективный сенсор для определения моногидрохлорида лизина в водных растворах впервые использовался в реальных, а не модельных системах.

Эксперимент

Объекты исследования. В качестве объектов исследования использовались индивидуальные и смешанные растворы моногидрохлорида лизина и глицина. Некоторые физико-химические характеристики исследуемых аминокислот представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства исследуемых аминокислот [1,10]

Аминокислота	Обозначение	pI	pK ₁ (COOH)	pK ₂ (α-NH ₂)	pK ₃ (ε-NH ₂)	Растворимость при 25 °С, г/100 г Н ₂ О	М, г/моль
Лизин	Lys	9,59	2,18	9,12	10,35	легко	146,19
Глицин	Gly	5,97	2,34	9,60	-	25	75,05

Концентрации аминокислот в исследуемых растворах не превышали $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л для глицина и $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л для моногидрохлорида лизина. Значения pH исследуемых растворов находилось в диапазоне значений от 5 до 7. Для приготовления растворов использовали реактивы марки ч.д.а. и дистиллированную воду с сопротивлением $0,35 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$.

В качестве сорбента в работе использовался гелевый катионит КУ-2-8, предварительно переведенный в Na^+ -форму по стандартной методике [11].

Методика разделения. Схематическое изображение рабочей колонки представлено на рисунке 1. Высота колонки составляла 10 см, диаметр 1 см, скорость пропускания разделяемого раствора – 25 мл/ч.

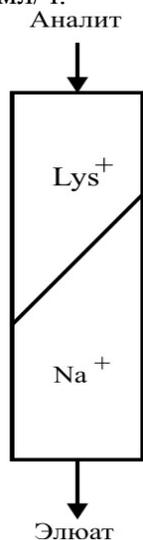


Рис.1. Схематическое изображение рабочей колонки

Методика определения оптической плотности. Измерение оптической плотности D растворов аминокислот проводили на фотоэлектрическом колориметре-нефелометре ФЭК-56 в кварцевых кюветах толщиной 3 мм при длине волны 546 см^{-1} . Измерения осуществляли по стандартной методике [12]. Погрешность измерения составила не более 5%.

Определение концентраций аминокислот в исследуемых растворах осуществляли методом градуировочного графика. В виду большого разброса концентраций исследуемых растворов построение градуировочных графиков в координатах $D-C$, где концентрация выражается в моль/л не информативно. Концентрационные зависимости оптической плотности для индивидуальных и смешанных растворов моногидрохлорида лизина и глицина в координатах $D-C$, где размерность концентрации, выраженная в мкг/мл, представлены на рисунке 2.

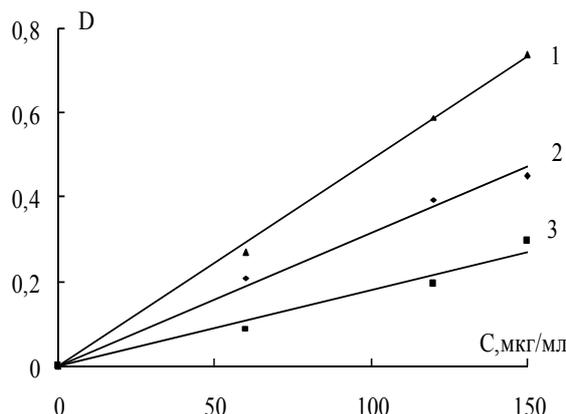


Рис.2. Концентрационная зависимость оптической плотности для
1 – LysHCl+Gly, 2 – Gly, 3 – LysHCl

Зависимости оптической плотности индивидуальных и смешанных растворов глицина и моногидрохлорида лизина от их концентрации линейны с достоверностью аппроксимации 0,98.

Методом калибровочных графиков (рис. 2) показано, что для исследуемых растворов соблюдается закон аддитивности оптических плотностей (1).

$$D_{смеси} = D_{LysHCl} + D_{Gly}, \quad (1)$$

где D_{LysHCl} , D_{Gly} и $D_{смеси}$ – оптическая плотность растворов моногидрохлорида лизина, глицина и их смеси соответственно.

Расчитаны минимальные концентрации исследуемых растворов индивидуальных аминокислот, которые можно определить спектрофотометрическим методом в кюветах толщиной 3 мм при длине волны 546 см^{-1} . Концентрация моногидрохлорида лизина и глицина составила 0,11 и 0,13 ммоль/л соответственно.

Методика проведения ТСХ. Для проведения ТСХ использовали пластины Silufol. Получение хроматограмм проводили по методике, описанной в [13].

Методика определения доннановского потенциала. В качестве лабораторной установки для количественного определения лизина в исследуемых растворах, использовали ячейку (схема представлена на рисунке 3) для оценки доннановского потенциала [14], в которой мембрана одним концом, уподобляемым датчику в ионоселективном электроде, погружена в исследуемый раствор C_1 , а другим концом – в раствор с концентрацией близкой к концентрации внутреннего раствора мембраны. Измерение производили с использованием двух хлорсеребряных электродов сравнения. В систему вводили солевые мостики, соединяющие электроды сравнения с рабочими растворами, для предотвращения разбавления рабочих растворов ионами калия. Состав солевых мостиков подбирали на основании уравнения Гендерсона [15] таким образом, чтобы суммарный вклад диффузионных потенциалов жидкостного соединения на их границах был минимален.

Для исследования были выбраны перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК.

Электрохимическая цепь (2) для оценки доннановского потенциала подробно представлена в [10]. Вклады скачков потенциала в общую ЭДС цепи на всех границах (3), кроме скачка потенциала на границе исследуемый раствор/ мембрана $\Delta\varphi_M^{C_1}$, либо пренебрежимо малы, либо компенсируют друг друга.

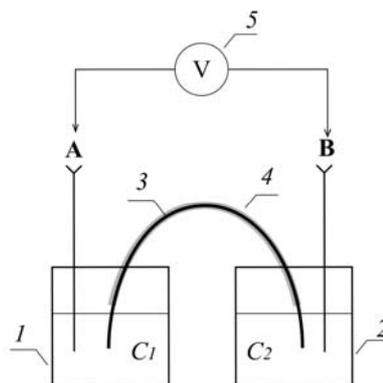


Рис.3. Схематическое изображение ячейки для определения доннановского потенциала на границе исследуемый раствор/ мембрана: 1 – исследуемый раствор, C_1 ; 2 – раствор сравнения, C_2 ; 3 – мембрана; 4 – защитный ПЭ кожух; 5 – вольтметр; А, В – хлорсеребряные электроды



$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_A^0 + \Delta\varphi_{C_1}^{\text{KCl}} + \Delta\varphi_M^{C_1} + \Delta\varphi_{\text{diff}} + \Delta\varphi_{C_2}^M + \Delta\varphi_{\text{KCl}}^{C_2} - \Delta\varphi_B^0 \quad (3)$$

где $\Delta\varphi_{A(B)}^0$ – стандартный потенциал хлорсеребряного электрода А (В); $\Delta\varphi_{C_1}^{\text{KCl}}$ – разность потенциалов на границе насыщенный раствор КСl/раствор C_1 ; $\Delta\varphi_M^{C_1}$ – Доннановская разность потенциалов на границе раствор C_1 /мембрана; $\Delta\varphi_{\text{diff}}$ – диффузионный потенциал в фазе мембраны; $\Delta\varphi_{C_2}^M$ – разность потенциалов на границе мембрана/раствор C_2 ; $\Delta\varphi_{\text{KCl}}^{C_2}$ – разность потенциалов на границе раствор C_2 /насыщенный раствор КСl.

Все потенциометрические измерения выполняли на жидкостном анализаторе Эксперт–001–3 (0.1). Абсолютная погрешность прибора для измерения рН и ЭДС составляет $\pm 0,02$ и $\pm 1,5$ мВ соответственно. Для контроля рН использовали стеклянный электрод марки ЭЛС-43-07 и хлорсеребряный электрод сравнения марки ЭВС-1М3.1.

Результаты и их обсуждение

Условия разделения смеси моногидрохлорида лизина и глицина на катионите КУ-2-8

Предлагаемое разделение лизина и глицина с использованием сульфокатионообменника КУ-2-8 основано на различных значениях рI исследуемых аминокислот (табл. 1). Известно, что в нейтральной и слабокислых средах катионообменники в Na^+ -форме сорбируют только те аминокислоты, изоэлектрические точки которых выше рН смолы [16, 17]. Глицин относится к нейтральным аминокислотам (рI=5,97), а лизин – к основным (рI=9,59). Для создания нейтральной среды исследуемой смеси для приготовления растворов использовали соль лизина – моногидрохлорид лизина.

На основании экспериментальных значений рН, с учетом уравнений материального баланса и электронеutrальности [18], а также констант диссоциации

карбоксильных и аминогрупп (табл.1), был рассчитан ионный состав разделяемой смеси и растворов индивидуальных аминокислот (табл. 2). В исследуемом растворе глицин находится преимущественно в форме цвиттериона Gly^{\pm} , а лизин – в виде однозарядного катиона Lys^+ , а концентрации ионов Gly^+ , Gly^- и Lys^{2+} , Lys^{\pm} , Lys^- , пренебрежимо малы.

Таблица 2. Ионный состав индивидуальных и смешанных растворов моногидрохлорида лизина и глицина

раствор	C, моль/л	pH	$[\text{H}^+] \cdot 10^7$, моль/л	$[\text{OH}^-] \cdot 10^7$, моль/л	$[\text{Gly}^{\pm}] \cdot 10^3$, моль/л	$[\text{Lys}^+] \cdot 10^3$, моль/л
Gly	0,0040	5,78	16,6	0,60	4,00	–
LysHCl	0,0016	5,72	18,9	0,53	–	1,60
смесь	Gly	0,0040	6,17	6,68	1,50	4,00
	LysHCl	0,0016				

Концентрация анионов хлора соответствовала аналитической концентрации растворов.

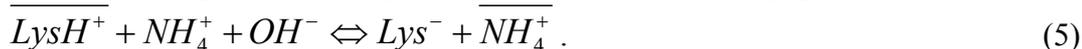
Измеренные обменные емкости (ОЕ) смолы в натриевой форме и после сорбции лизина на натриевую форму смолы в диапазоне pH от 5 до 7 составили $1,70 \pm 0,09$ ммоль/мл. Равные значения ОЕ свидетельствуют о том, что ионы лизина сорбируются в виде однозарядного катиона.

Разделение смеси LysHCl и Gly основано на реакции ионного обмена (4), в результате которой однозарядные катионы лизина сорбируются, вытесняя катионы натрия, цвиттерионы глицина выходят с элюатом:



где Lys^+ и Na^+ - ионы в растворе; $\overline{\text{Lys}^+}$ и $\overline{\text{Na}^+}$ - ионы в фазе ионита.

Элюирование лизина из фазы ионообменника проводилось 5% раствором аммиака (pH=11). Десорбция лизина основана на реакции депротонирования, в результате которой происходит переход лизина из катионной формы в анионную (5).



Качественный анализ индивидуальных и смешанных растворов моногидрохлорида лизина и глицина методом ТСХ

Для оценки степени разделения смеси моногидрохлорида лизина и глицина на катионите КУ-2-8 был проведен анализ качественного состава элюата (раствора, собранного после пропускания смеси моногидрохлорида лизина и глицина через сорбент) методом тонкослойной хроматографии. В качестве растворов сравнения были выбраны индивидуальные растворы LysHCl и Gly, а так же исходная смесь LysHCl+Gly. По полученным хроматограммам были рассчитаны значения R_f , результаты представлены в табл. 3.

Отсутствие окрашенного пятна, соответствующего моногидрохлориду лизина, на линии старта для элюата, свидетельствует об отсутствии данного компонента в исследуемой пробе. Это качественно подтверждает практически полное разделение исследуемой смеси по предложенной методике.

Таблица 3. Значение R_f для исследуемых растворов

Проба	R_f	
	LysHCl	Gly
LysHCl	0,07	-
Gly	-	0,12
исходная смесь (LysHCl + Gly)	0,07	0,12
элюат	-	0,12

Количественный анализ индивидуальных и смешанных растворов моногидрохлорида лизина и глицина спектрофотометрическим методом

Для количественного определения моногидрохлорида лизина и глицина в исследуемых растворах использовали спектрофотометрический метод (см. методику).

Предположив, что цвиттерионы глицина не сорбируются на катионите, считаем, что концентрация глицина в элюате соответствует концентрации глицина в исходной разделяемой смеси, которая составила $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. По градуировочному графику (рис. 3) с учетом закона аддитивности оптических плотностей (1) была определена концентрация моногидрохлорида лизина в элюате, которая составила $8,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Для количественной характеристики эффективности разделения были рассчитаны такие параметры [19, 20], как коэффициенты распределения глицина (K_{Gly}) и моногидрохлорида лизина (K_{LysHCl}) в фазе сорбента, степень извлечения моногидрохлорида лизина (R_{LysHCl}) из фазы раствора и коэффициент разделения (α_{LysHCl}) глицина и моногидрохлорида лизина с использованием катионита КУ-2-8 (табл. 4). Расчеты проводили по формулам (6 – 9):

$$K_{LysHCl} = \frac{\overline{C_{LysHCl}}}{C_{LysHCl}}; K_{Gly} = \frac{\overline{C_{Gly}}}{C_{Gly}} \quad (6, 7)$$

где $\overline{C_{LysHCl}}, \overline{C_{Gly}}$ – концентрации моногидрохлорида лизина и глицина в фазе ионита; C_{Gly}, C_{LysHCl} – концентрации глицина и моногидрохлорида лизина в растворе на выходе из колонки.

$$\alpha_{LysHCl/Gly} = \frac{K_{LysHCl}}{K_{Gly}}; R_{LysHCl} = \frac{\overline{Q_{LysHCl}}}{Q_{LysHCl} + \overline{Q_{LysHCl}}}, \quad (8, 9)$$

где α_{LysHCl} – коэффициент разделения исследуемых аминокислот; R_{LysHCl} – степень извлечения лизина из фазы раствора; $\overline{Q_{LysHCl}}, Q_{LysHCl}$ – количество моногидрохлорида лизина в растворе и в фазе ионита соответственно, моль. Для расчета количества моногидрохлорида лизина в растворе и в фазе ионита находили Q_{LysHCl} в исходном растворе и в элюате, собранном после разделения.

Таблица 4. Результаты расчета параметров разделения исследуемых аминокислот

K_{LysHCl}	K_{Gly}	$\alpha_{LysHCl/Gly}$	$K_{LysHCl} \cdot K_{Gly}$	$R_{LysHCl}, \%$
26,30	0,05	526	1,31	99

Из данных табл. 4 можно сделать вывод, что разделение моногидрохлорида лизина и глицина на катионите КУ-2-8 прошло практически полностью.

Количественный анализ индивидуальных и смешанных растворов моногидрохлорида лизина и глицина методом доннановского потенциала

В качестве точного и экспрессного метода для количественного определения лизина использовали разработанный нами потенциометрический сенсор для определения лизина в водных растворах [21] на основе перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК. Откликом сенсора является доннановский потенциал на индивидуальной границе исследуемый раствор/ мембрана в лизиновой форме. Рабочий диапазон pH анализируемых растворов составил 5-7.

Для определения селективности сенсора к катионам лизина в водных растворах глицина и хлорида аммония использовали метод смешанных растворов [22]. На рисунке 4 представлены зависимости доннановского потенциала от концентрации мешающего компонента в смешанных растворах моногидрохлорида лизина и глицина.

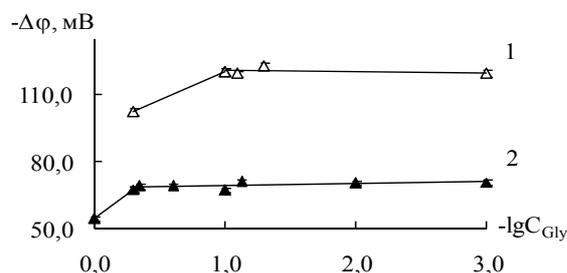


Рис.4. Зависимости доннановского потенциала в системах LysHCl+Gly / МФ-4СК от концентрации глицина при концентрациях моногидрохлорида лизина C_{LysHCl} , моль/л: 1 – 0,001; 2 – 0,010.

Значения константы селективности $K_{LysH^+/Gly^{\pm}}$ рассчитывали как отношение концентраций определяемого и мешающего компонентов в точках, начиная с которых наблюдается заметное отклонение отклика сенсора от постоянного значения.

$$K_{LysH^+/X} = \frac{C_{LysH^+}}{C_X} \quad (10)$$

Аналогичным способом были определены константы селективности (10) сенсора к катионам лизина в присутствии хлорида аммония.

Средние значения концентрационных констант селективности $K_{LysH^+/X}$ для исследуемых растворов, представлены в табл.5.

Таблица 5. Средние концентрационные константы селективности $K_{LysH^+/X}$ в исследуемых растворах

Исследуемый водный раствор	$K_{LysH^+/X}$
LysHCl+Gly	0,015 ± 0,004
LysHCl+NH ₄ Cl	0,030 ± 0,005

Для определения моногидрохлорида лизина в индивидуальных и смешанных растворах использовали метод калибровочного графика. Зависимость доннановского потенциала на границе раствор/ мембрана МФ-4СК от концентрации LysHCl в индивидуальном растворе (рис. 5) определяется уравнением (11) с достоверностью аппроксимации 0,99.

$$\Delta\varphi = -32,5 + 50,6 \cdot \lg C_{\text{LysHCl}} \quad (11)$$

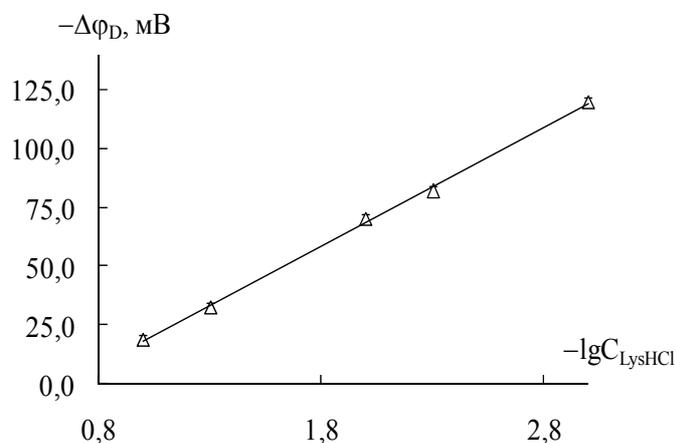


Рис.5. Калибровочная зависимость доннановского потенциала от концентрации LysHCl в индивидуальных растворах

Количество моногидрохлорида лизина в исходном разделяемом растворе, определенное с помощью разработанного метода составило $(1,64 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$ моль. Для разделения исходный раствор пропускали через колонку, заполненную сульфокатионитом КУ-2-8 в Na^+ -форме, в которой проходила сорбция катионов лизина. Десорбция ионов лизина из фазы сорбента проводилась 10% раствором аммиака. В состав элюата входили ионы Lys^- , NH_4^+ , OH^- . Для создания нейтральной среды полученный элюат подкисляли концентрированной соляной кислотой. Количество вещества моногидрохлорида лизина в элюате определенное с помощью разработанного потенциометрического метода, составило $(1,55 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$ моль. Погрешность определения моногидрохлорида лизина не превышала 5 %.

Заключение

Исследованы условия разделения лизина и глицина с использованием катионита КУ-2-8. Разделение основано на различных значениях pI АК: для лизина pI составляет 9,59, а для глицина – 5,97. Процесс разделения проводился в диапазоне pH от 5 до 7, когда в разделяемом растворе лизин находится в основном в форме однозарядных катионов, а глицин – цвиттерионов. Разделение протекает по реакции ионного обмена между ионами Lys^+ фазы раствора и ионами Na^+ фазы сорбента, цвиттерионы глицина не сорбируются и выходят из колонки с элюатом. Элюирование катионов лизина из фазы ионообменника проводили 5% раствором аммиака. Десорбция лизина основана на реакции протонирования/депротонирования.

Спектрофотометрическим и ТСХ методами были исследованы смешанные и индивидуальные растворы глицина и моногидрохлорида лизина, а так же раствор, полученный после разделения глицина и моногидрохлорида лизина. Методом ТСХ

было показано, что разделение произошло полностью. Рассчитаны такие количественные характеристики разделения, как коэффициенты распределения глицина и моногидрохлорида лизина, которые составили 26,3 и 0,05 соответственно; коэффициент разделения моногидрохлорида лизина и глицина, с использованием катионита КУ-2-8 в Na^+ форме, – 526; и степень извлечения моногидрохлорида лизина из раствора – 99%.

Для определения лизина в анализе и элюате использовали разработанный нами потенциометрический сенсор на основе перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК, откликом которого является доннановский потенциал. Определены средние концентрационные константы селективности сенсора к катионам лизина в присутствии аминокислоты глицин и хлорида аммония, которые не превышали 0,035. Относительная погрешность определения моногидрохлорида лизина в исследуемых растворах составила 2-5 %.

Список литературы

1. Основы биохимии. Под ред. А.А. Анисимова. М.: Высшая школа, 1986. 452 с.
2. Ленинджер А. Биохимия. Москва: Мир, 1976. 957 с.
3. Garsia-Villar N., Saurina J., Hernandez-Cassou S. Potentiometric sensor array for the determination of lysine in feed samples using multivariate calibration methods // Fresenius' journal of analytical chemistry. 2001. Volume 371. № 7. PP. 1001-1008.
4. Дэвени Т. Аминокислоты, пептиды и белки. М.: Мир, 1976. – 368 с.
5. Шаршунова М. Тонкослойная хроматография в фармации и клинической биохимии. М.: Мир, 1980. Ч.1–2.
6. Нифталиев С.И., Мокшина Н.Я., Пахомова О.А. Экстракция некоторых алифатических аминокислот из водных растворов с применением смеси гидрофильных растворителей // Хим. технология. 2005. № 5. С. 44 – 46.
7. Boulat O., McLaren D. G., Arriaga E. A., Chen D. D.Y. Analysis of free amino acids in human plasma by capillary electrophoresis with laser induced fluorescence // Journal of chromatography b. 2001. Volume 754. PP. 217-228.
8. Селеменов В.Ф. Дис. ...докт. хим. наук. Воронеж: Воронежский государственный университет, 1993. 587с.
9. Пат. 2155747 С07С229/02, С07К1/16, С07К1/18. Способ безреагентного разделения смеси триптофана и фенилаланина / Хохлов В.Ю.; Селеменов В.Ф.; Хохлова О.Н.; Мануковская А.Н.; Загородний А.А. № 98113900/04; Заявл. 14.07.1998; Оpubл. 10.09.2000.
10. Гурская Г.В. Структуры аминокислот. М.: Наука, 1966. 158с.
11. Ионообменные методы очистки веществ. Учебное пособие. Под ред. Г.А. Чикина, О.Н. Мягкого. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. 372 с.
12. Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1970. 344 с.
13. Шаршунова М., Шварц В., Михалец Ч. Тонкослойная хроматография в фармации и клинической биохимии. М.: Мир, 1980, Ч.1-2.
14. Агупова М.В., Паршина А.В., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И. Новый способ определения доннановского потенциала в электромембранных процессах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. В.2. С. 241-245.
15. Феттер К. Электрохимическая кинетика. Москва: Химия, 1962. 856 с.
16. Козаренко Т.Д. Ионообменная хроматография аминокислот. Новосибирск: Наука, 1981. 160с.

17. Мазор Л. Методы органического анализа. М.: Мир, 1986. С.491-493.
 18. Батлер Дж. Н. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. 446 с.
 19. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: изд-во иностранной литературы, 1962. 492 с.
 20. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Общие вопросы. Методы разделения. В 2 кн. Кн. 1. Учебник для вузов. М.: Высшая шк., 1999. 351 с.
 21. Бобрешова О.В., Агупова М.В., Паршина А.В. Потенциометрическое определение лизина в водных растворах с использованием модифицированных перфторированных мембран МФ-4СК // Журнал аналитической химии (в печати).
 22. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. Москва: Мир. БиномЛЗ, 2003. 592 с.
-

Агупова Мария Владимировна - аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, тел (4732) 20-89-32

Agupova Maria V. - the post-graduate student of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, e-mail: mariaagupova@yandex.ru

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

Bobreshova Olga V. - Dr.Sc. Chem., the professor of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university

Бобринская Галина Алексеевна - научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета

Bobrinskaya Galina A. - scientist of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university

Якунина Татьяна Владимировна - кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета

Yakunina Tatyana V. - the undergraduate of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university



УДК 538.975

Адсорбция паров воды в пленочных структурах с упорядоченным расположением мезодефектов

Кукуев В.И., Тутов Е.А., Чернышев В.В., Шаптала И.Г.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

Методом электрохимического анодирования с последующей деформацией изгиба на определенный радиус получены пленки оксида тантала, содержащие протяженные мезодефекты – разломы. Определены зависимости средней ширины трещин и их средней концентрации от относительного удлинения. Исследовано изменение электрической емкости структуры при адсорбции и десорбции паров воды для образцов с различной величиной деформации. Полученные пленочные структуры с регулируемыми параметрами мезодефектов могут быть использованы в качестве чувствительного слоя, например, в сенсорах влажности.

Ключевые слова: Оксидные пленки, дефекты, сенсоры.

Thin films of Ta₂O₅ were prepared by electrochemical anodization of Ta foils. Due to non-elastic deformation of film and substrate the linear mezo-defects – cracks – were arose. We investigated dimensions and density of cracks in film versus substrate deformation as well as dependence of electrical capacity of metal-oxide film-metal structures at various humidity ambient. The possibility to practical use of this structures as humidity sensors was demonstrated.

Key words: oxide films, defects, sensors.

Введение

Тонкие пленки анодных оксидов металлов представляют значительный интерес для современной микро- и нанoeлектроники как конструкционный и функциональный материал [1]. Наряду с получением и применением совершенных пленочных структур успешно развивается инженерия дефектов, использующая процессы самоорганизации при деформационных воздействиях на поверхности и границы раздела различных материалов [2], когда могут возникать наномасштабные структуры с новыми свойствами [3].

В последнее время интенсивно исследуются пористые пленки анодных оксидов металлов (Al₂O₃ [4]) или полупроводников, например пористого кремния (*por-Si* [5]), представляющие значительный практический и теоретический интерес. В их структуре заложена естественная возможность использования высокой чувствительности электрофизических параметров гетерограницы пористого анодного слоя с металлом или полупроводником к внешним факторам, в частности к адсорбции паров воды.

Одним из путей повышения чувствительности датчиков влажности является увеличение эффективной поверхности активного слоя, которое может быть достигнуто созданием развитой макроструктуры поверхности металлоксидных полупроводников.

Основная цель подобных исследований, состоящая в улучшении основных характеристик полупроводниковых сенсоров (чувствительности, быстродействия, селективности) в наибольшей степени была достигнута на пленочных структурах с модулированной поверхностной проводимостью [6]. Модификацию поверхности оксидных пленок производили методом плазмохимического травления, после которого свойства пленок менялись принципиальным образом. Например, до обработки проводимость пленок носила металлический характер ($d\sigma/dT < 0$), после обработки температурная зависимость электропроводности соответствовала полупроводниковому типу ($d\sigma/dT > 0$) [7]. Плазмохимическое травление – сложный процесс. Поэтому в настоящей работе модификацию поверхности пленок оксида тантала осуществляли посредством неупругой деформации на растяжение. В ряде случаев, например, для лабораторий-на-чипе с открытыми микро- и наножидкостными системами, требуется формирование протяженных каналов шириной порядка 100 нм, для которых силы поверхностного натяжения жидкостей начинают играть значительную роль [8].

Методика эксперимента

Пленки оксида тантала толщиной до 400 нм получали методом электрохимического анодирования в борном электролите с последующим механическим воздействием. Экспериментальные образцы формировали в течение 3 мин при комнатной температуре из отожженных танталовых фольг толщиной 50 мкм в растворе 4 % борной кислоты и 0,2 % аммиака при анодном потенциале 200 В и плотности тока 4 мА/см². После анодирования образцы промывали, сушили, и затем подвергали неупругой деформации на растяжение. Деформацию осуществляли посредством изгиба пленочной структуры на определенный радиус. По радиусу изгиба рассчитывали величину относительного удлинения E , %.

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры во вторично-электронном изображении (растровый электронный микроскоп JEOL-6380LV) показали, что на поверхности деформируемой сплошной пленки оксида тантала сформировались протяженные мезодефекты, расположенные упорядоченным образом.

Частотную зависимость диэлектрических потерь (диапазон 12 Гц – 100 кГц) и емкость пленочной структуры изучали с помощью LCR-метра фирмы Goodwill, модель 819. Исследуемую структуру помещали в герметичную измерительную ячейку. Для задания требуемых значений относительной влажности (отношение парциального давления паров воды в газовой смеси к давлению насыщенных паров воды при данной температуре, выраженное в процентах), p/p_0 в 55 % и 100 % использовали стандартную методику с насыщенными растворами солей [9]. При исследовании быстродействия и временной стабильности сенсорных слоев структуру быстро перемещали из ячейки с $p/p_0 = 55$ % в ячейку с $p/p_0 = 100$ % и обратно. Все измерения проводились при температуре 295 К.

Обсуждение результатов

На поверхности деформируемой сплошной пленки оксида тантала формировались протяженные мезодефекты – разломы, расположенные упорядоченным образом. Дефекты имели вид системы параллельных друг относительно друга трещин, расположенных перпендикулярно направлению деформации (рис.1).

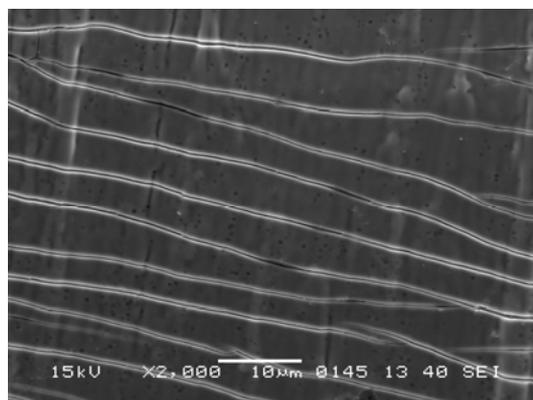


Рис.1. Микрофотография поверхности пленки при относительной деформации $E=3,2\%$.

Расстояние между разломами, а также их размер зависят от величины относительной деформации растяжения. Данные зависимости показаны на рисунке (рис.2).

С возрастанием величины относительной деформации количество разломов, приходящихся на единицу длины, увеличивалось от 120 мм^{-1} до 220 мм^{-1} . Зависимость представляет собой кривую с насыщением, которое имеет место при величине относительного удлинения 2-3 %.

Средняя ширина мезодефектов имеет почти линейную зависимость во всем интервале изменений относительной деформации. При этом средняя ширина разлома увеличивается от 100 до 250 нм при увеличении деформации от 1 до 5 %.

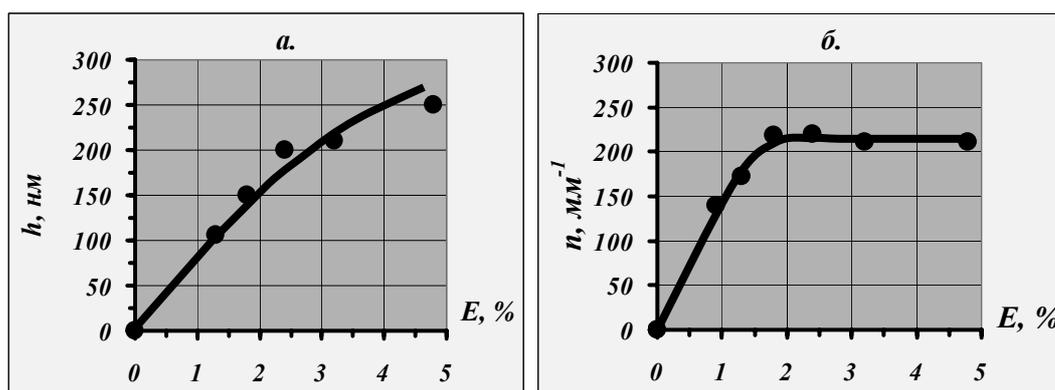


Рис.2. Зависимость параметров упорядоченных мезодефектов (разломов) в пленках оксида тантала от величины относительного удлинения: а – для средней ширины разлома h , нм; б – для средней концентрации разломов n , мм^{-1}

При начальных значениях относительного удлинения пленки оксида тантала происходит образование протяженных дефектов и возрастает ширина каждого разлома. С дальнейшим увеличением величины деформации средняя концентрация

протяженных дефектов не изменяется, а их ширина продолжает возрастать. Таким образом, напряжение снимается (релаксирует) за счет увеличения размеров уже имеющихся дефектов микроструктуры.

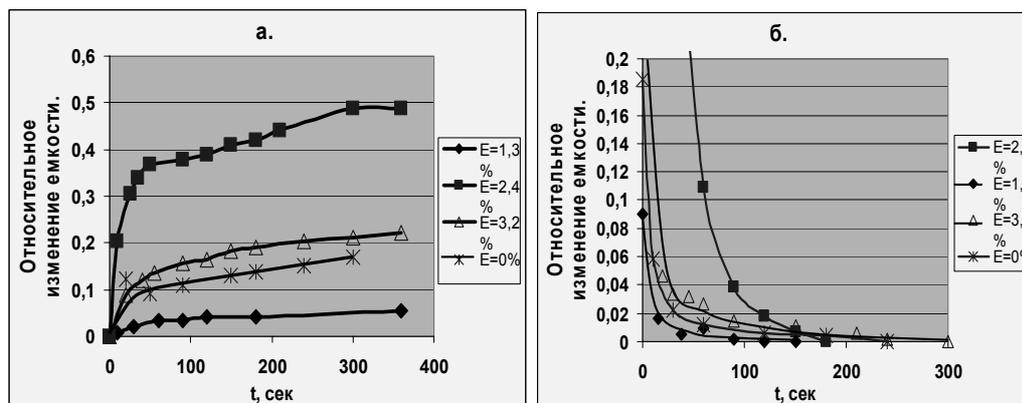


Рис.3. Относительное изменение емкости во времени для образцов с различной величиной деформации при адсорбции (а) и десорбции (б) паров воды (частота измерительного сигнала 100 Гц, напряжение 0,5 В)

Емкость конденсаторной структуры металл-диэлектрик-металл, как известно, определяется площадью перекрытия обкладок, расстоянием между ними, значением диэлектрической проницаемости исследуемого материала. Возрастание емкости с течением времени отражает содержание воды в пленке оксида тантала и находит свое объяснение в рамках модели капиллярной конденсации, когда по мере роста адсорбции воды стенки разломов в пленке покрываются моно-, а затем полимолекулярным слоем адсорбата с большим значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon=25$ для Ta_2O_5 ; $\epsilon=81$ для H_2O [10]). Адсорбционно-десорбционная способность сенсорного слоя из анодного оксида тантала различна для образцов с разной величиной деформации и, как показывает рис. 3, зависит от концентрации разломов и их ширины.

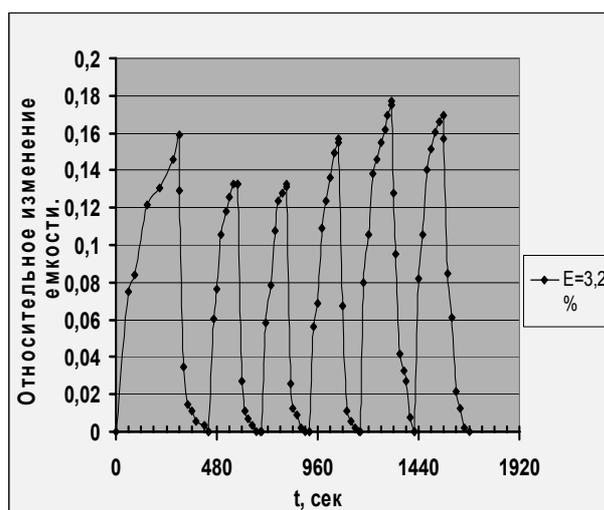


Рис.4. Кинетика относительного изменения емкости со временем при адсорбции/десорбции паров воды (пленочную структуру быстро перемещали из ячейки с $p/p_0=55\%$ в ячейку с $p/p_0=100\%$ и обратно, $f=100$ Гц, $U=0,5$ В)

Кинетика отклика пленочной структуры на изменение относительной влажности воздуха в диапазоне 55% – 100% , показанная на рис. 4, имеет

двухстадийный характер. Быстрая реакция связана с адсорбцией/десорбцией паров воды на доступной поверхности оксида тантала, а замедление определяется диффузионным переносом молекул воды в объеме оксида под затворным электродом [11]. Циклическое изменение относительной влажности слабо сказывается на величине электрической емкости структуры, что демонстрирует удовлетворительную временную стабильность характеристик сенсорного слоя.

Отметим, что кроме описанных выше измерений мы также исследовали частотную зависимость емкости и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ для образцов с различной величиной деформации. Особенностью диэлектрических свойств материала пленок анодного оксида тантала на звуковых частотах являлось постоянство $\text{tg}\delta$. Присутствие трещин в пленке проявлялось в повышении потерь. Наблюдалось также возрастание потерь при низких частотах. Мы полагаем, что причина, приводящая к уменьшению емкости с ростом частоты измерительного сигнала – высокое время перезарядки межфазных границ в пленочной структуре, содержащей сорбированную воду.

Заключение

Электрохимическое анодирование в борном электролите танталовых фольг с последующим механическим воздействием, посредством изгиба на определенный радиус, позволяет формировать пленочные структуры с упорядоченным расположением протяженных мезодефектов – разломов. Параметры трещин в пленках зависят от величины деформации и могут регулироваться путем задания радиуса изгиба. Наличие макро- и мезодефектов в пленке оксида тантала существенно не влияет на величину ее активной адсорбционной поверхности и не приводит к значительному возрастанию статической адсорбционной способности, однако транспортная роль этих дефектов важна для кинетических характеристик процессов адсорбции-десорбции, которые заметно улучшаются.

Полученные пленочные структуры с регулируемыми параметрами мезодефектов могут быть использованы в качестве чувствительного слоя, например, в сорбционных сенсорах влажности конденсаторного типа.

Список литературы

1. Ефремов Г.И., Мухуров Н.И. Моделирование и разработка перспективных микроэлектромеханических структур на основе анодного оксида алюминия / Г.И. Ефремов, Н.И. Мухуров // Нано- и микросистемная техника. – 2006. - №1. – С. 27-34.
2. Лексовский А.М., Гаврилин А.В., Баскин Б.Л. Эволюция ансамбля мезодефектов при деформировании гетерогенного материала с регулярной структурой / А.М. Лексовский, А.В. Гаврилин, Б.Л. Баскин // ПЖТФ. – 2008. – Т.34, вып.5. – С. 46-53.
3. Драпак С.И., Ковалюк З.Д. Фоточувствительность гетероконтактов в системе слоистый полупроводник (A^3B^6) – камедь / С.И. Драпак, З.Д. Ковалюк. // ЖТФ. – 2007. – Т.77, вып.9. – С. 76-80.
4. Петрова В.В. Микропористость анодных оксидных пленок алюминия / В.В. Петрова. – Петрозаводск : Изд-во Петрозаводского ун-та, 1992.

-
5. Properties of porous silicon. EMIS Datareviews series N 18, ed. by L. Canham (IEE, London, 1997).
 6. Кукуев В.И., Рембеза Е.С., Домашевская Э.П. Микроструктура и электропроводность сенсорных слоев диоксида олова / В.И. Кукуев, Е.С. Рембеза, Э.П. Домашевская // Перспективные материалы. – 2000. - №3. – С.42-48.
 7. Кукуев В.И., Рембеза Е.С., Джадуа М.Х. Характер изменения электропроводности сенсорных слоев на основе диоксида олова / В.И. Кукуев, Е.С. Рембеза, М.Х. Джадуа // Перспективные материалы. – 2002. - №1. – С. 20-24.
 8. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника / под ред. П.П. Мальцева. – М. : Техносфера, 2006. – 152 с.
 9. Виглеб Г. Датчики / Г. Виглеб. – М.: Мир, 1990. – 196 с.
 10. Таблицы физических величин / под ред. И.К. Кикоина. – М. : Атомиздат, 1976.
 11. МДП структура с полиамидным диэлектриком в условиях сорбции паров воды / Е.А. Тутов [и др.] // ЖТФ. – 2005. – Т.75, вып.8. – С. 85–89.
-

Кукуев Вячеслав Иванович – доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры общей физики Воронежского государственного университета (адрес электронной почты cormed@mail.ru).

Тутов Евгений Анатольевич - кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета (тел. 208-363).

Чернышев Вадим Викторович - доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Воронежского государственного университета.

Шаптала Иван Геннадьевич – студент 5-го курса кафедры общей физики физического факультета Воронежского государственного университета.

Kukuev V.I. - D.Sci.(Physics), Professor of General Physics Dept., Voronezh State University.

Tutov E.A. – Ph.D.(Physics), Assistant-professor of Solid State Physics and Nanostructures Dept., Voronezh State University.

Chernyshev V.V. - D.Sci.(Physics), Professor, Head of General Physics Dept., Voronezh State University.

Shaptala I.G. – graduate student of General Physics Dept., Voronezh State University.



УДК 541.183.12:62-278:615.211

Электрохимические свойства электромембранных систем с водными растворами новокаина и лидокаина

Полуместная К.А., Паршина А.В., Бобрешова О.В., Янкина К.Ю.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Мордвинцева М.Н.

Воронежская ОКБ №1, отделение физиотерапии, Воронеж

Булынин В.В.

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

Аннотация

Кондуктометрическим методом исследованы индивидуальные водные растворы новокаина и лидокаина. Рассчитанные на основании значений удельной электропроводности подвижности катионов новокаина и лидокаина составили $37,5 \pm 0,7$ и $36,7 \pm 0,8$ См \cdot м²/моль соответственно. Сделан вывод о наличии вклада прототропного механизма переноса электричества в электропроводность исследуемых растворов. Методом доннановского потенциала исследованы электромембранные системы с перфторированными сульфокатионитовыми мембранами МФ-4СК в исходной водородной форме и индивидуальными водными растворами новокаина и лидокаина. Показано, что концентрационные зависимости доннановского потенциала в исследуемых системах являются логарифмическими с достоверностью аппроксимации 0,98. Тангенсы угла наклона зависимостей доннановского потенциала от логарифма концентрации новокаина и лидокаина в растворе составили соответственно 36 ± 1 и 48 ± 1 мВ/лгС.

Ключевые слова: водные растворы новокаина и лидокаина, электропроводность, электромембранные системы с перфторированными сульфокатионитовыми мембранами МФ-4СК, доннановский потенциал

The individual water solutions of novocaine and lidocaine are investigated by the conductance-measuring method. On the basis of specific electroconductivity values mobility of novocaine and lidocaine cations are calculated and have made $37,5 \pm 0,7$ and $36,7 \pm 0,8$ См \cdot м²/mol accordingly. It is drawn a conclusion on presence contribution of the prototrope mechanism in electroconductivity of investigated solutions. By a method Donnan potential electromembrane systems with perfluorinated sulfonic cation-exchange membranes MF-4SK in the initial hydrogen form and individual water solutions of novocaine and lidocaine are investigated. It is shown, that concentration dependences of Donnan potential in investigated systems are logarithmic with reliability of approximation 0,98. Tangents of corner of Donnan potential dependences from the logarithm of novocaine and lidocaine concentration in a solution have made 36 ± 1 and 48 ± 1 мВ/лгС accordingly.

Keywords: water solutions of novocaine and lidocaine, electroconductivity, electromembrane systems with perfluorinated sulfonic cation-exchange membranes MF-4SK, Donnan potential

Введение

В настоящее время лечение болевого синдрома в торакальной хирургии является актуальной проблемой [1]. Наиболее распространены медикаментозные способы обезболивания с использованием анестетиков местного действия новокаина и лидокаина. Борьба с патологической интенсивной болью весьма затруднительна и требует совершенствования традиционных и поиска новых методов обезболивания.

Особый интерес представляет применение электрофоретических методов введения новокаина и лидокаина [2].

В настоящее время отсутствует единая точка зрения на механизмы проникновения и воздействия местных анестетиков на рецепторы под действием электрического тока. Согласно [2-3], при электрофорезе лекарственные вещества проникают в эпидермис и верхние слои дермы, где образуют кожное депо и распространяются по кровеносным сосудам ко всем рецепторам организма. Авторы [4] считают, что лекарственные вещества накапливаются как в пространстве под электродами, так и во внутренних органах, расположенных в зоне воздействия электрического тока.

Перечисленные выше теории полностью не объясняют эффекты, получаемые при введении местноанестезирующих веществ методом электрофореза. Для выявления механизмов проникновения новокаина и лидокаина в организм человека под действием электрического тока необходимы, во-первых, знания электрохимического поведения данных веществ в водных растворах, во-вторых, точные чувствительные методы количественного контроля компонентов в индивидуальных водных растворах новокаина и лидокаина, а также в смешанных растворах с неорганическими электролитами.

Ранее нами была показана возможность детектирования органических и неорганических электролитов в индивидуальных и смешанных растворах с помощью перфторированных сульфокатионитовых мембран, основанная на оценке доннановской разности потенциалов на границе исследуемый раствор/ мембрана [5].

Задачей данной работы явилось кондуктометрическое исследование индивидуальных водных растворов новокаина и лидокаина, а также изучение систем с данными растворами и перфторированными сульфокатионитовыми мембранами методом доннановского потенциала.

Эксперимент

Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны электромембранные системы (ЭМС) с перфторированными сульфокатионитовыми мембранами МФ-4СК и индивидуальными водными растворами новокаина, лидокаина, HCl, NaCl, KCl. Концентрации веществ в исследуемых растворах варьировались в интервале 0,001÷0,010 моль/л. рН исследуемых растворов новокаина и лидокаина составляли 3,9 и 5,7 соответственно. Растворы готовили на дистиллированной воде, сопротивление которой составляло 0,35 МОм•см.

Таблица 1. Физико-химические свойства мембран МФ-4СК

Тип	Структура элементарного звена	ПОЕ в 0,1 М КОН, ммоль/г сух. мем.	Набухаемость, % в 0,1 М KCl
Катионообменная, гомогенная	$\left[\begin{array}{c} \text{CF} - \text{CF}_2 \\ \\ \text{SO}_3^- \text{H}^+ \end{array} \right]_n$	0,90	60,1

В работе использовали перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК, предоставленные ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург). Обменная емкость и набухаемость исследуемых мембран определялись экспериментально, согласно методикам, описанным в [6]. Некоторые физико-химические характеристики исследуемых мембран представлены в таблице 1.

Оборудование и методы исследования

Измерения электропроводности растворов проводили при термостатировании ($25 \pm 0,05$ °С) в четырехэлектродной кондуктометрической ячейке погружного типа с помощью кондуктометра ЭКСПЕРТ-002-2-6-П.

Все потенциометрические измерения выполняли на жидкостном анализаторе Эксперт-001-3 (0.1). Абсолютная погрешность прибора для измерения рН и ЭДС составляет $\pm 0,02$ и $\pm 1,5$ мВ соответственно. Для контроля рН использовали стеклянный электрод марки ЭЛС-43-07 и хлорсеребряный электрод сравнения марки ЭВС-1МЗ.1.

Для оценки доннановского потенциала использовали модификацию метода [7]. Данный метод принципиально отличается от других попыток оценить доннановский потенциал тем, что границы мембраны с исследуемым раствором и раствором сравнения пространственно разделены. Это позволяет пренебречь влиянием диффузионных процессов на значение измеряемой величины.

В новом устройстве исследуемая мембрана одним концом, уподобляемым датчику в ионоселективном электроде, погружается в исследуемый раствор C_1 . Другим концом мембрана погружена в раствор сравнения C_2 , концентрация которого близка к концентрации внутреннего раствора мембраны. Измерение производится с использованием двух хлорсеребряных электродов сравнения. Схема измерительной ячейки представлена на рис. 1.

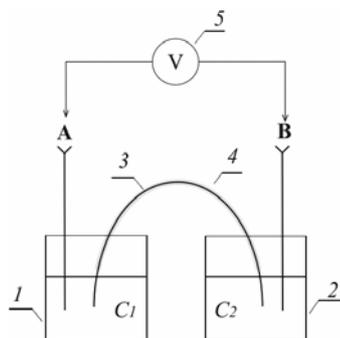


Рис. 1. Схема ячейки для определения доннановского потенциала на границе исследуемый раствор/ мембрана: 1 – исследуемый раствор, C_1 ; 2 –раствор сравнения, C_2 ; 3 – мембрана; 4 – защитный ПЭ кожух; 5 – вольтметр; А, В – хлорсеребряные электроды

Электрохимическая цепь (1) для оценки доннановского потенциала построена таким образом, что вклады скачков потенциала в общую ЭДС цепи (2) на всех границах, кроме скачка потенциала на границе исследуемый раствор/ мембрана, либо пренебрежимо малы, либо компенсируют друг друга. Подробно вклады скачков потенциала на отдельных границах в общую ЭДС цепи рассмотрены в [7].



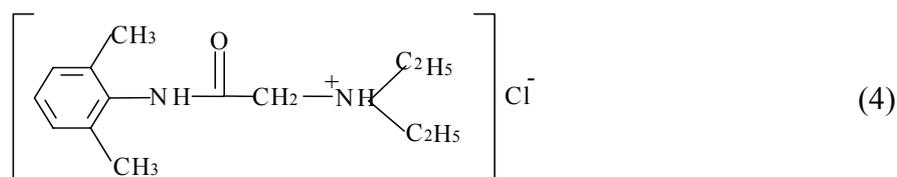
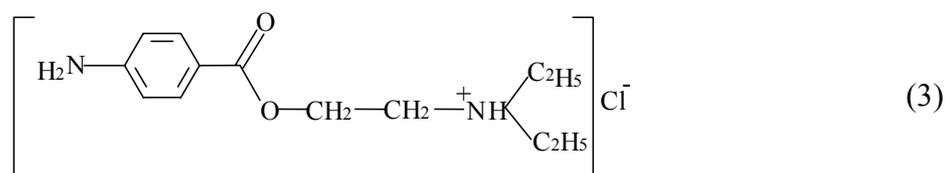
$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_A^0 + \Delta\varphi_{C_1}^{\text{KCl}} + \Delta\varphi_M^{C_1} + \Delta\varphi_{\text{diff}} + \Delta\varphi_{C_2}^M + \Delta\varphi_{\text{KCl}}^{C_2} - \Delta\varphi_B^0 \quad (2)$$

где $\Delta\varphi_{A(B)}^0$ – стандартный потенциал хлорсеребряного электрода А (В); $\Delta\varphi_{C_1}^{KCl}$ – разность потенциалов на границе насыщенный раствор KCl/раствор C_1 ; $\Delta\varphi_M^{C_1}$ – разность потенциалов на границе раствор C_1 /мембрана; $\Delta\varphi_{diff}$ – диффузионный потенциал в фазе мембраны; $\Delta\varphi_{C_2}^M$ – разность потенциалов на границе мембрана/раствор C_2 ; $\Delta\varphi_{KCl}^{C_2}$ – разность потенциалов на границе раствор C_2 /насыщенный раствор KCl.

Результаты и их обсуждение

Электропроводность водных растворов новокаина и лидокаина

Новокаин и лидокаин являются гидрохлоридами β -диэтиламиноэтилового эфира *para*-аминобензойной кислоты (3) и α -диэтиламино-2,6-диметилацетанилида (4) соответственно.



Для оценки подвижностей катионов данных солей была измерена удельная электропроводность индивидуальных водных растворов новокаина и лидокаина.

Зависимости удельной электропроводности индивидуальных водных растворов лидокаина и новокаина от концентрации электролитов представлены на рис. 2.

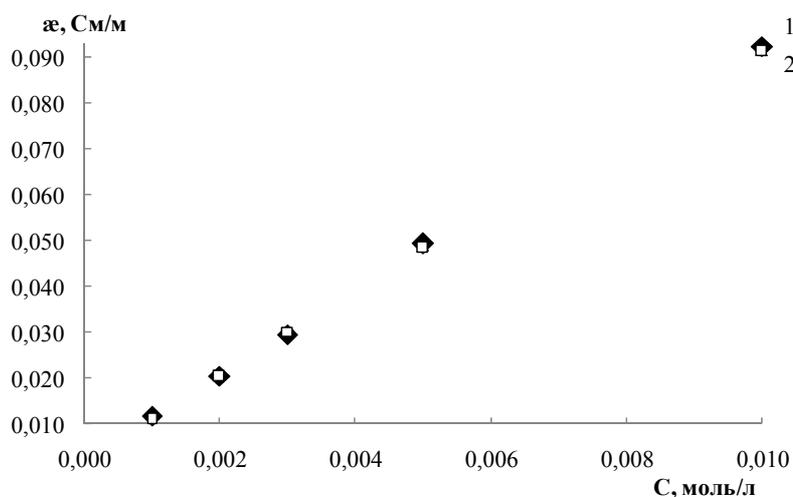


Рис.2. Зависимости удельной электропроводности индивидуальных водных растворов новокаина (♦) и лидокаина (□) от концентрации электролита

48 ± 1 мВ/лгС. Следует отметить, что коэффициент К в уравнении (4) характеризует чувствительность аналитического сигнала к концентрации определяемого компонента в растворе. Линейные зависимости доннановского потенциала от логарифма концентрации новокаина и лидокаина в исследуемых растворах, а также тангенсы угла наклона концентрационных зависимостей, превышающие 25 мВ/лгС, дают основания для количественного определения новокаина и лидокаина в водных растворах с помощью перфторированных сульфокатионитовых мембран в исходной водородной форме, основанного на оценке доннановской разности потенциалов на границе исследуемый раствор/ мембрана.

Заключение

Методом кондуктометрии исследованы индивидуальные водные растворы новокаина и лидокаина. На основании значений удельной электропроводности растворов новокаина и лидокаина рассчитаны подвижности соответствующих катионов, которые составили $37,5 \pm 0,7$ и $36,7 \pm 0,8$ См \cdot м²/моль соответственно. Высокие рассчитанные значения подвижностей катионов новокаина и лидокаина, являющихся крупными органическими ионами, свидетельствуют о наличии вклада прототропного переноса в электропроводность исследуемых растворов.

Методом доннановского потенциала исследованы электромембранные системы с перфторированными сульфокатионитовыми мембранами МФ-4СК в исходной водородной форме и индивидуальными водными растворами новокаина и лидокаина. Показано, что концентрационные зависимости доннановского потенциала в исследуемых системах являются логарифмическими с достоверностью аппроксимации 0,98. Тангенсы угла наклона зависимостей доннановского потенциала от логарифма концентрации новокаина и лидокаина в растворе составили соответственно 36 ± 1 и 48 ± 1 мВ/лгС.

Показана возможность использования перфторированных сульфокатионитовых мембран в исходной водородной форме для разработки чувствительных методов количественного контроля новокаина и лидокаина в водных растворах, основанных на оценке доннановской разности потенциалов на границе исследуемый раствор/ мембрана.

Список литературы

1. Адо Д. Патологическая физиология / А.Д. Адо, Ю.А. Владимиров, А.Г. Чучалин – М. : Триада-Х, 2002. – 579 с.
2. Улащик В. С. Физико-фармакологические методы лечения и профилактики. Мн.: Беларусь, 1979. – 489 с.
3. Пасынков Е. И. Учебник физиотерапии / Е. И. Пасынков – М : Медгиз, 1957. – 326 с.
4. Боголюбов В. М. Курортология и физиотерапия (руководство). Т.1. / В. М. Боголюбов – М : Медицина, 1985 – 124 с..
5. О.В. Бобрешова Потенциометрическое определение лизина в водных растворах с использованием модифицированных перфторированных мембран МФ-4СК / О.В. Бобрешова, М.В. Агупова, А.В. Паршина // Журнал аналитической химии. Статья принята к печати.

6. Салдадзе К.М. Ионнообменные высокомолекулярные соединения / К.М. Салдадзе, А.Б. Пашков, В.С. Титов. – М.: Гос. науч. тех. изд-во химической литературы, 1960. – 356 с.

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

8. Краткий справочник физико-химических величин / Н. М. Барон, Э.И. Квят, Е.А. Подгорная – Ленинград : «Химия», 1967. – с. 184.

9. Дамаскин Б. Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина – М. : Химия : КолосС, 2006. – 670 с.

10. Полуместная К.А. Ион-ионные и ион-дипольные взаимодействия в кислых и щелочных растворах глицина / О.В. Бобрешова, К.А. Полуместная, А.В. Федосова // Электрохимия. Статья принята к печати.

Бобрешова Ольга Владимировна - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, тел. (4732) 20-89-32

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

Паршина Анна Валерьевна - аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, тел. (4732) 20-89-32

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

Полуместная Ксения Андреевна - магистрант кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета

Polumestnaja Ksenia A - the undergraduate of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, E-mail: polumestny@mail.ru

Янкина Кристина Юрьевна - бакалавр кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета

Jankina Christina J - the bachelor of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university

Булынин Виктор Викторович - ассистент кафедры госпитальной хирургии Воронежской государственной медицинской академии им. Н.Н. Бурденко; хирург в отделении торакальной хирургии Воронежской ОКБ №1

Bulynin Victor V - the assistant to of hospital surgery department, Voronezh state medical academy N.N.Burdenko; the surgeon in branch thoracal surgeries, Voronezh RCH №1

Мордвинцева Маргарита Николаевна - врач-физиотерапевт в отделении физиотерапии Воронежской ОКБ №1

Mordvintseva Margarita N - the doctor-physiatrist in branch of physiotherapy, Voronezh RCH №1



УДК 542.16

Выделение этиленгликоля из его водно-солевых растворов

Бутырская Е.В., Белякова Н.В., Шапошник В.А.,
Рожкова М.В., Селеменев В.Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

Предложен метод выделения этиленгликоля из водно-солевых растворов диализом с ионообменными мембранами, основанный на эффекте Доннана. Диализ проводили в непрерывном и периодическом режимах. Установлено, что периодический режим диализа для целей извлечения этиленгликоля из его водно-солевых растворов является более эффективным.

Ключевые слова: диализ с ионообменными мембранами, водно-солевой раствор этиленгликоля, эффект Доннана, компьютерное моделирование, механизм транспорта

The dialysis with the Ion-exchanger membranes was used for extraction of ethyleneglycol from water-saline solution. The separation was based on the Donnan effect. The experiment was performed for continuous and periodic condition. It is installed that periodic mode for purpose of the extraction of ethyleneglycol from water-saline solutions is more efficient.

Keywords: dialysis with the Ion-exchanger membranes, the ethyleneglycol water-saline solution, the Donnan effect, computer simulation, mechanism of the transport

Введение

Этиленгликоль (ЭГ) применяется в химической, текстильной, автомобильной, электротехнической промышленности. Из него синтезируют полиэфирные волокна, также этиленгликоль широко используется в антифризах[1]. В процессе его применения образуются сточные воды, сброс которых без предварительно обезвреживания недопустим, так как этиленгликоль является токсичным веществом. Существуют различные методы очистки подобных сточных вод, предполагающие разрушение токсичных органических веществ. К ним относят, например, озонирование, обработка электрическим током. Однако этиленгликоль представляет собой ценное органическое вещество, поэтому имеет смысл извлечь его из сточных вод с целью повторного применения. Задачей данной работы является разработка метода его выделения из сточных вод с целью дальнейшего использования. В настоящее время для извлечения этиленгликоля используются различные методы: сорбция активными углями, ионообменная обработка, электродиализ и диализ. Первые два имеют недостатки, связанные с использованием большого количества химических реактивов при регенерации углей и ионитов. При электродиализе потери очищаемого от минеральных примесей этиленгликоля достаточно велики за счет его

диффузионного и электроосмотического переноса через ионообменные мембраны. Альтернативой электродиализа может стать диализ через полупроницаемые мембраны, так как с его помощью тоже можно разделять электролиты и неэлектролиты.

Предлагаемый в работе метод разделения электролитов и неэлектролитов диализом с ионообменными мембранами основан на явлении Доннана, вследствие которого электролит при малых его концентрациях через мембрану не переносится, а перенос же неэлектролита возможен при его произвольных концентрациях [4]. Этот вывод следует из анализа выражения потока электролита через мембрану, полученного с использованием уравнения Доннана. Поток электролита через ионообменную мембрану в случае, когда мембрана разделяет раствор электролита и растворитель, определяется по формуле:

$$J \approx \frac{\bar{D} c^n}{X \delta} \quad (1)$$

\bar{D} - коэффициент диффузии электролита в мембране, X - концентрация фиксированных ионов в мембране, c - концентрация электролита в исходном растворе, δ - толщина мембраны, $n=2$ для однородной мембраны, $n < 2$ для неоднородной мембраны. Принимая значения $\bar{D}=10^{-7}$ см²/с ; $n=1,37$; $X = 5$ моль/л ; $\delta = 0,06$ см, характерные для ионообменных мембран, получаем, что для концентрации электролита $c=0,01$ значение $J = 7,3 \times 10^{-13}$ моль/см²с, Таким образом, при $c < 0,01$, электролит в пермеате не должен обнаруживаться.

Эксперимент

Эксперимент проводили в специально сконструированной трехкамерной ячейке (рис.1), изготовленной из стекла. Ячейка снабжена рубашкой для термостатирования. Между камерами помещали ионообменные мембраны. Герметизацию ячейки и ее крепление осуществляли с помощью стягивающего приспособления. Растворы интенсивно перемешивали посредством винтовых мешалок, соединенных фрикционной передачей с электромотором. В данном эксперименте использовались катионообменные и анионообменные мембраны на основе сополимеров стирола и дивинилбензола марок МК-40 и МА-41.

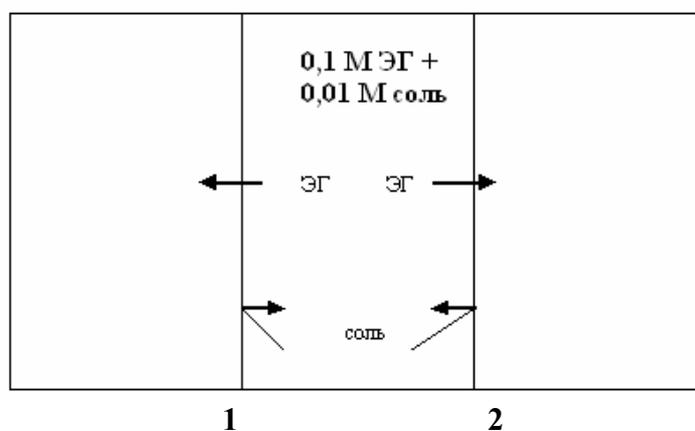
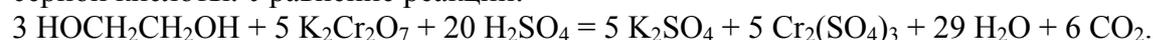


Рис.1. Ячейка для проведения диализа
1,2 – ионообменные мембраны

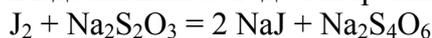
Изучение зависимости характеристик разделения от концентраций ЭГ и соли в разделяемом растворе при диализе в двухкамерной ячейке [2,3] показало, что рациональными концентрациями для проведения диализа являются 0,1 М ЭГ и 0,01 М раствор соли. Постановка эксперимента заключалась в следующем: в центральную секцию ячейки заполняли раствором, содержащим 0,1 М ЭГ и 0,01 М раствор соли или смесей солей (предварительно доведенный до 25⁰С), приемные секции заполняли дистиллированной водой. Одновременно включали секундомер и винтовые стеклянные мешалки, с помощью которых растворы в секциях интенсивно перемешивали. Диализ осуществляли в периодическом режиме, пермеат анализировали через каждые пятнадцать минут, поскольку ранее показано, что в течение первых пятнадцати минут поток этиленгликоля максимален, а затем начинает снижаться [2,3]. Затем из приемных секций пермеат сливали, и приемные секции вновь заполняли дистиллированной водой. В ходе эксперимента было выполнено 8 циклов. Концентрацию этиленгликоля в приемных секциях определяли редоксметрическим титрованием. Определение этиленгликоля основано на его окислении избытком дихромата калия в присутствии концентрированной серной кислоты. Уравнение реакции:



Содержание избытка дихромата калия определили иодометрически:



Выделившийся йод оттитровывали раствором тиосульфата натрия;



Контроль ионов натрия и калия осуществляли методом фотометрии пламени. Предел обнаружения ионов натрия методом фотометрии пламени составляет $2 \cdot 10^{-5}$ М или $4,6 \cdot 10^{-7}$ г/мл; этиленгликоля $-6,4 \cdot 10^{-4}$ М, или $4,0 \cdot 10^{-15}$ г/мл.

Для исключения ионного обмена мембраны 1 и 2 переводились в ионные формы, соответствующие виду минеральной соли (табл.1). В случае отсутствия ионного обмена вследствие доннановского исключения ($c=0,01\text{M}$) электролит через мембраны 1 и 2 не переносится.

Таблица 1. Диализуемые растворы, тип и ионная форма мембран

№	Диализуемый раствор	Мембрана 1		Мембрана 2	
		Тип	форма	Тип	форма
1	0,1 М ЭГ + 0,01М Na ₂ SO ₄	МК-40	Na	МК-40	Na
2	0,1 М ЭГ + 0,01М Na ₂ SO ₄	МК-40	Na	МА-41	SO ₄ ²⁻
3	0,1 М ЭГ + 0,01М Na ₂ SO ₄	МА-41	SO ₄ ²⁻	МА-41	SO ₄ ²⁻
4	0,1 М ЭГ + 0,01М KNO ₃	МК-40	К	МА-41	NO ₃ ⁻
5	0,1 М ЭГ + 0,01М KNO ₃	МА-41	NO ₃ ⁻	МА-41	NO ₃ ⁻
6	0,1 М ЭГ + 0,01М KNO ₃	МК-40	К	МК-40	К
7	0,1 М ЭГ + 0,01М KNO ₃ +0,01 NaNO ₃	МА-41	NO ₃ ⁻	МА-41	NO ₃ ⁻

Обсуждение результатов

Эксперимент показал, что для всех случаев, представленных в табл. 1, электролит в пермеате не обнаруживается, что обусловлено, как указано во введении (1), доннановским исключением электролита.

Плотность потока ЭГ (Табл.2), характеризующую скорость его переноса через мембраны 1 и 2, рассчитали по формуле:

$$J = \frac{C V}{S t} \quad (2),$$

где J - плотность потока, моль/см²с; C - концентрация ЭГ в приемной секции диализатора, M ; S - рабочая площадь мембраны см², t – время, прошедшее от начала эксперимента до отбора пробы.

Из табл. 2 видно, что максимальная плотность потока этиленгликоля наблюдается при диализе через ионообменные мембраны МК-40 в К форме и МА-41 в NO₃ форме.

Для оценки эффективности процесса рассчитали степень извлечения этиленгликоля по формуле:

$$R = \frac{v_1 + v_2}{v_0} \times 100\% \quad (3),$$

где v_1 - суммарное за 8 циклов число молей этиленгликоля в приемной секции 1; v_2 - суммарное за 8 циклов число молей этиленгликоля в приемной секции 2; v_0 - число молей этиленгликоля в исходной секции до начала разделения.

На рис. 3 представлена зависимость степени извлечения этиленгликоля из раствора, содержащего ЭГ и один электролит (№№ 1 – 6, Табл.2). Из кривых видно, что наибольшая степень извлечения наблюдается при диализе через ионообменные мембраны МК-40 в К- форме (№6 табл.2), наименьшая соответствует случаю 1 табл.2, когда обе мембраны находятся в Na форме. Это объясняется тем, что большие однозарядные ионы уменьшают вязкость воды, в то время, как ион Na ее увеличивает [5]. Уменьшение вязкости носит название «отрицательной» гидратации, именно это явление ответственно за больший перенос этиленгликоля через ионообменную мембрану МК-40 в К- форме.

На рис 4. представлена зависимость степени извлечения этиленгликоля из его водно-солевого раствора, содержащего 2 типа электролита. Видно, что и в этом случае диализ протекает интенсивно. За 2 часа через мембрану переносится более 60% ЭГ.

Сравнение результатов периодического и непрерывного режимов диализа представлено на рис 5. Из графика видно, что при непрерывном режиме за два часа диализа из центральной секции переносится около 20% ЭГ, а при периодическом режиме – более 60%. Это объясняется тем, что при периодическом режиме, сливание пермеата и заполнение приемной секции дистиллированной водой обеспечивает увеличение градиента концентрации – движущей силы диализа. Таким образом, диализ в периодическом режиме является наиболее эффективным для целей извлечения этиленгликоля.

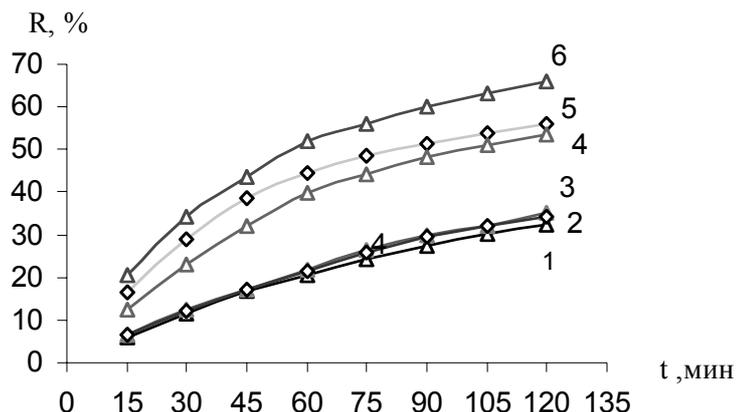


Рис 3. Зависимость степени извлечения ЭГ от времени диализа 0,1 М ЭГ+ 0,01 М соль через ионообменные мембраны (периодический режим диализа).
Нумерация 1 – 6 на рисунке соответствует случаям 1 – 6 табл.2

Таблица 2. Суммарная плотность потока этиленгликоля

Мембраны		Диали- раствор зубый	J, 10 ⁻⁸ моль/см ² · с							
1	2		Номер цикла							
			1	2	3	4	5	6	7	8
МК-40, К форма	МК-40, К форма	0,1 М ЭГ + 0,01 М KNO ₃	10,7	7,2	4,85	4,38	3,13	2,07	1,64	1,43
МК-40, К-форма	МА-41 форма	0,1 М ЭГ + 0,01 М KNO ₃	8,63	6,49	5,03	2,47	2,13	1,55	1,23	1,09
МА-41, NO ₃ - форма,	МА-41, NO ₃ -форма	0,1 М ЭГ + 0,01 М KNO ₃	6,53	5,53	4,76	4,07	2,29	2,09	1,5	1,29
МА-41, NO ₃ - форма,	МА-41, NO ₃ -форма	0,1 М ЭГ +0,01М KNO ₃ + 0,01М NaNO ₃	7,85	5,91	5,17	4,28	3,65	3,07	2,40	1,39
МА-41, SO ₄ -форма	МА-41, SO ₄ -форма	0,1 М ЭГ + 0,01 М Na ₂ SO ₄	3,39	3,12	2,51	2,42	2,39	1,77	1,51	1,5
МА-41, SO ₄ -форма	МК-40, Na-форма	0,1 М ЭГ + 0,01 М Na ₂ SO ₄	3,71	2,95	2,56	2,33	2,24	1,97	1,37	1,17
МК-40, Na-форма	МК-40, Na-форма	0,1 М ЭГ + 0,01 М Na ₂ SO ₄	3,07	3,03	2,61	2,08	1,92	1,62	1,4	0,74

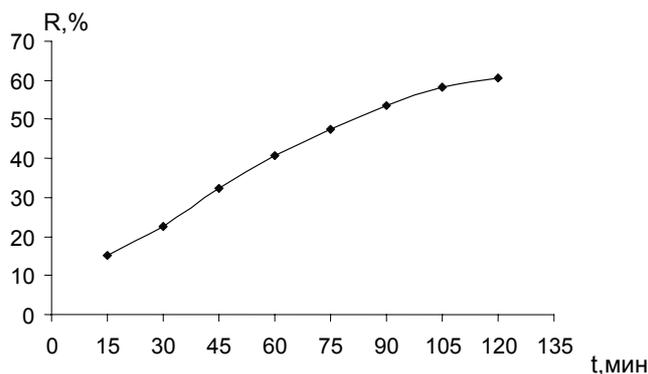


Рис 4. Зависимость степени извлечения этиленгликоля от времени диализа при диализе раствора 0,1М ЭГ + 0,01 NaNO₃ + 0,01 KNO₃, ионообменные мембраны 1 и 2 – МА-41, NO₃ – форма

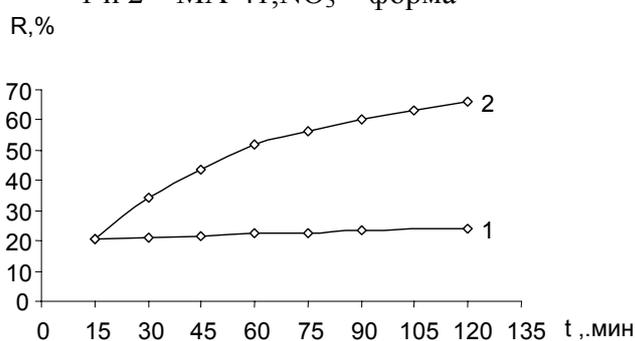


Рис 5. Зависимость степени извлечения этиленгликоля от времени диализа :
1 - Непрерывный режим диализа раствора, содержащего 0,1 М ЭГ и 0,01KNO₃ 2 - Периодический режим диализа раствора, содержащего 0,1 М ЭГ и 0,01KNO₃ Мембрана 1- МК-40, К - форма, мембрана 2- МК-40, К –форма.

Для объяснения влияния ионной формы мембраны на величины потоков выполнили компьютерное моделирование репрезентативных фрагментов и ИК-спектров водного, водно-солевого растворов ЭГ и систем ЭГ+ ионообменная мембрана + 15 молекул воды. Рассчитаны репрезентативные фрагменты мембран МК-40 в натриевой и калиевой форме, также МА-41 в NO₃ форме. Расчет проводился методом Хартри-Фока в базе 6-31G с использованием программы Gaussian03. Оптимизированные структуры мембраны МК-40 в натриевой и калиевой формах представлены на рис 6.

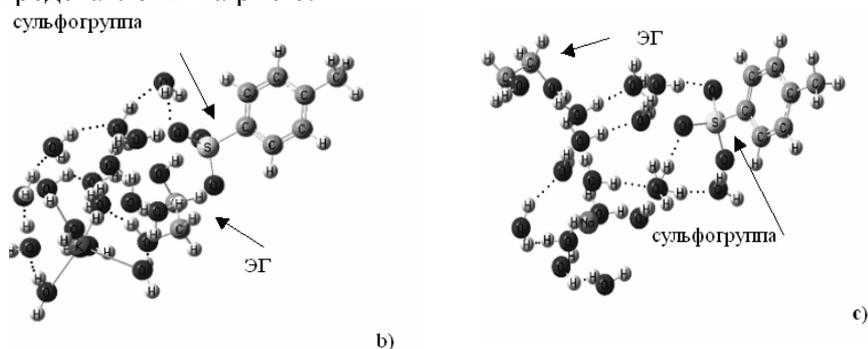


Рис. 6. Оптимизированные структуры– а) ЭГ -15 молекул воды - триметилфениламмоний ,b) ЭГ -15 молекул воды - толуолсульфонат калия , с) ЭГ - 15 молекул воды - толуолсульфонат натрия

Анализ структурных изменений в ряду жидкая вода → водный раствор ЭГ → водно-солевой раствор ЭГ → ЭГ+ионообменная мембрана, выполненный на основе анализа их репрезентативных фрагментов, показал последовательное увеличение разрушения сетки водородных связей в данных системах. Это выражается в увеличении длин водородных мостиков и в уменьшении угла О-Н...О от 180 до 140 при переходе от предыдущего члена ряда к последующему (известно, что наиболее прочная водородная связь имеет место в структурах, где водородный мостик линейен, в жидкой воде угол $O-H \cdots O$ близок к 180°). Это обусловлено разрыхляющим действием этиленгликоля и ионообменной мембраны на структуру воды.

Для элементарного транспортного акта молекулы ЭГ в водном растворе необходимо разорвать водородную связь между молекулой ЭГ и молекулами ее гидратной воды, в ионообменной мембране необходимо дополнительно преодолеть ион-дипольное притяжение молекулы ЭГ к фиксированному и подвижному ионам мембраны. Сумма энергий разрыва самой слабой из этих водородных связей и энергии ион-дипольного взаимодействия может быть принята за энергию активации самодиффузии ЭГ в водном (водно-солевом растворе, ионообменной мембране):

$$E_A = \varepsilon_H + E_{\text{ион-дип}} \quad (4)$$

Расчет энергий водородных связей ε_H проводили по формуле:

$$\varepsilon_H = 62,5 \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \left(\frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \right), \quad (5),$$

где ν_0 (см^{-1}) - частота колебаний свободной гидроксильной группы,

$\Delta\nu$ - смещение частоты колебаний гидроксильной группы при образовании водородной связи, рассчитанное методом компьютерного моделирования.

Расчет энергии ион-дипольного взаимодействия проводили по формуле:

$$E_{\text{ион-дип}} = \frac{q \cdot d}{\varepsilon \cdot R^2} \cos \Theta \quad (4),$$

где q - заряд фиксированного (подвижного) иона, d - дипольный момент молекулы этиленгликоля, ε - диэлектрическая проницаемость среды, R - расстояние между центром массы молекулы этиленгликоля и фиксированным (подвижным) ионом мембраны, Θ - угол между радиус вектором дипольного момента молекулы этиленгликоля и радиус-вектором фиксированного (подвижного) иона.

Таблица 3. Теоретические частоты колебаний ОН группы молекулы ЭГ и энергии активации транспорта ЭГ (ккал/моль) в исследованных системах

№	Структура	ν , см^{-1}	E_H	$E_{\text{ион-дип}}$	E_a
1	ЭГ – 9 молекул воды	3449	4,25		4,25
2	ЭГ – 9 молекул воды – Na ⁺	3477	3,76	0,43	4,19
3	ЭГ – 9 молекул воды – K ⁺	3496	3,43	0,68	4,11
4	ЭГ – 15 молекул воды – толуолсульфонат натрия	3495	3,47	0,30	3,77
5	ЭГ – 15 молекул воды – толуолсульфонат калия	3531	2,85	0,26	3,11
6	ЭГ – 15 молекул воды – бензилтриметиламмоний NO ₃ ⁻	3508	3,24	0,24	3,48

В таб. 3. представлены рассчитанные по формуле (4) энергии активации транспорта этиленгликоля в исследованных системах. Из таблицы 3 видно, что наименьшая энергия активации транспорта ЭГ имеет место для ионообменной мембраны МК-40 в К форме, следовательно при диализе через данную мембрану поток этиленгликоля при диализе будет наиболее интенсивным. Рассчитанные энергии активации правильно объясняют зависимость величин плотностей диффузионных потоков ЭГ от типа и ионной формы мембраны.

Список литературы.

- 1.Справочник проектировщика . М.: Стройиздат, 1981.638 с.
- 2.Рожкова М.В , Рожкова А.Г. , Бутырская Е.В. // Журн. Аналит. Химии. 2007. Т . 62. №8. С.790 – 796.
- 3.Рожкова М.В , Рожкова А.Г. , Бутырская Е.В., Шапошник В.А. // Журн. Физич. Химии, 2007. Т. 81. №3. с. 482-487.
- 4.4 . Гельферих Ф. Иониты / Ф. Гельферих. – М.: Изд-во иностр. лит. 1962. – 490 с.
- 5.Самойлов О.Я. .Структура водных растворов электролитов – М.: Изд . АН СССР, 1957. – 142 с.
- 6.Хванг С.Т. ,Каммермейер К. Мембранные процессы разделения : Пер с англ. М.:Химия.1981 .-464с.

Бутырская Елена Васильевна – д.х.н., проф. кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, тел. (4732) 20-89-32 e-mail: bev5105@yandex.ru

Butyrskaya Elena V. - Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University;

Белякова Наталья Васильевна – студент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета

Belyakova Natalya V. - student Chair of Analytical Chemistry Voronezh State University; tel.: (4732)208-932

Шапошник Владимир Алексеевич – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета; тел. (4732) 20-89-32

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

Рожкова Маргарита Васильевна – к.х.н., доц. кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета

Rozhkova Margarita V. - assistant professor Chair of Analytical Chemistry Voronezh State University;

Селеменев Владимир Федорович -профессор, зав. кафедрой аналитической химии Воронежского госуниверситета; тел. (4732)208-362

Selemenev Vladimir F. - professor, Head of Chair of Analytical Chemistry Voronezh State University; tel.: (4732)208-932; common@chem.vsu.ru