



УДК 543.544.14

## Сорбционное разделение фенольных кислот в условиях ион-парной ОФ ВЭЖХ

Анисимович И.П., Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Симаков С.В.

*Белгородский государственный университет, Белгород*

Селеменев В.Ф.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Поступила в редакцию 3.06.2010

### Аннотация

В работе показано, что переход от традиционной обращенно-фазовой ВЭЖХ на стационарной фазе Kromasil-100 5C18 к ион-парному варианту (с добавкой цетилтриэтиламмония нитрата) позволяет изменить порядок элюирования фенольных кислот (кофейной, пара-кумаровой, синаповой и феруловой). Рассмотрены особенности поведения хроматографической системы в ион-парном режиме.

*Ключевые слова:* ВЭЖХ, удерживание, фенольные кислоты, ион-парная хроматография

In the paper it has been shown that exploration of the ion-pair mode (by addition of cetyltriethylammonium nitrate) of reversed-phase HPLC with Kromasil-100 5C18 stationary phase permits to change to an opposite sequence of phenolic acids (caffeic, *p*-cumaric, ferulic and sinapic) elution. The particularities of the ion-pair mode are discussed.

*Key words:* HPLC, retention, phenolic acids, ion-pair chromatography

### Введение

Фенольные кислоты как вторичные метаболиты широко распространены в растительном мире [1]. Разработка обширного спектра аналитических методов определения этих соединений связана не только с их ролью и местом в фенилпропаноидном пути метаболизма, но и с тем, что они относятся к веществам, определяющим качество продуктов питания и их органолептические свойства [1, 2]. Кроме того, современные исследования показывают заметную роль фенольных кислот в профилактике различных заболеваний [1 - 3].

К фенольным кислотам относится довольно большая группа производных бензойной и коричной кислот, поэтому наиболее приемлемыми для их индивидуального определения являются хроматографические методы: высокоэффективная (ВЭЖХ), тонкослойная (ТСХ) и газовая (ГХ) хроматография. Из них обращенно-фазовая ВЭЖХ с УФ-детектированием (если не рассматривать ВЭЖХ с масс-селективным детектированием) является наиболее быстрым и

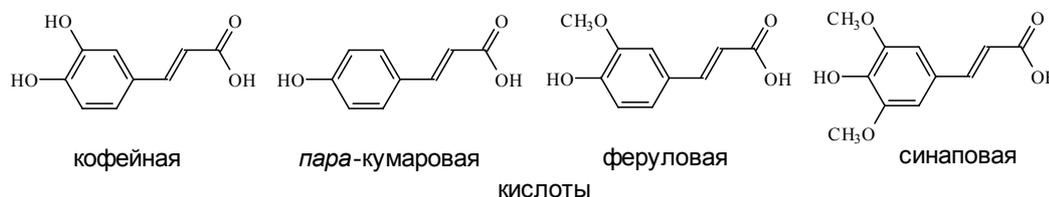
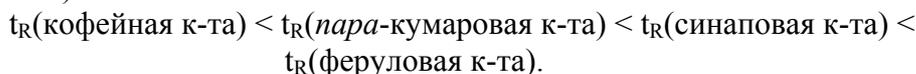
эффективным методом. В литературе предложены как изократические, так и градиентные методы элюирования с использованием метанола или ацетонитрила в качестве компонентов водно-органических подвижных фаз [1, 2]. Во всех случаях при этом используются подкисленные подвижные фазы - для ослабления взаимодействия гидроксильных групп фенольных кислот с остаточными силанольными группами обращенно-фазового сорбента и «фиксации» степени диссоциации разделяемых компонентов. При этом полное подавление диссоциации кислот возможно только в достаточно кислых подвижных фазах, при которых стационарные октадецилсилановые фазы не отличаются высокой стабильностью. С другой стороны, ион-парная обращенно-фазовая ВЭЖХ широко используется для разделения и определения веществ, находящихся в подвижной фазе в ионизированной форме, но исследованию поведения ароматических карбоновых кислот в таких условиях посвящено лишь несколько публикаций [4]. Поэтому задача настоящей работы – исследование разделения некоторых фенольных кислот в условиях ион-парной обращенно-фазовой ВЭЖХ.

### Материалы и методы исследования

В работе использована хроматографическая система, составленная из насоса Beckman 110В, крана дозатора Rheodyne 7200 с петлей объемом 20 мкл. Хроматографическая колонка: 4.6×150 мм, Kromasil-100 5С18. Детектор – спектрофотометрический с варьируемой длиной волны (детектор Nicolet LC/9563). Для регистрации и обработки хроматограмм использовали ПП МультиХром 1.5. Для приготовления подвижных фаз использовали растворители: ацетонитрил (HPLC-gradient grade, Panreac, Espana). В работе использованы фенольные кислоты производства Alfa Aesar, Lancaster, цетилтриэтиламмония бромид был нами синтезирован и очищен перекристаллизацией.

### Результаты исследования и обсуждение

В условиях традиционной обращенно-фазовой ВЭЖХ в элюентах системы «вода – ацетонитрил (содержащих от 15 до 25 об.% CH<sub>3</sub>CN) с добавкой 2 об.% уксусной кислоты» порядок элюирования некоторых производных *транс*-коричной кислоты (схема 1) постоянен:



Воспользуемся методом анализа относительного удерживания [5] для построения карты разделения данных кислот - в координатах «логарифм фактора удерживания *i*-ой кислоты относительно логарифма фактора удерживания *пара*-кумаровой кислоты», рис.1. Линия тренда для синаповой кислоты пересекает линию тренда для феруловой кислоты в более слабых элюентах (справа) и *пара*-кумаровой кислоты (пунктирная линия на рисунке) - в более сильных элюентах (слева), т.е.

порядок элюирования может быть изменен – либо при смене состава подвижной фазы, либо при переходе к стационарным фазам других производителей. Но в целом порядок элюирования может быть аппроксимирован порядком увеличения  $\log P$  – (десятичного) логарифма коэффициента распределения веществ в системе несмешивающихся растворителей: октанол-1 – вода, широко используемый в направлении «Количественная взаимосвязь между свойством – строением веществ, QPSR, [6]. При этом сами (предположительные) параметры  $\log P$  определяют, используя обращенно-фазовую ВЭЖХ по нескольким различным подходам или с использованием целого ряда специализированных программных пакетов, позволяющих предсказать этот параметр (обозначаемый как CLogP) [7]:

Параметры  $\log P$  и CLogP некоторых фенольных кислот\*

№	Кислоты:	кумаровая	кофейная	феруловая	синаповая
1	$\log P(\text{exp})$	1.46	1.15	1.51	-
2	ALOGPs	1.74	1.67	1.58	1.63

\* Данные получены интерактивно на сайте [www.vcclab.org/lab/alogs/](http://www.vcclab.org/lab/alogs/)

Отметим, что характер относительного удерживания рассматриваемых кислот почти не изменяется при переходе к другой хроматографической системе – на основе стационарной фазы Диасфер-100-C18 при более высоком содержании уксусной кислоты, т.е. в условиях традиционной обращенно-фазовой хроматографии возможности изменения селективности разделения кислот весьма ограничены.

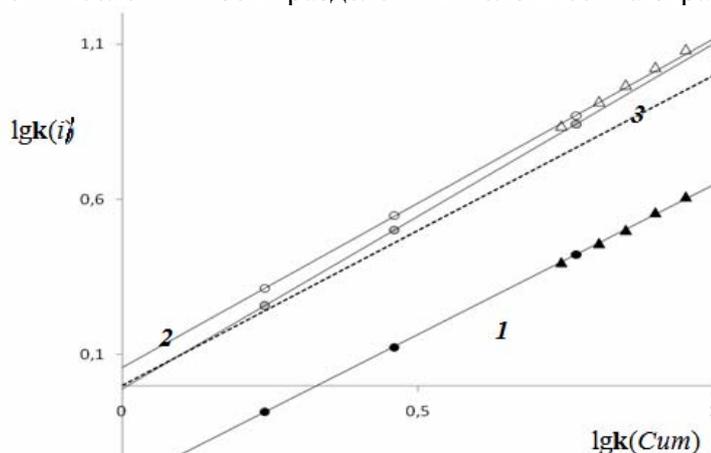


Рис.1. Удерживание кофейной, феруловой и синаповой кислот относительно пара-кумаровой

Линии тренда для: 1 – кофейной, 2 – феруловой и 3 – синаповой кислот. Экспериментальные данные: кружки – для системы ацетонитрил – 2%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  - вода и хроматографическая колонка  $150 \times 4.6$  мм Kromasil 100-5C18; треугольники - для системы ацетонитрил – 5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  - вода и хроматографическая колонка  $150 \times 4.6$  мм Диасфер-110-C18, 5 мкм.

В то же время, если уменьшение pH подвижной фазы, как отмечалось выше, связано с риском быстрого разрушения сорбента, то создание подвижных фаз со средами, близкими к нейтральной, создает условия, при которых степень ионизации кислот будет значительной (рК кислот находится в пределах  $4.5 \div 5.0$ ). В этом случае можно воспользоваться ион-парными добавками для изменения удерживания сорбатов.

И действительно, переход к ион-парному варианту хроматографии позволил изменить порядок элюирования фенольных кислот на обратный, рис.2.

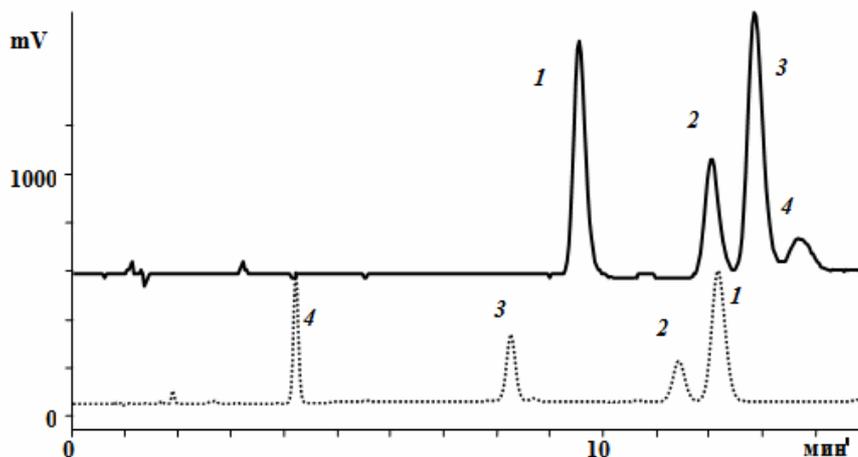


Рис.2. Удерживание кофейной, *para*-кумаровой и феруловой и синаповой кислот в условиях ион-парной обращено-фазовой ВЭЖХ

Кислоты: 1 – синаповая, 2 – феруловая, 3 – *para*-кумаровая и 4 – кофейная. Хроматографическая колонка 150×4.6 мм Kromasil 100-5C18, подвижная фаза:  $5,24 \cdot 10^{-3}$  М по цетилтриэтиламмонiu нитрату, 31.4%  $\text{CH}_3\text{CN}$  и 2 % фосфатного буфера (pH=5.5). Пунктиром – разделение тех же кислот в подвижной фазе системы ацетонитрил – уксусная кислота – вода (измененная временная шкала)

При этом пики синаповой, феруловой и *para*-кумаровой кислот по-прежнему оставались симметричными, и лишь пик кофейной кислоты был заметно более уширенным. Следовательно, выбирая тип и концентрацию ион-парной добавки, pH подвижной фазы (что определит долю кислот, присутствующих в подвижной фазе в ионизированной форме) и количество органического модификатора, можно направленно изменить времена удерживания фенольных кислот.

У обращено-фазового варианта имеется еще одна особенность – медленный выход хроматографической системы на стационарный режим, рис.3

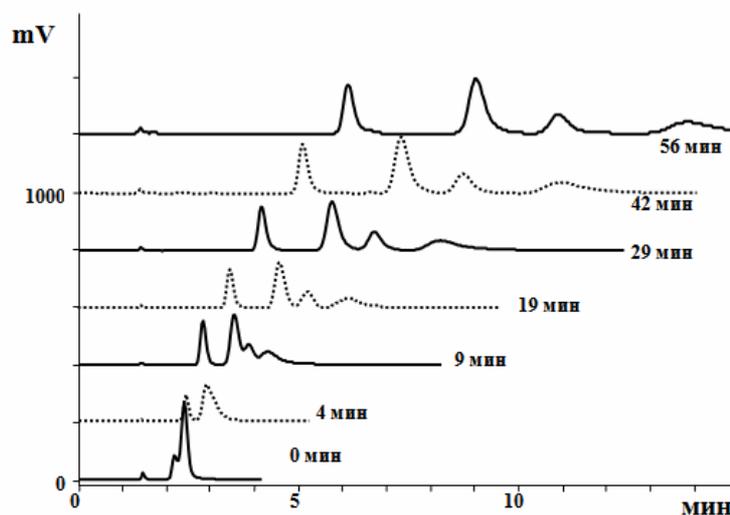


Рис.3. Изменение удерживания фенольных кислот при разработке хроматографической системы во времени

Колонка 150×4.6 Kromasil 100-5C18; подвижная фаза  $1.7 \cdot 10^{-3}$  триэтилцетиламмония нитрата в водном растворе, содержащем 20 об.%  $\text{CH}_3\text{CN}$  и 10 об.% 1М фосфатного буфера с pH=5.47.

Такой медленный выход хроматографической системы в режим можно рассматривать как свидетельство преобладания ионообменного (или нестехиометрического [8]) механизма над ион-парным (стехиометрическим),

поскольку медленные процессы образования / разрушения / сорбции / десорбции ионных пар должны сказаться только в уширении пиков. К сожалению, нам не удалось обнаружить работ по исследованию поведения аналогичного набора кислот в условиях анионообменной хроматографии. Однако в работе [9] приводятся экспериментальные данные о том, что добавление гидроксильной группы в положение 4 ароматического кольца ароматических карбоновых кислот приводит к росту времен удерживания, а при дополнительном введении метокси-группы в положение 3 наблюдается еще большее уменьшение удерживания. Ослабление сорбции продолжается при введении еще одной метокси-группы в положение 5, что полностью согласуется с полученными в настоящей работе результатами и с предположением об ионообменном характере сорбции.

### Список литературы

1. Stalikas C.D. Phenolic Acids and Flavonoids: Occurrence and Analytical Methods / In «Free Radicals and Antioxidant Protocols» (Methods in Molecular Biology 610). Ed. R.M. Uppu et al. Humana Press, a part of Springer Science+Business Media, LLC. 1998, 2010. - Chapter 5. – P. 65-90.
2. Fleuriet A., Macheix J.-J. Phenolic acids in fruits and vegetables / In «Flavonoids in health and disease». Second edition. Revised and expanded. Ed. Catherine Rice-Evans, Lester Packer. Marcel Dekker, Inc., New York. – 2003. – P. 1-42.
3. Hollman P.C.H. Evidence for health benefits of plant phenols: local or systemic effects? // J. Sci. Food Agric. – 2001. – V.81. – P. 842-852.
4. Kawamura K.; Okuwaki A., Verheyen T.V., Perry G.J. Separation of Aromatic Carboxylic Acids Using Quaternary Ammonium Salts on Reversed-Phase HPLC. 1. Separation Behavior of Aromatic Carboxylic Acids // Separation Science and Technology, Volume 41, Issue 2 February 2006, pages 379 - 390
5. Дейнека В.И. Карта хроматографического разделения и инкрементные зависимости в методе относительного анализа удерживания в ВЭЖХ // Ж. физ. химии. - 2006. - Т.80. - С. 511-516.
6. Katritzky A.R., Karelson M., Lobanov V.S. QSPR as a means of predicting and understanding chemical and physical properties in terms of structure // Pure Appl. Chem. – 1997. - V.69. – P. 245-248.
7. Дейнека В.И. Метод анализа относительного удерживания в ВЭЖХ. Определение, применения и роль параметра lgP системы н-октанол – вода. Ж. физ. химии. - 2006. - Т.80. - С. 1083-1088.
8. Cecchi T. «Ion-pair chromatography and related techniques» (Analytical chemistry series). CRS Press Taylor and Francis. 2010. – P. 29-39.
9. Katz S., Pitt W.W., Jr., Johnes G., Jr. Sensitive fluorescence monitoring of aromatic acids after anion-exchange chromatogramphy of body fluids // Clin. Chem. – 1973. – V.19. - P. 817-820.

---

**Анисимович Ирина Петровна** – ассистент кафедры общей химии Белгородского государственного университета

**Дейнека Виктор Иванович** – д.х.н., профессор кафедры общей химии Белгородского государственного университета

**Anisimovich Irina P.**, assistant, Belgorod State University, E-mail: [anisimovich@bsu.edu.ru](mailto:anisimovich@bsu.edu.ru)

**Deineka Victor I.** Dr.Sci. (Chemistry), professor, Belgorod State University, E-mail: [deineka@bsu.edu.ru](mailto:deineka@bsu.edu.ru)

**Дейнека Людмила Александровна** – к.х.н., доцент кафедры общей химии Белгородского университета

**Симаков Сергей Вадимович** – к.х.н., доцент кафедры общей химии Белгородского университета

**Селеменев Владимир Федорович** – д.х.н., профессор, зав.кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета

**Deineka Ludmila A.** Ph.D. (Chemistry), reader, Belgorod State University, E-mail: [deineka@bsu.edu.ru](mailto:deineka@bsu.edu.ru)

**Simakov Sergey V.** Ph.D. (Chemistry), reader, Belgorod State University, E-mail: [simakov@031.ru](mailto:simakov@031.ru)

**Selemenev Vladimir F.** – Dr.Sci. (Chemistry) professor of Voronezh State University, Voronezh, E-mail: [common@anch.vsu.ru](mailto:common@anch.vsu.ru)

УДК 667. 5. 032.

## Определение параметров удерживания флавоноидов методом тонкослойной хроматографии

Беланова Н.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф., Чепелева Е.О.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Поступила в редакцию 30.04.2010 г.

### Аннотация

Определены наиболее оптимальные системы хроматографирования для флавоноидов ((+)-катехина, кверцетина, рутина, нарингина). Показано влияние полярности растворителя на разделение флавоноидов методом ТСХ.

**Ключевые слова:** тонкослойная хроматография, флавоноиды, (+)-катехин, кверцетин, рутин, нарингин

Optimal elution systems are determined for chromatographic separations of flavonoids ((+)-catechin, quercetin, rutin, naringin). It has been shown the influence of solvent polarity on the separation of flavonoids by TLC.

**Keywords:** TLS method, flavonoids, (+)-catechin, quercetin, rutin, naringin

### Введение

В настоящее время флавоноиды пользуются непрерывно возрастающим вниманием исследователей. Это обусловлено в значительной степени их ценностью для медицины как источников противовоспалительных, противоопухолевых препаратов [1].

В настоящее время для определения флавоноидов применяют такие методы, как спектрофотометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография, титриметрический метод определения, капиллярный электрофорез, тонкослойная хроматография [1-3]. Наиболее экспрессным из них является хроматография в тонком слое сорбента.

### Эксперимент

Цель работы: выбор условий определения флавоноидов методом тонкослойной хроматографии.

Объекты исследования: (+)-катехин ((+)-Catechin hydrate «Sigma-Aldrich», Германия), кверцетин (ООО «Катроса», Россия), рутин (Rutin «Acros», Германия), нарингин (Naringin «Sigma-Aldrich», Германия). Хроматографирование проводилось на пластинах «Sorbfil-ПТСХ-П-А». Объем пробы 1 мкл.

Системы для элюирования методом ТСХ готовились смешиванием компонентов в указанных соотношениях (табл. 1) непосредственно перед применением. Для детектирования флавоноидов использовали диазотированную сульфаниловую кислоту [1, 2].

### Обсуждение результатов

Как правило, в растительном материале флавоноиды присутствуют не как индивидуальные вещества, а в виде смесей. Вследствие этого наиболее интересным является разделение компонентов, относящихся к разным группам флавоноидов. В данной работе использовали (+)-катехин, относящийся к флаван 3-олам, кверцетин – к флаванолам, рутин и нарингин – к гликозилированным флаванонам [2]. Для анализа использовали спиртовые растворы индивидуальных флавоноидов, а также их смеси.

Таблица 1. Параметры удерживания ( $R_f$ ) (+)-катехина, кверцетина, рутина, нарингина в различных системах элюирования.

№	система элюирования	вещество/ $R_f$ , см			
		(+)-катехин	кверцетин	рутин	нарингин
1	амиловый спирт - уксусная кислота - вода (2:1:1)	0,74±0,03	0,82±0,03	0,42±0,02	0,52±0,02
2	хлороформ - метанол - вода (26:14:3)	0,72±0,03	0,78±0,02	0,47±0,02	0,63±0,01
3	бутанол - уксусная кислота - вода (4:1:5)	0,79±0,02	0,83±0,02	0,52±0,03	0,60±0,02
4	бутанол - уксусная кислота - вода (40:12:29)	0,79±0,04	0,82±0,03	0,47±0,03	0,72±0,03
5	уксусная кислота - вода (60:40)	0,91±0,05	0,87±0,02	0,88±0,04	-*

\*- данных нет

Разделение в тонкослойной хроматографии определяется селективностью разделения и разрешающей способностью [4]. Селективность разделения отображает различие между коэффициентами распределения, т.е. химический разделительный потенциал для двух веществ. Разрешение (для двух соседних зон) определяется тремя факторами: селективностью, структурой слоя, средним значением  $R_f$  для разделяемой пары. Разрешение двух зон считается полным при  $R_s \geq 1,5$  [4, 5]. Данные приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, наилучшее разделение наблюдается в системе 1 и 2, где значения  $\alpha$  и  $R_s$  являются наибольшими.

Для оптимизации условий определения флавоноидов провели оценку полярности системы растворителей [6]. Для этого использовали такие параметры полярности как:  $\epsilon_r$  - диэлектрическая проницаемость,  $\mu$  - дипольный момент,  $P'$  -

параметр полярности по Снайдеру,  $P^0$  и  $P_N$  - нормализованный и редуцированный параметр полярности. Сила растворителя смеси рассчитывается из сил растворителей для индивидуальных компонентов  $S_i$  и объемных долей этих компонентов  $\varphi_i$  [5]:

$$S = \sum S_i * \varphi_i$$

Упомянутые параметры устанавливают похожие в большей или меньшей степени порядки изменения полярности растворителей применяемых нами для хроматографирования флавоноидов. Уменьшение полярности системы приводит к улучшению разделения флавоноидов.

Таблица 2. Параметры хроматографического разделения флавоноидов.

вещество	система элюирования							
	система 1		система 2		система 3		система 4	
	$\alpha$	$R_s$	$\alpha$	$R_s$	$\alpha$	$R_s$	$\alpha$	$R_s$
(+)- катехин	1,60	2,52	1,39	3,28	1,75	1,00	1,47	0,66
кверцетин	2,62	4,73	1,51	1,29	2,40	4,67	1,78	3,96
нарингин								
рутин	1,50	1,71	1,90	3,3	1,33	1,23	1,47	1,5

$\alpha$  - селективность разделения

$$\alpha = \frac{D_2}{D_1} = \frac{\left(\frac{1}{R_{f1}} - 1\right)}{\left(\frac{1}{R_{f2}} - 1\right)}$$

$R_s$  - разрешение для двух соседних зон

$$R_s = \frac{\Delta X}{\frac{(w_1 + w_2)}{2}}$$

Сравнение результатов хроматографического разделения флавоноидов (параметров удерживания, величин селективности, разрешения) в рассмотренных выше системах при варьировании полярности элюента, показывает, что оптимальными системами элюирования являются система 1 (хлороформ - метанол - вода (26:14:3)) и система 2 (амиловый спирт - уксусная кислота - вода (2:1:1)).

### Список литературы

1. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музыка Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. - Новосибирск: Гео, 2007. - 232 с.
2. Запрометов М.Н. Биохимия катехинов. - М.: Наука, 1964. - 295 с.
3. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения / Пер. со словацкого А.П.Сергеева. - М.: Мир, 1977. - 240 с.
4. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии. Том 1. / Пер. с англ. под ред. Березкина В.Г. - Москва 1999. - 406 с.
5. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение. - Саратов : изд-во саратовского университета, 2006. - 112 с.
6. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.А., Филиппов А.А., Селеменев В.Ф., Приданцев А.А. Спутник хроматографиста. - Воронеж, 2004. - 528 с.

**Беланова Наталья Анатольевна** – вед. инженер кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж тел. (4732) 20-89-32

**Карпов Сергей Иванович** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Селеменов Владимир Федорович** – д.х.н., профессор, зав. каф. аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Чепелева Екатерина Олеговна** – студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Belanova Natalia A.** – the senior engineer department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: [belanovana@mail.ru](mailto:belanovana@mail.ru)

**Karpov Sergey I.** – the senior lecturer of department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: [karsiv@mail.ru](mailto:karsiv@mail.ru)

**Selemenev Vladimir F.** – the professor, head of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: [common@chem.vsu.ru](mailto:common@chem.vsu.ru)

**Shepeleva Ekaterina O.** – student of chemical faculty, Voronezh State University

УДК 541.13:541.183.12

## Гидродинамические явления на межфазной границе в стратифицированной системе с сульфокатионообменной мембраной при высокоинтенсивных токовых режимах

Жильцова А.В., Васильева В.И., Малыхин М.Д.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 04.05.2010 г.

### Аннотация

Методом лазерной интерферометрии экспериментально исследованы закономерности возникновения и развития гидродинамической неустойчивости в растворе у поверхности сульфокатионообменной мембраны при высокоинтенсивных токовых режимах. Величины нормальной составляющей скорости гидродинамических пульсаций, доставляющих вещество из глубины раствора к поверхности мембраны и интенсифицирующих массоперенос, были сопоставимы со скоростью подачи раствора в мембранный канал.

**Ключевые слова:** ионообменная мембрана, гидродинамическая неустойчивость, высокоинтенсивные токовые режимы

Application of laser interferometry allowed visualization the process of formation and development of the hydrodynamic instability at the boundary with cation-exchange membrane in a wide range of current densities. The study of hydrodynamic state in solution at the interphase boundary demonstrated that in the high-intensive current modes the values of the normal components of the flow rate for hydrodynamic pulsations supplying substance from the bulk of solution to the surface of membrane and intensifying mass transfer were comparable with supply flow rate of solution into membrane passage flow.

**Keywords:** ion-exchange membrane, hydrodynamic instability, overlimiting current

### Введение

Идентификация реальных механизмов переноса в электромембранных системах и их количественное описание возможно лишь в том случае, когда экспериментальное определение электрохимических характеристик сопровождается

визуализацией гидродинамических явлений на межфазной границе. Для измерения скорости в различных условиях течения широко применяются термоанемометры, лазерные доплеровские измерители скорости [1]. В потоках, где нежелательны вносимые измерительными датчиками возмущения, необходима визуализация. К визуализационным методам изучения гидродинамических течений относятся теньевые, теплеровские (шлирен-метод) и интерферометрические методы. Интерферометрические методы визуализации течения, позволяющие получать количественные данные, применимы в широком диапазоне скоростей течения – от скоростей, встречающихся при естественной конвекции до сверхзвуковых скоростей [2].

Задачи данной работы – исследование динамики возникновения и развития гидродинамической неустойчивости в условиях сильно неравновесных режимов электромембранного переноса и измерение скорости переноса возмущений в гидродинамических потоках у поверхности мембран.

### Эксперимент

Эксперименты были проведены в электродиализаторе, разделенном на семь секций чередующимися катионообменными МК-40 и анионообменными МА-40 мембранами производства ОАО «Щекиноазот». Высота мембранного канала  $L$  составляла  $4,2 \cdot 10^{-2}$  м, ширина  $2,4 \cdot 10^{-2}$  м, межмембранное расстояние  $h$   $2,0 \cdot 10^{-3}$  м. Раствор хлорида натрия концентрации  $10^{-2}$  М подавался в канал со скоростью  $1,3 \cdot 10^{-3}$  м/с, что соответствовала ламинарному режиму течения ( $Re=2$ ). Электродиализ проводили в гальваностатическом режиме.

Исследуемая центральная секция состояла из однотипных катионообменных мембран МК-40, имеющих одинаковые электро- и теплофизические характеристики, что позволило рассматривать мембрану со стороны катода как индивидуальную [3, 4].

В состоянии устойчивой концентрационно-температурной стратификации ток был направлен таким образом, что противоионы двигались вверх и обеднённый диффузионный слой находился под мембраной, то есть конвективные потоки не возникали при любой величине градиентов концентрации и (или) температуры. В случае неустойчивой стратификации обессоливание раствора происходило над горизонтально расположенной мембраной и в системе при определённых условиях могли возникать самопроизвольные вторичные (сопряжённые) конвективные течения.

Визуализацию гидродинамической картины течения проводили интерферометрическим методом. В секцию ячейки подавали растворы исследуемых веществ, содержащие частицы алюминиевой пудры или канифоли во взвешенном состоянии. Картина течения фиксировалась на видеокамеру при перекрытом луче сравнения интерферометра. Скорость течения в локальной точке определяли, измерив время прохождения частицей отрезка пути с учетом предварительно снятого масштаба.

### Обсуждение результатов

В широком диапазоне плотностей тока выделены следующие этапы в процессе формирования и развития гидродинамической неустойчивости в

зависимости от степени поляризации электромембранной системы  $i/i_{lim1}$ , где  $i/i_{lim1}$  – ток, соответствующий первому изменению наклона вольтамперной кривой для исследуемой мембраны:  $1,5 < i/i_{lim1} < (2-5)$  – визуализация конвективной неустойчивости в растворе на границе с мембраной, проявляющаяся в нерегулярном и волнообразном изменении положения и ширины интерференционных полос; ламинарный характер вторичных конвективных потоков в диффузионном пограничном слое;  $i/i_{lim1} > 5$  – режим с турбулентными пульсациями гидродинамической скорости, при котором зона конвективного перемешивания заполняла весь канал. Вместо плавных упорядоченных линий тока жидкости возникали хаотические турбулентные пульсации из области ядра течения и переход от двумерной картины течения к трёхмерной, характеризующейся наличием основного течения вдоль поверхности мембраны и вторичного течения, перпендикулярного этому направлению. Существование градиента концентрации в хаотически размешиваемой жидкости приводило к появлению систематического потока вещества в направлении уменьшения концентрации.

Информация о направлении тангенциальной скорости течения раствора вблизи поверхности мембран была получена по интерферограммам, взятым из записей динамической картины и соответствующих разным моментам времени процесса при одной плотности тока (рис.1). Пульсирующий характер течения приводил к перемешиванию раствора вследствие движения вихрей, и на интерференционной картине регистрировались возникновение перегибов с образованием обратной зоны течения и существенное размытие концентрационного поля. Динамика изменения интерференционной картины свидетельствовала о циркуляции раствора на межфазной границе, так как наряду с пульсациями из ядра течения наблюдались встречные потоки, переносившие раствор от межфазной границы в основной объём раствора.

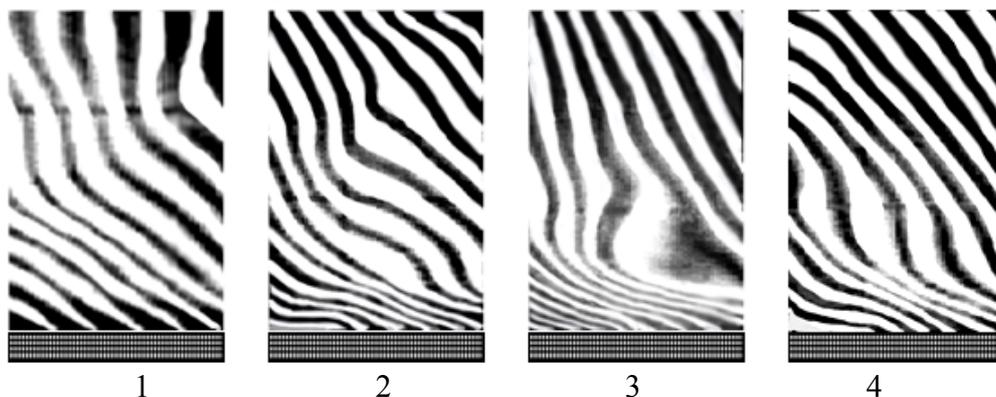


Рис. 1. Интерферограммы в растворе у поверхности катионообменной мембраны МК-40 при неустойчивой стратификации раствора хлорида натрия:  
 $i = 264,5 \text{ A/m}^2 (35i_{lim1})$ ,  $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$  ( $Re=2$ ),  
 $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$  ( $0,64L$ )

Визуализация течения с помощью суспензии канифоли подтвердила изменение характера вторичных течений в примембранной области от ламинарного к турбулентному при плотности тока, превышающей предельную величину в пять раз. Средняя частота пульсаций гидродинамической скорости в исследуемом диапазоне токов увеличилась более чем на порядок как при неустойчивой, так и при устойчивой стратификации электромембранной системы (рис. 2а).

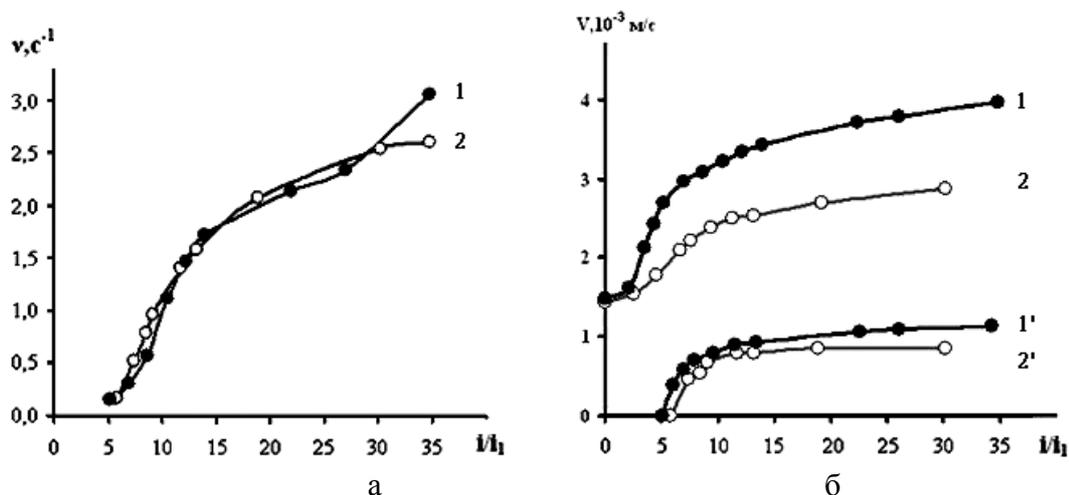


Рис. 2. Частота (а), продольная (1,2) и поперечная (1',2') составляющие (б) гидродинамических пульсаций скорости в растворе на границе с мембраной МК-40 при неустойчивой (1,1') и устойчивой (2,2') стратификации раствора:  $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ,  $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$  ( $Re=2$ ),  $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$  (0,64L)

Установлено, что при высокоинтенсивных токовых режимах величины поперечной составляющей скорости гидродинамических пульсаций, доставляющих вещество из глубины раствора к поверхности мембраны и интенсифицирующих массоперенос, были сопоставлены со скоростью подачи раствора в мембранный канал (рис. 2б.). Экспериментально измеренные значения совпадали с предварительными оценками, проведёнными Е.Ю. Будниковым и др. [5] и соответствовали величинам  $V_y \leq 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$  и  $V_x \leq 5 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$  для горизонтальной и вертикальной компонент тангенциальной скорости течения раствора у вертикально ориентированной гомогенной сульфокатионообменной мембраны при непроточном режиме, полученным при обработке шумовых сигналов с использованием пространственных и временных разностных моментов [6], а также экспериментальным величинам максимальной скорости циркуляционного ячеечного движения раствора  $V \sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$  в пространстве между горизонтально ориентированными электродами при неустойчивой стратификации [7].

## Заключение

Изучение гидродинамического состояния в растворе на межфазной границе с сульфокатионообменной мембраной МК-40 показало, что при высокоинтенсивных токовых режимах система переходит в область интенсивных конвективных течений со значительной долей турбулентности. Величины нормальной составляющей скорости гидродинамических пульсаций, доставляющих вещество из глубины раствора к поверхности мембраны и интенсифицирующих массоперенос, были сопоставимы со скоростью подачи раствора в мембранный канал.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ,  
проект №10-08-01060а.*

### Список литературы

1. Джалурия Й. Естественная конвекция. Тепло- и массообмен / Й. Джалурия. – М.: Мир, 1983. – 397с.
2. Вест Ч. Голографическая интерферометрия / Ч. Вест. – М. : Мир. – 1982.– 502с.
3. Васильева В.И. Колебательная неустойчивость стратифицированных электромембранных систем при высокоинтенсивных токовых режимах / В.И. Васильева, О.В. Григорчук, Т.С. Ботова и др. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2008. Т.8. Вып. 3. С. 359-379.
4. Жильцова А.В. Влияние природы ионогены групп катионообменных мембран на колебательную неустойчивость концентрационного поля в стратифицированных электромембранных системах при высокоинтенсивных токовых режимах / А.В. Жильцова, М.Д. Малыхин, В.И. Васильева // Сорбционные и хроматографические процессы, 2009. Т.9. Вып. 6. С. 904-915.
5. Будников Е.Ю. Вейвлет-анализ в приложении к исследованию природы запредельного тока в электрохимической системе с катионообменной мембраной / Е.Ю. Будников, А.В. Максимычев, А.В. Колубин, В.Г. Меркин, С.Ф. Тимашев // Журн. физ. химии. – 1999. – Т.73, №2. – С.198-213.
6. Будников Е.Ю. Пространственно-временные корреляции в диссипативной структуре, возникающей в электрохимической системе с катионообменной мембраной / Е.Ю. Будников, А.В. Максимычев, А.В. Колубин, С.Ф. Тимашев // Электрохимия. – 2001. – Т.37, № 1. – С.95-103.
7. Весслер Г.Р. Оптическое и электрохимическое изучение диссипативных структур в растворах электролитов / Г.Р. Весслер, В.С. Крылов, П. Шварц, Х. Линде // Электрохимия. – 1986. – Т.22, № 5. – С.623-628.

**Жильцова Анна Владимировна** – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Васильева Вера Ивановна** – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Малыхин Михаил Дмитриевич** – к.х.н., докторант кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Zhiltsova Anna V.** – the post-graduate student of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh, e-mail: [Zhiltsova-Ann@mail.ru](mailto:Zhiltsova-Ann@mail.ru)

**Vasil'eva Vera I.** – Dr. Sc. Chem. The docent of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

**Malykhyn Mikhail D.** – C. Sc. Chem. Voronezh state university, Voronezh

УДК 661.183.12

## Гидратация перфторированной сульфокатионообменной мембраны в водородной и аминокислотных формах

Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Орос Г.Ю., Черников М.А., Лукин А.Н.,  
Середин П.В.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Поступила в редакцию 19.04.2010 г.

---

## Аннотация

Методом ИК-спектроскопии оценена гидратация перфторированной сульфокатионообменной мембраны в водородной и аминокислотных формах, рассчитана энергия водородной связи. Сорбция основных аминокислот мембраной МФ-4СК вызывает уменьшение общего количества воды в фазе мембраны и увеличение доли молекул воды, имеющих высокие значения энергии водородной связи.

**Ключевые слова:** гидратация, перфторированная сульфокатионообменная мембрана, аминокислота, ИК-спектроскопия

Hydration characteristics of perfluorinated sulfocation-exchange membranes MF-4SK in hydrogen and amino acid forms are studied by IR-spectroscopy. Energy of hydrogen bonds in ion-exchange membrane is calculated. Basic amino acids sorption by the membrane MF-4SK leads to a decrease of total water content in the membrane phase and to an increase of water molecules fraction having high values of hydrogen bonds energy.

**Keywords:** Hydration, perfluorinated sulfocation-exchange membrane, amino acid, IR-spectroscopy

---

## Введение

Метод инфракрасной спектроскопии является чувствительным методом определения содержания и состояния воды в различных объектах, поскольку изменение структуры воды приводит к смещению полосы валентных колебаний гидроксильных групп воды, изменению ее ширины и интенсивности [1]. В ряде работ приводится анализ ИК-спектров различных ионных форм гранулированных ионообменников и мембран разных типов [1-4], однако, сведения об изменениях гидратации перфторированных сульфокатионообменных мембран (ПСМ) после сорбции основных аминокислот в литературе отсутствуют. Между тем, подобные сведения важны для понимания механизмов транспорта аминокислот в процессах диализа и электродиализа, широко применяемых для выделения и концентрирования органических амфолитов. Кроме того, характеристики гидратации ПСМ необходимы для создания аминокислотных сенсоров, а также для более глубокого понимания механизмов функционирования биомембран.

Цель работы: получение информации о содержании и состоянии воды в фазе перфторированной сульфокатионообменной мембраны в  $H^+$ -форме и в формах основных аминокислот.

## Эксперимент

Объектами исследования являлись гомогенная перфторированная сульфокатионообменная мембрана МФ-4СК (аналог Nafion 117), изготовленная ОАО «Пластполимер», и группа аминокислот основного характера: аргинин (2-амино-5-гуанидинпентановая кислота), лизин (2,6-диаминогексановая кислота) и гистидин (2-амино-3-имидазолпропановая кислота). Кондиционирование мембраны МФ-4СК и перевод в аминокислотную форму проводили согласно [5]. ИК-спектры записаны на приборе Vertex-70 фирмы Bruker в Центре коллективного пользования научным оборудованием ВГУ, с использованием приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения), в интервале волновых чисел 4000-550  $cm^{-1}$ . Образцы, высушенные при определенной температуре, закреплялись в

кювете, после чего проводилась запись ИК-спектров. Интерпретацию спектров проводили с использованием данных литературы [1-4,6].

### Обсуждение результатов

Методом ИК-спектроскопии исследованы гидратационные характеристики ионообменной мембраны МФ-4СК в водородной и аминокислотных формах. Проявление искажений в ИК-спектре (смещение и уширение полосы, изменение интенсивности) при образовании водородной связи настолько характерны, что могут служить критерием ее наличия и позволяют оценить энергию связи.

На рис. 1 приведен ИК-спектр мембраны МФ-4СК в водородной и аминокислотных формах.

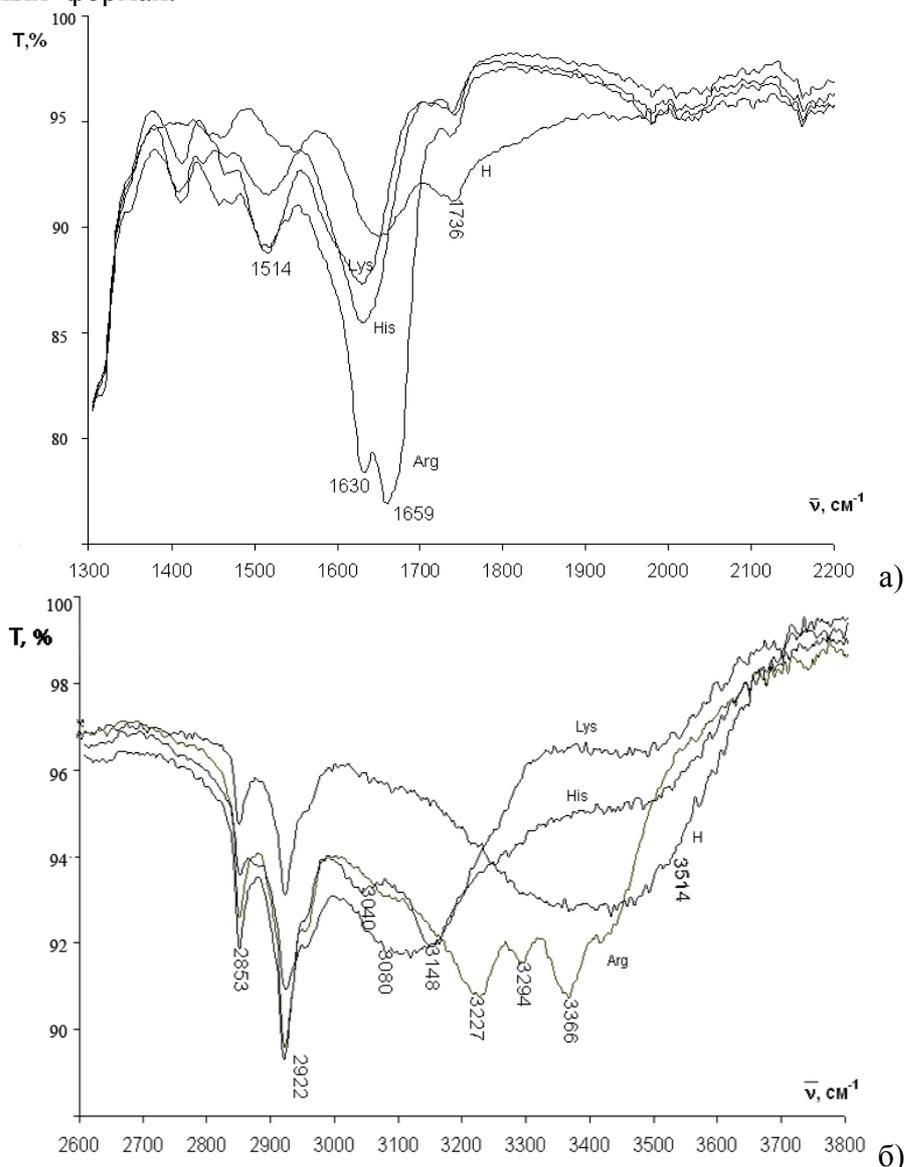


Рис. 1. ИК-спектры мембраны МФ-4СК в аминокислотных и  $\text{H}^+$ -формах. а) диапазон  $1300\text{-}2200\text{ см}^{-1}$ , б) диапазон  $2600\text{-}3800\text{ см}^{-1}$

Анализировали диапазоны деформационных ( $1600\text{-}1750\text{ см}^{-1}$ ) и валентных ( $3000\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ ) колебаний молекул воды. Минимум при  $1736\text{-}1740\text{ см}^{-1}$  относится к

деформационным колебаниям гидратированного иона водорода,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  [7]. Интенсивность этого пика существенно уменьшается для мембраны в аминокислотных формах по сравнению с  $\text{H}^+$ -формой. Однако полностью пик не исчезает, т.к. некоторая доля аминокислоты сорбируется необменно [8] и в мембране остаются ионы гидроксония. Минимум при  $1650 \text{ см}^{-1}$  характеризует деформационные колебания  $-\text{OH}$  гидратной воды, в спектрах аминокислотных форм мембраны этот пик увеличивается и сдвигается в сторону меньших волновых чисел из-за перекрывания с пиком  $\nu_s$  колебаний групп  $\text{NH}_3^+$ .

В области валентных колебаний  $\text{OH}$ -групп в спектре водородной формы ПСМ наблюдается плечо в области  $3765 \text{ см}^{-1}$ , относящееся к неассоциированным молекулам воды, и широкая полоса  $3526\text{-}3250 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая поглощение ассоциатов воды с различной энергией водородной связи. По представлениям Цунделя [7], непрерывное поглощение в этой области возникает при наличии двух молекул воды на один протон, т.е. при образовании частиц  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , что подтверждается также присутствием в спектре полосы  $1740 \text{ см}^{-1}$ .

В спектрах аминокислотных форм МФ-4СК широкая полоса вырождается в плечо с меньшей интенсивностью вследствие снижения количества воды в фазе ПСМ, а вместо одной широкой полосы появляются плечи при  $3246 \text{ см}^{-1}$ ,  $3070$  и  $3050 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям ассоциатов вода-вода, и минимумы  $3368$ ,  $3298$ ,  $3227$ ,  $3152 \text{ см}^{-1}$ , характеризующие валентные колебания  $\text{NH}_3^+$  и  $-\text{C}=\text{NH}$ .

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

Форма мембраны	$\bar{\nu}_{\text{OH}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta \bar{\nu}_{\text{OH}}, \text{ см}^{-1}$	Ен, кДж/моль	$\Delta\text{H}$ , Дж/моль
$\text{H}^+$	3526	174	12.31	17.91
	3408	292	20.65	23.20
	3333	367	25.96	26.01
	3288	412	29.14	27.55
	3090	610	43.14	33.53
Арг	3560	140	9.90	16.06
	3416	284	20.09	22.88
	3070	630	44.56	34.07
	2640	1060	74.97	44.20
Лиз	3550	150	10.61	16.63
	3250	450	31.83	28.80
	3144	556	39.32	32.01
	3050	650	45.97	34.61
Гис	3600	100	7.07	13.57
	3500	200	14.14	19.20
	3271	429	30.34	28.12
	3042	658	46.54	34.82
	2634	1066	75.39	44.32

Зафиксированы минимумы, характерные для ассоциатов вода – вода вблизи групп  $\text{C-F}$  полимерной матрицы или углеводородного фрагмента аминокислоты ( $3526 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{H}^+$ -форме и  $3535$ ,  $3560$ ,  $3618$ ,  $3500 \text{ см}^{-1}$  в аминокислотных формах). Поглощение в области  $3408$ ,  $3416$ , а также  $3040\text{-}3070 \text{ см}^{-1}$  характеризует ассоциаты, включающие молекулы воды, сульфо-группы и эфирные группы матрицы  $\text{C-O-C}$

[9]. В спектре водородной формы проявляются колебания ассоциатов  $\text{H}_2\text{O}\dots\text{SO}_3^-$  ( $3288\text{ см}^{-1}$ ), в аминокислотных формах этот пик перекрывается с полосой валентных колебаний amino-группы:  $3298\text{ см}^{-1}$ .

На основе сдвига минимумов пропускания относительно полосы неассоциированных OH-групп ( $3700$ ) рассчитаны энергия водородной связи ( $E_{\text{H}}$ ) и энтальпия ( $\Delta H$ ) [1] для водородной и аминокислотных форм мембран, представленные в таблице.

Из анализа данных по изменению параметров водородной связи ( $E_{\text{H}}$  и  $\Delta H$ ) следует, что вода в фазе катионообменной мембраны МФ-4СК, насыщенной в растворах аминокислот, образует ассоциаты различной структуры. В H-форме согласно значениям  $E_{\text{H}}$  можно говорить о присутствии в фазе мембраны молекул воды с разрушенными водородными связями, ассоциатов вода-вода в различном окружении ( $E_{\text{H}}=20.65\text{-}25.96\text{ кДж/моль}$ ) и молекул воды, образующих водородные связи с сульфо-группой ( $E_{\text{H}} > 30\text{ кДж/моль}$ ). В аминокислотных формах выделяются более четко молекулы воды в различных состояниях, энергия водородной связи для которых различается более существенно. Наиболее сильно связанные молекулы воды координируются около карбоксильных групп аминокислот, промежуточные значения  $E_{\text{H}}$  соответствуют молекулам воды, участвующим в образовании ассоциатов вода-вода, то есть кластеров. Менее связанные молекулы воды располагаются вблизи углеводородной цепи аминокислоты и фтороуглеродных цепей матрицы мембраны.

## Заключение

1. Методом ИК-спектроскопии оценена гидратация ионообменной мембраны МФ-4СК в водородной и аминокислотных формах, рассчитана энергия водородной связи.

2. Сорбция основных аминокислот мембраной МФ-4СК вызывает уменьшение общего количества воды в фазе мембраны и увеличение доли молекул воды, имеющих высокие значения энергии водородной связи.

*Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.552.11.7091).*

## Список литературы

1. Углянская В.А. и др. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та., 1989. 200 с.

2. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М. : Химия, 1988. 240 с.

3. Селеменев В.Ф. и др. Гидратационные свойства катионообменных мембран, насыщенных аминокислотами // Журн. физич. химии. 1993. Т. 67, № 7. С. 1544-1547.

4. M. Laporta, M. Pegoraro, L. Zanderighi. Perfluorosulfonated membrane (Nafion): FT-IR study of the state of water // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. № 1. P. 4619 – 4628.

5. Березина Н.П. и др. Физико-химические свойства ионообменных материалов: практикум. Краснодар: изд-во Кубанского гос. ун-та, 1999. 82 с.

6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ин. лит., 1963. 590 с.

7. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 406 с.

8. Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Селеменов В.Ф. Сорбция аргинина и лизина гомогенной катионообменной мембраной МФ-4СК // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т.9, Вып.5. С. 671-676.

9. Ostrowska J., Narebska A. Infrared study of hydration and association of functional groups in a perfluorinated Nafion membrane. Part 2. // Colloid. Polym. Sci. 1984. V. 262. P. 305-310.

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

**Елисеева Татьяна Викторовна** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Орос Галина Юрьевна** – к.х.н., вед. н. сотр. кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Черников Михаил Алексеевич** – студент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Лукин Анатолий Николаевич** – к.ф.-м.н., доц., кафедра физики твердого тела и наноструктур, ВГУ, Воронеж

**Середин Павел Валерьевич** – к.ф.-м.н., с.н.с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, ВГУ, Воронеж

**Krisilova Elena V.** – engineer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [elena.vsu@mail.ru](mailto:elena.vsu@mail.ru)

**Eliseeva Tatyana V.** – Ph.D., lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [tatyanaeliseeva@yandex.ru](mailto:tatyanaeliseeva@yandex.ru)

**Oros Galina Yu.** – Ph. D., scientist, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Chernikov Michail A.** – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh e-mail: [mischa.vsu@gmail.ru](mailto:mischa.vsu@gmail.ru)

**Lukin Anatoliy N.** – Ph. D., lecturer, Department of Solid States and Nanostructure's Physics, Voronezh State University, Voronezh

**Seredin Pavel V.** – Ph. D., scientist, Department of Solid States and Nanostructure's Physics, Voronezh State University, Voronezh

УДК 544.032.72

## **Кинетика набухания гранул из ионогенных и неионогенных полимерных материалов в водно-спиртовых растворах**

Кудухова И.Г., Рудаков О.Б.

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

**Рудакова Л.В.**

*ГОУ ВПО «Воронежская государственная медицинская академия», Воронеж*

**Ферапонтов Н.Б.**

*ГОУ ВПО «Московский государственный университет», Москва*

Поступила в редакцию 14.05.2010 г.

## Аннотация

Микрофотографическим методом изучены кинетика и объемные эффекты набухания и контракции 20 неионогенных и ионогенных полимерных гранул в водно-спиртовых растворах при комнатной температуре в диапазоне концентраций этилового спирта 0-96 масс. %.

**Ключевые слова:** набухание, контракция, полимеры, микрофотография, этанол, концентрация

By microphotographic method are studied kinetics and volume effects of swelling and the counteraction of 20 nonionic and ionogenic polymeric granules in aqueous-alcoholic solutions at a room temperature in a range of concentration of ethyl spirit of 0-96 mass. %.

**Key words:** swelling, the counteraction, polymers, a microphotography, ethanol, concentration

## Введение

Микрофотографический метод в настоящее время широко применяют для изучения морфологических изменений различных объектов. Это обусловлено высоким уровнем развития техники и программного обеспечения для получения и обработки цифровых изображений. Цифровой видеосигнал несет информацию о яркости и цвете отдельных участков оптического изображения, о морфологических характеристиках и концентрации (числе, размере) компонентов (объектов) в пробе. Форма, размеры или число структурных единиц цифрового изображения пятен, гранул, частиц, кристаллов, биот и пр. может выступать в качестве аналитического сигнала. Известны эффекты набухания или контракции полимерных матриц при их взаимодействии с разными веществами. Актуальной задачей является изучение возможностей применения этих объемных эффектов в качестве интегральных показателей в химическом анализе.

Цель исследования – изучить кинетику и объёмные эффекты набухания серии ионогенных и неионогенных полимерных материалов, применяемых в сорбционной очистке водно-спиртовых растворов. На рис. 1 приведена схема использованного нами в эксперименте прибора.

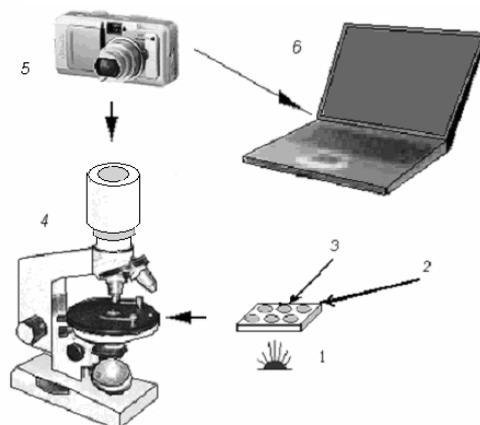


Рис. 1. Схема прибора: 1 – источник света (светодиод); 2 – ячейки иммунологического планшета; 3 – гранулы; 4 – микроскоп; 5 – цифровая фотокамера (ЦФК); 6 – ПК

В таблице приведены изученные гранулированные полимеры, даны времена установления равновесного состояния набухающих гранул и максимальные значения набухания или контракции гранул (относительные объемы  $f = V / V_0$ ). Установлено,

что гранулы рассматриваемых полимеров, выдержанные предварительно в ректификованном спирте (96 масс. %) в водно-спиртовых растворах набухают пропорционально содержанию воды, а гранулы, выдержанные в воде, контрактурируют в водно-спиртовых растворах пропорционально массовой доле спирта.

Таблица. Тип полимеров и их способность к набуханию

Марка	Тип полимера	Время установления равновесия, мин		Максимальное значение f	
		набухание	контракция	набухание	контракция
AB 17 Cl <sup>-</sup>	анионит сильноосновный	1	2	1,021	0,776
C 120 E	катионит сильнокислотный	5	7	1,052	0,941
ПАА 3% сшивки	неионогенный	10	3	3,484	0,208
PBC 20	неионогенный	9,5	3	4,051	0,331
ВП 1 An	анионит сильноосновный	5	4	1,395	0,729
ВП 14 K	амфолит	2	9	1,434	0,660
WOFATIT AK 40 tech	анионит слабоосновный	9	8	1,069	1,016
WOFATIT EA 60	анионит сильноосновный	1	3,5	1,401	0,742
WOFATIT ES tech	анионит сильноосновный	1	3	1,661	0,672
TULSION A-2 XMP	анионит слабоосновный	6	6	1,125	0,944
TULSION A-8 XMP	анионит слабоосновный	6	7	1,195	0,854
TULSION A-10 XMP	анионит слабоосновный	-	-	1	1
TULSION A-20 Gel	анионит слабоосновный	8	7	1,02	1,96
TULSION A-23 Cl <sup>-</sup>	анионит сильноосновный	6	7	1,25	0,8
TULSION A-23 P	анионит сильноосновный	7	7	1,28	0,79
TULSION A-23 Gel UPS	анионит слабоосновный	7	6	1,08	1,93
TULSION T-42 MP	катионит слабокислотный	-	-	1	1
TULSION T-42 Na <sup>+</sup>	катионит сильнокислотный	10	15	1,38	0,72
TULSION T-46 H	катионит сильнокислотный	-	-	1	1
TULSION T-52 H	катионит сильнокислотный	-	-	1	1

Наиболее сильный эффект набухания наблюдали для гранул полимеров неионогенного типа (полиакриламид - ПАА с 3% сшивкой, поливиниловый спирт – ПВС с 20% сшивкой) – в 3,5-4 раза в воде, для них же характерны максимальные эффекты контракции – 70-80% в 96%-ном этаноле. Для катионитов наблюдали слабые объемные эффекты, относительно хорошие эффекты кроме неионогенных смол проявлялись также для сильных анионообменных смол (см. табл.) – максимальное набухание примерно в 1,5 раза и контракция - до 25-30%.

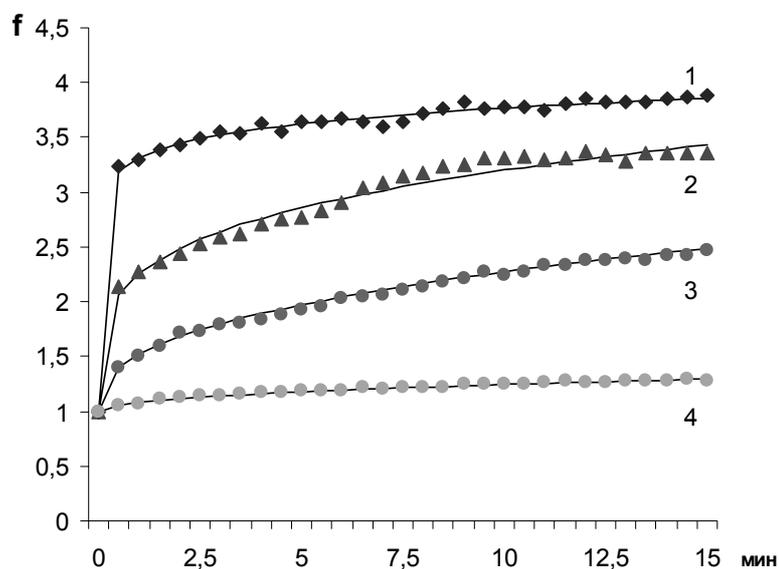


Рис. 1. Установление равновесия для эффектов набухания гранул ПВС 20 в водно-спиртовых растворах различной концентрации: 1 – 100%; 2 – 80%; 3 – 60%; 4 – 30% объемных воды

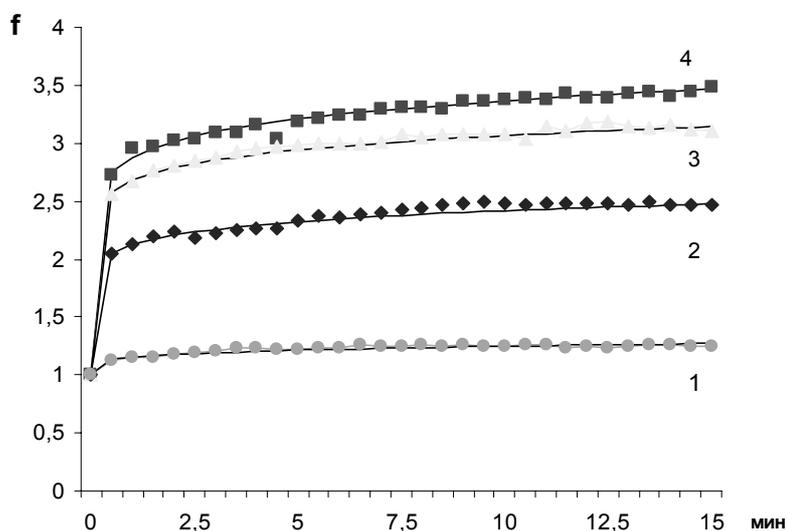


Рис. 2. Установление равновесия для эффектов набухания гранул ПАА 3 в водно-спиртовых растворах различной концентрации: 1 – 30%; 2 – 80%; 3 – 95%; 4 – 100% объемных воды

На рис. 1-3 приведены примеры кинетических кривых набухания и контракции гранул ПАА 3 и ПВС 20, которые представляют собой кривые насыщения, как правило, адекватно описываемые уравнениями типа  $f=1+a\tau^b$ , где  $a$  и  $b$

$b$  – эмпирические коэффициенты,  $f$  – изменение объема за отрезок времени  $\tau$ , коэффициенты парной корреляции находились в пределах  $R=0,935-0,999$ .

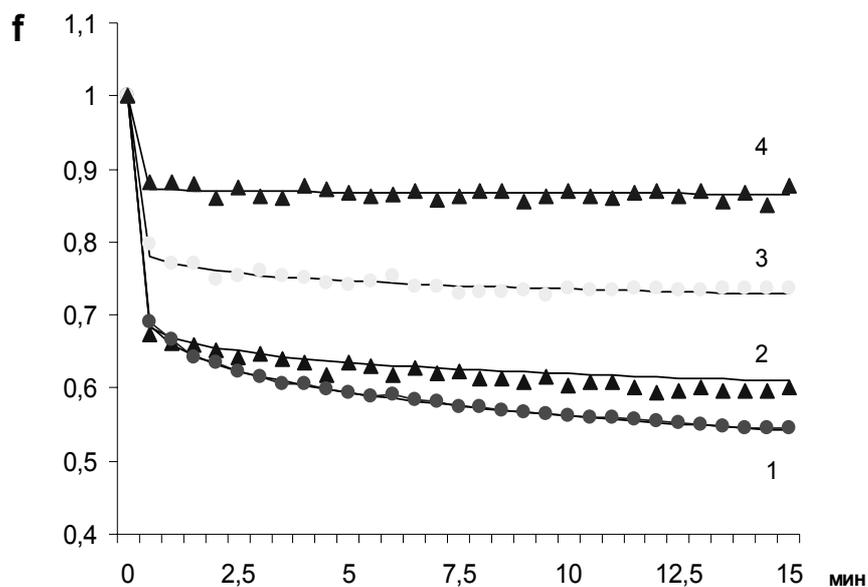


Рис. 3. Установление равновесия для эффектов контракции гранул ПАА 3 в водно-спиртовых растворах различной концентрации: 1-30%, 2-60%, 3-80%, 4-95% объемных воды

Полученные результаты представляют интерес для разработки конструкции фильтров и технологии сорбционной очистки водно-спиртовых растворов в целом. Кроме того, селективные эффекты набухания различных полимерных гранул могут быть использованы при тестировании содержания спирта в водно-спиртовом растворе или наличия в этих растворах посторонних компонентов. Для этих целей представляется возможным апробировать как кинетические зависимости, так и объемные эффекты в состояниях, близких к равновесным.

### Список литературы

1. Пат. 2282850 Российская Федерация, МПК G 01 N 30/00, G 01 N 33/18. Безреагентный способ определения содержания компонентов в растворе и устройство для его осуществления / Ферапонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С.; патентообладатели Ферапонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С. – № 2005112942; заявл. 29.04.05; опубл. 27.08.06, Бюл. № 24. – 10 с.
2. Ферапонтов Н.Б. Определение природы и концентрации растворенных веществ методом набухающей гранулы / Н.Б. Ферапонтов, С.С. Ковалева, Ф.Ф. Рубин // Журн. аналит. химии.–2007.–Т.62,№10. – С. 1-7.
3. Рудакова Л.В. Гранулы сорбентов как сенсоры искусственного языка / Л.В. Рудакова, О.В. Байдичева, О.Б. Рудаков // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: тезисы докл. III Междунар. конф., Белгород, 2008 г. – Белгород, 2008. – С. 235-238.
4. Байдичева О.В., Рудаков О.Б., Полянская Н.К., Рудакова Л.В., Селеменев В.Ф. Применение эффекта контракции гранул сульфокатионита для контроля содержания лизоцима в изотоническом растворе // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. № 4. С. 699-702.

**Рудаков Олег Борисович** – д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732) 717617

**Кудухова Инга Гайзовна** – аспирант кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, 394006, Воронеж, тел. (4732) 717617

**Рудакова Людмила Васильевна** – к.х.н., доцент кафедры фармацевтической химии Воронежской государственной медицинской академии, Воронеж

**Ферапонтов Николай Борисович** – д.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры физической химии Московского государственного университета, Москва; тел. (495) 9394019

**Rudakov Oleg B.** – d.kh.n., professor, head of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh, e-mail: [rudakov@vgasu.vrn.ru](mailto:rudakov@vgasu.vrn.ru)

**Kudukhova Inga G.** – post-graduate student of the chair of chemistry Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh, e-mail: [phanvinhthinh@gmail.com](mailto:phanvinhthinh@gmail.com)

**Rudakova Lyudmila V.** – k.kh.n., the senior lecturer of the chair of pharmaceutical chemistry of the Voronezh state medical academy, Voronezh

**Ferapontov Nikolay B.** – d.kh.n., leading researcher of the chair of physical chemistry of the Moscow state university, Moscow, e-mail: [n.ferapontov@phys.chem.msu.ru](mailto:n.ferapontov@phys.chem.msu.ru)

УДК 542.87:621.359.7:631.42

## Исследование влияния сорбированных гумусовых веществ на структуру и электропроводность ионообменной мембраны МА-40

Ненахов Д.В., Котов В.В.

*Воронежский государственный аграрный университет имени К.Д. Глинки, Воронеж*

Черняева М.А.

*Кубанский государственный университет, Краснодар*

Поступила в редакцию 14.05.2010 г.

### Аннотация

Исследованы особенности структуры и электропроводность ионообменной мембраны МА40, сорбирующей гумусовые вещества при электродиализе щелочных почвенных экстрактов. Показано некоторое снижение влагосодержания, удельной внутренней поверхности и повышение плотности сорбирующей органические вещества мембраны. Установлено, что основные структурные изменения проходят в её межгелевых. Выявлено снижение электропроводности мембраны, связанное с гидрофобизацией внутренней поверхности гумусовых веществ и удалением раствора из её межгелевых участков.

**Ключевые слова:** мембрана, гумусовые вещества, порометрия, электропроводность

Structural features and conductivity of ion-exchange membrane MA40 sorbed humic substances in alkaline soil extracts electro dialysis was researched. Slight decline of moisture and specific internal surface and increase of the density of membrane sorbed organic matter was shown. Found that basic structure changes goes in inter-gel intervals of that heterogeneous membrane. Reduce of conductivity of membrane associated with the inner surface of the water repellent, and removing the solution from its inter-gel sites.

**Keywords:** membrane, humic substances, pores-dimension, conductivity

## Введение

Известно, что сорбция ионообменными материалами органических полиэлектролитов приводит к ухудшению (отравлению) или к улучшению (модифицированию) их свойств [1-3].

Ранее нами исследован процесс электромембранного разделения компонентов щелочных почвенных экстрактов электродиализом с ионообменными мембранами, проводимый с целью получения чистых препаратов гуминовых кислот [4]. Электродиализ проводился в аппарате с чередующимися мембранами МК40 и МА40 или МА41 в периодическом режиме с многократной повторностью опытов. Было выявлено различие между показателями процесса с использованием анионообменных мембран МА40 и МА41, предположительно заключающееся в различной сорбции этими мембранами гумусовых веществ. Показано преимущество использования в процессе мембраны МА40.

Представляет интерес оценить степень влияния сорбированных этой мембраной гумусовых веществ на ее структуру и электропроводность. В работе исследованы анионообменные мембраны МА-40 сорбировавшие гумусовые вещества в процессе электродиализа щелочных почвенных экстрактов.

## Результаты и их обсуждение

Структурные особенности исходных и сорбированных анионы гумусовых кислот мембран МА-40 были исследованы методом контактной эталонной порометрии [5]. На рис.1 показано распределение пор мембран по величинам их радиусов.

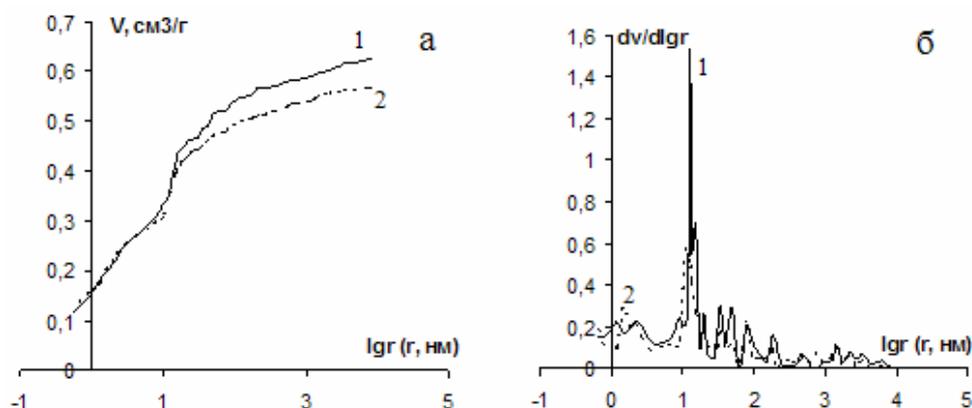


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения пор по величине радиусов в исходных (1) и сорбированных анионы гумусовых кислот (2) мембранах МА-40

Сопоставление полученных зависимостей для мембран, сорбировавших и не сорбировавших анионы гумусовых кислот, показывает, что сорбция проходит в основном в мезо- и макропорах радиусом более 10 нм, не затрагивая более мелкие, относящиеся к гелевым участкам ионообменного материала мембраны, и тем самым не изменяя основных токопроводящих её фрагментов.

В табл. 1 приведены некоторые показатели для мембраны сорбировавшей и не сорбировавшей гумусовые вещества, рассчитанные из данных порометрии по методике приведенной в работе [5].

Таблица 1. Данные расчета свойств мембраны из промотрических определений.

мембрана	$V_0$	$\rho$	$S_1$ (при $r > 1$ нм)	$S_2$ (при $r < 1$ нм)	$S$
исходная	0.62	1.09	182	323	505
сорбирующая гумусовые вещества	0.56	1.25	165	320	485

$V_0$  – относительный объем воды в мембране;  $\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>;  $S$  – площадь внутренней поверхности пор в мембране, м<sup>2</sup>/г.

Полученные результаты подтверждают вышесказанные предположения. Относительный объем воды в мембране, сорбирующей гумусовые вещества, снижается на 6%, по сравнению с исходной. Расчет показывает, что плотность увеличивается в 1,14 раза, а общая внутренняя поверхность уменьшается в 1,04 раза. Обращает на себя внимание изменение внутренней поверхности для участков мембраны с радиусом пор больше и меньше 1 нм. Если для более крупных пор ( $r$  больше 1 нм),  $S_1$  уменьшается со 182 до 165 м<sup>2</sup>/г, т.е. в 1,1 раза, то для мелких пор ( $S_2$ ) эта величина практически не изменяется. Это еще раз подчеркивает неизменность состояния основных токопроводящих путей мембраны.

Данные по электропроводности мембран МА-40 сорбирующих и не сорбирующих анионы гумусовых кислот, полученные контактно-разностным методом [6], показаны на рис. 2.

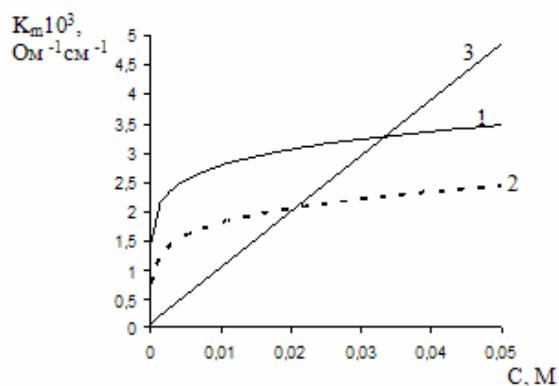


Рис. 2. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МА-40 не сорбирующих (1) и сорбирующих (2) анионы гумусовых кислот в растворе хлорида натрия (3)

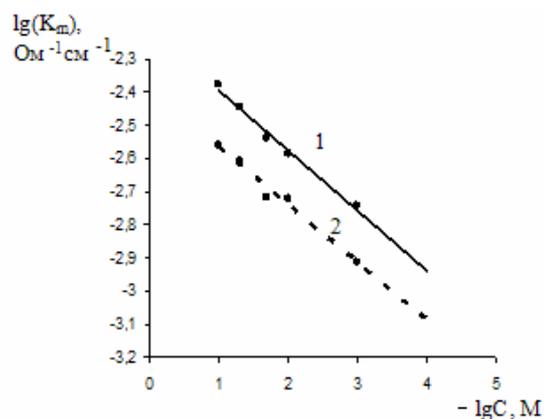


Рис. 3. Зависимость электропроводности мембраны МА-40 не сорбирующей (1) и сорбирующей (2) анионы гумусовых кислот от электропроводности равновесного раствора выраженные в билогарифмических координатах

По современным представлениям ионообменная мембрана являющаяся гетерогенной системой и состоит из нескольких фаз с различной проводимостью. Использование этих представлений позволило применить для описания зависимости электропроводящих свойств мембран от концентрации равновесного раствора электролита положения теории обобщенной проводимости [7], согласно которой свойства гетерогенной системы зависят от свойств составляющих её фаз и их взаимного расположения. В гетерогенных ионообменных мембранах можно выделить минимум три фазы: гелевые участки, инертное связующее и межгелевые промежутки, заполненные равновесным раствором.

В области разбавленных растворов электропроводность гелевых участков остается постоянной, т.к. эффект доннановской сорбции незначителен. Учитывая равенство нулю электропроводности инертного связующего, зависимость электропроводности ионообменного материала от концентрации равновесного раствора обусловлена только изменением электропроводности межгелевых промежутков.

Согласно теории обобщенной проводимости [7] достаточно просто можно определить объемные доли проводящих фаз в мембране по формуле:

$$f_2 = dlk_m / dlk,$$

где  $f_2$  – объемная доля межгелевых промежутков;  $k_m$  и  $k$  – удельная электропроводность мембраны и равновесного раствора соответственно.

Значение  $f_2$  может быть рассчитано из данных по зависимости электропроводности мембраны от электропроводности равновесного раствора выраженное в билигарифмических координатах (рис. 3).

Расчет показывает, что сорбция гумусовых веществ незначительно изменяет долю межгелевых участков мембраны (0,17 по сравнению с 0,18 у исходной мембраны). Полученные данные соответствуют известным литературным для типичных гетерогенных анионообменных мембран [8]. При этом у мембраны, сорбирующей гумусовые вещества, достаточно сильно снижается точка изоэлектропроводности (с 0,0346 до 0,0216, М, рис. 2). По-видимому, это происходит вследствие гидрофобизации поверхности межгелевых участков и вытеснения электролита из фазы мембраны.

Таким образом, сорбция гумусовых веществ анионообменной мембраной МА-40 при электродиализе щелочных почвенных экстрактов оказывает незначительное влияние на её структуру.

### Список литературы

1. Перегончая О.В. Состояние воды в ионообменных мембранах сорбирующих полиэлектролиты / Перегончая О.В., Котов В.В., Соколова С.А. и др. // Журн. физич. химии. 2004. Т.78. № 7. С. 1289.
2. Котов В.В. О механизме взаимодействия и транспорта в системе органический противоион – ионообменник / Котов В.В., Селеменев В. Ф., Емельянов Д. Е. и др. // Журн. физ. химии.- 1987.- Т.51.- №8.- С. 2117-2120.
3. Славинская Г.В. Фульвокислоты природных вод / Славинская Г.В., Селеменев В.Ф. Воронеж: Воронеж. ун-т., 2001. – 165 с.
4. Котов В.В. Деминерализация щелочных почвенных экстрактов электродиализом с инертными и ионообменными мембранами / Котов В.В., Ненахов Д.В., Стекольников К.Е. и др. // Журн. прикл. химии. – 2009. Т. 82. Вып. 8. – С. 1277-1281.
5. Вольфович Ю.М. Исследование пористой структуры, гидрофильно-гидрофобных и сорбционных свойств волокнистых ионообменных мембран "поликон" и их влияния на ионную селективность / Вольфович Ю.М., Кононенко Н.А., Черняева М.А., Кардаш М.М., Шкабара А.И., Павлов А.В. // Серия. Критические технологии. Мембраны.- 2008.- № 3.- С. 35-40.
6. Шапошник В.А. Явления переноса в ионообменных мембранах / Шапошник А.В., Васильева В.И., Григорчук О.В. // М.: МФТИ, 2001. – 200 с.
7. Гнусин Н.П. Развитие принципа обобщенной проводимости к описанию явлений переноса в дисперсных системах / Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. и др. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. №6. С. 1518-1522.

8.Гнусин Н.П. Особенности электропроводности ионообменных материалов / Гнусин Н.П., Березина Н.П. // Журн. физ. химии. 1995. Т.69. №12. С.2129-2137.

**Ненахов Дмитрий Владимирович** – аспирант кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета имени К.Д. Глинки, Воронеж, тел.: (4732)53-76-78

**Котов Владимир Васильевич** – доктор химических наук, профессор кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета имени К.Д. Глинки, Воронеж, тел.: (4732)53-76-78

**Черняева Мария Александровна** - аспирант кафедры физической химии Кубанского государственного университета, Краснодар, тел.: (861)219-95-73

**Nenahov Dmitriy V.** – postgraduate student of chemistry department of Voronezh State Agricultural University, Voronezh, e-mail: [dmitry-nen@mail.ru](mailto:dmitry-nen@mail.ru)

**Kotov Vladimir V.** – doctor of chemical sciences, professor of chemistry department of Voronezh State Agricultural University, Voronezh

**Chernyaeva Maria A.** - postgraduate student of chemistry department of Kuban State University, Krasnodar, e-mail: [marichernyaeva@mail.ru](mailto:marichernyaeva@mail.ru)

УДК 541

## Окрашенные вещества сахаросодержащих растворов сорго

Орос Г.Ю., Селеменев В.Ф., Крисилова Е.В., Корнеева Р.Н.,  
Бунеева Н.М., Лукин А.Н., Зародин Г.С., Киселев Ю.И.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Поступила в редакцию 14.05.2010 г.

### Аннотация

Методом хроматографии на бумаге проведено разделение и качественное определение окрашенных веществ сахаросодержащих растворов сорго. Путем сравнения с модельными растворами установлено присутствие карамелей, меланоидинов и продуктов щелочного распада в сахаросодержащих растворах сорго.

**Ключевые слова:** окрашенных веществ, сорго, хроматография на бумаге, карамели, меланоидины, продукты щелочного гидролиза

Colorized substances of sweet sorgo solutions were separated and qualitative defined by the method of chromatography on a paper. By comparison with modelling solutions presence of caramelles, melanoidines and products of alkaline hydrolysis in sweet sorgo solutions is established.

**Key words:** Colorized substances, sorgo, chromatography on a paper, caramelles, melanoidines, products of alkaline hydrolysis

### Введение

Сахар, полученный из сорго, по своему составу превосходит сахара, полученные из сахарной свеклы и тростника, т.к. содержит в своем составе помимо сахарозы еще фруктозу и глюкозу. Сироп сахарного сорго по содержанию биологически активных веществ близок к натуральному меду и может с успехом

использоваться в кондитерском и хлебопекарском производстве, а также для получения спирта. Сироп, полученный из стеблей сорго содержит: Ca, P, Mg, K, Na, Cu, Zn, Co, Mn, Fe, S, до 3% протеина, все незаменимые аминокислоты, витамины B1, B2, PP, E и C [1]. Сироп сорго является хорошим биологическим красителем [2]. Подбор соответствующих красителей и ароматических компонентов позволяет на основе соргового сиропа создать целый ряд ценных безалкогольных глюкозо-фруктозных напитков, йогуртов и т. д. Следует отметить, что в литературе отсутствуют сведения об окрашенных веществах сахаросодержащих растворов сорго.

Цель работы: определение окрашенных веществ сахаросодержащих растворов сорго.

### Эксперимент

В работе использован сахаросодержащий раствор, полученный из стеблей сорго, предварительно подвергнутый ультрафильтрации с использованием мембраны БТУ с размером пор 20 микрон при 50° С и давлении 1,5 атмосферы и упаренный до содержания сахаров 60% с целью консервации и возможности его длительного использования. В связи с высокой вязкостью исходного раствора для более эффективного проведения процесса осветления произведено его разбавление в 5 раз дистиллированной водой. Разделение цветных веществ проводили методом восходящей одномерной хроматографии [3]. Использовали хроматографическую бумагу "Filtrak 11". Установлено, что лучшим растворителем для хроматографического разделения цветных веществ сахарного производства является смесь н-бутилового спирта - уксусной кислоты - воды в соотношении 1:1:2. Время хроматографирования 6-7 часов. Для проявления хроматограмм использовали мочевины и нингидрин; предварительно все полученные хроматограммы просматривали в ультрафиолетовом свете.

### Обсуждение результатов

Цветность сахарных продуктов в основном обуславливается тремя группами веществ, содержащихся в них: продуктами щелочного распада инвертного сахара, меланоидинами и карамелями [2,4]. Поэтому для освоения методики разделения цветных веществ методом восходящей одномерной хроматографии на бумаге, а также изучения их спектрофотометрических характеристик мы получили модельные цветные вещества: карамели, меланоидины и продукты щелочного распада инвертного сахара.

При хроматографировании модельных растворов получили следующие результаты: карамели при проявлении мочевиной образуют три зоны синего цвета, имеющие значения  $R_f$ : 0,72 (1 зона), 0,084 (2 зона), 0,092 (3 зона). Меланоидины при хроматографическом разделении образуют несколько зон. При рассматривании хроматограммы в ультрафиолетовом свете мы обнаружили три зоны: 1- лимонно-желтая,  $R_f = 0,74$ ; 2 - голубая,  $R_f = 0,78$ ; 3- голубая,  $R_f = 0,84$ . При проявлении нингидрином обнаруживаются 2 зоны: 1- фиолетовая,  $R_f = 0,73$ , 2 - фиолетово-

розовая,  $R_f = 0,82$ . По значениям  $R_f$  зоны, наблюдаемые в ультрафиолетовом свете и проявленные нингидрином, практически одинаковы. При проявлении мочевиной на хроматограмме наблюдали узкую розовую зону, имеющую  $R_f = 0,88$ . Очевидно, вещества зон меланоидинов, обнаруженные нингидрином (в виде фиолетовой и фиолетово-розовой полосы) и мочевиной (в виде розовой полосы) различны по химической природе. Продукты щелочного распада инвертного сахара после хроматографического разделения дают 3 зоны, различимые в УФ-свете: 1 - голубая (широкая)  $R_f = 0,74$ , 2 - темно-желтая  $R_f = 0,08$ , 3 - коричневая  $R_f = 0,91$ .

На основании полученных значений  $R_f$  отдельных зон и вида хроматограмм установлено, что зоны модельных цветных веществ (меланоидинов, карамелей и продуктов щелочного распада инвертного сахара) перекрывают друг друга. Однако применение различных способов обнаружения (нингидрин, мочевина и ультрафиолетовое освещение) позволяет качественно определить цветные вещества в их смеси.

Методом хроматографии на бумаге проводили разделение и определение цветных веществ сахаросодержащих растворов сорго, полученных различными способами. В качестве объектов исследования мы имели пробы: 1 – прямой кристаллизации; 2 – обесцвеченные углем. Сахаросодержащие растворы сорго разбавляли в 10 раз дистиллированной водой, полученный раствор использовали для хроматографического разделения.

Цветные вещества сахаросодержащего раствора сорго прямой кристаллизации при проявлении нингидрином дают три ярко окрашенные зоны: 1 - фиолетовая,  $R_f = 0,74$ ; 2 - ярко-розовая,  $R_f = 0,83$ ; 3 - розово-фиолетовая,  $R_f = 0,89$ . Зоны практически совпадают по высоте поднятия с зонами меланоидинов модельных растворов. Расположение и окраска зон позволяют заключить, что цветные вещества сахаросодержащего раствора сорго прямой кристаллизации содержат меланоидины.

При проявлении хроматограмм мочевиной мы наблюдали одну широкую серо-синюю полосу с  $R_f = 0,71$ , аналогичную первой зоне модельных растворов карамелей.

При рассмотрении хроматограммы в ультрафиолетовом свете мы наблюдали 3 зоны (1 и 2 зоны - светло-голубое свечение, 3 - светло-желтое). На основании вида свечения и величин  $R_f$  зон модельных растворов, мы предполагаем, что в указанных зонах сахаросодержащего раствора сорго присутствуют продукты щелочного распада.

Проведено хроматографирование образца сахаросодержащего раствора сорго, обесцвеченного углем. При проявлении раствором нингидрина на хроматограммах обнаруживаются две зоны: 1 - фиолетовая,  $R_f = 0,80$ , 2 - розовая, слабо окрашенная,  $R_f = 0,87$ . Указанные зоны обусловлены присутствием меланоидинов в сахаросодержащем растворе сорго. При проявлении мочевиной наблюдали одну широкую серо-синюю полосу с  $R_f = 0,71$ , соответствующую 1-й зоне модельных растворов карамелей. При ультрафиолетовом освещении мы наблюдали на

хроматограмме две зоны: 1 – голубая (широкая),  $R_f=0.80$ , 2 – желтая,  $R_f=0.90$ . Эти зоны могут быть отнесены к продуктам щелочного распада.

Таким образом, цветные вещества сахаросодержащих растворов сорго аналогичны цветным веществам растворов производства свекловичного сахара [2,5] и ферментационных растворов производства аминокислот [6-8].

### Заключение

1. Получены модельные цветные вещества (карамели, меланоидины, продукты щелочного распада инвертного сахара), проведено их разделение методом хроматографии на бумаге с целью использования результатов для идентификации цветных веществ сахаросодержащих растворов сорго.

2. Методом хроматографии на бумаге определен качественный состав цветных веществ, сахаросодержащих растворов сорго установлено наличие основных групп цветных веществ: меланоидинов, карамелей, продуктов щелочного распада.

### Список литературы

1. Гребенкин А.Д. и др. Получение глюкозо-фруктозных сиропов из сахарного сорго // Хранение и переработка сельхозсырья. 2006. №9. С. 26-28
2. Сапронов А.Р., Колчева Р.А. Красящие вещества и их влияние на качество сахара. М.: Пищевая промышленность. 1975. 347 с.
3. Тоболина Н.М., Чикин Г.А., Мирошникова З.П. Анализ красящих веществ методом бумажной хроматографии // Сахарная пром-ть. 1971. № 4. С. 13-16.
4. Селеменев В.Ф. Меланоидины. Воронеж, 2004. 195 с.
5. Coca M. Et al. Study of coloured components formed on sugar beet processing // Fodd Chem. 2004. V. 86. P. 421-433.
6. Селеменев В.Ф. и др. Некоторые особенности строения меланоидинов и продуктов щелочного распада инвертного сахара // Сахарная пром-ть. 1972. № 2. С. 7-11.
7. Селеменев В.Ф. и др. Взаимодействие фруктозы и глутаминовой кислоты в лимоннокислых средах // Изв. ВУЗов. Пищевая технология. 1977. №5. С. 165-167.
8. Inoue S. Et al. Organic Compounds Formed by Thermochemical Degradation of Glucose-Glycine Melanoidins Using Hot Compressed Water // J. Che. Engin. Japan. 2004. V. 37. I. 7. P. 915-919.

---

**Орос Галина Юрьевна** – к.х.н., вед.н.сотр. кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж, тел.: (4732) 20-89-32

**Селеменев Владимир Федорович** – д.х.н., проф., зав. кафедрой аналитической химии ВГУ, Воронеж, тел.: (4732) 20-86-32

**Крисилова Елена Викторовна** – инж. кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Oros Galina Yu.** - scientist, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Selemenev Vladimir F.** – doctor of Chemistry, professor, head of Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh e-mail: [common@chem.vsu.ru](mailto:common@chem.vsu.ru)

**Krisilova Elena V.** – engineer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [elena.vsu@mail.ru](mailto:elena.vsu@mail.ru)

**Корнеева Раиса Николаевна** – вед. инж. кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Бунеева Наталья Михайловна** – вед. инж. кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Лукин Алексей Леонидович** – д.с.-х.н., кафедра биохимии, микробиологии и биотехнологии Воронежского Государственного аграрного ун-та., Воронеж

**Зародин Григорий Сергеевич** – инж. кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Киселев Юрий Иванович** – инж. кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Korneeva Raisa N.** – leading engineer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Buneeva Natalia M.** – leading engineer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University

**Lukin Alexey L.** – doctor of Agriculture, professor, Department of Chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh

**Zarodin Grigoriy S.** – engineer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Kiselyov Yuriy I.** – engineer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

УДК543.183

## Определение порядка реакции адсорбции некаля анионитами

Славинская Г.В., Куренкова О.В.

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

Поступила в редакцию 14.05.2010 г.

### Аннотация

Константы скорости сорбции анионного ПАВ (некаля) определены с использованием уравнения реакции первого порядка.

**Ключевые слова:** скорость сорбции, порядок реакции, некаль.

Established that the dependence of the rate constant of sorption of anionic surfactants (nekalya) approximates the first order.

**Key words:** rate of sorption, reaction order, nekal

### Введение

Для практического использования необходимы сорбенты с хорошими кинетическими показателями. Это гарантирует поглощение сорбтива за короткое время пребывания вещества в адсорбере, что позволяет работать с высокой скоростью потока очищаемого раствора и использованием небольших количеств поглотителя. В качестве показателя, характеризующего кинетические свойства анионитов, можно использовать величину константы скорости сорбционного процесса. Для ее расчета нужно установить порядок реакции адсорбции вещества ионом.

## Эксперимент

Скорость химической реакции - это изменение концентрации вещества в единицу времени. Она может измеряться как по исходному веществу, так и по продукту реакции [1]. Это некий брутто-показатель, который не зависит от механизма кинетики сорбционного процесса.

Константа скорости - это скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. То есть, константу скорости можно рассматривать как удельную скорость [2].

В сорбционном процессе механизм кинетики сорбции, то есть лимитирующая стадия, может определяться внешним или внутренним массопереносом, а также временем химического взаимодействия. Механизм кинетики может быть смешанным, что особенно характерно для систем с участием больших органических молекул. Для оценки константы скорости реакции доля вклада того или иного этапа адсорбции не имеет значения.

Для корректного расчета константы скорости процесса необходимо определить порядок реакции и соответствующее ему уравнение.

Кинетическая классификация химических реакций разделяет реакции или по признаку молекулярности реакции или по признаку ее порядка [3].

Молекулярность реакции определяется числом частиц, между которыми происходит взаимодействие. Порядок реакции равен сумме стехиометрических коэффициентов реакции [1]. На практике он определяется по виду уравнения, выражающего зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ [4].

Ранее [4] считали, что все одномолекулярные реакции являются реакциями первого, бимолекулярные - второго порядка. Но возможны различные осложнения, так как скорость химической реакции определяется совокупностью огромного числа элементарных актов взаимодействия между молекулами (атомами или ионами). Поэтому уравнение химической реакции отражает лишь суммарный эффект взаимодействий.

Каждому типу реакций отвечает свое особое кинетическое уравнение, связывающее концентрацию со временем [4]. Однако кинетическому уравнению мономолекулярных реакций подчиняются и разнообразные другие, не мономолекулярные реакции. Они все называются уравнениями первого порядка, независимо от их истинного механизма. Лишь в типичных простых случаях порядок реакции совпадает с ее молекулярностью.

Например, к реакциям первого порядка обычно относят реакции изомеризации, разложения веществ, радиоактивного распада [5]. Скорость реакции первого порядка зависит от концентрации только одного компонента ( $v = kc_A$ ) [2]. Однако, если в бимолекулярных реакциях концентрация одного из реагирующих веществ поддерживается постоянной, то, естественно, скорость процесса определяется изменяющейся концентрацией второго реагирующего вещества [5]. Точно так же, при большом избытке одного из компонентов, когда его количество практически не отражается на концентрации, скорость реакции можно определить по второму веществу, которое одно расходуется в ходе реакции [4].

Так, при омылении водой сложного эфира (то есть при его гидролизе) в разбавленном водном растворе изменение концентрации воды очень незначительно и скорость реакции зависит только от концентрации эфира. В результате кинетика этой реакции описывается уравнением кинетики реакции первого порядка, хотя она по существу является бимолекулярной.

В отношении сорбционного или ионообменного процессов, которые относятся к гетерогенным реакциям, нахождение порядка реакции вызывает определенные затруднения. Если для реакций первого порядка зависимость скорости от концентрации описывается уравнениями  $v=kc$  или  $v=dc/dt$ , то для реакций второго порядка справедливо уравнение  $v=kc_1 \cdot c_2$  [1].

Если одна из фаз представляет собой твердое вещество, то выражение для скорости реакции записывается как  $v=kc_i$ , то есть формально эта бимолекулярная реакция является реакцией первого порядка. При этом следует иметь в виду, что концентрация функциональных групп в ионите не изменяется, то есть скорость реакции определяется концентрацией вещества в жидкой фазе.

Уравнение первого порядка записывается как:

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \quad \text{или} \quad c = c_0 e^{-kt}.$$

Так как в выражении  $\ln \frac{c}{c_0} = -kt$  концентрации входят лишь в виде отношения, то численная величина константы скорости реакции первого порядка не зависит от выбранных единиц для концентрации, но зависит от времени. Размерность  $k$  равна  $\text{с}^{-1}$ . Другая особенность реакций первого порядка заключается в том, что одинаковым промежуткам времени отвечают одинаковые доли прореагировавшего вещества.

Для определения порядка реакции сорбции некаля анионитами были получены кинетические кривые сорбции в условиях ограниченного объема при постоянном перемешивании в течение разного времени - от 15 мин до 4 ч. Кинетические кривые сорбции некаля анионитом ЭДЭ-10П имеют выпуклую относительно оси абсцисс форму (рис. 1), как и все другие испытанные нами аниониты.

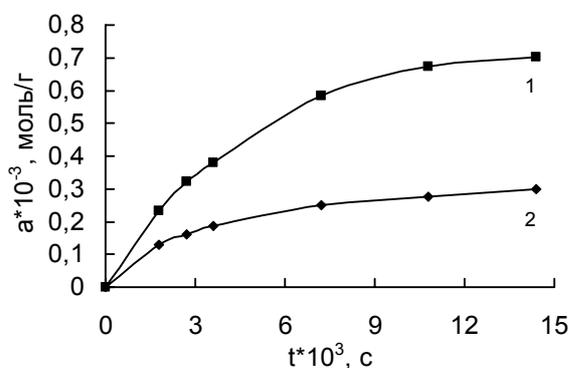


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции некаля анионитом ЭДЭ-10П в ОН-форме при температуре 35 (1) и 20 (2) °C

Порядок реакции сорбции некаля определен графическим методом по экспериментальным данным об изменении концентрации некаля в растворе со временем:  $c = f(\tau)$  путем построения зависимостей в координатах:  $\ln c_i - t$  (первый порядок);  $1/c_i - t$  (второй порядок);  $1/(c_i)^2 - t$  (третий порядок), где  $c_i$  - остаточная концентрация некаля в растворе,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ;  $t$  - время,  $\text{с}$  [3].

На рис. 2 в качестве примера приведены кинетические кривые сорбции некаля анионитом ЭДЭ-10П в указанных функциональных координатах.

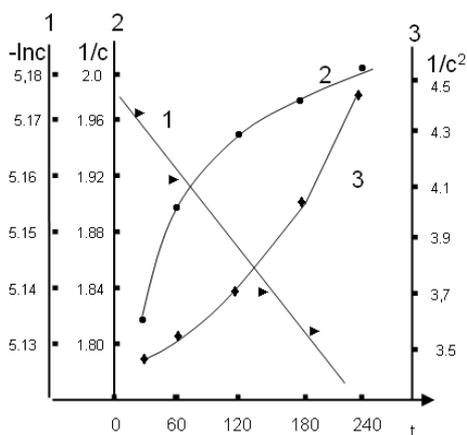


Рис. 2. Графическое определение порядка реакции сорбции некаля анионитом ЭДЭ-10П в ОН- форме при температуре 35 °С. 1 -  $-\ln c$ ; 2 -  $(1/c) \cdot 10^3$ ; 3 -  $(1/c^2) \cdot 10^6$ .

### Заключение

Линейная зависимость выполняется только в координатах уравнения для реакции первого порядка:  $-\frac{dc}{dt} = kc$ , которое после логарифмирования имеет вид:  $\ln c_i = \ln c_0 - kt$ , где  $c_0$  - исходная концентрация вещества [3]. Из чего сделано заключение: для расчета константы скорости сорбции некаля анионитами нужно использовать уравнение реакции первого порядка.

### Список литературы

1. Угай Я.А. Общая химия. М.: Высш. шк., 1984. 440 с.
2. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2000. 558 с.
3. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 776 с.
4. Бродский А.И. Физическая химия. Т. 2. 1948. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 998 с.].
5. Практикум по физической химии / Под. ред. И.В. Кудряшова. М.: Высш. шк., 1986. 495 с

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

**Куренкова Ольга Валерьевна** - аспирантка кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж

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

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

## Первапорационные свойства полиамидных мембран и их зависимость от тонких различий в структуре полимера и условий эксперимента

Агеев Е.П., Матушкина Н.Н., Струсовская Н.Л.

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

Поступила в редакцию 16.06.2010 г.

### Аннотация

В качестве первапорационных мембран для разделения модельной смеси вода-изопропанол во всем диапазоне концентраций использовали ароматические полиамиды, а также мембраны различной площади. Показано, что набухание пленок в процессе жидкофазного разделения вызывает структурные изменения полимеров, динамика которых может быть нелинейна. Процесс оказался весьма чувствителен к тонким различиям в структуре полимера, таким как изомерный состав фрагментов, незначительные изменения концентрации ионогенных групп, сополимеры и механическая смесь гомополимеров такого же состава и др. Нелинейный характер совокупностей процессов, сопровождающих массоперенос, может приводить к появлению нескольких стационарных состояний, в которых мембрана обладает различными свойствами.

**Ключевые слова:** ароматические полиамиды, мембрана, разделение, массоперенос, структурные изменения

Pervaporation membranes of various sizes from aromatic polyamides were used for separation of model solution of water- isopropanol over the entire range of concentrations. It has been shown that the swelling of films in the course of liquid-phase separation results in structure changes of polymers whose dynamics may be non-linear. The process proved to be very sensitive to subtle differences in the structure of the polymer, such as the isomeric composition of the fragments, minor changes in the concentration of ionic groups, copolymers and mechanical mixture of homopolymers of the same composition and other. Non-linear nature of processes accompanying mass transfer, can give several steady states corresponding to different membrane properties.

**Keywords:** aromatic polyamides, separation, mass carry, structure changes

### Введение

Ароматические полиамиды в отличие от алифатических часто используют в качестве полимерных сорбентов и материала селективного слоя разделительных мембран [1]. Введение в структуру ионогенных групп позволяет сохранить присущую этим полимерам высокую прочность, термостабильность и в то же время придать им повышенную гидрофильность и ионообменные свойства. На основе этих полимеров были созданы и испытаны катионообменные, первапорационные, ультрафильтрационные и газоразделительные мембраны [2-6].

Транспортные свойства – проницаемость и селективность – разделительных мембран, естественно, зависят от различий в структуре полимера и условий эксперимента. В предлагаемой статье мы пытались выяснить, сохраняется ли при первапорации водно-органических систем высокая чувствительность транспортных свойств от весьма малых изменений условий эксперимента и структуры

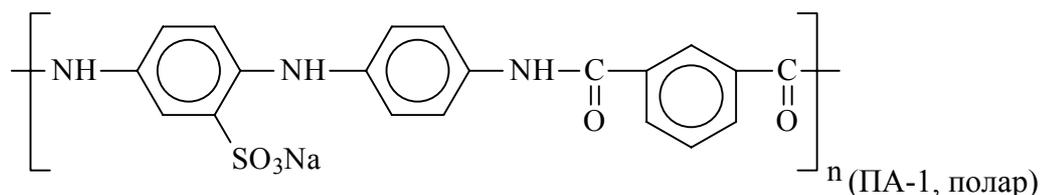
ароматических полиамидов. К таковым, например, относятся сополимеры и механическая смесь гомополимеров такого же состава, изомерия отдельных фрагментов структуры, наличие или отсутствие зависимости плотности потока от площади мембран и другие различия.

### Объекты исследования, методика эксперимента

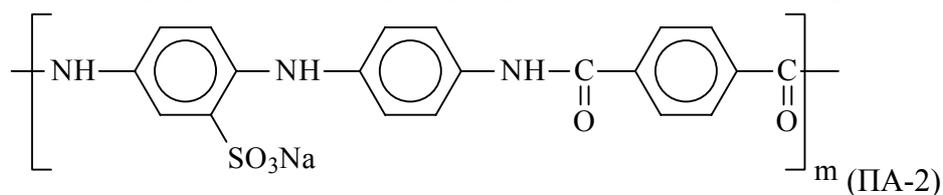
Объектами исследования были гомополимеры, статистические сополимеры, механические смеси гомополимеров ароматических полиамидов следующего состава\*:

#### 1. Гомополимеры

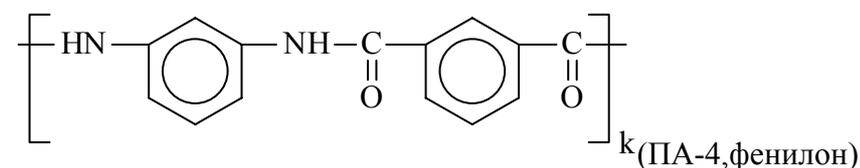
поли-N-изофталоил-2'-натрийсульфонато-4,-4'-диаминодифениламин



поли-N-терефталоил-2'-натрийсульфонато-4,-4'-диаминодифениламин



поли-N-изофталоил-1,3-диаминофениламин



#### 2. Статистические сополимеры

(ПА-1)<sub>3m</sub> – (ПА-2)<sub>2m</sub> (ПА-3)

(ПА-1)<sub>x</sub> – (ПА-4)<sub>1-x</sub> x=0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 (ПА-5)

#### 3. Механические смеси гомополимеров

[(ПА-1) + (ПА-4)] (ПА-6)

Пленки из этих полимеров использовали в качестве первaporationных мембран для разделения модельной смеси вода-изопропанол во всем диапазоне концентраций, включая индивидуальные вещества. Формование пленок проводили отливкой 10-15% раствора полимера в ДМФА на гладкую стеклянную поверхность в обеспыленной камере. Отлитые пленки выдерживали при комнатной температуре в вакууме при 100°C в течение двух суток. Толщина пленок составляла 40-50 мкм, разнотолщинность ± 5 мкм.

Эксперименты по первaporationции проводили при 20°C в режиме испарения в вакуум. Прошедшие через мембрану пары конденсировали в ловушку, охлаждаемую

\* Синтез полимеров провел Ю.А. Федотов (ЗАО НТЦ «Владипор»)

жидким азотом. Для расчета плотности потока определяли массу сконденсированного вещества, различие в составе пермеата и исходного раствора характеризовало селективность разделения.

### Влияние на транспортные свойства тонких различий в структуре ароматических полиамидов

В сополимере  $(\text{ПА-1})_x - (\text{ПА-4})_{1-x}$  поляр (ПА-1) включает в себя фрагмент, соответствующий структуре фенилона (ПА-4) с той лишь разницей, что в ПА-4 бензольные кольца внедрены в молекулу через мета-положение, а в ПА-1 через мета- и пара-положения. Оставшийся фрагмент (ПА-1) содержит ионогенную группу –  $\text{SO}_3\text{Na}$ , в существенной степени определяющую гидрофильные свойства молекул. Поэтому, имея в распоряжении образцы сополимера  $(\text{ПА-1})_x - (\text{ПА-4})_{1-x}$  с разной концентрацией ионогенных групп, можно проследить за изменением свойств при тонкой регулировке гидрофильности сополимера.

На рис. 1 представлена равновесная степень набухания  $\alpha_\infty$  сополимеров  $(\text{ПА-1})_x - (\text{ПА-4})_{1-x}$  различной концентрации фрагментов в воде при различной температуре. Из рис. 1 следует, что первая стадия трансмембранного массопереноса – сорбция, возрастает в 5 – 7 раз при увеличении доли гомогенных групп от 0,2 до 0,8, а температурная зависимость степени набухания выражена слабо.

Из кинетики набухания можно рассчитать коэффициент диффузии воды в полимере по формуле [7]:

$$\frac{\alpha}{\alpha_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2 Dt}{4\delta^2}\right], \quad (1)$$

где  $\alpha$  и  $\alpha_\infty$  – текущая и равновесная степени массового набухания,  $D$  – коэффициент диффузии,  $t$  – время,  $l$  – толщина пленки. В начале кинетической кривой можно использовать первый член бесконечного ряда, т.е.  $n = 0$  и упростить расчетную формулу

$$\frac{\alpha}{\alpha_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 Dt}{4\delta^2}\right], \quad (2)$$

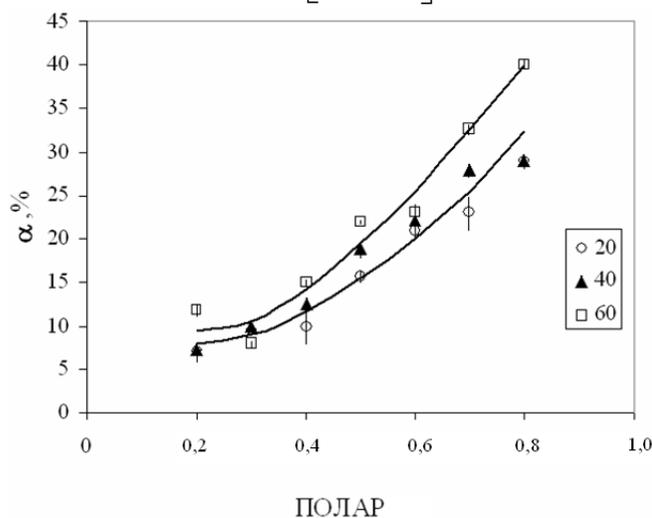


Рис. 1. Равновесная степень набухания  $\alpha_\infty$  сополимеров  $(\text{ПА-1})_x - (\text{ПА-4})_{1-x}$  в воде в зависимости от концентрации фрагмента, содержащего ионогенную группу при температуре 20, 40, 60 °C

Используя ее, были получены зависимости коэффициентов диффузии от содержания ионогенного фрагмента при температуре 20, 40 и 60 °C (рис. 2).

Найденные зависимости оказались нетривиальными. При концентрациях фрагмента, содержащего ионогенные группы (полара) 40 и 70 мол. % наблюдаются два разрешенных пика разной интенсивности, изменяющейся с ростом температуры. При 40°C значения коэффициентов диффузии (интенсивность и профиль пиков) примерно одинаковы, а интенсивность пика при 40 мол. % и 20°C меньше, чем при 70 мол. %, но при 60°C имеет место противоположная ситуация.

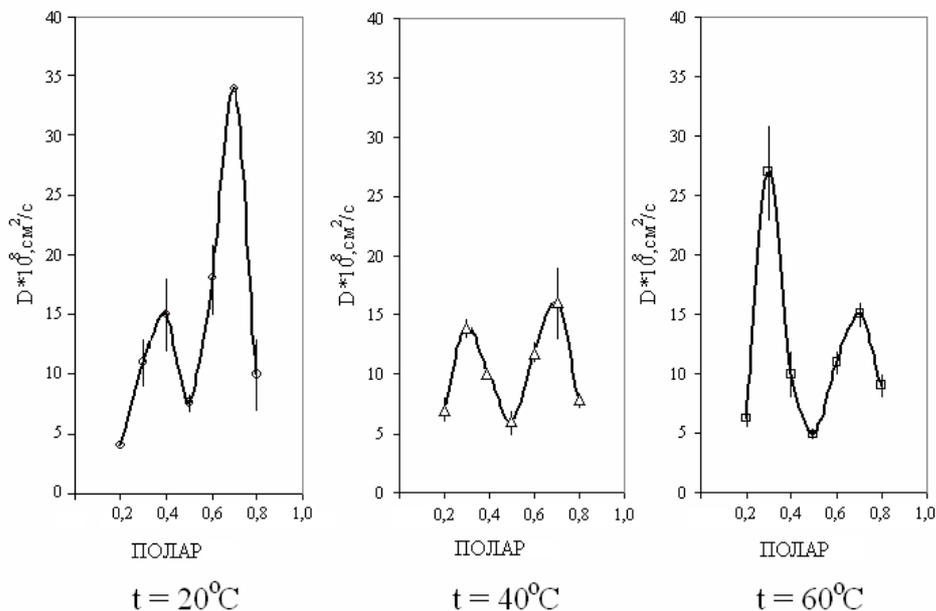


Рис. 2. Коэффициент диффузии воды  $D$  в мембранах на основе сополимеров  $(\text{ПА-1})_x - (\text{ПА-4})_{1-x}$  в зависимости от концентрации фрагмента, содержащего ионогенную группу

На рис. 3 приведена плотность потока при первапорации, т.е. испарении ее через сополимер  $(\text{ПА-1})_x - (\text{ПА-4})_{1-x}$  в зависимости от состава и температуры. Максимум на концентрационной зависимости сохранился только для полимера, содержащего 70 мол. % состава. Состыковать данные по сорбции, диффузии и проницаемости воды и их зависимость от концентрации полара и температуры в непротиворечивую физическую картину процесса без учета возможных структурных изменений не удастся. Отметим лишь, что повышение содержания полара в сополимере от 50 до 70 мол. % приводит к росту проницаемости воды, далее она уменьшается возможно за счет интенсификации ион-дипольных взаимодействий, увеличивающих жесткость структуры полимера.

Гомополимеры (ПА-1), (ПА-2) и их статистический сополимер  $(\text{ПА-3}) = (\text{ПА-1})_{3m} - (\text{ПА-2})_{2m}$  – соединения с весьма тонким различием в структуре, а именно, связь одного из трех бензольных колец, встроенных в полимерную цепь через пара-положение (ПА-2), замещена полностью (ПА-1) или частично (ПА-3) на связь с полимерной цепью через мета-положение. Изменение ориентации бензольного кольца фталиевого компонента в (ПА-1) по сравнению с (ПА-2) изменяет конформацию макромолекулы в растворе ДМФА. Далее при формировании пленок поток испаряющегося растворителя от подложки к поверхности раствора определяет характер агрегации макромолекул в надмолекулярной структуре полимера, наличие в ней локальных областей с пониженной плотностью, специфику взаимодействия пенетранта с сорбционными центрами. В результате в полимере формируются пути преимущественного и селективного массопереноса низкомолекулярных веществ – так называемые каналы переноса. Таким образом, изменения ориентации

бензольного кольца в полимерной цепи будет влиять на транспортные свойства полимерной мембраны не напрямую, а косвенно через различия в надмолекулярной организации полимера.

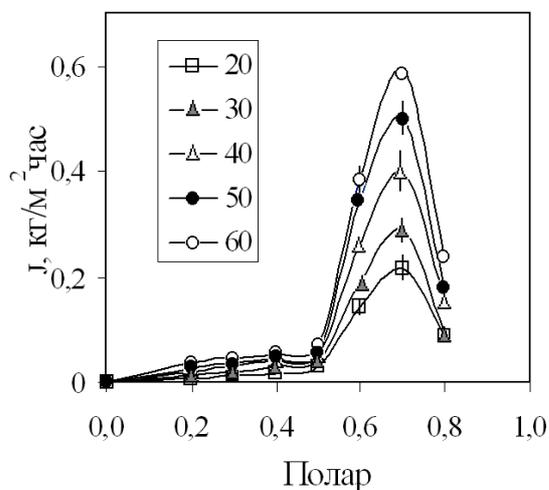


Рис. 3. Плотность потока воды через сополимер  $(\text{ПА-1})_x(\text{ПА-4})_{1-x}$  в зависимости от состава и температуры ( $^{\circ}\text{C}$ )

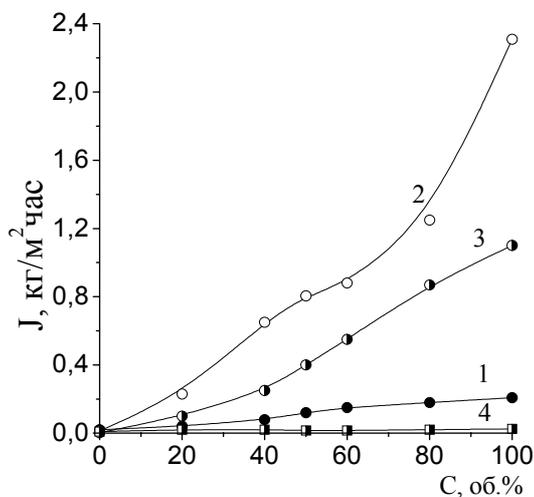


Рис. 4. Концентрационные зависимости плотности потока  $J$  в системе вода – изопропанол – ПА-1, 2, 3, 5 в процессе первапорации при  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $S = 2 \text{ см}^2$ . Последовательное увеличение концентрации воды в исходном растворе. ПА-1 – 1, ПА-2 – 2, ПА-3 – 3, ПА-5 – 4

На рис. 4 приведена концентрационная зависимость плотности трансмембранного потока в системах (ПА-1,2,3,5) – вода – изопропанол при  $20^{\circ}\text{C}$ . Плотности потока через гомополимеры (ПА-1) и (ПА-2) заметно различаются, их сополимер (ПА-3), как и следовало ожидать, занимает промежуточное положение. Сополимер (ПА-5), состоящий из полара и фенилона в эквимольных количествах, имеет наименьшую проницаемость, что связано с недостаточной гидрофильностью вследствие низкого содержания ионогенных групп и что согласуется с данными рис. 3.

Вакуумно-плотная фиксация пленок в мембранной установке затрудняет их усадку, поэтому возникновение и релаксация нестационарных внутренних напряжений не будут одинаковыми на пленках различной площади. Порядок величин внутренних растягивающих напряжений в набухающих полимерных пленочных материалах, как нами было показано в [8], составляет  $10^7 \text{ Па}$ . Такое значение было найдено для активного слоя мембран из поливинилтриметилсилана, используя данные независимых экспериментов по определению поверхностного натяжения и краевого угла смачивания полимера водно-спиртовыми растворами.

В нашем распоряжении были первапорационные установки, рассчитанные на работу с мембранами площадью 2 и  $20 \text{ см}^2$ . Отсюда появилась возможность продемонстрировать, что поток отнесенный к единице площади может зависеть от самой площади мембраны (рис. 5 и 6). На рис. 5 представлена зависимость трансмембранной плотности потока при последовательном повышении концентрации в исходном растворе в течение эксперимента. Последнее означает, что для одной и той же мембраны при фиксированной концентрации исходного раствора

достигали постоянного значения плотности потока и концентрации пермеата, затем в исходном растворе повышали содержание воды, ожидали установления нового стационарного режима работы, вновь повышали содержание воды и таким образом охватывали весь интервал составов исходного раствора. Из данных, представленных на рис. 5 и 6, следует, что при первапорации плотность трансмембранного потока в системах ПА-1,3 – вода – изопропанол действительно зависит от площади мембраны, причем на мембранах большей площади, на которых, по всей видимости, нестационарные механические напряжения меньше, плотность потока выше. Различие между потоками возрастает по мере увеличения концентрации лучше сорбируемого компонента, который модифицирует структуру полимера.

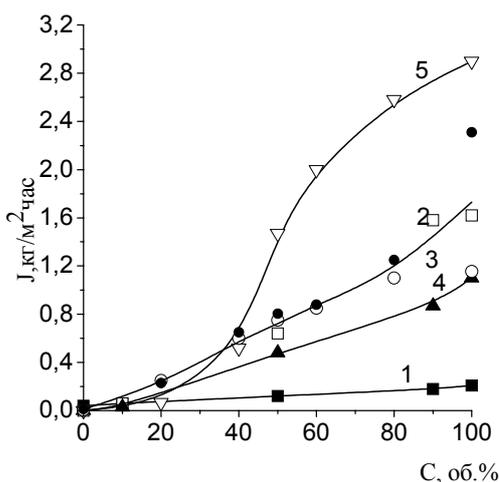


Рис. 5. Концентрационные зависимости плотности потока  $J$  в системе вода – изопропанол – ПА-1, 2, 3 в процессе первапорации при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Последовательное увеличение концентрации воды в исходном растворе. ПА-1: 1 – площадь мембраны  $S = 2\text{ см}^2$ , 2 –  $S = 20\text{ см}^2$ , ПА-2: 3 – площадь мембраны  $S = 2$  и  $20\text{ см}^2$ , ПА-3: 4 – площадь мембраны  $S = 2\text{ см}^2$ , 5 –  $S = 20\text{ см}^2$

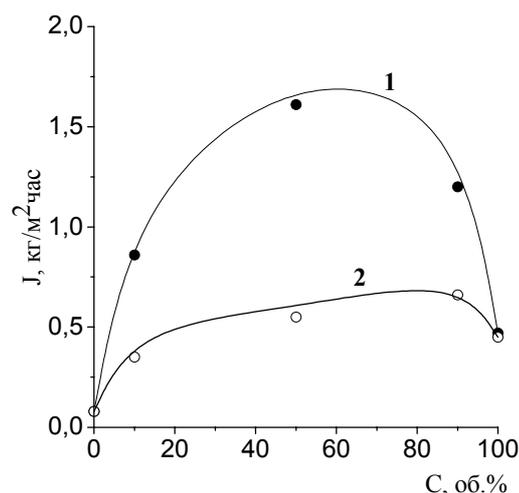


Рис. 6. Концентрационные зависимости плотности потока  $J$  в системе вода – изопропанол – ПА-1 в процессе первапорации при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Последовательное уменьшение концентрации воды в исходном растворе: 1 – площадь мембраны  $2\text{ см}^2$ , 2 –  $20\text{ см}^2$

Величины плотностей потоков через пленки ПА-2 площадью 2 и  $20\text{ см}^2$  практически не различаются. ПА-2 по сравнению с ПА-1 обладает большей прочностью, меньшим разрывным удлинением, более высокой термостабильностью [9]. Эти отличия объясняют тем, что 1,4-положения заместителей в бензольном кольце кислотного фрагмента приводят к конформации макромолекул близкой к стержнеобразной [2]. Такая конформация способствует межцепным взаимодействиям за счет образования водородных связей групп  $\text{CO}\dots\text{NH}$ . Косвенным подтверждением наличия «жесткой» структуры ПА-2 является более длительное, чем у ПА-1, время достижения стационарного режима первапорации.

Плотность трансмембранного потока зависит также и от того, с раствором какого состава предварительно контактировала мембрана. Связано это с высокой гидрофильностью полиамидов: измеренная нами равновесная степень набухания в воде ПА-1 и ПА-2 составляла 30%, а ПА-3 – 45%. В изопропаноле равновесная

степень набухания всех исследованных ПА 1,2,3 составляла 0,5%. Поэтому при последовательном увеличении концентрации лучше сорбируемого компонента в разделяемом растворе релаксационные процессы протекают иначе, чем такие же процессы при первапарации растворов, в которых концентрация модифицирующего структуру мембраны компонента последовательно уменьшается (рис. 6). Обратим внимание, что при последовательном уменьшении концентрации воды в разделяемом растворе плотность потока через мембрану меньшей площади оказалась выше, чем через мембрану большей площади. Из неравновесной термодинамики известно, что прямые феноменологические коэффициенты (в данном случае коэффициент диффузии) всегда положительны, а знак перекрестных коэффициентов не определен, т.е. наличие внешних полей (в данном случае поля внутренних напряжений) в принципе могут как ослаблять, так и усиливать диффузионный поток. Поэтому противоположная ситуация в отличиях плотностей потоков через мембраны различной площади при последовательном увеличении концентрации лучше сорбируемого компонента в испаряемом растворе принципиально не запрещена, однако вопрос, почему она имеет место в конкретном случае, остается открытым.

Из приведенных данных следует, что при постоянной концентрации разделяемого раствора и фиксированных условиях эксперимента существует ряд неконтролируемых параметров, влияющих на плотность трансмембранного потока. Более объективной характеристикой транспортных свойств будет селективность, зависящая от отношения парциальных плотностей потока. Наглядное представление о селективности можно получить с помощью диаграмм разделения, представляющих зависимость концентрации целевого компонента в пермеате от его концентрации в исходном растворе.

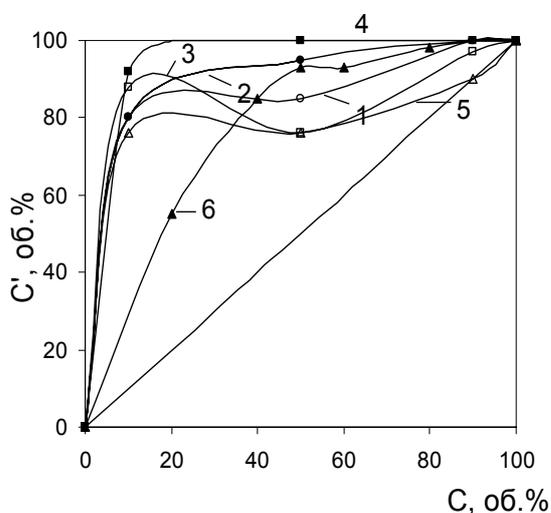


Рис. 7. Диаграммы первапарационного разделения ( $C$  и  $C'$  – концентрация воды в исходном растворе и в пермеате) вода – изопрпропанол – ПА-1, 2, 3. ПА-1: 1 –  $S = 2 \text{ см}^2$ , 2 –  $S = 20 \text{ см}^2$ ; ПА-2: 3 –  $S = 2 \text{ см}^2$ , 4 –  $S = 20 \text{ см}^2$ ; ПА-3: 5 –  $S = 2 \text{ см}^2$ , 6 –  $S = 20 \text{ см}^2$

На рис. 7 представлена диаграмма первапарационного разделения в системе вода – изопрпропанол на мембранах ПА-1,2,3 площадью 2 и 20  $\text{см}^2$  при последовательном повышении концентрации воды в исходном растворе в течение эксперимента. Гомополимеры проявляют высокую селективность по отношению к воде, а концентрация воды в пермеате, прошедшем через сополимер, заметно ниже,

чем в экспериментах с гомополимерами. Более высокая проницаемость и меньшая селективность сополимера обусловлена менее плотной, чем у гомополимера, упаковкой макромолекул в надмолекулярной структуре.

Из изложенного следует, что эффективность мембранного разделения определяется плотностью потока пермеата (производительностью) и изменением концентрации компонентов в нем (селективностью). Удобно ввести величину, объединяющую селективность и производительность. Такой величиной может быть избыточная парциальная плотность потока интересующего нас компонента.

Общую трансмембранную плотность потока  $J$  принято выражать как количество вещества в кг, проходящее через мембрану площадью  $1 \text{ м}^2$  в час. Парциальная плотность потока будет равна  $\bar{J} = Jw_i$ , где  $w_i$  – массовая доля. Величина  $\bar{J}$  равна  $\bar{J} = Jw_{0i} + \tilde{J}_i(w_i - w_{0i})$ . Сумма неселективного массопереноса  $Jw_{0i}$  (плотность потока с исходной концентрацией исходного раствора) и селективного (избыточного) потока  $\tilde{J}_i \Delta w_i$ , где  $\tilde{J}_i$  – средняя плотность потока в интервале концентраций  $\Delta w_i = w_i - w_{0i}$ . Таким образом, избыточная парциальная плотность потока  $J^* = \tilde{J} \Delta w_i$  представляет собой избыточное количество интересующего нас компонента, накопившегося в пермеате за единицу времени с единичной площади мембраны, по сравнению с его количеством в исходном растворе. Концентрационная зависимость обсуждаемых величин представлена на рис. 8, а на рис. 9 критерий эффективности  $J^*$  исследованных систем.

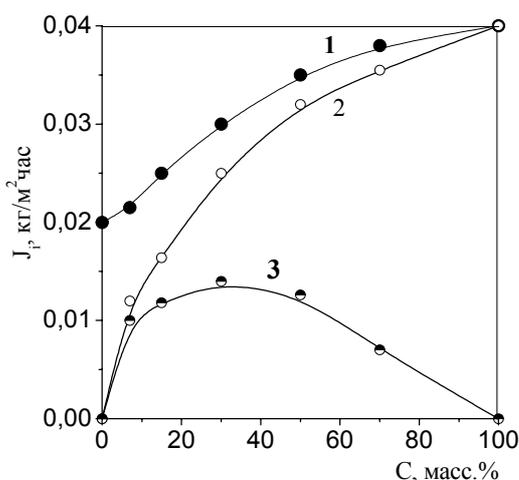


Рис. 8. Критерий эффективности разделения 1 – общий трансмембранный поток; 2 – парциальный трансмембранный поток; 3 – избыточный трансмембранный поток. Система вода – изопропанол – ПА-6 при  $20^\circ\text{C}$ , площадь мембраны  $20\text{см}^2$

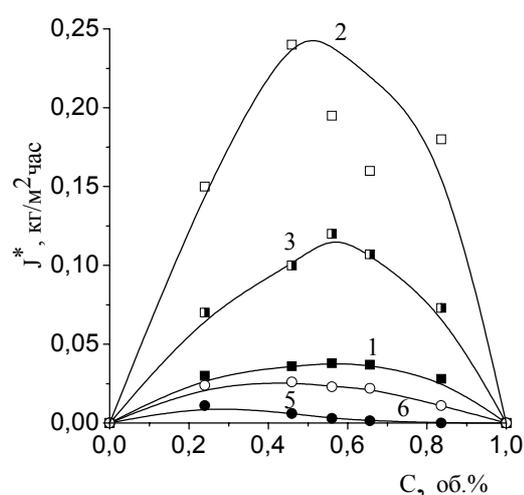


Рис. 9. Концентрационные зависимости избыточной парциальной плотности  $J^*$  в системе вода – изопропанол – ПА-1,2,3,5,6: ПА-1 – 1; ПА-2 – 2; ПА-3 – 3; ПА-5 – 4; ПА-6 – 5

Из рис. 9 следует, что наибольшим критерием эффективности разделения  $J^*$  обладает ПА-2. Если в нем группу O=C(Oc1ccc(C(=O)O)cc1) частично (ПА-3) или полностью

(ПА-1) заменить изомерную группу , то эффективность уменьшится в несколько раз. Меньшим критерием эффективности обладают также механическая смесь гомополимеров по сравнению с полимерами того же состава.

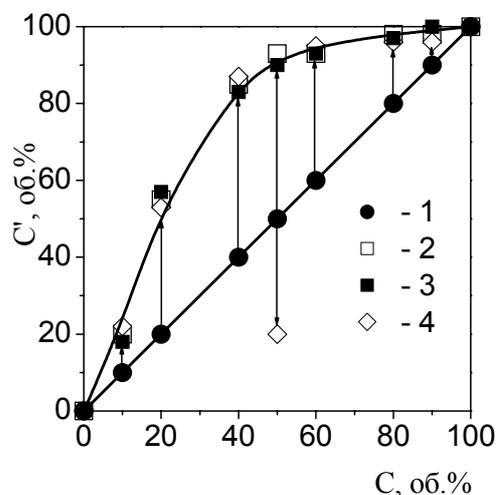


Рис. 10. Диаграмма перапарационного разделения системы вода – изопропанол – ПА-3 при 20 °С  $S = 20 \text{ см}^2$  для трех мембран из одной партии пленок. Концентрация воды в исходном растворе (1); в растворе, прошедшем через мембрану № 1 (2); через мембрану № 2 (3); через мембрану № 3 (4)

С целью проверки воспроизводимости была проведена серия параллельных экспериментов. На рис. 10 для ПА-3 приведена диаграмма перапарационного разделения для трех мембран, вырезанных из одной партии пленок. Величина отрезка проведенных стрелок соответствует изменению концентрации воды в пермеате по отношению к исходному раствору. Воспроизводимость данных и соответствие точек, взятых из разных экспериментов, единой функциональной зависимости оказались вполне удовлетворительными. Но в одном из трех случаев при исходной концентрации 50% в пермеате оказалось 20% воды. Таким образом, произошла инверсия селективности и высокогидрофильная мембрана из водного раствора стала избирательно пропускать спирт! Этот результат нельзя объяснить ошибками эксперимента, тем более что аналогичное поведение было отмечено и для полиамида ПА-1: с вероятностью 20 – 30% модификация структуры полимеров в нестационарном режиме перапарации приводила к инверсии селективности. Из данных ИК-спектров ароматических сульфатсодержащих полиамидов известно, что адсорбционными центрами воды являются катион натрия, сульфогруппа, амидная группа [10]. Спирты (в работе [10] речь идет об этаноле) предпочтительно сорбируются в окрестностях карбонильных фрагментов  $\text{C=O}$  амидных групп. Если считать, что транспортные каналы формируются последовательностью доступных для молекул пермеата адсорбционных центров, то приходим к выводу, что у спирта и воды они различны. Инверсию селективности получим, если по каким-то причинам уменьшается проводимость «водного» канала и становится меньше проводимости «спиртового» канала. Процесс, который может приводить либо к одному, либо к другому стационарному состоянию трансмембранного массопереноса обязательно должен быть нелинейным и найти свое отражение в особенностях кинетических зависимостей.

Нелинейный процесс математически описывают зависимостью, выраженной нелинейными функциями одной или нескольких переменных. Экспериментальный

результат, полученный вследствие проявления нелинейного эффекта – нетривиальный, порой неожиданный, как правило, не однозначный. Последнее обстоятельство связано с тем, что неравновесные нелинейные системы могут развиваться непредсказуемо и при одном и том же наборе условий переходить к разным состояниям. Причиной тому могут быть флуктуации, малые неоднородности, дефекты в системе и другие случайные факторы.

В нашем случае нелинейность возникает хотя бы из-за непостоянства коэффициента диффузии. Действительно, уравнение нестационарной диффузии согласно второму закону Фика имеет вид:

$$\frac{dc_i}{dt} = -\text{div}J_i, \quad (3)$$

Выражая плотность потока по первому закону Фика, получим:

$$\frac{dc_i}{dt} = \text{div}(D_i \text{grad}c_i) = D_i \text{div}(\text{grad}c_i) + \text{grad}D_i \text{grad}c_i, \quad (4)$$

Если коэффициент диффузии зависит от концентрации и давления (внутренних напряжений, что мы показали), то:

$$\text{grad}D_i = \frac{\partial D_i}{\partial c_i} \text{grad}c_i + \frac{\partial D_i}{\partial p} \text{grad}p, \quad (5)$$

Тогда

$$\frac{dc_i}{dt} = D \text{div}(\text{grad}c_i) + \frac{\partial D_i}{\partial c_i} (\text{grad}c_i)^2 + \frac{\partial D_i}{\partial p} \text{grad}p \text{grad}c_i, \quad (6)$$

т.е. зависимость  $D_i = f(c_i, p)$  приводит к появлению нелинейных членов. Обычно коэффициент считают постоянным и используют только первый член приведенного уравнения.

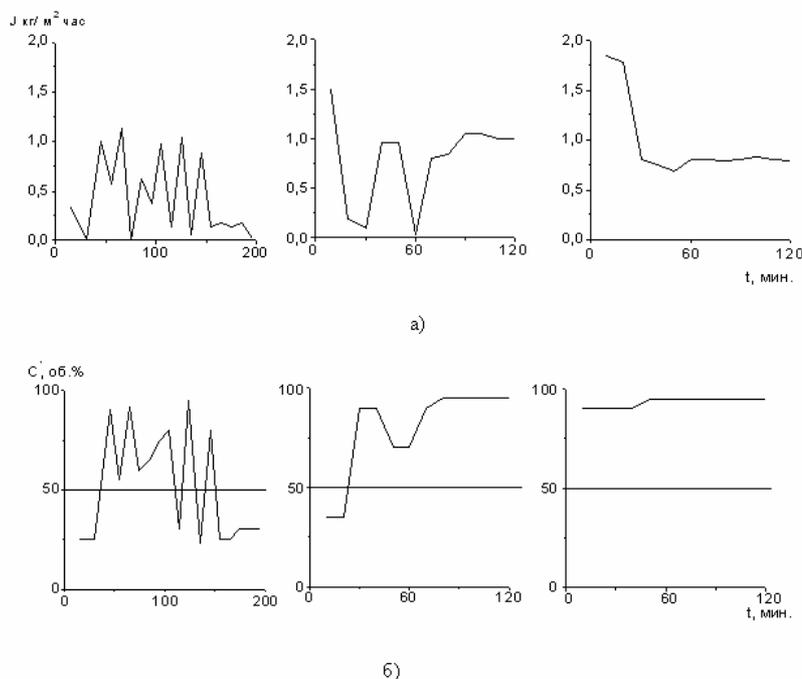


Рис. 11. Кинетические зависимости плотности потока (а) и концентрации в воде в пермеате (б) при первапарации системы вода - изопропанол - ПА-2. при 20 °С

На рис. 11 сопоставлены изменения во времени плотности потока и концентрации воды в пермеате для мембраны из ПА-2 в том случае, когда из

исходного 50% – го раствора в стационарном состоянии через мембрану преимущественно проходит вода. Отдельный график описывает кинетику процесса в течение рабочего дня, т.е. в первый день установка работала 200 мин., затем была отключена, на второй и третий день работала по 120 мин., что оказалось достаточным для достижения стационарного состояния. Количество испарившегося через мембрану раствора было мало по сравнению с исходным, поэтому концентрация последнего практически не изменилась, что отражено на нижних рисунках прямой линией, соответствующей исходной концентрации 50 об. %. В стационарном режиме первые 160 мин. происходит периодическая инверсия селективности (см. первый нижний график), т.е. через мембрану проходит то спирт, то вода. Затем, казалось бы, что устанавливается стационарное состояние, так как в течение ~ 40 мин. концентрация воды в пермеате постоянная и составляет 30 об. %, а поток равен 0,2 кг/м<sup>2</sup>час. Однако это стационарное состояние оказалось неустойчивым. При включении установки на следующие сутки поток возрос, а вместе с ним увеличилась концентрация воды в пермеате. Эта динамическая картина вполне похожа на конкуренцию каналов переноса воды и спирта. В конце концов, устойчивым является стационарное состояние с «открытым» каналом переноса воды, которое характеризуется плотностью потока 0,8 кг/м<sup>2</sup>час и концентрацией воды в пермеате 95 об. %. Хаотический характер зависимости от времени плотности трансмембранного потока и концентрации пермеата связан с нарушением вакуума в процессе отбора проб и остановки проведения экспериментов в ночное время. Возобновление прерванных экспериментов всегда сопровождалось увеличением плотности потока. Это обстоятельство связано с неравновесностью первой стадии массопереноса – сорбцией. Во время отключения установки поток через мембрану отсутствует, а контакт ее с жидкой фазой способствует увеличению концентрации пенетранта в полимере, и, следовательно, возрастанию потока в начале следующего эксперимента. Периодическое нарушение режима работы установки искажает истинный характер кинетических кривых, который можно получить в непрерывном эксперименте с отбором проб без нарушения вакуума. Тем не менее, приведенные экспериментальные данные дают ответ на основной вопрос – наличие нелинейного режима работы мембраны, что следует из колебательного поведения кинетических кривых.

Отбор проб без нарушения вакуума был реализован с помощью специально разработанной приставки и описан в экспериментах [8] с асимметричной мембраной из поливинилтриметилсилана (ПВТМС), на которой нестационарный колебательный режим длился 6 часов, а не трое суток, как в данном случае. На рис. 12 изображена кинетика проницаемости и селективности при испарении раствора фиксированной концентрации изопропанол (60 об. %) – 1,3–пропандиол через мембрану из ПВТМС при 30°C. На кинетических кривых можно выделить три области, соответствующие разным структурным состояниям полимера и соответственно различным режимам перапарации. В области I сохраняется первоначальная структура активного слоя мембраны, механизм массопереноса диффузионный, в пермеате концентрация изопропанола достигла 95 об. %, т.е. через мембрану, как и положено, преимущественно проникает компонент, имеющий меньшую массу и большее сродство к полимеру.

В области II концентрация изопропанола, являющегося ПАВ по отношению к ПВТМС, достигла критической величины, и начался нелинейный релаксационный процесс образования микропористой структуры активного слоя мембраны, механизм которого установлен и описан в работе [9].

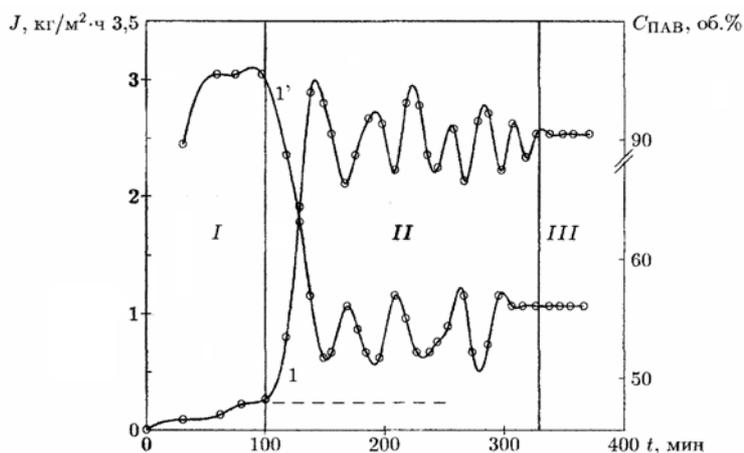


Рис. 12. Кинетика проницаемости и селективности при испарении раствора изопропанол (60 об. %) – 1,3-пропандиол через ПВТМС при температуре 30°C:  
1 – плотность потока; 1' – концентрация изопропанола в пермеате

В области III нестационарные процессы закончены, механизм массопереноса представляет собой не только диффузионное проникновение, но и течение по микропорам, проводимость которых по отношению к 1,3 – пропандиолу выше, чем по отношению к изопропанолу. В результате конкуренции двух механизмов массопереноса пермеат в области III обогащен 1,3 – пропандиолом, а не изопропанолом, как в области I.

Обратим внимание на аналогию между результатами, полученными на гидрофильном ароматическом полиамиде и гидрофобном ПВТМС: в обоих случаях наблюдаем инверсию селективности, но в первом новое стационарное состояние не устойчиво, а во втором вполне устойчиво.

Таким образом, в процессе жидкофазного разделения набухание пленок вызывает структурные изменения полимеров, динамика которых нелинейная и порой весьма экзотична. Нелинейный характер совокупностей процессов, сопровождающих массоперенос, может приводить к появлению нескольких стационарных состояний, в которых мембрана обладает различными свойствами. Эти результаты ранее не были известны, их следует принимать во внимание, поскольку они расширяют наши представления о физической картине трансмембранного массопереноса.

### Список литературы

1. Агеев Е.П., Котельникова Т.А., Лукьянова М.В. Сорбционные свойства ароматических полиамидов по данным обращенной газовой хроматографии// Журн. анал. химии, 1996. Т. 51. № 3. С. 340 – 341.
2. Кирш Ю.Э., Вдовин П.А., Федотов Ю.А. и др. Первапорационные свойства разделительных слоев на основе сульфатсодержащих полифениленфталамидов: роль конфигурационного строения цепи и природы противоионов в разделении вводно-органических смесей// Высокомолек. соед., Б. 1997. Т. 39. № 5. С. 890 – 895.
3. Кирш Ю.Э., Малкина И.М., Федотов Ю.А. и др. Электрохимические свойства и гидратация катионообменных мембран из сульфатсодержащих полифениленфталамидов// Высокомолек. соед., А. 1993. Т. 35. № 3. С. 320 – 324.

4. Федотов Ю.А., Кирш Ю.Э. Сульфосодержащие ароматические полиамиды в качестве перспективных мембранных материалов // Мембраны, серия Крит. технологии. 2000. №5. С. 17 – 28.

5. Зудин С.В., Кирш Ю.Э., Федотов Ю.А. O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> селективность при высоком давлении мембран на основе сульфонатсодержащих ароматических полиамидов с дифенилоксидным фрагментом // Мембраны, серия Крит. технологии. 2000. № 6. С. 3 – 11.

6. Тимашев С.Ф. Принципы мембранного разделения: ориентиры XXI века // Мембраны, серия Крит. технологии. 2000. № 6. С. 12 – 16.

7. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия. 1980. 232 с.

8. Агеев Е.П. Автоколебательный массоперенос через полимерные мембраны // Российский хим. журн. 1996. Т. 40. № 2. С. 62 - 76.

9. Федотов Ю.А., Смирнова Н.Н., Емелин Е.А и др. Свойства ароматических сульфонатсодержащих сополиамидов // Высомолек. соед., А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1206 – 1211.

10. Валуев В.В., Землянов О.Ю., Семина Н.В. и др. Сорбционные свойства сульфонатсодержащих ароматических полиамидов // Журн. физ. химии. 1994. Т.68. № 9. С. 1667 – 1672.

---

**Агеев Евгений Петрович** – д.х.н., проф., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра физической химии, Москвтел. (495) 939 10 87

**Матушкина Наталия Николаевна** – к.х.н., ст.научн.сотр., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра физической химии, Москва

**Струсовская Надежда Львовна** – к.х.н., ст.научн.сотр., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра физической химии, Москва

**Ageev Evgeniy P.** – Doctor of Chemistry, Prof., Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry, Moscow, e-mail: [ageev@phys.chem.msu.ru](mailto:ageev@phys.chem.msu.ru)

**Matushkina Natalia N.** – PHD, Senior Researcher, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry, Moscow, e-mail: [mnn@phys.chem.msu.ru](mailto:mnn@phys.chem.msu.ru)

**Strusovskaya Nadezhda L.** – PhD, Senior Researcher, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry, Moscow, e-mail: [nls@phys.chem.msu.ru](mailto:nls@phys.chem.msu.ru)

УДК 547.28:541.183.2

## Равновесие в системе монофункциональный анионообменник – раствор метанала

Воронюк И.В., Елисеева Т.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Текучев А.Ю.

ООО «Воронеж – Аква», Воронеж

Поступила в редакцию 13.05.2010 г.

---

## Аннотация

В настоящей работе исследованы равновесные характеристики сорбции в системе монофункциональный низкоосновный анионообменник – водный раствор метанала. Установлено, что сорбция метанала на низкоосновном анионообменнике характеризуется мономолекулярным поглощением и удовлетворительно описывается уравнением сорбции Ленгмюра.

**Ключевые слова:** метаналь, низкоосновный анионообменник, сорбция

Equilibrium characteristics of sorption in the system monofunctional weak basic anion-exchange resin – water solution of methanal are studied. It is established that sorption of methanal by weak basic anion-exchange resin is characterized by monomolecular uptake and it is well described by Langmuir equation.

**Keywords:** methanal, sorption, low based anion-exchanger

---

## Введение

Низкоосновные анионообменники с полиаминами в качестве функциональных групп могут использоваться в качестве сорбентов карбонильных соединений [1]. Вследствие того, что альдегиды являются неэлектролитами, долей сорбции за счет ионного обмена можно пренебречь, поглощение осуществляется преимущественно по механизму хемосорбции: первичные и вторичные аминогруппы участвуют в нуклеофильном присоединении карбонильной группы сорбата.

Механизм сорбции в системах ионообменник – органический неэлектролит сложен и недостаточно исследован. В настоящее время нет единого подхода к изучению необменных процессов, происходящих в ионообменнике при сорбции неионизированных соединений. Тот факт, что при поглощении таких веществ, как альдегиды, в фазе сорбента образуется новая прочная ковалентная связь, ограничивает применение традиционных подходов при рассмотрении равновесных и неравновесных процессов, происходящих в ионообменнике. При исследовании особенностей сорбции альдегидов необходимо учитывать специфичность взаимодействия сорбата с сорбентом.

Так как низкоосновные анионообменники могут поглощать соединения с карбонильной группой за счет химической реакции как по первичным, так и по вторичным аминогруппам, важно рассмотреть поглощение альдегида на сорбентах, имеющих функциональные группы только одной природы. Подобные исследования позволят составить более полную картину процессов, протекающих на ионообменниках при извлечении карбонильных соединений из жидких сред.

Целью настоящей работы является исследование равновесных характеристик сорбции альдегидов (на примере метанала) монофункциональным низкоосновным анионообменником.

## Эксперимент

В качестве монофункционального сорбента выбран анионообменник Granion D 309 с первичными аминами в качестве функциональных групп.

Водный раствор метанала готовили разбавлением из формалина, концентрацию альдегида определяли фотометрическим методом на основе реакции с фуксинсернистым реактивом [2].

Равновесные процессы, протекающие в системе низкоосновный анионообменник – раствор альдегида, исследовали путем изучения изотерм сорбции, полученных в статических условиях.

Для соблюдения условия неограниченного объема соотношение масса навески ионообменника – масса внешнего раствора составляло 1 к 200. Навеску ионообменника заливали водными растворами альдегида в диапазоне концентраций 5-25 ммоль/дм<sup>3</sup>. После достижения равновесия в системе сорбат – сорбент проводили определение концентрации метанала во внешнем растворе. Количество альдегида, сорбированного ионообменником, рассчитывали по убыли его концентрации во внешнем растворе в процессе сорбции.

### Обсуждение результатов

Изотерма сорбции метанала на ионообменнике D 309 имеет вид выпуклой кривой (рис. 1). На начальном участке наблюдается резкий подъем, затем кривая выходит на «плато», что характеризует достижение максимального насыщения сорбента метаналом ( $Q_{\max}=2.68$  ммоль/г) при концентрации внешнего раствора выше 14 ммоль/дм<sup>3</sup>. Коэффициент распределения метанала в сорбенте падает с ростом концентрации от 685 до 54, что обусловлено возникновением стерических затруднений при сорбции из растворов с большим содержанием альдегида.

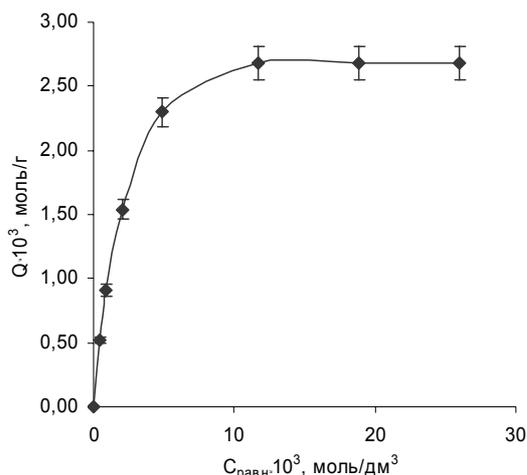


Рис. 1. Изотерма сорбции метанала на анионообменнике D 309

Таким образом, изотерма сорбции имеет один перегиб, что свидетельствует о мономолекулярном характере поглощения формальдегида исследуемым ионообменником.

Для исследования такого типа изотерм применяют уравнение Ленгмюра, достоверно описывающее процесс поглощения вещества на поверхности адсорбента:

$$a = a_{\max} \frac{KC_{\text{равн}}}{1 + KC_{\text{равн}}}, \quad (1)$$

где  $a$  – величина адсорбции при равновесной концентрации  $C_{\text{равн}}$ , моль/г;  $a_{\max}$  – величина предельной адсорбции, соответствующая полному заполнению всех активных центров, моль/г;  $K$  – константа адсорбционного взаимодействия. Величина адсорбции в данной работе оценивалась как емкость анионообменника относительно исследуемого альдегида.

Для нахождения  $K$  и  $a_{max}$  графическим способом используют линеаризованное уравнение Ленгмюра:

$$\frac{C_{равн}}{a} = \frac{C_{равн}}{a_{max}} + \frac{1}{K \cdot a_{max}}. \quad (2)$$

Изотерму сорбции метанала представляют в виде зависимости  $C_{равн}/a - C_{равн}$  (рис. 2). Котангенс угла наклона прямой позволяет оценить величину предельной адсорбции; по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, рассчитывают значение константы равновесия. Емкость анионообменника по метаналу, соответствующая предельной адсорбции, составляет 2.89 ммоль/г, константа равновесия – 631. Полученные данные хорошо коррелируют с экспериментально найденными величинами, что подтверждает целесообразность применения мономолекулярной теории адсорбции Ленгмюра для описания процесса поглощения метанала на монофункциональном ионообменнике.

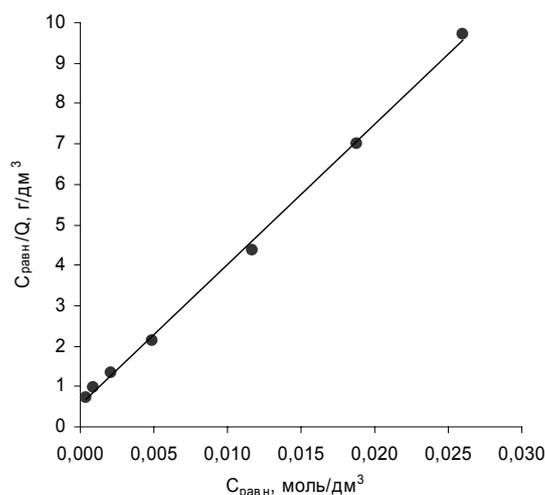


Рис. 2. Линеаризованная изотерма сорбции метанала на ионообменнике D 309

Следует отметить, что величина  $K$ , найденная по уравнению Ленгмюра, является формальной величиной, так как зависит от способа выражения концентрации. При использовании в расчетах концентрации сорбата с размерностью моль/дм<sup>3</sup>, можно рассчитать энергию сорбции по уравнению:

$$\Delta G = -RT \ln(WK), \quad (3)$$

где  $\Delta G$  - энергия сорбции, Дж/моль;  $R$  - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $T$  - температура, К;  $W$  - молярная концентрация воды, моль/дм<sup>3</sup>.

Энергия сорбции метанала на монофункциональном анионообменнике D 309 составила 25.85 кДж/моль.

## Заключение

Исследованы равновесные характеристики сорбции метанала в системе монофункциональный низкоосновный анионообменник – раствор альдегида. Механизм поглощения описан с позиции теории мономолекулярной адсорбции, по уравнению Ленгмюра рассчитаны константа сорбционного равновесия, значение предельной емкости сорбента по метаналу и энергия сорбции.

## 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. Лейте В. Определение загрязнений воздуха в атмосфере и на рабочем месте. Л.: Химия, 1980. 268 с.

---

**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

**Текучев Алексей Юрьевич** – начальник химико-технологического отдела, ООО «Воронеж – Аква», Воронеж

**Voronyuk Iraida V.** – Assistant Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [chem.vrn@mail.ru](mailto:chem.vrn@mail.ru)

**Eliseeva Tatiana V.** – PhD, Lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Tekuchev Aleksey Yu.** – Head of the Technical department, «Voronezh-Aqua» Ltd, Voronezh

УДК 541.183.2:64:538.141

## Модель кислотно–основного равновесия ионитов с учетом ассоциации ионогенных групп

Лейкин Ю.А.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва*

Поступила в редакцию 13.05.2010 г.

---

### Аннотация

На блоке экспериментальных кривых кислотно–основного равновесия (КОР) фосфорсодержащих катионитов показана применимость модели КОР по закону действующих масс с учетом ассоциации и димеризации ионогенных групп. При этом КОР кроме диссоциации исходных групп [НА] дополнительно определяется образованием димеров [H<sub>2</sub>A<sub>2</sub>] (K<sub>dim</sub>) и ассоциатов [НА<sub>2</sub><sup>-</sup>] (K<sub>acc</sub>) и их диссоциацией. Для количественного описания КОР, установлены взаимосвязи и корреляции параметров предложенной модели с физико – химическими характеристиками полиэлектролита и величинами электронодонорности заместителей  $\sigma_{\phi}$  по Кабачнику в ионогенных группах [-P(O)(X)OH].

Проведено сравнение параметров КОР по предлагаемой модели и модели Грегора (pK<sub>a</sub> и n<sub>Gr</sub>). Показано, что величины pK<sub>D1</sub> и pK<sub>a</sub>, характерные для диссоциации групп [НА] для этих моделей, практически идентичны, в то время как вклад n<sub>Gr</sub> как показателя кооперативных взаимодействий идентичен влиянию показателя ассоциации pK<sub>acc</sub>.

**Ключевые слова:** кислотно–основное равновесие ионитов, константы диссоциации, димеризации и ассоциации в полиэлектролитах, фосфорсодержащие катиониты, корреляция параметров «строение–свойства», модель Грегора

The model of acid-base equilibrium for ion exchanger was proposed according to law moving mass with consideration of association of functional groups. It was shown that along with dissociation of acidic functional groups [HA] (dissociation constant  $K_{D1}$ ) there take place the formation of dimmers [ $H_2A_2$ ] ( $K_{dim}$ ) and associates [ $HA_2^-$ ], ( $K_{assoc}$ ). The three above mentioned equilibrium constants allow determination of the concentration of the corresponding species [HA], [ $H_2A_2$ ] and [ $HA_2^-$ ], make it possible to model experimental data, and describe the influence of electron-donating properties of the substituents at ionogenic groups [ $-P(O)(X)OH$ ] on the equilibrium. The influence of chemical structure of ionogenic groups on dissociation and association constants was quantitatively described using  $\sigma_\phi$  as factor electron-donating properties of the substituents on phosphorus by Kabachnik.

The adequacy of the proposed model for description of acid base equilibrium was proved by good correlation between calculated and experimental data for phosphonic acid ion exchange resins. The comparison of acid-base equilibrium parameters of the proposed model and of Gregor's model was performed. It was shown that  $pK_{D1}$  and  $pK_a$  obtained by the two models are practically identical. Correlation between the parameters encountering cooperative interaction, of the two models ( $n_{Gr}$ ,  $K_{assoc}$ ) was also quite good.

**Keywords:** acid base equilibrium, equilibrium of ion exchange resins, constants dissociation, association and dimerisation of polyelectrolites, correlation between the parameters, Gregor's model

## Введение

Описание кислотно–основного равновесия (КОР) и способности полимерных электролитов к диссоциации весьма интересно с теоретической и с практической точки зрения. Процесс диссоциации активирует исходное нейтральное соединение с образованием двух и более заряженных гидратированных или сольватированных ионов. Диссоциативные равновесия определяют важнейшие свойства водной фазы и активность компонентов в различных полиэлектролитах: солях, кислотах, основаниях и комплексах. Для ионитов диссоциативные процессы определяют способность ионогенных групп к различным реакциям ионного обмена и комплексообразования в твердой фазе.

Ранее [1] по Грегору были определены параметры кислотно-основного равновесия  $pK'_a$  и  $n$  для ряда фосфорсодержащих катионитов с группами  $-P(O)(X)OH$  и показаны четкие взаимосвязи «строение-свойства» с использованием электронных эффектов заместителей  $\sigma_X$  в ионогенных группах и установлены зависимости  $pK'_a$  и  $n$  от ионной силы внешнего раствора.

Для сильных электролитов ( $n = 1$ ) область практически полной диссоциации  $\alpha = 0,01-0,99$  достигается в интервале  $pK - pH = \pm 2$ , однако для полимерных электролитов этот интервал и величины  $n_{Gr}$  по уравнению Грегора возрастают в 1,5-3 раза. Для создания такой ситуации в ионите должно существовать три типа групп: первые диссоциируют лучше исходных, затем собственно исходные и, наконец, диссоциирующие хуже исходных.

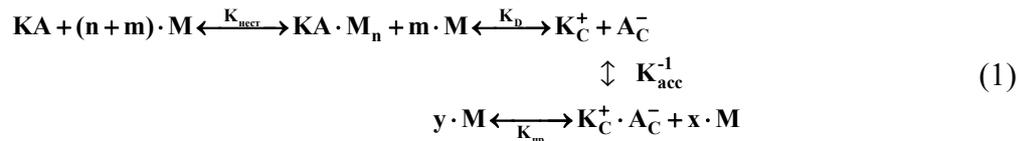
Попытка применить для описания КОР на ионитах схему триад с учетом взаимного влияния прореагировавших и непрореагировавших групп [2] не позволила адекватно моделировать потенциметрические кривые ионитов. Физический смысл подобной «растянутой» диссоциации полиэлектролитов на наш взгляд можно объяснить образованием ионных ассоциатов и димеров в полимерном концентрированном геле.

В настоящей работе предложена модель КОР на ионитах с учетом образования ассоциатов и димеров в твердой концентрированной фазе. Модель проверена на блоке кривых КОР катионитов с группами полистиролфосфоновых кислот [ $-P(O)(X)OH$ ], полученных на одной и той же макропористой матрице промышленного катионита СФ-5 с идентичными характеристиками сшивки и

пористости при соблюдении постоянства ионной силы титрующей смеси [1]. Данный блок катионитов интересен большим интервалом, почти 10-ти кратным интервалом изменения электронодонорности заместителя X в ионогенной группе ( $\sigma_{\text{ф},X}$  от -0,13 до 1,22), которые позволяют на одной и той же матрице изменять рK<sub>a</sub> от 2 до 5 и параметры n<sub>Gr</sub> от 2,4 до 4,8.

### Теоретическая часть

Общую схему равновесий, устанавливающихся в растворах электролитов можно записать по Измайлову [2] следующим образом:



Над символами равновесий помещены обозначения соответствующих констант равновесия. Сумма стехиометрических коэффициентов  $x+y=m$ , подстрочный индекс «с» относится к сольватированному состоянию. В соответствии с этой схемой на первом этапе вещество KA взаимодействует с растворителем M, затем образующийся сольват диссоциирует на ионы в соответствии с величиной константы диссоциации K<sub>D</sub>, или идет процесс образования ионных пар с величиной константы превращения в ионные пары K<sub>пр</sub>.

Для слабых электролитов могут быть значимы все указанные равновесия, причем, чем ниже диэлектрическая постоянная среды, тем больше доминирует процесс ассоциации с величиной константы K<sub>acc</sub>. Для сильных электролитов, когда процессы сольватации и диссоциации практически идут до конца, ассоциация вообще становится лимитирующим процессом.

Для полимерных электролитов с малым набуханием диссоциативные взаимодействия, происходящие в концентрированной фазе геля, могут обуславливаться дополнительными ассоциативными процессами [3]: ассоциацией молекул и ионов растворенного вещества с молекулами растворителя или ионами и молекулами других компонентов системы в реакциях сольватации и комплексообразования; ассоциацией ионов с образованием ионных пар, тройников, квадрупольей, а также ассоциацией молекул растворителя.

Для общего случая, когда проявляются все виды равновесия, процессы описываются комплексом всех указанных констант. Характерная для первого равновесия константа нестойкости равна:

$$K_{\text{нест}} = a_{\text{KA}} \cdot a_{\text{M}}^n / a_{\text{KAM}_n} \quad (2)$$

Для случая бесконечно разбавленного раствора активность растворителя  $a_{\text{M}}^n$  постоянна и может быть внесена в константу при отнесении активностей к бесконечно разбавленному раствору:

$$K_{\text{нест}} = a_{\text{KA}} / a_{\text{KAM}_n} \quad (3)$$

Константы процесса ассоциации ( $K_{\text{acc}}^{-1}$ ) и процесса превращения в ионные пары ( $K_{\text{пр}}^{-1}$ ) соответственно равны:

$$K_{\text{acc}}^{-1} = \frac{a_{\text{K}^{+}} \cdot a_{\text{A}^{-}}}{a_{\text{K}^{+}\text{A}^{-}}}; \quad K_{\text{пр}}^{-1} = \frac{a_{\text{K}^{+}\text{A}^{-}}}{a_{\text{KAM}_n} \cdot a_{\text{K}^{+}}} \quad (4)$$

Общая эффективная константа диссоциации K<sub>общ</sub> связана с другими

константами уравнениями:

$$K_D = K_{\text{асс}}^{-1} \cdot K_{\text{пр}}; K_{\text{общ}} = \frac{a_{K^+} \cdot a_{A^-}}{a_{\text{недисс}}} \quad (5)$$

где:  $a_{\text{недисс}}$  - общая концентрация всех недиссоциированных форм исходного вещества.

Рассмотрим два основных случая:

1. Кислотно-основное равновесие в растворителе с высокой диэлектрической постоянной (водная фаза) описывается уравнениями:

$$K_{\text{общ}} = K_D \cdot (1 + K_{\text{нест}}); K_{\text{общ}}^{-1} = K_D \quad (6)$$

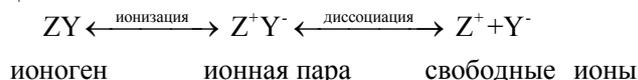
При  $K_{\text{нест}} \ll 1$  преимущественно работают другие формы уравнения:

$$K_{\text{общ}} = \frac{K_D}{1 + K_{\text{пр}}}; K_{\text{общ}}^{-1} = \frac{1}{K_D} + \frac{1}{K_{\text{асс}}} \quad (7)$$

2. В средах с большим сродством к электролиту и относительно малой диэлектрической проницаемостью, например в набухающем полимерном геле или биомассе, в уравнении доминируют параметры, описывающие ассоциацию:

$$K_{\text{общ}} = K_{\text{асс}}^{-1} \quad (8)$$

В отличие от ионофорных систем, таких как галогениды щелочных металлов, которые существуют исключительно в ионной форме, для полимерных электролитов более характерны ионогенные системы, которые только при взаимодействии с растворителем дают гетеролитический разрыв ковалентной связи с образованием ионных фрагментов. Причем малая диэлектрическая постоянная фазы ионита  $\epsilon = 1-3$  явно затрудняет эффективную диссоциацию. Общая схема подобных трансформаций представляется следующей:



Образующиеся на стадии ионизации ионные пары (ИП) могут быть двух типов - контактные ( $Z^+Y^-$ ) и сольватно разделенные ( $Z^+||Y^-$ ), когда между ионами существует прослойка из одной или нескольких молекул растворителя [4].

#### Моделирование КОР с учетом ассоциации катионогенных групп

В качестве объектов исследований были выбраны слабокислотные карбоксильные и фосфоновокислотные катиониты, ионогенные группы которых в кислотных средах практически не диссоциированы, но по экспериментальным данным явно гидратированы. В качестве ассоциирующих агентов в таких системах можно выделить недиссоциированную [НА] катионогенную группу и анион  $[A^-]$ . Обе группы имеют неподеленную пару электронов на кислороде и являются электронодонорными, причем избыточная электронная плотность на фосфорильном и карбоксильном кислороде для анионов гораздо выше по сравнению с недиссоциированной группой [НА].



В результате при диссоциации таких ионогенных групп [НА] возникают полианионы  $[A^-]$ , более активные к образованию различных ассоциатов. Основными ассоциированными анионами можно представить димер  $[H_2A_2]$  и ассоциированный анион  $[H A_2^-]$ . Явление димеризации и специфические механизмы сорбции хорошо известны для фосфонатных и карбоксильных структур и применялись для описания равновесия сорбции и механизма образования сорбатного комплекса [5].

В настоящей работе предложена модель диссоциации полиэлектролитов с учетом основных ассоциативных процессов за счет диполь-дипольного и ион-дипольного взаимодействия, изменяющих диссоциацию ионогенных групп в различных ассоциативных структурах. Система уравнений для реакций димеризации и ассоциации с анионом позволяет определить концентрации всех возможных ассоциатов и димеров:



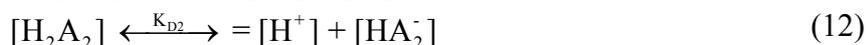
Первая реакция с константой равновесия  $K_{\text{dim}}$  приводит к образованию димера  $[\text{H}_2\text{A}_2]$ , вторая с константой равновесия  $K_{\text{acc}}$  – к образованию ассоциата аниона  $[\text{HA}_2^-]$ . Подобные образования (димеры и ассоциаты) легко наблюдать по ИК-спектрам и данным электропроводности для индивидуальных соединений и ионитов со слабокислотными группами, такими как фосфоновокислотные или карбоксильные группы [4].



В этом случае недиссоциированная молекула кислоты HA легко взаимодействует с карбонильной ( $-\text{C}=\text{O}$ ) или фосфорильной ( $-\text{P}=\text{O}$ ) электронодонорными группами, имеющими избыточную электронную плотность, давая димеры. Наличие электронодонорных заместителей (полимерной цепи) и алкила для фосфоновокислотных групп (R) способствует увеличению электронной плотности на кислородном атоме и как следствие высокой активности при образовании димеров.

При образовании ассоциатов донорно-акцепторная связь образуется той же недиссоциированной молекулой кислоты HA с карбоксильным или фосфонатным анионами, имеющими отрицательный заряд ( $\text{O}^-$ ) и еще большую электронную плотность по сравнению с группировками ( $=\text{O}$ ). При этом анионные электронодонорные центры должны быть более эффективны в реакциях ассоциации.

Все три формы: обычная недиссоциированная  $[\text{HA}]$ , димеризованная  $[\text{H}_2\text{A}_2]$ , и ассоциированная  $[\text{HA}_2^-]$  могут диссоциировать по соответствующим схемам с индивидуальными константами диссоциации  $K_{\text{D1}}$ ,  $K_{\text{D2}}$ ,  $K_{\text{D3}}$ :



Уравнение материального баланса по аниону A охватывает четыре формы:

$$S_{\text{общ}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] + 2[\text{H}_2\text{A}_2] + [\text{HA}_2^-] \quad (14)$$

Кривая суммарной диссоциации может быть рассчитана для концентраций всех диссоциированных ( $\alpha \cdot S_{\text{общ}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}_2^-]$ ) и соответственно исходных недиссоциированных ( $(1 - \alpha) \cdot S_{\text{общ}} = [\text{HA}] + 2[\text{H}_2\text{A}_2] + [\text{HA}_2^-]$ ) групп, отношение которых формально и определяет диссоциацию:

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{[\text{A}^-] + [\text{HA}_2^-]}{[\text{HA}] + 2[\text{H}_2\text{A}_2] + [\text{HA}_2^-]}$$

При составлении материального баланса легко убедиться, что константы  $K_{\text{D2}}$ ,  $K_{\text{D3}}$  или ввод уравнения двухступенчатой диссоциации вместо ур. 12 не являются независимыми в предложенной модели и могут быть выражены через три основные

детерминирующие константы  $K_{D1}$ ,  $K_{dim}$ ,  $K_{acc}$ , постоянным является и соотношение  $K_{D2}/K_{D3}$ :

$$K_{D2} = \frac{K_{acc} \cdot K_{D1}}{K_{dim}}; \quad K_{D3} = \frac{K_{D1}}{K_{acc}}; \quad \frac{K_{D2}}{K_{D3}} = \frac{K_{acc}^2}{K_{dim}} \quad (15)$$

Используя ур. 11-14 можно выразить концентрации всех форм через всегда присутствующую форму  $[HA]$ , при этом в общее уравнение входят всего три независимые константы, позволяющие рассчитать величину  $[HA]$  как функцию  $pH$ , используя положительный корень квадратичного уравнения.

$$[HA]^2 \left( 2K_{dim} + \frac{2K_{D1} \cdot K_{acc}}{[H^+]} \right) + [HA] \left( 1 + \frac{K_{D1}}{[H^+]} \right) - S_{общ} = 0 \quad (16)$$

Далее концентрации всех диссоциированных и недиссоциированных форм легко определяются через величину  $[HA]$  и три основные детерминирующие константы  $K_{D1}$ ,  $K_{dim}$ ,  $K_{acc}$ .

$$[H_2A_2] = K_{dim} \cdot [HA]^2; \quad [HA_2^-] = K_{acc} \cdot [HA] \cdot [A^-]; \quad [A^-] = \frac{K_{D1} \cdot [HA]}{[H^+]} \quad (17)$$

Подобный подход позволяет рассчитать регрессионными или поисковыми методами экспериментальные потенциометрические кривые с определением трех детерминирующих констант. Расчет экспериментальных потенциометрических кривых проводился поисковыми методами путем минимизации различного вида дисперсий неадекватности  $Y_{расч}$  и  $Y_{экс}$  в виде квадратичной  $\sigma_{кв}$ , относительной  $\sigma_{отн}$  и абсолютной  $\sigma_{абс}$ :

$$y_{кв} = \frac{Y(Y_{расч} - Y_{экс})^2}{n}; \quad y_{отн} = \frac{Y|1 - Y_{расч}/Y_{экс}|}{n}; \quad y_{абс} = \frac{Y(Y_{расч} - Y_{экс})}{n}; \quad (18)$$

В основном, наилучшие результаты дает использование обычной величины  $\sigma_{кв}$ , однако при интервале 4-5 порядков приходится применять и  $\sigma_{отн}$ , что позволяет использовать шкалу экспериментальных погрешностей  $Y_{экс}$ . Приближенный подбор детерминирующих констант может быть проведен уже не по всей кривой, а лишь по трем экспериментальным точкам  $\alpha=f(pH)$  – в начальной, средней и конечной части кривой КОР.

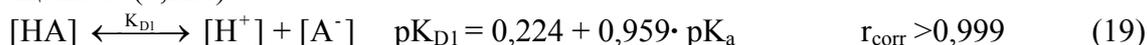
## Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены данные расчета блока экспериментальных данных кислотно–основного равновесия на фосфоновокислотных катионитах с различными заместителями в ионогенной группе общей формулы  $-P(O)(X)OH$ . Расчет потенциометрических кривых проводился по специально составленной программе параллельно по уравнению Грегора и ассоциативной модели. Как видно, последняя модель, учитывающая ассоциацию аниона и димеризацию, адекватно описывает кислотно–основное равновесие и показывает высокие значения коэффициентов корреляции  $r_{согг}$  и малые их отклонения. Причем, рассчитывались основные константы и их показатели для реакций диссоциации (параметры  $K_{D1}$ ,  $pK_{D1}$ ), ассоциации ( $K_{acc}$ ,  $pK_{acc}$ ) и димеризации ( $K_{dim}$ ,  $pK_{dim}$ ).

Таблица 1. Параметры расчета потенциметрических кривых фосфонатных катионитов общей формулы  $-P(O)(X)OH$ .

Заместитель	-Ar-NO <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> OH	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-OH
$\sigma_\phi$	0,13	-0,13	-0,21	-0,55	-0,96	-1,1	-1,18	-1,22	-0,393
Расчет по ГРЕГОРУ									
$pK_a$	2,062	2,971	3,004	4,050	4,910	5,050	5,399	5,540	3,140
N:	2,424	2,952	3,528	4,420	4,810	4,460	3,932	3,980	4,706
Расчет по ассоциативной модели									
$pK_{D1}$	2,094	2,993	3,320	4,078	4,916	5,052	5,399	5,539	3,280
$pK_{acc}$	-1,119	-1,491	-1,857	-2,294	-2,512	-2,342	-2,074	-2,098	-2,310
$pK_{dim}$	9,93	10,84	10,07	11,70	12,64	11,39	11,00	11,13	8,75
$r_{corr}$	0,998	0,996	0,999	0,986	0,981	0,985	0,991	0,990	0,985
$pK_{dim} - pK_{acc}$	11,1	12,3	11,9	14,0	15,2	13,7	13,1	13,2	11,1
$pK_{D2}$	-8,955	-9,338	-8,607	-9,916	-10,24	-8,680	-7,675	-7,689	-7,780
$pK_{D3}$	3,213	4,484	5,177	6,372	7,428	7,394	7,473	7,637	5,59

При сопоставлении параметров Грегора ( $pK_a$ ) и ассоциативной модели ( $pK_{D1}$ ) видно, что эти величины практически соответствуют друг другу, как описывающие равновесие одной и той же реакции диссоциации групп [HA], и дают четкую линейную зависимость, представленную на рис. 1 с определенным существенным смещением (0,224):



Показатели диссоциации ( $pK_{D1}$ ), как и показатели  $pK_a$  по Грегору, четко коррелируются с величиной  $\sigma_\phi$  заместителя при атоме фосфора:

$$pK_{D1} = 2,587 - 2,385 \cdot \sigma_\phi \quad r_{corr} = 0,991 \quad (20)$$

При сравнении трех констант диссоциации по величинам показателей ( $pK_{D1}$ ,  $pK_{D2}$ ,  $pK_{D3}$ ) видно, что кислотная сила и способность к диссоциации всех исследованных фосфорсодержащих катионитов падает в ряду:

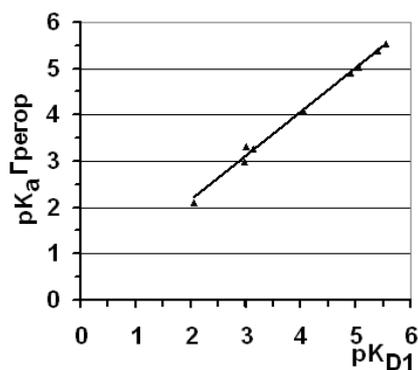
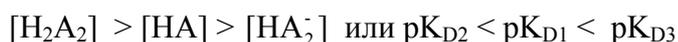


Рис. 1. Корреляция величин  $pK_{acc}$  и  $pK_a$  по Грегору в ряду фосфоновых катионитов общей формулы  $PO_3(X)(OH)$

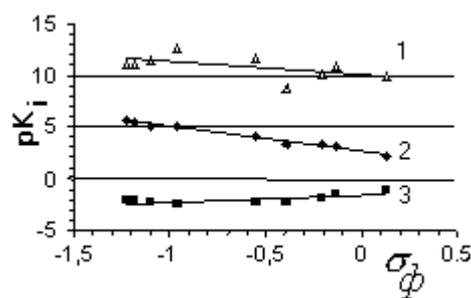


Рис. 2. Зависимости показателей ассоциативной модели от величины  $\sigma_\phi$ : 1-  $pK_{dim}$ , 2-  $pK_{D1}$ , 3-  $pK_{acc}$ .

Наибольшей кислотной силой обладают группы димера  $[H_2A_2]$  с  $pK_{D2}$ , именно с них и начинается диссоциация по ур. 12. Затем диссоциируют группы [HA]

с  $pK_{D1}$  по ур. 11 и в конце потенциометрической кривой работают наименее кислотные группы ассоциированного аниона  $[HA_2^-]$  с  $pK_{D3}$  по ур. 13.

На рис. 2 показаны зависимости основных констант димеризации ( $pK_{dim}$ ), диссоциации ( $pK_{D1}$ ) и ассоциации ( $pK_{acc}$ ) от величин электронных эффектов заместителей  $\sigma_\phi$  по Кабачнику.

Как видно четкую линейную зависимость с высокими величинами  $r_{corr}$  (ур. 20) дают только величины  $pK_{D1}$  от величин электронных эффектов заместителей  $\sigma_\phi$  по Кабачнику. В то же время показатели констант ассоциации ( $pK_{acc}$ ) и димеризации ( $pK_{dim}$ ) не дают линейных зависимостей с надежными величинами  $r_{corr}$ .

$$pK_{dim} = 10,05 - 1,247 \cdot \sigma_\phi \quad r_{corr} = 0,56 \quad (21)$$

Учитывая, что величины  $pK_{dim}$  мало изменяются в исследуемом ряду, величины  $pK_{dim}$  можно полагать постоянными  $10,83 \pm 1,13$  с точностью 10,4 отн. %.

Аналогичная ситуация наблюдается с ассоциацией аниона, хотя величины  $pK_{acc}$  с увеличением электронодонорности заместителя, уменьшением кислотной силы и ростом заряда на фосфорильном кислороде имеют некоторую тенденцию к повышению:

$$pK_{acc} = -1,610 - 0,643 \cdot \sigma_\phi \quad r_{corr} = 0,72 \quad (22)$$

Причем для  $pK_{acc}$  нельзя достоверно утверждать и постоянство в исследуемом ряду, поскольку разброс их значителен  $pK_{acc} = -2,01 \pm 0,45$  со средним отклонением 22,5 отн. %. Следует отметить, что с увеличением алкильного заместителя электронодонорность его несколько возрастает, способность к диссоциации падает и  $pK_a$  возрастает. При этом, хотя способность к ассоциации должна увеличиваться, но одновременно с увеличением алкильного заместителя возрастают и стерические трудности при образовании ассоциатов.

Для всего ряда исследованных фосфонатных катионитов наблюдается четкая линейная корреляция, между параметрами, ответственными за кооперативные взаимодействия в геле полиэлектролита для предложенной модели и модели Грегора. Так, для всего ряда исследованных катионитов наблюдается четкая линейная корреляция, между показателем  $pK_{acc}$  и величиной  $n_{Gregor}$ , представленная на рис. 3:

$$pK_{acc} = 0,1416 - 0,5499 \cdot n_{Gr} \quad r_{corr} > 0,990 \quad (23)$$

Наибольшее отклонение дает бифункциональный ионит СФ-5 с группами  $-P(O)(OH)_2$ , после его исключения из ряда наблюдается дальнейшее увеличение связи этих двух параметров.

$$pK_{acc} = 0,2255 - 0,5766 \cdot n_{Gregor} \quad r_{corr} > 0,997 \quad (24)$$

Для остальных констант подобные простые зависимости от  $n$  не наблюдаются.

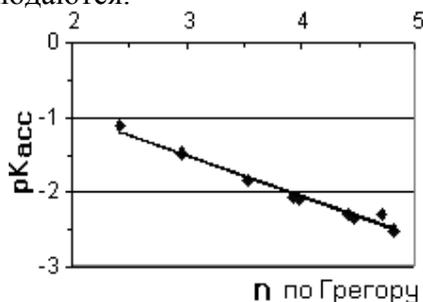


Рис. 3. Корреляционная зависимость  $pK_{acc} = \varphi(n_{Gr})$  в общем ряду фосфоновокислотных катионитов

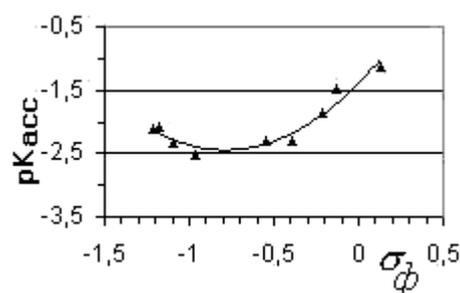


Рис. 4. Корреляционная зависимость  $pK_{acc} = \varphi(\sigma_\phi)$  в общем ряду катионитов с фосфонатными группами  $-P(O)(X)OH$

Как видно, величины  $pK_{acc}$  и  $n_{Gregor}$ , характеризующие энергию кооперативных взаимодействий, показывают хорошую корреляцию. Чем больше величина  $n_{Gregor}$  и соответственно меньше показатель  $pK_{acc}$ , тем больше константа ассоциации и величина кооперативного взаимодействия. Характер изменения этих величин в исследуемом ряду катионитов и их четкая линейная зависимость свидетельствует о возможности их взаимной замены при описании кислотно-основного равновесия.

Следует отметить, что соотношение констант  $K_{dim}/K_{acc}$  чрезвычайно мало, порядка  $10^{-12}$ - $10^{-13}$ , и процесс димеризации по сравнению с ассоциацией аниона влияет на кислотно – основное равновесие для ряда фосфоновокислотных катионитов только при малых степенях диссоциации и больших концентрациях [НА]. Для малых [НА] в конечной части кривой величиной  $K_{dim}$  можно просто пренебречь, не рискуя заметно увеличить погрешность описания ассоциативной модели.

Как и случае ранее рассмотренной зависимости  $n_{Gr} = \varphi(\sigma_{\Phi})$ , зависимость  $pK_{acc} = \varphi(\sigma_{\Phi})$  дает кривую второго порядка с минимумом, представленную на рис. 4. Слева направо электронодонорность заместителей снижается и последняя правая точка характерна для электроноакцепторного нитрофенильного заместителя.

Увеличение электронодонорности заместителя сопровождается сначала уменьшением показателя  $pK_{acc}$  и увеличением константы ассоциации  $K_{acc}$ , а затем после минимума  $pK_{acc}$  для метильного заместителя наблюдается сначала увеличение показателя  $pK_{acc}$  и уменьшение константы ассоциации  $K_{acc}$ . Следует отметить, что для левой части графика в ряду алкильных заместителей бутил-пропил-этил-метил электронодонорность изменяется незначительно ( $\sigma_{\Phi}$  от -1,22 до -0,96), но в то же время увеличение алкила приводит к возрастанию стерических затруднений вблизи реакционного центра и, как следствие, к снижению констант ассоциации.

При разбиении этой кривой на две ветви рис. 5 наблюдается четкая корреляция по обеим индивидуальным ветвям. Левая кривая характерна для ряда алкилзамещенных фосфовых кислот с сильноэлектронодонорными заместителями R [-P(O)(R)(OH)]:

$$pK_{acc} = -4,215 - 1,757 \cdot \sigma_{\Phi} \quad r_{corr} = 0,965 \quad (25)$$

Правая для алкоксизамещенных фосфовых кислот [-P(O)(OX)(OH)] с дополнительными эфирными и гидроксильными атомами кислорода, также способными к образованию водородных связей:

$$pK_{acc} = -1,356 + 1,760 \cdot \sigma_{\Phi} \quad r_{corr} = 0,982 \quad (26)$$

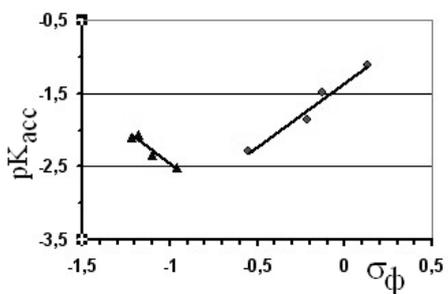


Рис. 5. Корреляционная зависимость  $pK_{acc} = \varphi(\sigma_{\Phi})$  в ряду катионитов с группами -P(O)(OX)OH, с группами -P(O)(X)OH

Далее предлагаемая модель была проверена в системах с изменяющейся ионной силой. В табл. 2 приведены зависимости параметров кислотно–основного равновесия фосфоновокислотного катионита СФ-5 от ионной силы внешнего раствора ( $C_{\text{NaCl}}$ ) и параметры корреляционных уравнений. Причем все константы (диссоциации, димеризации и ассоциации) дают четкие линейные уравнения вида:

$$pK_i = A + B \cdot \lg C_{\text{NaCl}}$$

По данным табл. 2 видно, что с увеличением концентрации солевого фона все величины  $pK_D$  ( $pK_{D1}$ ,  $pK_{D2}$ ,  $pK_{D3}$ ) падают, а соответствующие константы диссоциации возрастают. Наибольшую чувствительность к увеличению ионной силы показывает процесс диссоциации димеров ( $pK_{D2}$ ). Процессы образования димеров с увеличением  $C_{\text{NaCl}}$  во внешнем растворе тормозятся,  $pK_{\text{dim}}$  возрастают, а  $K_{\text{dim}}$  падают, причем наиболее эффективно димеры образуются в начале диссоциации при малых рН и наибольшей концентрации недиссоциированных групп [НА]. Следует отметить, что димерные формы  $[H_2A_2]$  с диполь-дипольными взаимодействиями (показатель  $pK_{D2}$ ) наиболее способны к диссоциации и несмотря на малое содержание димерных форм, они могут оказывать существенное влияние на начальную стадию диссоциации при малых величинах  $\alpha$ .

Таблица 2. Параметры кислотно-основного равновесия на катионите СФ-5 при различной ионной силе для уравнений  $pK_i = \varphi(\lg C_{\text{NaCl}})$ .

Параметр	Ионная сила n NaCl			$\Gamma_{\text{corr}}$	А	В
	0,2	1	3			
$pK_{D1}$	4,196	3,695	3,537	0,9832	3,767	-0,572
n по Грегору	1,944	2,169	2,315	0,9999	2,166	0,316
$pK_{\text{acc}}$	-0,811	-0,996	-1,105	0,9992	-0,989	-0,251
$pK_{\text{dim}}$	6,260	7,023	7,958	0,9861	7,185	1,418
$pK_{D2}$	-2,875	-4,324	-5,526	0,9963	-4,407	-2,241
$pK_{D3}$	5,007	4,691	4,642	-0,016	4,756	-0,321

Проведено сравнение параметров КОР предлагаемой модели и модели Грегора. Расчет величин  $pK_{D1}$  по предложенной модели и по модели Грегора  $pK_a$ , характерные для диссоциации групп [НА], показал их идентичность с  $\Gamma_{\text{corr}} \geq 0,999$ , что свидетельствует об их общем физическом смысле. С увеличением концентрации солевого фона кажущиеся константы диссоциации возрастают, причем одновременно усиливаются кооперативные взаимодействия в набухшем геле полимера и возрастают величины n. По знаку параметра В в уравнении линейной корреляции (табл. 2) можно проследить направления изменений констант линейного уравнений  $pK_i = A + B \cdot \lg C_{\text{NaCl}}$ . Причем, если константа образования  $K_{\text{acc}}$  ассоциата  $[HA_2^-]$  растет с увеличением ионной силы (табл. 2), то показатель его диссоциации  $pK_{D3}$  мало меняется и его можно считать независимым от ионной силы ( $\Gamma_{\text{corr}} = -0,016$ ),  $pK_{D3} = 4,78 \pm 0,20$  со средним отклонением 4,6 отн. %. При  $B < 0$  показатель снижается и соответствующая константа увеличивается, что характерно для констант  $K_{D1}$ ,  $K_{D2}$ ,  $K_{D3}$ .

Величины  $pK_{\text{acc}}$  с увеличением ионной силы падают, а соответствующие константы  $K_{\text{acc}}$  растут, при этом снижение [НА] на конечных точках кривой КОР, компенсируется высокими концентрациями  $[A^-]$ . Причем чувствительность  $pK_{\text{acc}}$  к изменению  $\lg C_{\text{NaCl}}$  - наименьшая ( $B = -0,251$ ) и имеет противоположный знак по сравнению с зависимостью для  $pK_{\text{dim}}$ . Увеличение ионной силы для процессов ассоциации и димеризации приводит к противоположным эффектам, что видно по знаку коэффициента В, при этом показатель константы образования димера  $pK_{\text{dim}}$

возрастает, а показатель его диссоциации  $pK_{D2}$  падает. Таким образом, с увеличением концентрации внешнего раствора процесс образования димера  $[H_2A_2]$  затрудняется, зато константа его диссоциации  $K_{D2}$  возрастает.

Увеличение концентрации внешнего раствора вызывает снижение и без того малых значений  $K_{dim}$  и одновременно повышение  $n_{Gr}$ ,  $K_{D1}$  и  $K_{acc}$ . Это можно объяснить снижением содержания свободной воды в полимерном геле, увеличением объемной концентрации ионогенных групп и усилением эффекта кооперативного взаимодействия.

Предложенный подход показал применимость на карбоксильных гранульных, нетканых и пленочных материалах, составлена компьютерная программа расчета КОР для полиэлектролитов.

### Список литературы

1. Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А. Уравнение Грегора для описания кислотно-основного равновесия фосфорсодержащих катионитов. //Сорбционные и хроматографические процессы, -2004. - т.4. Вып. 5 – С.625-638.
2. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: «Химия» 1977.-255с.
3. Гордон Дж. Органическая химия растворов полиэлектролитов. М.: «Мир», 1979. –711 с.
4. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. «Мир», М., 1972 г., 404 с.
5. Гладков С.Ю., Лейкин Ю.А. и др. Изучение механизма комплексообразования тяжелых металлов с фосфорсодержащими катионитами //Радиохимия. 1979. №4. с.516-518.

---

**Лейкин Юрий Алексеевич** – д.х.н., академик РАЕН и РЭА, профессор кафедры «Проблем устойчивого развития» Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва

**Leykin Yuriy A.** – Doctor of Chemistry Science, professor of Department Institute of Chemistry and the Problems of Sustainable Development of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: [leykinya@umail.ru](mailto:leykinya@umail.ru)

УДК 541.13:621.35977

## Перенос лидокаина через ионообменные мембраны при электродиализе

Ватутина М.В., Рыжкова О.А., Шапошник В.А., Май Зуй Хань

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж.*

**Булынин В.В.**

*Воронежская государственная медицинская академия*

Поступила в редакцию 18.05.2010 г.

## Аннотация

Исследована зависимость переноса лидокаина через ионообменные мембраны при электродиализе. Установлено, что лидокаин преимущественно мигрирует через катионообменную мембрану. Найдены условия полного переноса лидокаина из секции деионизации в секции концентрирования.

**Ключевые слова:** электродиализ, лидокаин, ионообменные мембраны.

The dependence of lidocaine transport through the ion exchange membranes during the electrodiagnosis is investigated. We have found that lidocaine mainly migrates through the cation exchange membranes. The conditions for full electromigration of lidocaine through the ion-exchange membranes have been founded.

**Keywords:** electrodiagnosis, lidocaine, ion-exchange membranes

## Введение

Широкое распространение в медицинской практике получил электрофорез, т.е. введение лекарственных веществ в организм через кожу при пропускании постоянного электрического тока. Электрофорез имеет преимущества перед традиционными способами введения веществ в организм, потому что вещество задерживается в коже и поступает в кровь постепенно, но при этом может быть создана высокая локальная концентрация вещества на заданном участке. В работах Д.А. Фридрихсберга и сотрудников, выполненных на кафедре коллоидной химии Санкт - Петербургского государственного университета, был изучен ионофорез простых электролитов, глюкозы, этанола, кодеина фосфорнокислого, лидола на модельных мембранах, изолированной и живой коже [1]. В нашей работе был исследован электродиализ лидокаина с применением ионообменных мембран в качестве модели ионофореза.

Лидокаин (2 –диэтиламино-2,6- ацетоксилидида гидрохлорида моногидрат) является сильным местно анестезирующим средством, который применяют для обезболивания в операционный и послеоперационный период

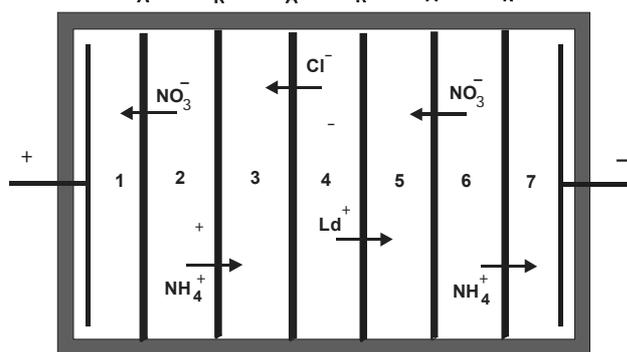
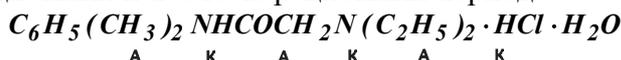


Рис. 1. Схема электродиализатора с чередующимися катионообменными (К) и анионообменными мембранами. 1- 7 – номера секций

Эксперименты были проведены в электродиализаторе, состоящем из семи секций, разделенных чередующимися гетерогенными катионообменными и анионообменными мембранами марок МК-40 и МА-41 производства ОАО «Щекиноазот». Схема электродиализатора представлена на рис. 1. Раствор лидокаина с концентрацией 0.01 М помещали в секцию 4 электродиализатора, в

секции 2 и 6 0.5 М раствор, а в секции 1,3,5,7 0.002 М раствор нитрата аммония. Источником постоянного тока был стабилизированный источник УИП-1. Силу тока в цепи контролировали амперметром М-104. Эксперименты проводили при постоянном напряжении на клеммах аппарата 100 В. После проведения экспериментов растворы сливали и концентрацию лидокаина определяли фотометрически при рН 4.3 после экстракции его хлороформом при добавления метилового оранжевого.

Были измерены зависимости концентраций лидокаина в растворах секций 3, 4, 5 и установлено, что в секции деионизации 4 концентрация лидокаина экспоненциально убывает с ростом времени и после 2 часов электродиализа является минимальной. Концентрации лидокаина в растворах секций концентрирования 3 и 5 как функции времени представлены на рис 2. Данные рис.2 показывают, что концентрация лидокаина преимущественно увеличивается в растворе секции 5, разделенной с исходной секцией 4 катионообменной мембраной. Характер увеличения функции может быть представлен эмпирическим уравнением

$$C = 0.95 - 0.05 \exp(-0.016 t),$$

где  $C$  - концентрация,  $t$  - время. Дальнейшая электромиграция лидокаина ограничена анионообменной мембраной, разделяющей секции 5 и 6, мало проницаемой для катионов. Нижняя кривая рис.2 показывает перенос лидокаина через анионообменную мембрану, разделяющую секции 3 и 4. Сравнение величин дает отношение между концентрациями 9. Причиной преимущественной электромиграции лидокаина через катионообменную мембрану является диссоциация с образованием катиона лидокаина и хлоридных анионов. Катионы лидокаина при наложении на систему мигрируют к катоду через катионообменную мембрану, а анионы хлора к аноду через анионообменную мембрану. Полученные результаты позволили рассчитать коэффициент корреляции, который для переноса лидокаина имел величину 0.9971.

Причиной электромиграции лидокаина через анионообменную мембрану является необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменная мембрана – раствор [3]. На границе анионообменной мембраны и раствора гидроксильные ионы, образующиеся при диссоциации молекул воды и плотностях тока выше предельных диффузионных, избирательно отводятся через мембрану. В щелочной среде мембраны лидокаин меняет знак заряда, приобретает небольшой отрицательный заряд, который приводит к его незначительной электромиграции через анионообменную мембрану.

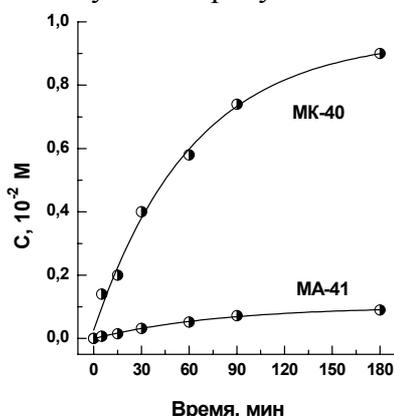


Рис. 2. Зависимость концентраций лидокаина от времени в растворах секций 3 и 5 при периодическом электродиализе и напряжении на клеммах аппарата 100 В

Необратимая диссоциация молекул воды способствует электрохимической регенерации лидокаина в мембранах, так как водородные ионы в катионообменной и гидроксильные ионы в анионообменной мембране вытесняют из мембран лидокаин при электромиграции.

Проведенные эксперименты позволили сделать предварительный вывод о возможности ионофоретического переноса катиона лидокаина через живую кожу, представляющую собой в первом приближении катионообменную мембрану малой емкости и селективности, подобно большинству природных мембран и ионообменников. На основании полученных результатов можно рекомендовать для эффективного ионофореза прикладывать тампон с лидокаином на границу контакта кожи с анодом с целью создания оптимальных условий электромиграции лидокаина по направлению к катоду.

### Список литературы

1. Электрокинетические свойства капиллярных систем. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1956.
2. Адамова Е.М., Чернова Р.К. Некоторые подходы к экстракционно-фотометрическому определению местно анестезирующих веществ // Известия Саратовского университета. 2007. Т.7. Серия. Химия. Биология. Экология. Вып.1. С. 7-10.
3. Шапошник В.А., Кастючик А.С., Козадерова О.А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора при электродиализе // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 9. С. 1155-1159.

**Ватутина Марина Вячеславовна** – студентка Воронежского государственного университета, Воронеж

**Рыжкова Оксана Анатольевна** – студентка Воронежского государственного университета, Воронеж

**Шапошник Владимир Алексеевич** – д.х.н., профессор Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

**Булынин Виктор Викторович** – д.м.н., профессор Воронежской медицинской академии, Воронеж

**Май Зуй Хань** – студент Воронежского государственного университета, Воронеж

**Vatutina Marina V.** – student of Voronezh State University, Voronezh

**Ryzhkova Oxana A.** – student of Voronezh State University, Voronezh

**Shaposhnik Vladimir A.** – Dr. Sci, professor of Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [sh@sh.vrn.ru](mailto:sh@sh.vrn.ru)

**Bulynin Victor V.** – Dr. Sc., professor of Voronezh State Medical Academie, Voronezh

**Mai Zui Han** – student of Voronezh State University, Voronezh

УДК 541.183.12

## Влияние внутридиффузионного сопротивления на кинетику сорбции

Гапеев А.А., Корниенко Т.С., Загоруйко Е.А., Бондарева Л.П.

*Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж*

Поступила в редакцию 18.06.2010 г.

## Аннотация

Приведен анализ решения сорбционной задачи, учитывающий влияние частных диффузионных сопротивлений на скорость процесса сорбции  $Me^+$  в колонне с неподвижным слоем ионообменника. Установлен интервал значений коэффициентов диффузии в зернах ионообменника, исключающих применение известной модели Томаса. Показана возможность использования модели одномерного капиллярного течения для оценки диффузионного сопротивления при движении жидкости в каналах слоя ионита.

**Ключевые слова:** ионный обмен, массоотдача, константа равновесия, коэффициент диффузии.

The decision analysis problem of sorption, considering influence private diffusion resistance for speed of sorption process by  $Me^+$  in a column with a motionless layer ion-exchanger is resulted. The interval of values of factors of diffusion in ion-exchanger grains, excluding application of model of Thomas is established. Possibility of using one-dimensional capillary current model for an estimation diffusion resistance is shown at liquid movement in layer channels of ion-exchanger.

**Keywords:** ion exchange, mass transfer, constant of equilibrium, diffusion factor

## Введение

Динамика ионообменной сорбции при смешанно-диффузионной кинетике описывается системой интегро-дифференциальных уравнений, включающей кинетические коэффициенты, характеризующие внутри- и внешнедиффузионные сопротивления, и параметры изотермы сорбции. Возможности прогнозирования скорости ионообменной сорбции обусловлены надежностью количественной оценки интенсивности каждого из этапов процесса. К сожалению, измерение концентрационных полей в зерне ионообменника, на основе которых было бы возможным непосредственное определение значений соответствующих коэффициентов переноса, представляет сложную техническую задачу.

## Теоретическая часть

В [1] для оценки влияния на процесс сорбции аминокислот гидродинамических условий его проведения использовано асимптотическое уравнение динамики сорбции. В [2] предложено математическое описание динамики ионообменной сорбции, основанное на использовании внешнедиффузионной модели без учета продольной диффузии. Авторы отмечают, что полученное ими решение позволяет успешно описать ряд экспериментальных кривых сорбции, хотя во многих случаях значителен вклад внутренней диффузии.

Задача настоящей работы состояла в исследовании влияния внутренней диффузии на динамику сорбции однозарядных катионов  $B^+$



для которой условие равновесия описывается формулой

$$k = \frac{q_{B^+} c_{A^+}}{c_{B^+} q_{A^+}},$$

где  $c_{A^+}, c_{B^+}, q_{A^+}, q_{B^+}$  – равновесные концентрации ионов в растворе и в фазе ионообменника.

Предлагаемое макрокинетическое описание процесса основано на кинетическом уравнении

$$\frac{\partial q}{\partial \Theta} = \chi a F(c, q), \quad (1)$$

где  $\Theta$  – продолжительность контакта слоя ионообменника с раствором,  $\Theta = t - x/v$ ;  $t$  – время от начала поступления раствора в колонну, с;  $x$  – расстояние от входа в колонну, м;  $v$  – средняя скорость течения раствора в каналах слоя, м/с;  $\chi$  – аналог коэффициента массопередачи;  $a$  – площадь поверхности частиц в единице объема слоя, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;  $F(c, q)$  – движущая сила процесса.

Решение уравнения (1), полученное Томасом [3] в допущении формирования стационарного концентрационного фронта, имеет вид:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{J\left(\frac{n}{k}, nT\right)}{J\left(\frac{n}{k}, nT\right) + \left[1 - J\left(n, \frac{nT}{k}\right)\right] \exp\left[\left(1 - \frac{1}{k}\right)(n - nT)\right]},$$

где  $n$  – безразмерная высота слоя,  $n = \frac{\chi a x}{x \varepsilon}$ ;  $\varepsilon$  – порозность слоя;  $T$  – безразмерное время контакта ионообменника с раствором,  $T = \frac{v \varepsilon c_0}{x q_m} I$ ;  $c_0$  – начальная концентрация В<sup>+</sup>, моль/дм<sup>3</sup>;  $q_m$  – концентрация В<sup>+</sup> в ионообменнике в состоянии насыщения, моль/дм<sup>3</sup>; значения функции  $J(\alpha, \beta) = 1 - e^{-\beta} \int_0^{\alpha} e^{-\zeta} I_0(2\sqrt{\beta \zeta}) d\zeta$  для разных  $\alpha$  и  $\beta$  и ее математические свойства приведены в [4];  $I_0$  – модифицированная функция Бесселя нулевого порядка.

Коэффициенты массопередачи  $\chi$  и массоотдачи в каналах слоя  $\beta_{\text{ж}}$  связаны соотношением

$$\chi = \frac{4\beta_{\text{ж}}(c_0/2 - c_i)}{c_0(1 - 1/k)}, \quad (2)$$

в котором  $\beta_{\text{ж}}$  – коэффициент массоотдачи в каналах слоя, м/с;  $c_i$  – концентрация сорбируемого компонента у поверхности раздела со стороны жидкой фазы, равновесная с соответствующей концентрацией  $q_i$  со стороны твердой фазы.

Зависимость (2) получена с учетом диффузионных сопротивлений во взаимодействующих фазах:

$$\beta_{\text{ж}} a \left( \frac{c_0}{2} - c_i \right) = \beta_{\text{т}} a \left( q_i - \frac{q_m}{2} \right),$$

где  $\beta_{\text{т}}$  – коэффициент массоотдачи в зернах ионообменника, м/с.

Для расчета  $\beta_{\text{ж}}$  использована модель одномерного капиллярного течения [5]. В соответствии с нею зернистый слой рассматривается как пористое тело с периодически расширяющимися и сужающимися проходными каналами. В качестве определяющего размера в числах Рейнольдса  $Re = u d_{\text{г}} / \nu$  и Шервуда  $Sh = \beta_{\text{ж}} d_{\text{г}} / D_{\text{ж}}$  используется гидравлический диаметр  $d_{\text{г}}$  самого узкого живого сечения каналов,  $u$  – скорость в этом сечении [6]:

$$d_{\text{г}} = \frac{0,423 \varepsilon^{1,25}}{1 - \varepsilon} d_3,$$

$$u = \frac{u_0}{0,95 \varepsilon^{1,75}}.$$

Соответствующее выражение для числа Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{0,45}{(1-\varepsilon)\varepsilon^{0,5}} \frac{u_0 d_3}{\nu},$$

где  $\nu$  – кинематический коэффициент вязкости, м<sup>2</sup>/с;  $u_0$  – скорость, отнесенная к полному сечению колонны, м/с;  $d_3$  – диаметр зерен ионообменника, м.

Капиллярная модель массоотдачи применима к системам, для которых число Шмидта  $\text{Sc} = \nu/D_{\text{ж}} \gg 1$ . В этом случае толщина диффузионного пограничного слоя, перенос в котором лимитирует процесс, мала, вследствие чего массоотдача не зависит от возмущений в ядре потока. Поэтому массоотдачу в каналах слоя рассматривают как перенос вещества в трубах.

При ламинарном режиме течения коэффициент массоотдачи вычисляют по формуле

$$\text{Sh} = \frac{\beta_{\text{ж}} d_{\text{т}}}{D_{\text{ж}}} = -\frac{1}{2x_+} \ln \left[ 8 \sum_{n=0}^{\infty} (G_n / \lambda_n^2) \exp(-x_+ \lambda_n^2) \right]$$

где  $x_+$  – безразмерная координата вдоль течения,  $x_+ = \frac{2x}{d_{\text{т}} \text{Re Sc}}$ ;  $G_n$  и  $\lambda_n$  – постоянные

и собственные значения ряда [7].

Для выяснения влияния коэффициентов диффузии в частицах ионообменника  $D_{\text{т}}$  на выходную кривую вычисляли значения коэффициента массоотдачи  $\beta_{\text{т}}$  по формуле  $\beta_{\text{т}} = \frac{10D_{\text{т}}}{d_3(1-\varepsilon)}$ , концентраций  $c_i$ ,  $q_i$  и коэффициента массопередачи  $\chi$  в

широком интервале изменения  $D_{\text{т}}$ . При постоянных коэффициенте равновесия, емкости слоя, коэффициенте массоотдачи в жидкости и высоте слоя рассчитывали выходную кривую. Анализ результатов показал, что для ионов  $\text{Na}^+$  коэффициент массопередачи  $\chi$  не чувствителен к изменению  $D_{\text{т}}$  в интервале  $5 \cdot 10^{-1}$  до  $5 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с и составляет  $(7,0-6,9) \cdot 10^{-5}$  м/с.

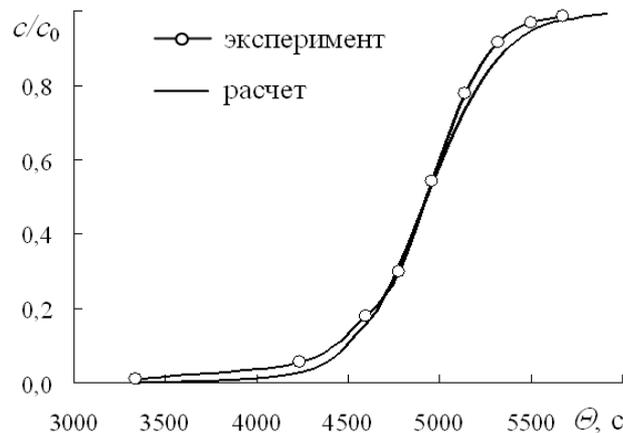


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ионов  $\text{Na}^+$ ; расчет при  $D_{\text{т}} = 2,3 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с

Хорошая сходимость с экспериментальным материалом наблюдается при  $D_{\text{т}} = 2,3 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с, сопровождающаяся снижением  $\chi$  до  $5,8 \cdot 10^{-5}$  м/с (см. рис/ 1). Дальнейшее снижение  $D_{\text{т}}$  приводит к резкому падению  $\chi$  (при  $D_{\text{т}} = 5 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с наблюдается семикратное снижение  $\chi$ ) и отсутствию корреляции экспериментальных и вычисленных значений  $c/c_0$ .

Двукратное увеличение подачи питающего раствора в колонну не повлияло на коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, поэтому кривые сорбции и результаты анализа совпадают с приведенными выше. Единственное различие, наблюдаемое в этих сериях опытов, – естественное сокращение времени протекания и продолжительности работы ионообменника.

*Поисковая научно-исследовательская работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.*

### Список литературы

- 1.Славинская Г.В., Селеменев В.Ф., Хохлова О.Н. и др. Расчет выходной кривой динамической сорбции триптофана высокоосновным анионитом // ЖФХ.– 2004, 78.– № 8.– С. 1475-1478.
- 2.Гантман А.И. Математическая модель смешанно-диффузионной динамики ионообменной сорбции // ЖФХ.– 1995, 69,– № 10.– С. 1816-1819.
- 3.Thomas H. Heterogeneous ion exchange in a flowing system // J. Am. Chem. Soc.– 1944, V. 66. – № 10.– p. 1664-1666.
- 4.Шервуд Т., Пигфорд Р, Уилки Ч. Массопередача. – М. : Химия.– 1982.– 696 с.
- 5.Кишиневский М.Х., Корниенко Т.С., Лейкин М.А. Массообмен в неподвижном зернистом слое при малых числах Рейнольдса // Журнал прикладной химии.– 1986, Т. LIX.– № 10.– С. 2167-2169.
- 6.Идельчик И.Е. Справочник по гидравлическим сопротивлениям. – М.: Машиностроение, 1975.– 559 с.
- 7.Петухов Б.С. Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении жидкости в трубах. – М. : Энергия, 1967.– 412 с.

**Гапеев Артем Александрович** – Аспирант кафедры физической и коллоидной химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж, тел. (4732) 55-34-71

**Корниенко Тамара Сергеевна** – д.т.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

**Бондарева Лариса Петровна** – к.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

**Загорюлько Елена Александровна** – к.т.н., Доцент кафедры физической и коллоидной химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

**Gapeev Artem A.** – the post-graduate student, Chair of physical and colloid chemistry, the Voronezh State Technological Academy, Voronezh, e-mail: [kratos\\_1987@mail.ru](mailto:kratos_1987@mail.ru)

**Kornienko Tamara S.** – Doctor.Tech.Sci., professor, Chair of physical and colloid chemistry, the Voronezh State Technological Academy, Voronezh

**Bondareva Larissa P.** – Cand.Chem.Sci., associate prof., Chair of physical and colloid chemistry, the Voronezh State Technological Academy, Voronezh

**Zagorulko Yelena A.** – Cand.Tech.Sci., associate prof., Chair of physical and colloid chemistry, the Voronezh State Technological Academy, Voronezh

## Потенциометрические сенсоры нового типа для совместного определения органических и неорганических электролитов в водных растворах, основанного на равновесии их сорбции ионообменниками

Паршина А.В., Бобрешова О.В., Рыжкова Е.А.,  
Пиягова И.Ю., Пожидаева Ю.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 13.05.2010 г.

### Аннотация

Представлены некоторые принципы потенциометрических сенсоров нового типа, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана, на которых основано их использование для совместного определения органических и неорганических электролитов в многокомпонентных растворах. Разработаны сенсорные системы для анализа растворов лизина моногидрохлорида и тиамина хлорида, содержащих соли щелочных и щелочноземельных металлов, смешанных растворов пиридоксина гидрохлорида и никотиновой кислоты, а также растворов нейтральных аминокислот в интервале pH 1,23-3,42. Относительная погрешность и время определения компонентов в исследуемых смешанных растворах не превышали соответственно 10% и 7 мин.

**Ключевые слова:** доннановский потенциал, сорбция, потенциометрическая мультисенсорная система, ионообменный полимер, витамины, аминокислоты.

Main principles of use of novel potentiometric sensors, which response is the Donnan potential, are presented for joint determination of organic and inorganic electrolytes in multicomponent solutions. Sensor systems are developed for the analysis of solutions of lysine monohydrochloride and thiamine chloride with salts of alkaline and alkali-earth metals, and mixed solutions of pyridoxine hydrochloride and nicotinic acid, and also solutions of neutral amino acids over the pH range 1,23-3,42. The characteristics of the sensor array for the determination of thiamin, potassium and sodium were as follows: the repeatability was  $\leq 10\%$ , the response time was 5-7 min.

**Keywords:** Donnan potential, sorption, potentiometric sensor array, ion-exchange polymer, vitamins, aminoacids.

### Введение

Для решения проблемы определения органических полиэлектролитов, в частности аминокислот и витаминов, в многокомпонентных средах мы предлагаем новый тип потенциометрических сенсоров (ПД-сенсоры), аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана на границе ионообменный полимер/исследуемый водный раствор электролита [1]. Выделение доннановского потенциала из общей ЭДС электрохимической цепи позволяет, во-первых, нивелировать влияние миграции и диффузии на аналитический сигнал, составляющих проблему для потенциометрических сенсоров на основе ионофоров [2], и повысить, таким образом, точность, стабильность и чувствительность анализа. Во-вторых, чувствительность доннановского потенциала к природе и концентрациям

органических и неорганических ионов в фазах раствора и ионообменника, дает основания использовать новый тип сенсоров в качестве перекрестно чувствительных в многокомпонентных системах, т.е. чувствительных к нескольким компонентам исследуемой системы. В-третьих, организация ПД-сенсора, в котором границы ионообменного полимера с исследуемым раствором и раствором сравнения пространственно разделены, позволяет использовать для анализа ионообменника, не приведенные заранее в форму исследуемого электролита. Применение полимеров в водородной, гидроксильной или солевой форме обеспечивает различную чувствительность ПД-сенсоров к одному и тому же органическому или неорганическому компоненту в водном растворе. Использование ПСП в различных ионных формах является особенно важным при определении органических компонентов, т.к. не всегда можно полностью перевести ионообменник в форму противоионов соответствующего полиэлектролита, сорбция которых может быть затруднена вследствие их размера, соизмеримого с размерами микропор ионообменного полимера ( $\leq 5$  нм [3]), дискретности распределения заряда или других специфических факторов. Следует отметить, что в структуре органических полиэлектролитов присутствуют различные функциональные группы, способные участвовать в протолитических реакциях как в фазах раствора и ионообменника, так и на межфазной границе. Поэтому изменение потенциала Доннана при взаимодействии полиэлектролитов на межфазной границе с продуктами диссоциации воды, в результате которого изменяется их ионная форма, может быть использовано для определения различных ионных форм органических электролитов, в том числе цвиттерионов.

## Эксперимент

### Объекты исследования

В качестве модельных рассмотрены системы трех типов: во-первых, растворы сильных электролитов лизина моногидрохлорида  $\text{LysHCl}$  (гидрохлорид  $\alpha$ ,  $\epsilon$ -диаминокапроновой кислоты) и тиамин хлорида  $[\text{C}_{12}\text{N}_4\text{SOH}_{18}]\text{Cl}$  (витамин  $\text{B}_1$ ), содержащих соли щелочных и щелочноземельных металлов; во-вторых, смешанные растворы двух органических электролитов с различной степенью диссоциации пиридоксина гидрохлорида  $[\text{C}_8\text{NO}_3\text{H}_{12}]\text{Cl}$  (витамин  $\text{B}_6$ ) и никотиновой кислоты  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NHCOO}$  (витамин  $\text{B}_5/\text{PP}$ ); в-третьих, растворы нейтральных аминокислот глицина  $\text{Gly}$ ,  $\alpha$ -,  $\beta$ -аланина  $\text{Ala}$ , лейцина  $\text{Leu}$ , присутствующих в водных растворах одновременно в ионных и цвиттерионных формах. В качестве реальных объектов анализа были выбраны образцы лечебно-профилактической «Минеральной соли с пониженным содержанием хлорида натрия» [4], содержащей хлориды натрия, калия, сульфат магния и лизина моногидрохлорид в массовом соотношении 0,35-0,58; 0,31-0,40; 0,05-0,10; 0,02-0,10.

### Оборудование и методика эксперимента

Для многокомпонентного количественного анализа растворов, содержащих органические и неорганические электролиты, мы предлагаем использовать массив сенсоров [5], включающий ПД-сенсоры в исходных неорганических формах в качестве перекрестно чувствительных. Ионоселективные электроды (ИСЭ), используемые в массиве таких систем, преимущественно чувствительны к соответствующим неорганическим ионам анализируемых растворов, однако в общем случае не являются высокоселективными в исследуемых системах. Измерение потенциалов сенсоров  $A_i$ ,  $B_i$  осуществляется относительно общего электрода

сравнения с помощью высокоомного электронного вольтметра. Значения откликов сенсоров фиксируются через 5-7 минут (время установления квазиравновесия). Для градуировки отдельных сенсоров и анализа суммарного отклика массива сенсоров используются методы многомерного регрессионного анализа.

## Результаты и их обсуждение

Проведенный анализ позволил выбрать оптимальные системы уравнений для расчета концентраций компонентов в растворах  $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}$ ,  $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$ ,  $[\text{C}_{12}\text{N}_4\text{SOH}_{18}]\text{Cl}+\text{KCl}+\text{NaCl}$ ,  $[\text{C}_8\text{NO}_3\text{H}_{12}]\text{Cl}+\text{C}_5\text{H}_4\text{NHCOO}$ , а также в кислых растворах  $\alpha$ -,  $\beta$ -Ala, Leu в интервале pH 1,23-3,42. Показано, что использование калибровочных уравнений, учитывающих взаимодействие факторов, снижает ошибки ПД-сенсоров и Na-CЭ в среднем в 1,5-2 раза для исследуемых систем, а ошибки K-CЭ и Mg(Ca)-CЭ не изменяются. Точность анализа определяли методом «Введено-найдено». Число определений составляло 6-8. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили при доверительной вероятности 0,95. Относительная погрешность определения не превышала 10%. Найденный состав исследуемых образцов лечебно-профилактической соли соответствуют заявленному составу продукта.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-03-97505 p\_центр\_a, программы У.М.Н.И.К № 10-05-12604.*

## Список литературы

1. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Агупова М.В., Тимофеев С.В. Пат. 2376591 РФ. № 2008130748; заявл. 24.07.08; опубл. 20.12.09; бюл. № 35, 6 с.
2. Михельсон К.Н. Электрохимические сенсоры на основе ионофоров: современное состояние, тенденции, перспективы // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 2. С. 30-36.
3. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 395 с.
4. Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Загородных Л.А., Попов В.И. Пат. 2286071 РФ. №2004127203; заявл. 10.09.2004, опубл. 20.02.2006; бюл. № 30, 2 с.
5. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Тимофеев С.В., Полуместная К.А. Пат. 87260 РФ. № 2009115481; заявл. 23.04.2009, опубл. 27.09.2009; бюл. № 27, 2 с.

---

**Бобрешова Ольга Владимировна** – д.х.н. проф. кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Паршина Анна Валерьевна** – аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Рыжкова Елена Александровна** – магистрант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Пиягова Ирина Юрьевна** – студент бакалавриата кафедры аналитической химии

**Bobreshova Olga V.** – d.ch.sc. professor of analytical chemistry department, Voronezh state university, Voronezh, e-mail: [olga1@box.vsi.ru](mailto:olga1@box.vsi.ru)

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

**Ryshkova Elena A.** – the under graduate student of analytical chemistry department, Voronezh state university, Voronezh

**Piygova Irina Yu.** – the bachelor of analytical chemistry department, Voronezh

Воронежского государственного университета,  
Воронеж

Пожидаева Юлия Владимировна – студент  
кафедры аналитической химии Воронежского  
государственного университета, Воронеж

state university.

Pozhidaeva Ylia V. – the student of  
analytical chemistry department, Voronezh  
state university, Voronezh

УДК 543.554.6:547.466.66

## Количественное определение местных анестетиков при совместном присутствии с неорганическими солями с помощью потенциометрической мультисенсорной системы

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

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Поступила в редакцию 13.05.2010 г.

### Аннотация

Разработана потенциометрическая мультисенсорная система для определения гидрохлоридов новокаина и лидокаина в водных растворах, содержащих хлориды калия и натрия. Массив сенсоров включает перекрестно чувствительный ПД-сенсор, аналитическим сигналом которого является потенциал Доннана на границе ионообменный полимер/ исследуемый раствор, набор ион-селективных электродов и хлоридсеребрянный электрод сравнения. Относительная ошибка определения гидрохлоридов новокаина и лидокаина, а также неорганических компонентов в исследуемых модельных растворах не превышала 10%.

**Ключевые слова:** потенциал Доннана, потенциометрический сенсор, мультисенсорная система, лекарственные вещества, перфторуглеродистые полимеры, регрессионный анализ.

A new potentiometric sensor array has been developed for the determination of novocaine hydrochloride and lidocaine hydrochloride in the mixed aqueous solutions containing potassium chloride and sodium chloride. The quantification error for determination of concentrations of novocaine hydrochloride, lidocaine hydrochloride, potassium chloride and sodium chloride using the proposed potentiometric sensor array did not exceed 10%.

**Keywords:** Donnan potential, potentiometric sensor, sensor array, drugs, perfluorinated sulfonic cation-exchange polymers, multivariate regression analyze

### Введение

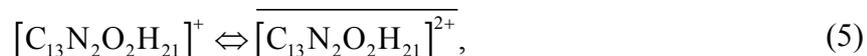
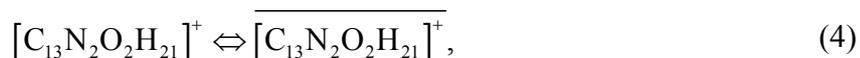
В настоящее время остро стоит проблема мониторинга состава сточных вод лечебных заведений и стоматологических кабинетов, поскольку используемые для анестезии местные анестетики (новокаин, лидокаин) утилизируются путем слива в канализацию общего назначения. Так как местноанестезирующие препараты типа новокаин и лидокаин обладают отравляющим действием, особенно опасным для детей и пожилых людей, то для мониторинга состава сточных вод лечебных заведений и стоматологических кабинетов необходимы экспрессные точные методы количественного контроля новокаина, лидокаина в водных растворах с неорганическими электролитами. Решение данной проблемы с помощью методов типа ВЭЖХ [1] и спектрофотометрия [2], которые помимо дорогостоящего оборудования требуют широкую постоянно обновляемую базу расходных материалов и наличие высококвалифицированного персонала, является недоступным

для учреждений системы здравоохранения, а существующие гостированные методики [3] являются, как правило, длительными многостадийными, трудоемкими, низкоточными и плоховоспроизводимыми.

В качестве решения данной проблемы мы предлагаем потенциометрические мультисенсорные системы для количественного определения органических и неорганических электролитов при совместном присутствии. Массив мультисенсорной системы включает набор ион-селективных электродов (ИСЭ), неселективных ПД-сенсоров, математические алгоритмы обработки сигналов отдельных селективных и неселективных сенсоров, а также алгоритмы формирования и анализа суммарного отклика массивов сенсоров [4]. Особенностью данных мультисенсорных систем является использование в качестве перекрестно чувствительных сенсоров нового типа – ПД-сенсоров [5]. Принципиальным отличием данных сенсоров является использование в качестве аналитического сигнала потенциала Доннана. Это позволяет нивелировать влияние миграции и диффузии на аналитический сигнал, составляющих проблему для известных ИСЭ и повысить, таким образом, точность, стабильность и чувствительность анализа. Другим преимуществом ПД-сенсоров является использование ионообменных полимеров (в том числе наномодифицированных [6]) без нанесения активного биологического или химического слоя. Следует отметить, что для создания потенциометрической мультисенсорной системы в первую очередь необходимо исследовать электрохимические свойства водных растворов органических электролитов.

### Результаты и их обсуждение

При выборе ионной формы ПСП для организации ПД-сенсора были исследованы полимеры в калиевой, водородной и натриевой формах, при контакте которых со смешанными водными растворами на границах ионообменник/раствор устанавливаются соответствующие квазиравновесия:



Максимальная чувствительность к ионам новокаина характерна для сенсоров на основе ПСП в калиевой и натриевой формах. Низкая чувствительность к катионам новокаина сенсора на основе ПСП в водородной форме может быть обусловлена во-первых, протеканием гетерогенной протолитической реакции (5) перезарядки однозарядных катионов новокаина в фазе раствора в двухзарядные в фазе ионообменника, во-вторых, вкладом ионов гидроксония (3) в формирование аналитического сигнала.

Следует отметить, что ПД-сенсор на основе ПСП в калиевой форме характеризуется высокой чувствительностью ко всем определяемым компонентам, что обеспечивает высокие значения факторов чувствительности и неселективности и дает основания ожидать соизмеримые вклады ионов новокаина, калия и натрия в формирование отклика ПД-сенсора в многокомпонентных растворах. Низкий фактор

неселективности ИСЭ может привести к незначимым угловым коэффициентам в многомерных градуировочных уравнениях. Однако при наличии в массиве ПД-сенсора, перекрестно чувствительного ко всем определяемым компонентам, главным критерием при выборе ИСЭ становится стабильность отклика.

Для описания свойств исследуемых смешанных растворов использовали модели регрессионного анализа без и с учетом взаимодействия факторов. Показано, что использование калибровочных уравнений, учитывающих взаимодействие факторов, позволяет снизить ошибки ПД-сенсора и натрий-селективного электрода в 2,4 и 3,3 раза соответственно, в то время как ошибка калий-селективного электрода остается неизменной. Таким образом, для расчета концентраций компонентов в исследуемых растворах на основании значений откликов ПД-сенсора, калий- и натрий-селективных электродов, измеренных относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, пользовались системой уравнений:

$$\begin{cases} E_I = -122 + 14 \cdot p\text{NovH} + 16 \cdot p\text{K} + 21 \cdot p\text{Na} - 5 \cdot p\text{NovH} \cdot p\text{K} - 5 \cdot p\text{NovH} \cdot p\text{Na} - 5 \cdot p\text{K} \cdot p\text{Na}, \\ E_{II} = 359 - 41 \cdot p\text{K}, \\ E_{III} = -90 + 15 \cdot p\text{NovH} + 14 \cdot p\text{K} + 30 \cdot p\text{Na} - 9 \cdot p\text{NovH} \cdot p\text{Na} - 9 \cdot p\text{K} \cdot p\text{Na}. \end{cases}$$

Относительная ошибка определения концентраций компонентов в смешанных водных растворах, определенная методом «введено/найдено», не превышала 10%. Аналогичные исследования были проведены для смешанных водных растворов  $\text{LiHCl} + \text{KCl} + \text{NaCl}$ .

*Авторы выражают благодарность к.х.н. зав. лабораторией мембранных процессов ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург, Россия) Тимофееву Сергею Васильевичу за предоставление образцов перфторированных сульфокатионитовых полимерных мембран, трубок, стержней. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-03-97505 p\_центр\_a.*

### Список литературы

1. Костарной А.В., Голубицкий Г.Б., Басова Е.М., Будко Е.В., Иванов В.М. // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63, № 6. – С. 566-580.
2. Доронин С.Ю., Чернова Р.К., Гусанова Н.Н. // Журн. анал. химии – 2005. – Т.60, №5 – С.471-478.
3. Кулешова М.И. Анализ лекарственных форм, изготавливаемых в аптеках / М.И. Кулешова, Л.Н. Гусева, О.К. Сивицкая. – пособие. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Медицина, 1989. – 288 с.
4. Пат. 87260 РФ. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Тимофеев С.В., Полуместная К.А., заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. ун-т. – № 2009115481; заявл. 23.04.2009, опубл. 27.09.2009; бюл. № 27, 2 с.
5. Бобрешова О. В., Агупова М.В., Паршина А.В. // Журн. аналит. хим. – 2009. – Т. 6, № 6. – С. 660–665.
6. Бобрешова О.В., Агупова М.В., Паршина А.В., Полуместная К.А. // VII Всероссийская конференция-школа «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)». – 2009, Воронеж. – С. 79.

**Бобрешова Ольга Владимировна** – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии

**Bobreshova Olga V.** – d.c.s., the professor of analytical chemistry department of chemical

химического факультета Воронежского государственного университета

**Паршина Анна Валерьевна** – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета

**Полуместная Ксения Андреевна** – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета

**Янкина Кристина Ю.** – магистрант кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета

faculty, Voronezh state university

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

**Polumestnaja Ksenia A.** – the post-graduate student of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university

**Jankina Christina Ju.** – the undergraduate of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university