



УДК 547.28:541.183.2

Особенности сорбции этаналь полифункциональным анионообменником

Воронюк И.В., Елисеева Т.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 25.01.2009 г.

Аннотация

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

Ключевые слова: анионообменник, хемосорбция, этаналь, потенциометрическое титрование

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

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

Введение

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

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

Теоретическая часть

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

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

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

Эксперимент

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

Таблица 1. Физико-химические характеристики ионообменника РА 511

Матрица	Функциональные группы	Полная обменная емкость по минеральным ионам, ммоль/г _{сух}	Влагосодержание, %
полиакриловая	$\equiv N, =NH, -NH_2$	7,12	49

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

Процесс поглощения этанала анионообменником изучали в статических и динамических условиях.

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

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

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

Обсуждение результатов

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

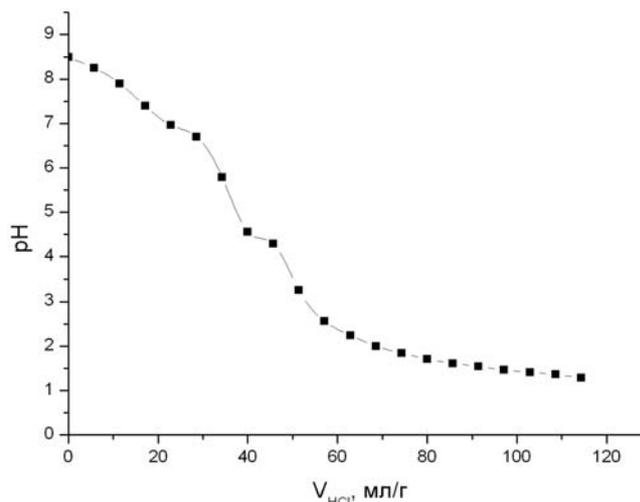


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования анионообменника РА 511

Константы основности анионита рассчитаны по уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

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

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

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

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

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

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

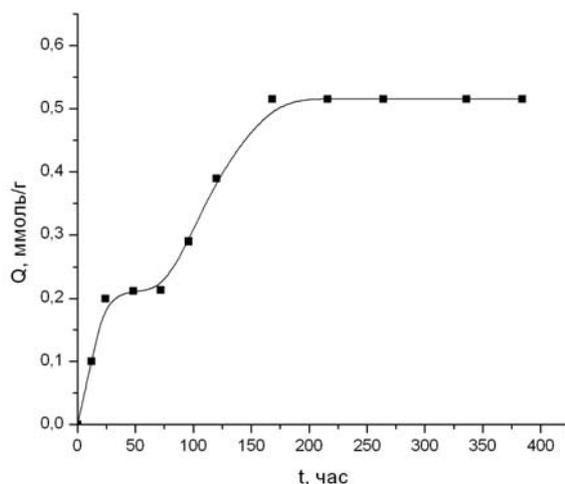


Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции этаноля

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

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

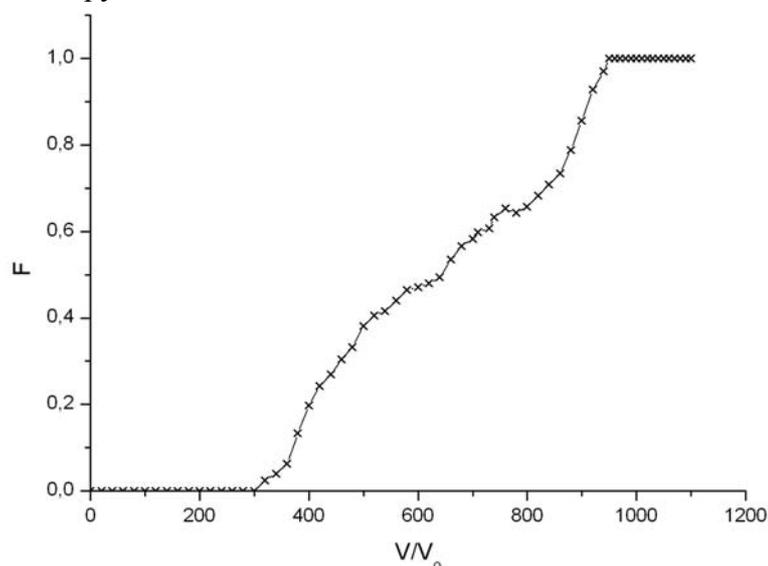


Рис. 3. Кривая сорбции этаноля

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

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

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

Заключение

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

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

Список литературы

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

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

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

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

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

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