



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ по материалам XII Международной конференции «Физико-химические основы ионообменных процессов (ИОНИТЫ-2010)»

УДК 541

Определение сахаров, аминокислот методом высокоэффективной анионообменной хроматографией с амперометрическим детектором

Яшин А.Я.

НПО «Химавтоматика», Москва

Поступила в редакцию 6.05.2010 г.

Аннотация

В статье показаны новые возможности амперометрического детектора в импульсном режиме с золотым электродом для селективного и чувствительного определения сахаров и аминокислот в пищевых продуктах и биологических жидкостях

Ключевые слова: амперометрический детектор, хроматография, моносахара, аминокислоты

In article new possibilities of the amperometric detector in a pulse mode with a gold electrode for selective and sensitive determination of sugars and amino acids in foodstuff and biological liquids are shown

Keywords: amperometric detector, chromatography, monosugar, amino acid

Введение

Определение сахаров востребовано в пищевой промышленности, в медицине, фармацевтике и биотехнологии. Сахара определяют газовой, жидкостной и ионной хроматографией. Для определения методом газовой хроматографии сахара дериватизируют в летучие производные. Дериватизация - дополнительная трудоемкая операция, ухудшающая точность измерения.

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии ВЭЖХ можно разделять сахара без дериватизации. Однако возникают большие проблемы с детектированием. Ранее сахара определялись рефрактометрическим детектором, однако он имеет серьезные недостатки из-за низкой чувствительности и плохой селективности. В последние годы предложены два новых детектора для определения сахаров: по светорассеиванию и амперометрический. Первый детектор дорогой, в нашей стране не производится. Амперометрический детектор с золотым электродом

в импульсном режиме позволяет селективно и с высокой чувствительностью напрямую определять сахара и аминокислоты. Аминокислоты определяются в продуктах питания, в физиологических жидкостях, в кормах для животных жидкостной хроматографией с предварительной их дериватизацией в производные, которые можно определять УФ- или флуориметрическим детекторами. Это связано с тем, что не все аминокислоты можно определять напрямую (без дериватизации) этими детекторами.

Дериватизация, в этом случае, как и в газовой хроматографии дополнительный процесс, который никогда не бывает полным. Таким образом этот процесс удорожает, удлиняет и ухудшает весь анализ, поэтому аминокислотные анализаторы – дорогие приборы. Амперометрический детектор с золотым электродом в импульсном режиме позволяет напрямую детектировать аминокислоты, использование его в составе жидкостного хроматографа позволит упростить и удешевить анализ.

Теоретическая часть

Ранее амперометрический детектор работал при постоянном потенциале. Импульсный режим расширил области применения амперометрического детектирования (АД) на новые классы соединений: моно-, дисахара, олигосахариды и полисахариды, спирты, аминокислоты.

Работа АД в импульсном режиме выполняется автоматически с помощью серии из нескольких кратковременных потенциалов. Потенциал для детектирования выбирается для конкретных смесей. Этот потенциал прикладывается в течение короткого времени. Обычно времена для детектирования варьируются в пределах 100-400 мс. После детектирования в окислительном режиме при положительном потенциале поверхность восстанавливается при отрицательном потенциале в течение 110-400 мс, прежде чем наступает новый цикл. В связи с этим в импульсном режиме амперометрический детектор работает стабильно длительное время.

Эксперимент

Детектор для определения сахаров и аминокислот разработан в НПО «Химавтоматика». На этом детекторе были выбраны оптимальные условия детектирования.

Измерения проводились на жидкостном хроматографе «ЦветЯуза-01» с амперометрическим детектором. Моносахара разделяли на колонке Dionex Carborac PA20 3x150 мм с предколонкой 3x30 мм (США), а аминокислоты на Dionex AminoPac PA1 4,6x250 мм с предколонкой 4,6x30 мм (США). В качестве элюента использовали 5, 10, 25 мМ растворы щелочи. Кран-дозатор фирмы «Риодайн» (США).

Обсуждение результатов

Содержание сахаров в некоторых пробах определяет не только пищевую ценность продуктов, но и их подлинность, в частности присутствие сахарозы (дисахарид) в значительных количествах в некоторых натуральных пищевых продуктах указывает на их фальсификацию. Обычно в таких продуктах в основном

присутствуют глюкоза и фруктоза.

Смеси моносахаров: арабиноза, галактоза, глюкоза, ксилоза и фруктоза можно разделить за 10-12 мин. С разработанной методикой были определены сахара в реальных смесях, в частности в соке и в красном вине, в меде. Большой интерес представляет определение сахаров в биологических жидкостях. Кроме моносахаров возможно определение и полисахаридов. Показана возможность определения содержания сахаров в продуктах ферментативного разложения соломы (производство биотоплива). В последние годы возрос интерес к анализу аминокислот в биотехнологии, при решении задач протеомики, в продуктах функционального и лечебного питания и пр.

Нами подобраны условия прямого определения аминокислот амперометрическим детектором в сильно щелочной среде.

На рис. 1, 2 приведены хроматограммы искусственной смеси моносахаров: арабинозы, галактозы, глюкозы, ксилозы и фруктозы и смеси аминокислот: валина и метионина. На этих рисунках видно, что за короткое время можно полностью разделить эти смеси без большого размывания пиков.

С использованием предложенной методики можно сравнительно быстро определять сахара в реальных смесях, в частности в апельсиновом соке (рис. 3), в красном вине (рис. 4) и в меде (рис.5). В этих пробах определены глюкоза и фруктоза.

Жидкостная хроматография с импульсным амперометрическим детектирование может быть применена в медицине для определения сахаров в биологических жидкостях. В частности, для определения глюкозы в сыворотки крови при разных болезнях (рис.6).

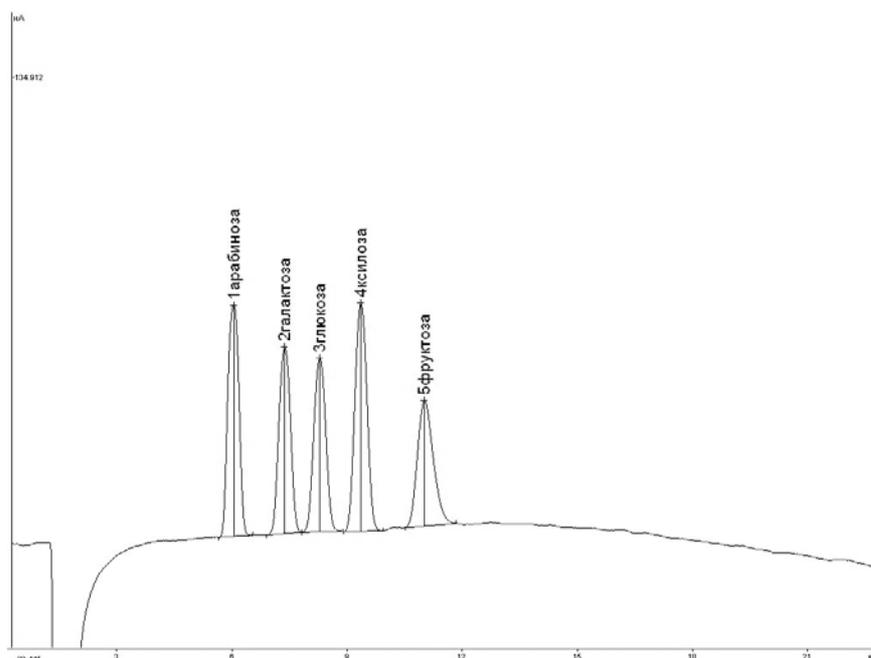


Рис. 1. Хроматограмма смеси арабинозы, галактозы, глюкозы и фруктозы по 1 мг/л. Хроматограф ЦветЯуза-01, импульсный режим, элюент 10мМ щелочь, 0,5мл/мин расход элюента, 20 мкл петля, колонка Dionex Carborac PA20 3x150 с предколонкой

В настоящее время прибор «ЦветЯуза-01» с амперометрическим детектором и золотым рабочим электродом заложен в проект для контроля производства

биотоплива из соломы механоферментативным способом (рис.7). В настоящее время это весьма актуальная проблема. Оперативный контроль сахаров позволяет проводить процесс осахаривания в оптимальном режиме.

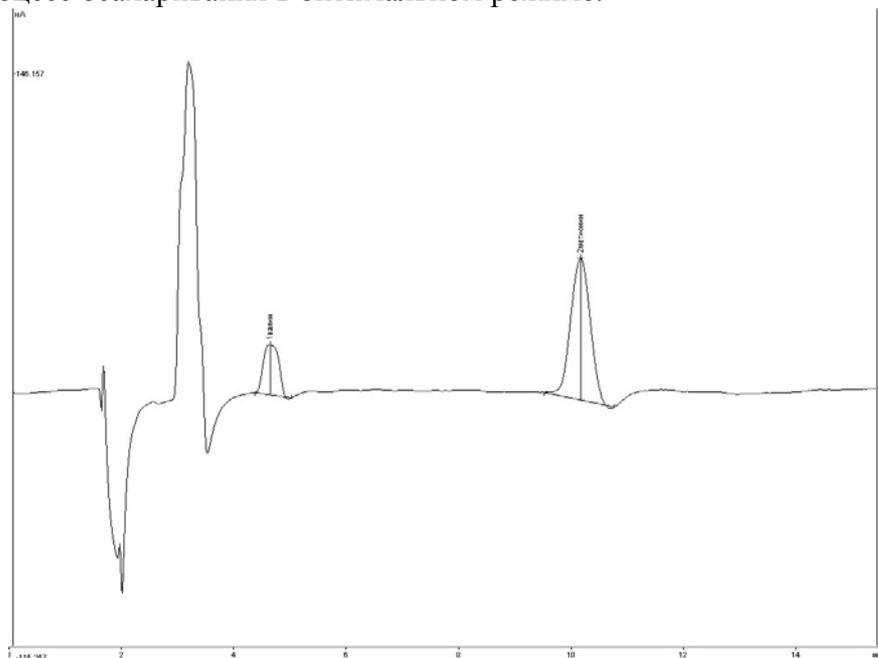


Рис. 2. Хроматограмма смеси валина и метионина по 1 мг/л. Хроматограф ЦветЯуза-01, импульсный режим, элюент 25мМ щелочь, 1мл/мин расход элюента, 20 мкл петля, колонка Dionex AminoPac PA1 с предколонкой

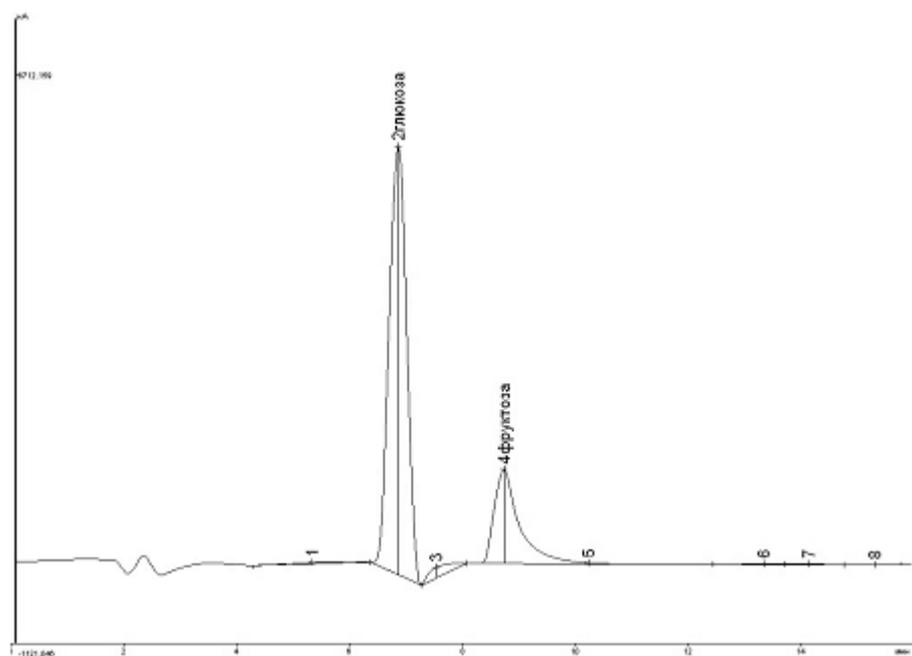


Рис. 3. Хроматограмма апельсинового сока «Я». Хроматограф ЦветЯуза-01, импульсный режим, элюент 5мМ щелочь, 0,3мл/мин расход элюента, 20 мкл петля, колонка Dionex Carborac PA20 3x150 с предколонкой

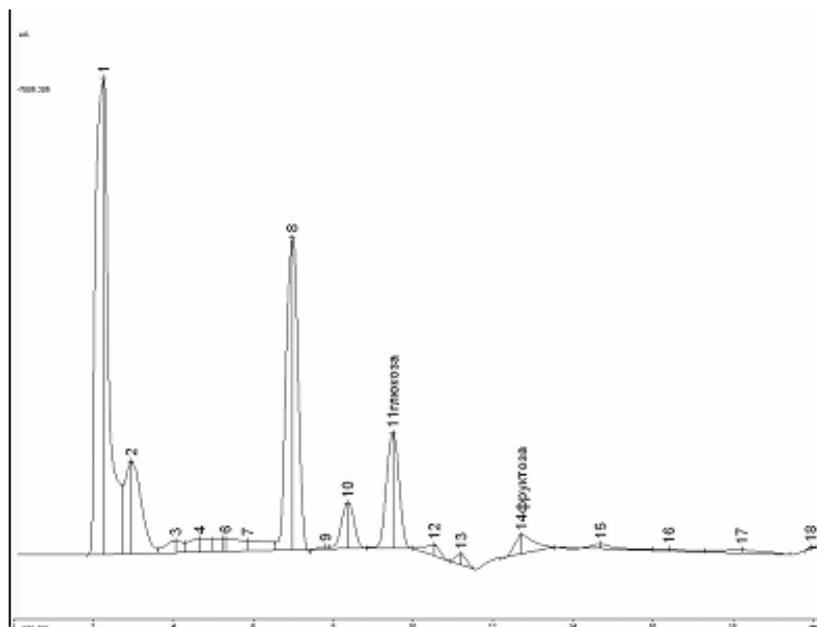


Рис. 4. Хроматограмма красного сухого вина. Хроматограф ЦветЯуза-01, импульсный режим, элюент 5мМ щелочь, 0,3мл/мин расход элюента, 20 мкл петля, колонка Dionex Carborac PA20 3x150 с предколонкой

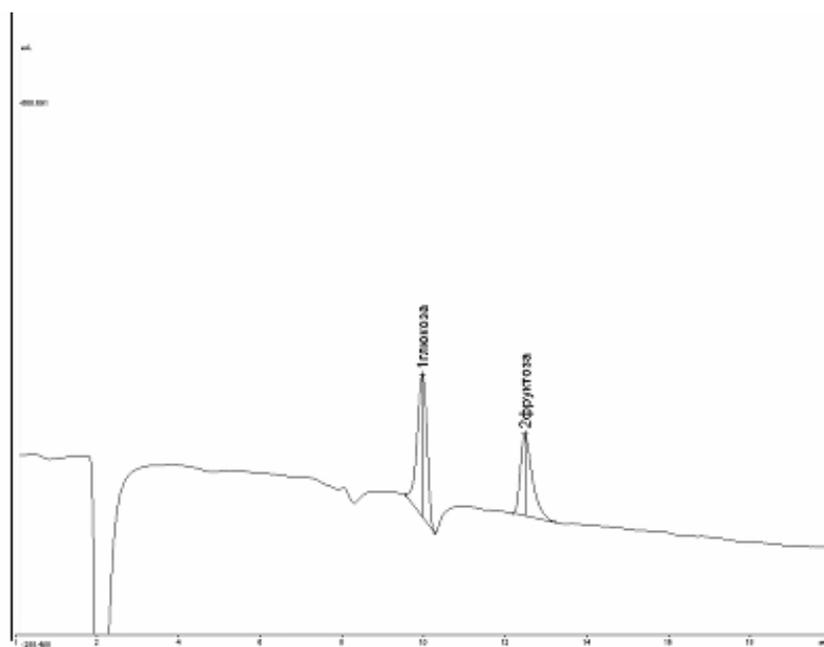


Рис. 5. Хроматограмма меда. Хроматограф ЦветЯуза-01, импульсный режим, элюент 10мМ щелочь, 0,3мл/мин расход элюента, 20 мкл петля, колонка Dionex Carborac PA20 3x150 с предколонкой

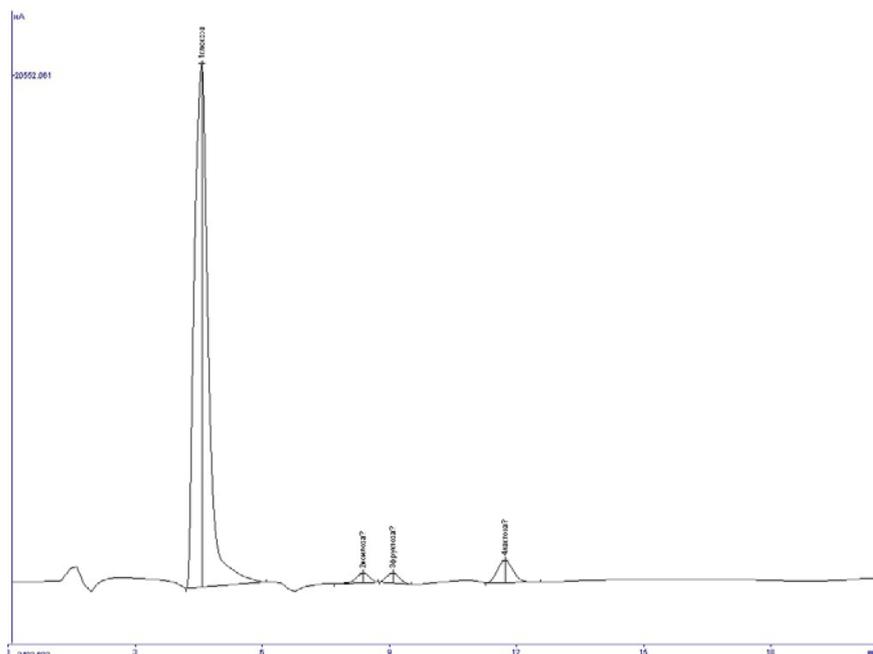


Рис. 6. Хроматограмма сыворотки крови человека после инфаркта. Хроматограф ЦветЯуза-01, импульсный режим, элюент 10мМ щелочь, 0,5мл/мин расход элюента, 20 мкл петля, колонка Dionex Carborac PA20 3x150 с предколонкой

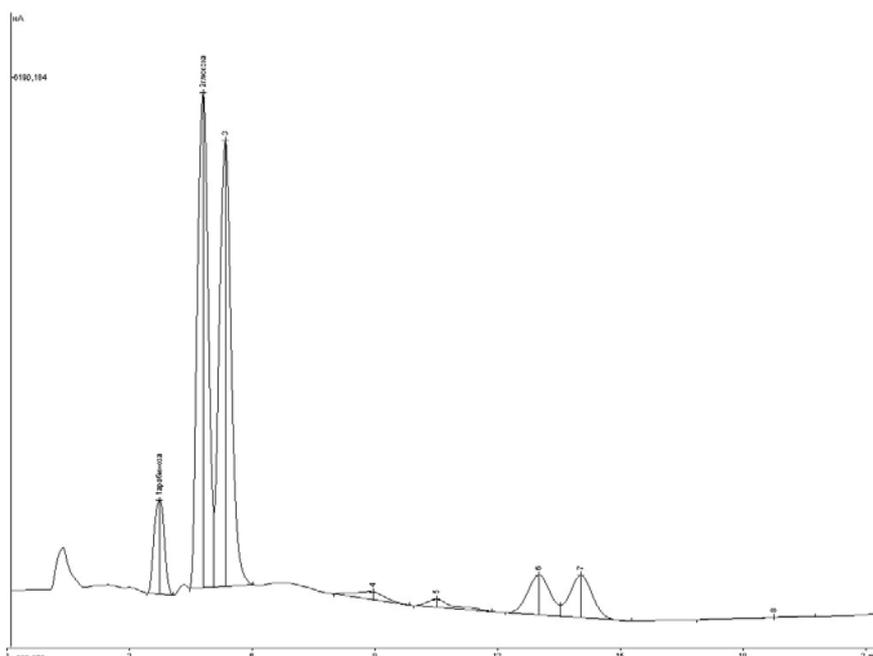


Рис. 7. Хроматограмма сброженного сула. Хроматограф ЦветЯуза-01, импульсный режим, элюент 10мМ щелочь, 0,5мл/мин расход элюента, 20 мкл петля, колонка Dionex Carborac PA20 3x150 с предколонкой

Заключение

Введение новых рабочих измерительных электродов и новых режимов работы значительно расширяет аналитические возможности амперометрического детектирования в жизненно важных областях: определения маркеров заболеваний в

медицине, контроле качества и безопасности пищевых продуктов и напитков, в биотехнологии.

Новые возможности по снижению пределов детектирования и увеличению селективности определения некоторых соединений открываются при использовании электродов, модифицированных ферментами, наночастицами металлов и углеродными нанотрубками.

Список литературы

1. Яшин А.Я. Применение ВЭЖХ с амперометрическим детектированием в жизненноважных областях: медицина, анализ пищевых продуктов, экология. В книге «Хроматография на благо России». Под ред. д.х.н. А.А.Курганова. Москва. изд-во «Граница». 2007. С. 390-420.

2. Яшин А.Я. Амперометрическое детектирование в ВЭЖХ. Новые достижения в технологии измерительных электродов// Приборы. 2009. т.106. №4. С.57-62.

3. Яшин А.Я. Инжекционно-проточная система с амперометрическим детектором для селективного определения антиоксидантов в пищевых продуктах и напитках// Рос.хим.ж. (Ж.хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). 2008. т.52. №2. С.1-6.

4. Колдыбаев С.Г., Яшин А.Я., Арсеньев Д.В. Новая хроматографическая аппаратура для контроля производства биотоплива из непищевых продуктов// Приборы. 2009. т.53. №9. С.38-41.

Яшин Александр Яковлевич – место работы: ОАО НПО «Химавтоматика», НТЦ «Хроматография», начальник отдела хроматографии НТЦ «Хроматография» НПО «Химавтоматика», Москва, тел. (499) 181-14-02

Yashin Alexander Ya. - a work place: Open Stock Society NPO "Khimavtomatika", scientific and technological centre "Chromatography", the chief of department of a chromatography of scientific and technological centre "Chromatography" Open Stock Society NPO "Khimavtomatika", Moscow, e-mail: yashinchrom@mail.ru,

УДК 541

О некоторых теоретических моделях кинетики сорбции и десорбции и их взаимосвязи

Золотарев П.П.

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

Хамизов Р.Х., Груздева А.Н.

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

Поступила в редакцию 26.07.2010 г.

Аннотация

Обсуждаются модели внутридиффузионной и внешнедиффузионной кинетики сорбции и десорбции для ионообменных сорбентов. Прослеживается связь между ними. Рассматриваются проблемы, стоящие в этой области.

Ключевые слова: ионообменные сорбенты, кинетика сорбции, десорбции, теорема соответствия

The models for particle and film diffusion kinetics of sorption and desorption on ion-exchange resins are discussed. The connections between them are retraced. Problems in this area are considered.

Keywords: ion-exchange resins, sorption and desorption kinetics, theorem of correspondence

Введение

Современные тенденции практической реализации сорбционных и хроматографических процессов в аналитической химии и других областях связаны с миниатюризацией приборов и устройств, использующих такие процессы. В свою очередь, это приводит к необходимости более глубокого изучения кинетики сорбционных процессов, т.к. в миниатюрных колонках и устройствах сорбционные и хроматографические процессы уже не будут квазиравновесными, как в классическом случае. Поэтому роль кинетики сорбции в таких случаях существенно возрастает. Возникает также необходимость глубокого понимания кинетики десорбционных процессов, которые в меньшей степени изучены к настоящему времени, хотя их роль не менее важна. Десорбция существенна не только потому, что сорбенты, как правило, должны после сорбции в дальнейшем регенерироваться. Она важна и вследствие того, что многие современные аппараты и устройства, которые используют сорбенты, работают в циклических или близких к таковым условиях. Особо отметим также, что некоторые устройства, содержащие сорбенты, например, аналитические приборы, использующие сорбционные накопители или сенсоры [1], работают в чисто кинетическом режиме.

В связи со сказанным целесообразно оценить основные характеристики рассматриваемых моделей, их связь между собой, степень изученности к настоящему моменту, что и будет сделано. Рассмотрение будет вестись применительно к ионообменным сорбентам.

Модели внутридиффузионной кинетики сорбции и десорбции для ионообменных сорбентов

Основой указанных феноменологических моделей является нелинейное уравнение внутренней диффузии в ионите с переменным, зависящим от концентрации, коэффициентом внутренней диффузии D [2 – 4]. Зависимость коэффициента D от концентрации сорбируемого иона \bar{c} будем определять, в общем случае, из опытных данных путем корректного решения так называемой «обратной» задачи.

Запишем уравнение внутренней диффузии для рассматриваемых сорбентов в виде

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = \text{div}[D(\bar{c}) \text{grad}(\bar{c})] \quad (1)$$

Здесь $\bar{c}(x, y, z, t)$ – локальная концентрация сорбируемого (десорбируемого) иона в точке среды (x, y, z) в момент времени t , $D(\bar{c})$ – переменный коэффициент внутренней диффузии.

Имея в виду уравнение (1), выпишем задачи внутридиффузионной кинетики сорбции и десорбции для наших сорбентов и обсудим их более детально. Ради простоты ограничимся далее одномерными моделями. Конкретно, исследуем зерно ионообменного сорбента в виде пластины (цилиндра или призмы с непроницаемой боковой поверхностью и проницаемыми торцевыми) толщиной $2R$. Считаем, что одной торцевой поверхности такого зерна соответствует координата $x = 0$. Тогда ввиду симметрии при расчетах можно задействовать только половину зерна $0 \leq x \leq R$ ($x = R$ тогда центр зерна). В центре из-за симметрии процессов сорбции (десорбции), поток массы сорбтива отсутствует.

При сделанных допущениях задачи внутридиффузионной кинетики сорбции и десорбции могут быть записаны так:

При сорбции имеем:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(\bar{c}) \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \right]; \quad 0 \leq x \leq R \quad (2)$$

$$\bar{c}(0, t) = \bar{c}_\infty, \quad \bar{c}(x, 0) = 0, \quad \left. \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \right|_{x=R} = 0 \quad (3)$$

При десорбции уравнение (2), очевидно, сохраняется, другими будут граничные и начальные условия:

$$\bar{c}(0, t) = 0, \quad \bar{c}(x, 0) = \bar{c}_\infty, \quad \left. \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \right|_{x=R} = 0 \quad (4)$$

Часто зависимость D от \bar{c} представляют в экспоненциальном виде:

$$D = D_0 \Psi(\bar{c}), \quad \Psi(\bar{c}) = \exp(\alpha \cdot \bar{c}) \quad (5)$$

Здесь D_0 и α – постоянные величины. Параметр D_0 , имеющий размерность D , всегда положительный. Постоянная α может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Это соответствует возрастанию или убыванию величины D с ростом концентрации \bar{c} .

Другой, хотя и менее универсальной зависимостью $D(\bar{c})$ является линейная:

$$D = D_0 \Psi(\bar{c}), \quad \Psi(\bar{c}) = (1 + \lambda \cdot \bar{c}) \quad (6)$$

Эта зависимость следует из формулы (5), если $\alpha \cdot \bar{c} \ll 1$, ($\lambda \equiv \alpha$, $\lambda \alpha \ll 1$).

Возможна и ступенчатая аппроксимация зависимости $D(\bar{c})$, в какой-то мере аналогичная приближенной замене нелинейной изотермы кусочно-линейной («ломаной») в классической модели внутридиффузионной кинетики сорбции для молекулярных сорбентов [5].

Обсудим указанную аппроксимацию конкретно на примере сорбционной модели (2), (3). Разобьем всю область изменения концентрации $(0, \bar{c}_\infty)$ на n ($n \geq 2$) участков. На каждом из них будем считать $D = D_i = \text{const}$ ($i = 1, \dots, n$) и равной среднему значению $D(\bar{c})$ в этом интервале $\Delta \bar{c}$. Простейший случай – $n = 2$. Указанная аппроксимация использовалась, например, в работе [6].

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

Введем новую зависимую переменную

$$\bar{c}' = \bar{c}_\infty - \bar{c} \quad (7)$$

Тогда вместо задачи кинетики десорбции (2), (4) получаем такую задачу кинетики сорбции

$$\frac{\partial \bar{c}'}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_0 \Psi_1(\bar{c}') \frac{\partial \bar{c}'}{\partial x} \right]; \quad 0 \leq x \leq R \quad (8)$$

$$\bar{c}'(0, t) = \bar{c}_\infty, \quad \bar{c}'(x, 0) = 0, \quad \left. \frac{\partial \bar{c}'}{\partial x} \right|_{x=R} = 0$$

Где введено обозначение

$$\Psi_1(\bar{c}') = \Psi(\bar{c}_\infty - \bar{c}') \quad (9)$$

Таким образом, задача внутридиффузионной кинетики десорбции (2), (4) при введении новой зависимой переменной $\bar{c}' = \bar{c}_\infty - \bar{c}$ преобразуется в задачу внутридиффузионной кинетики сорбции для другой («соответствующей») зависимости коэффициента диффузии от концентрации

$$D_1(\bar{c}') = D_0 \Psi_1(\bar{c}') = D_0 \Psi(\bar{c}_\infty - \bar{c}') \quad (10)$$

Нетрудно видеть, что

$$\Psi_1(0) = \Psi(\bar{c}_\infty), \quad \Psi_1(\bar{c}_\infty) = \Psi(0) \quad (11)$$

Если, например, функция $\Psi(\bar{c})$ на участке $[0, \bar{c}_\infty]$ – монотонно возрастающая, то $\Psi_1(\bar{c}')$ на таком же участке монотонно убывает, и наоборот.

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

$$\Psi\left(\frac{c_\infty}{2}\right) = \Psi_1\left(\frac{c_\infty}{2}\right) \quad (12)$$

Применение преобразования (7) к $D(\bar{c}) = D_0 \Psi(\bar{c})$ с учетом соотношений (10)-(12) позволяет построить зависимости «соответствия» $\Psi_1(\bar{c}')$ и $D_1(\bar{c}')$, по известным зависимостям $\Psi(\bar{c})$ и $D(\bar{c})$.

Таким образом, решение задачи внутридиффузионной кинетики десорбции (2), (4) может быть сразу выписано, если известно решение задачи внутридиффузионной кинетики сорбции для «соответствующей» ей зависимости коэффициента внутренней диффузии от концентрации, и наоборот.

На начальной стадии рассматриваемых процессов сорбции и десорбции можно считать $R = \infty$. Тогда их решения при самых общих предположениях о зависимости $D(\bar{c})$ сводятся к решению обыкновенного нелинейного дифференциального уравнения второго порядка:

$$\frac{d}{d\eta} \left[\Psi(\bar{c}) \frac{d\bar{c}}{d\eta} \right] + 2\eta \frac{d\bar{c}}{d\eta} = 0, \quad \eta = \frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}, \quad 0 \leq \eta < \infty \quad (13)$$

С граничными условиями для сорбции

$$\bar{c}(0) = \bar{c}_\infty, \quad \bar{c}(\infty) = 0, \quad \bar{c} = \bar{c}(\eta) \quad (14)$$

Решение задачи (14), (15) было получено для линейной, степенной и ряда других зависимостей $D(\bar{c})$ (см. обзор [7]). Полученные решения могут служить, например, для проверки корректности различных приближений и численных методов, которые могут использоваться при нахождении полного решения модели (2), (3).

Важно также отметить, что решение задачи (13), (14), в общем случае должно зависеть от вида зависимости коэффициента $D(\bar{c})$.

Если в диапазоне $[0, \bar{c}_\infty]$ изменения $D(\bar{c})$ не очень велики, то имеет место такое приближенное решение задачи (14), (15)

$$\frac{\bar{c}(x,t)}{\bar{c}_\infty} = \begin{cases} [1-x/h(t)]^n, & 0 \leq x \leq h(t) \\ 0, & h(t) \leq x < \infty \end{cases} \quad (15)$$

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

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

Как показано в [8, 9], оптимальным указанное приближенное решение (16) является при ($n=3$). Оно дает вполне удовлетворительное совпадение с соответствующим численным решением [4] при линейной зависимости (6) коэффициента D от концентрации \bar{c} .

Вводя понятие кинетической кривой сорбции:

$$F_c(t) = \frac{1}{R} \int_0^R \frac{\bar{c}(x,t)}{\bar{c}_\infty} dx, \quad F_c(0) = 0, \quad (16)$$

с учетом (19) для начального участка кинетической кривой сорбции получим

$$F_c(t) \approx k \left(\frac{t}{t_c} \right)^{1/2}, \quad t_c = \frac{R^2}{D(\bar{c}_\infty)} = \frac{R^2}{D_0 \Psi(\bar{c}_\infty)} \quad (17)$$

здесь t_c —характерное время сорбции, k —некоторая численная постоянная.

Таким образом, при не очень больших изменениях величины $D(\bar{c})$ в характерное время сорбции t_c входит, в первом приближении, только значение коэффициента диффузии при максимальной концентрации $\bar{c} = \bar{c}_\infty$.

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

Применением преобразования (7) задача десорбции (2), (4) сводится, как указывалось к задаче сорбции для другой зависимости коэффициента внутренней диффузии – зависимости «соответствия» – $D_1(\bar{c}')$ – (10). В частности, для начальной стадии процесса сорбции в условиях небольших изменений $D_1(\bar{c}')$, используя (17) будем иметь

$$F'_c(t) \approx k \left(\frac{t}{t'_c} \right)^{1/2}, \quad t'_c = \frac{R^2}{D_1(\bar{c}_\infty)} = \frac{R^2}{D_0 \Psi_1(\bar{c}_\infty)} \quad (18)$$

С учетом соотношений (11), вместо (18) для времени t'_c получаем

$$t'_c = \frac{R^2}{D_0 \Psi(0)} = \frac{R^2}{D(0)} \quad (19)$$

Переходя теперь к начальной стадии процесса внутридиффузионной десорбции и вводя характерное время десорбции – t_δ и кинетическую кривую десорбции F_δ , будем, как очевидно, иметь

$$t_\delta = t'_c, \quad dF_\delta = -dF'_c, \quad F_\delta(0) = 1 \quad (20)$$

Проводя несложные преобразования (20) с учетом (18) и (19), для начального участка F_δ получаем

$$F_{\partial}(t) \approx 1 - k \left(\frac{t}{t_{\partial}} \right)^{1/2}, \quad t_{\partial} = \frac{R^2}{D(0)} = \frac{R^2}{D_0 \Psi(0)} \quad (21)$$

Формулы (19) – (21) показывают, что при небольших изменениях $D(\bar{c})$ в характерное время десорбции и выражение для начального участка кинетической кривой десорбции входит не вся зависимость коэффициента внутренней диффузии от концентрации $D(\bar{c})$, а только значение D при концентрации $\bar{c} = 0$.

Из рассмотренной выше теоремы «соответствия» и приближенных выражений (17) и (21) следуют также важные выводы.

1. Ввиду зависимости коэффициента внутренней диффузии D от концентрации \bar{c} процессы сорбции и десорбции в рассматриваемых системах несимметричны даже при относительно небольших изменениях \bar{c} .

2. Различие между указанными процессами сорбции и десорбции тем больше, чем больше разница между коэффициентами диффузии $D(0)$ и $D(\bar{c}_{\infty})$.

3. Если коэффициент внутренней диффузии D возрастает с концентрацией \bar{c} , то процесс десорбции протекает медленнее, чем процесс сорбции. Если коэффициент D убывает с возрастанием концентрации \bar{c} , то процесс десорбции протекает быстрее, чем процесс сорбции.

4. Если проводить аналогию между рассматриваемой моделью и известной сорбционно-кинетической моделью для молекулярных сорбентов с жестким скелетом [11], то случай возрастания D с \bar{c} аналогичен для последней случаю выпуклых изотерм сорбции, а случай убывания D с возрастанием \bar{c} – вогнутых.

Кинетические зависимости. Время процесса. Случай внешнедиффузионной кинетики

Важнейшими характеристиками рассматриваемых процессов являются кинетические кривые и времена сорбции (десорбции). Последние могут быть определены, например, таким образом.

Пусть $F_c(t)$ – кинетическая кривая сорбции. Как известно,

$$F_c(t) = M_c(t)/M_{\infty} \quad (22)$$

здесь – масса сорбтива, вошедшая в зерно сорбента к моменту времени t , M_{∞} – полная масса сорбтива, которая может зайти в зерно сорбента в данных условиях ($0 \leq F_c \leq 1$)

Для десорбции $M_{\partial}(t)$ – масса сорбтива, остающаяся в зерне сорбента к моменту t , а M_{∞} – полная возможная масса сорбтива (при $t = 0$). Для этого процесса часто оперируют и другой величиной – $H(t)$:

$$F_{\partial}(t) = M_{\partial}(t)/M_{\infty}, \quad H(t) = 1 - F_{\partial}(t) \quad (23)$$

Величина $H(t)$ относится к сорбтиву, вышедшему из зерна сорбента к моменту t .

Определим время сорбции t_c как время, при котором $F_c(t)$ достигнет значения 0,9. Время десорбции t_{∂} определим как время, при котором F_{∂} достигнет значения 0,1 ($H(t) = H(t_{\partial})$ достигнет значения 0,9). Мы видим, что вычисление указанных времен требует знания кинетических кривых сорбции и десорбции.

Степень асимметрии процессов десорбции и сорбции для одних и тех же условий определяется отношением указанных времен t_{σ}/t_c . Следует констатировать, что для моделей внутридиффузионной кинетики сорбции (десорбции) систематический расчет указанных величин не проводился. Намечены лишь некоторые приближенные подходы для определения $F(t)$ [9, 7]. Разработка эффективных способов расчета $F(t)$, t_c , t_{σ} стоит на повестке дня.

В то же время указанные величины, как и другие параметры, могут быть, как показано в [10], без особого труда рассчитаны для моделей внешнедиффузионной сорбции (десорбции). Ценность этих достаточно простых моделей заключается в том, что они дают правильную качественную (а в случае внешнедиффузионной кинетики и количественную) картину обсуждаемых процессов. В то же время их можно рассчитать для сложных выпукло-вогнутых и вогнуто-выпуклых изотерм сорбции, встречающихся на практике, переменной концентрации сорбтива в потоке и т.д. Поэтому остановимся кратко на этих моделях, учитывая уже имеющуюся публикацию [10].

Для произвольных изотерм сорбции процессы внешнедиффузионной сорбции и десорбции в отдельном зерне ионообменного сорбента могут быть описаны такими дифференциальными уравнениями и условиями

Для сорбции

$$\frac{da}{dt} = \beta[c_0 - \varphi(a)]; t = 0; a = 0 \quad (24)$$

для десорбции:

$$\frac{da}{dt} = -\beta\varphi(a); t = 0; a = a_0 \quad (25)$$

Здесь t – время, $a(t)$ – средняя по зерну концентрация сорбтива в момент t (в единицах массы на единицу объема зерна), β – локальный коэффициент внешнего массопереноса (массообмена) (размерность t^{-1}), c_0 – концентрация сорбтива в окружающем зерно сорбента пространстве.

Изотерма сорбции

$$a = f(c), c_0 = \varphi(a_0), a_0 = f(c_0)$$

где функция $c = \varphi(a)$ является обратной по отношению к функции $a = f(c)$.

Введем новую зависимую переменную

$$a' = a_0 - a \quad (26)$$

Подстановка (26), например, в (24) дает

$$\frac{da'}{dt} = -\beta\varphi_1(a'), t = 0; a' = 0 \quad (27)$$

При этом

$$\varphi_1(a') = \varphi(a_0) - \varphi(a_0 - a'), c_0 = \varphi(a_0) \quad (28)$$

Таким образом, рассмотрена теорема соответствия для случая внешнедиффузионной кинетики. А именно: при замене зависимой переменной (26) задача кинетики сорбции для изотермы $c = \varphi(a)$ переходит в задачу кинетики десорбции для изотермы соответствия

$$c = \varphi_1(a'), \varphi_1(a') = \varphi(a_0) - \varphi(a_0 - a') \quad (29)$$

нетрудно показать, что выпуклой изотерме $c = \varphi(a)$ соответствует вогнутая изотерма $c = \varphi_1(a')$, и наоборот.

Уравнения (24) и (25) могут быть проинтегрированы. Для процесса сорбции тогда получаем

$$\int_0^q \frac{dy}{1 - (\varphi(a_0 y)/a_0)(a_0/c_0)} = \frac{c_0}{a_0} \tau, \quad q = a/a_0 \quad (30)$$

для десорбции имеем:

$$\int_q^1 \frac{dy}{\varphi(a_0 y)/a_0} = \tau, \quad \tau = \beta t \quad (31)$$

Используя выражения (30) и (31), а также приведенные выше определения t_c и t_∂ , получим

$$\tau_c = \left(\frac{a_0}{c_0}\right)^{0,9} \int_0^1 \frac{dy}{1 - (\varphi(a_0 y)/a_0)(a_0/c_0)}, \quad t_c = \tau_c / \beta \quad (32)$$

$$\tau_\partial = \int_{0,1}^1 \frac{dy}{\varphi(a_0 y)/a_0}, \quad t_\partial = \tau_\partial / \beta \quad (33)$$

Степень асимметрии процессов десорбции и сорбции для различных изотерм сорбции определяется отношением характерных времен $t_\partial/t_c = \tau_\partial/\tau_c$.

Используя формулы (32), (33), получаем:

$$\frac{t_\partial}{t_c} = \frac{\tau_\partial}{\tau_c} = \frac{\int_{0,1}^1 \frac{dy}{\varphi(a_0 y)/a_0}}{\left(\frac{a_0}{c_0}\right)^{0,9} \int_0^1 \frac{dy}{1 - (\varphi(a_0 y)/a_0)(a_0/c_0)}} \quad (34)$$

Анализ последней формулы показывает, что отношение характерных времен t_∂/t_c рано единице только в случае линейной изотермы сорбции ($a/a_0 = c/c_0$). Как показано в [10], для произвольных выпуклых изотерм сорбции $t_\partial/t_c > 1$, а для произвольных вогнутых изотерм – $t_\partial/t_c < 1$.

Отметим также следующее. Как видно из формулы (34), соотношение t_∂/t_c никак не зависит от параметра массопереноса β . Оно определяется исключительно видом изотермы сорбции.

В качестве важного примера рассмотрим класс выпуклых изотерм Ленгмюра различной степени кривизны. Такие изотермы широко применяются при описании адсорбции в газах, парах и жидкостях, а также при описании ионного обмена двух равнозарядных ионов [2]. Эти изотермы, как показано в [10], могут быть представлены как

$$q = \frac{w}{(1-p) + pw}, \quad w = c/c_0 \quad (35)$$

Изменяя параметр p от 0 до 1, проходим весь спектр выпуклых изотерм Ленгмюра от линейной ($p = 0$) до прямоугольной ($p \rightarrow 1$). Крутизна обсуждаемых выпуклых изотерм непрерывно увеличивается при изменении параметра p от 0 до 1.

Подстановка выражения для изотермы (35) в общие интегральные формулы (30) и (31) дает в такие выражения для кинетических кривых

Для сорбции:

$$-(1-p) \ln |1-q| + pq = \tau_1, \quad \tau_1 = \tau/(a_0/c_0) \quad (36)$$

Для десорбции:

$$\ln q + p(1-q) = -(1-p)\tau_1 \quad (37)$$

В случае изотерм Ленгмюра вместо общей формулы (34) получаем

$$m = \frac{\tau_{\partial}}{\tau_c} = \frac{t_{\partial}}{t_c} = \frac{1 - 0,39p}{(1 - p)(1 - 0,61p)} \quad (38)$$

Из (38) видно, что отношение t_{∂}/t_c непрерывно возрастает с увеличением параметра p крутизны изотермы (при $p \rightarrow 1$ $m \rightarrow \infty$)

Конкретная зависимость t_{∂}/t_c от параметра p и многие другие важные зависимости приведены в [10].

Заключение

1. С помощью теоремы соответствия установлена связь между процессами десорбции и сорбции в случае внешнедиффузионной и внутринедиффузионной кинетики.

2. Получены эффективные формулы для расчета кинетических кривых, времен сорбции и десорбции и других важных характеристик для внешнедиффузионной кинетики сорбции и десорбции и произвольных изотерм сорбции.

3. Изучена начальная стадия внутринедиффузионной кинетики сорбции и десорбции для произвольных, но не очень сильных зависимостей коэффициента внутренней диффузии от концентрации. Получены аналитические выражения для основных характеристик указанных процессов. Проведен их анализ.

Список литературы

1. Хамизов Р.Х., Груздева А.Н., Мясоедова Г.В., Кумахов М.А., Золотарев П.П. Химические сенсоры для анализа растворов на основе ионообменных и сорбционных материалов // Сорбционные и хроматографические процессы, Воронеж, 2005, т. 5, вып. 4, с. 448 – 460.
2. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 331 с
3. Гельферих Ф. Иониты М.: Из-во иностр. лит-ры, 1962. 490 с
4. Crank J. The mathematics of diffusion. Oxford: Clarendon press, 1956. 347 p
5. Золотарев П.П. К кинетике процесса адсорбции в зернах сорбента для случая нелинейной изотермы // Теор. основы хим. технологии. 1969. Т. 3. № 6. С. 854 - 859.
6. Золотарев П.П., Радужкевич Л.В. О внутренней диффузии в зерне адсорбента при переменном коэффициенте диффузии и нелинейной изотерме // ЖФХ. 1970. Т. 44. № 1. С. 244 – 246
7. Райченко А.И. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наукова Думка, 1981. 392 с.
8. Розеншток Ю.Л. О приближенном решении задач диффузного переноса при переменном коэффициенте диффузии. // ЖФХ. 1965. Т. 39. № 5. С. 1135 – 1142
9. Гудмен Т. // В сб. «Проблемы теплообмена». Ч.1. М.: Атомиздат, 1967. С. 41
10. Золотарев П.П., Груздева А. Н., Хамизов Р.Х. Сравнительный анализ процессов внешнедиффузионной десорбции и сорбции в зернах сорбента для произвольных изотерм сорбции // Сорбционные и хроматографические процессы, 2007. Т. 7. Вып. 1. С. 131 – 139
11. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Из - во АН СССР, 1962. 251 с.

Также следует заметить, что используемые компоненты топлива, такие как несимметричный диметилгидразин склонны к разложению и трансформации по множеству путей и с образованием нескольких десятков соединений, которые также вызывают изменение химии поверхности сплавов.

Для создания оптимальных условий эксплуатации и предотвращения нежелательных последствий во время эксплуатации актуальным является изучение химии поверхности конструкционных материалов и её изменение в процессе эксплуатации. На сегодняшний день существует множество методов исследования поверхности [1]. Однако масс-спектрометрические методы применяются крайне редко, несмотря на ряд существенных преимуществ таких как информативность и экспрессность [2]. В связи с этим, актуальным является применение масс-спектрометрического метода. Метод масс-спектрометрии с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией является удобным и экспрессным методом исследования поверхности и распределения вещества по поверхности. Преимуществом данного метода является чувствительность на уровне 10^{-9} – 10^{-7} атомных процента [3].

Таким образом, целью исследования было выявление дефектов структуры, а сравнение результатов исследования исходных конструкционных материалов и материалов, бывших в эксплуатации, позволило прогнозировать сроки эксплуатации.

Эксперимент

Работа проводилась с использованием масс-спектрометра с источником на основе матрично- и поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации и времяпролётным масс-анализатором Bruker Daltonics Ultraflex II фирмы Bruker (Германия) оснащённым азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм. Режим работы лазера: 50 импульсов с частотой 20 Гц. Масс-спектры регистрировали в режиме отрицательных ионов по пикам молекулярных ионов 165 и 210 Д. Образцы представляли собой выпиленные из стенок топливных баков пластины 1x1 см и толщиной 0,5 см.

Для закрепления образца на поверхности мишени для ионизации использовали двусторонний скотч. На поверхность закреплённого образца наносили растворы мета-нитробензойной и динитробензойной кислот в диметилформамиде. Для достижения равномерного распределения использовали два разных метода: аналоги линейного и радиального режима тонкослойной хроматографии [4]. В первом случае образец материала погружали одной своей стороной на 1 мм в элюент дихлорметан в камере для ТСХ. Элюирование проводили 1 час. Во втором случае образец располагали горизонтально и на его центр равномерно и непрерывно подавали тот же элюент с помощью стеклянного капилляра.

Для исследования состава сплава по глубине использовали масс-спектрометр с ионизацией образца в индуктивно-связанной плазме Agilent 7500 ce фирмы Agilent Technologies (США). Анализ проводили с использованием режима «горячей плазмы» («Hot plasma mode»), мощность плазмы 1500 Вт, количество двухзарядных ионов и оксидов при ионизации не превышало 2 и 1,5% соответственно. Для проведения пробоподготовки с поверхности образцов сплавов специальным инструментом снимали слои по 10 мкм (7 слоёв с каждого образца) и растворяли в концентрированной азотной кислоте при нагревании до 150°C в течение 40 минут. Полученный гомогенный раствор разбавляли в 1000 раз и анализировали на основные элементы указанные в ГОСТе данных сплавов.

Обсуждение результатов

Показано, что линейный режим элюирования не позволяет достичь требуемого эффекта проявления структуры поверхности – по данным масс-спектрометрического исследования нитробензойные кислоты распределяются равномерно по поверхности до границы фронта растворителя как это показано на рис. 1 б). В отличие от линейного режима, при радиальном элюировании распределение вещества крайне неравномерно и наблюдаются «хребты» с повышенной концентрацией соединений и островки с полным отсутствием вещества на поверхности (рис. 1а)). На диаграмме видно, что такие островки образовались в результате сорбции на некоторых областях поверхности нитробензойных кислот, которые концентрируются в областях с отличающейся от поверхности сплава составом, что в говорит об изменении свойств сплавов при контакте с компонентами ракетного топлива.

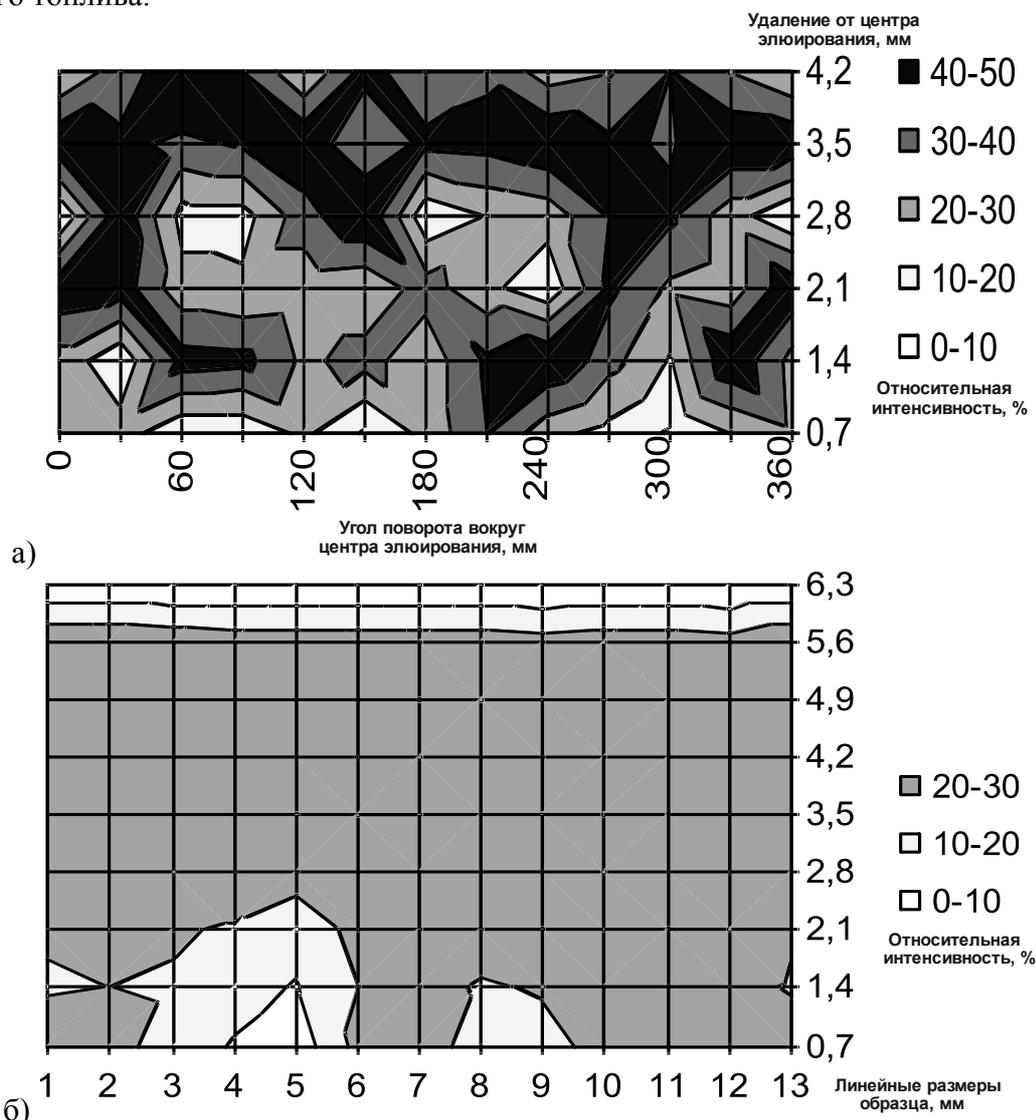


Рис. 1. Диаграмма распределения смеси моно- и динитробензойной кислоты на поверхности сплава Ад-0 бывшего в эксплуатации: а) радиальный режим элюирования вещества, б) линейный режим элюирования вещества

Все эксперименты с неорганическими солями методом масс-спектрометрии с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией трудно поддавались

анализу, что скорее всего связано с невозможностью их элюирования дихлорметаном. В данном случае необходимо подбирать другой элюент.

При работе с галогенидами серебра было обнаружено смещение шкалы масс пропорциональное массе ионных кластеров. Такого эффекта не наблюдалось при работе с другими соединениями так как отношение массы к заряду в масс-спектрах таких соединений не превышало 200 Д в то время как видимое влияние вышеуказанного эффекта наблюдается только в области выше 250 Д. В табл. 1 приведены теоретические и экспериментальные отношения массы к заряду некоторых катионных кластеров. Можно видеть, что различие в теоретических и экспериментальных массах может достигать 15 Д при массах больше 1000 Д. Учитывая, что погрешность в измерении отношения массы к заряду для используемого прибора составляет 0,01% (0,1 Д на массе 1000 Д), ошибка в 15 Д является весьма значительной. Заметим, что данный эффект хорошо воспроизводится и ошибка массы в режиме регистрации положительных ионов наблюдается всегда в большую сторону.

Таблица 1. Сравнение измеренного и теоретического отношения массы к заряду при работе с различными материалами в режиме регистрации положительных ионов.

Теоретическое отношение массы к заряду кластерного катиона, Д	Экспериментальное отношение массы к заряду кластерного катиона при исследовании на сплаве Ад-0, Д	Экспериментальное отношение массы к заряду кластерного катиона при исследовании на сплаве АМг-6, Д
250.9	253.4	254.2
294.9	297.5	298.0
342.9	347.9	349.2
394.9	297.5	398.5
482.8	487.1	488.1
536.9	540.0	541.4
576.9	582.3	586.0
670.7	674.2	675.7
812.7	820.9	824.3
1046.3	1054.4	1060.6

Обратный эффект, но в значительно меньшей степени, наблюдается и в режиме регистрации отрицательных ионов. В отличие от режима регистрации положительных ионов, описываемый эффект здесь заметен только при массе более 500 Д и для самых больших кластеров с массами около 1000 Д абсолютная ошибка составляет 5 Д или 0,5%, что тем не менее гораздо больше точности измерения масс. Данный эффект обусловлен отсутствием заземления образца закреплённого на поверхности мишени, что приводит к образованию на его поверхности остаточного отрицательного электрического заряда, который влияет на начальную скорость движения ионов, что приводит к изменению их скорости в результате увеличения (для отрицательных ионов) или уменьшения (для положительных ионов) передаваемой им кинетической энергии ускоряющего напряжения и, как следствие, к неверному определению отношения массы к заряду при использовании времяпролётного масс-анализатора, откалиброванного в стандартных условиях.

Из вышесказанного следует, что даже при работе в области низких масс возможно проявление данного эффекта приводящего к неверному определению

отношения массы к заряду. Таким образом, при разработке данной методики точное определение величины отношения массы к заряду является одним из критериев успешного исследования состояния поверхности.

Следовательно, для получения адекватных результатов по разрабатываемой методике необходим метод получения точных величин отношения массы к заряду. Данная проблема может быть решена на используемом оборудовании благодаря простой в исполнении калибровке шкалы масс при регистрации масс-спектров калибровочного соединения с исследуемой незаземлённой поверхностью. Предположительно при этом ошибка в определении отношения массы к заряду будет скомпенсирована. Обычно подобные приборы калибруются в различных диапазонах масс по различным веществам. Нам же необходима калибровка в узком диапазоне (20-1100 Д). Для такой калибровки мы использовали уже упомянутые галогениды серебра, а именно иодиды, образующие при ионизации группу кластерных ионов с точно известным составом и массой. Проведение калибровки по нескольким ионам позволило ещё более точно определять отношения массы к заряду.

Таблица 2. Сравнение экспериментальных значений отношения массы к заряду калибровочных ионов при использовании стандартной калибровки и калибровки с использованием для ионизации поверхности АМг-6 в режиме регистрации положительных ионов

Калибровочный ион	Теоретическая масса иона, Д	Экспериментальная масса иона при калибровке прибора с использованием обычной мишени, Д	Экспериментальная масса иона при калибровке прибора с использованием поверхности конструкционного материала АМг-6, Д
$\text{Ag}^+[\text{AgI}]$	342.714	349.215	342.692
$\text{Ag}^+[\text{AgI}]_2$	576.524	586.031	576.501
$\text{Ag}^+[\text{AgI}]_3$	812.333	824.334	812.365
$\text{Ag}^+[\text{AgI}]_4$	1046.143	1060.655	1046.212

В табл. 2 приведены четыре калибровочных кластерных иона и их измеренное отношение массы к заряду с использованием стандартной калибровки при ионизации с мишени и при ионизации с поверхности конструкционного материала. Как можно видеть, ошибка измерения действительно компенсируется и максимальная ошибка измерения массы (при более 1000 Д) составляет для сплава АМг-6 0,069 Д, что меньше документальной точности прибора (0,01%).

Таким же образом была проведена калибровка и в режиме отрицательных ионов. Калибровка также позволила достичь удовлетворительной точности в измерении массы. Аналогичные таблице 2 результаты калибровки в режиме отрицательных ионов приведены в табл. 3.

Однако, для полной и надёжной характеристики химии поверхности образца сплава необходимо более детальное исследование. Из литературы известно, что коррозия может происходить не только на поверхности стенок баков, но и в приповерхностных слоях, причём не один метод исследования поверхности не даёт возможность изучения на таком удалении от поверхности, при котором послойным удалением может быть достигнуто дно или проанализирован состав сплава. Согласно некоторым работам, глубина проникновения некоторых корродирующих

примесей может составлять несколько десятков микрометров. В этом случае очаги коррозии могут образовываться под поверхностью и не могут быть зарегистрированы ни методом поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации, ни рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Для такого исследования использовали масс-спектрометр с ионизацией в индуктивно-связанной плазме. Проводили сравнение содержания основных элементов в сплаве с ГОСТ 14838-78 и 21631-76 для Ад-0 и АМг-6 соответственно. Требования ГОСТов приведены в табл. 4.

Таблица 3. Сравнение экспериментальных значений отношения массы к заряду калибровочных ионов при использовании стандартной калибровки и калибровки с использованием для ионизации поверхности АМг-6 в режиме регистрации отрицательных ионов

Калибровочный ион	Теоретическая масса иона, Д	Экспериментальная масса иона при калибровке прибора с использованием обычной мишени, Д	Экспериментальная масса иона при калибровке прибора с использованием поверхности конструкционного материала АМг-6, Д
[AgI]Γ	360.714	360.703	360.709
[AgI] ₂ Γ	596.523	594.455	596.497
[AgI] ₃ Γ	830.333	827.009	830.306
[AgI] ₄ Γ	1066.142	1061.099	1066.069

Таблица 4. ГОСТы по содержанию основных примесей в сплавах Ад-0 и АМг-6

Элемент	ГОСТ 14838-78 (Ад-0) масс %	ГОСТ 21631-76 (АМг-6) масс %
Fe	<0.3	<0.04
Si	<0.3	<0.04
Mn	<0.025	0.5 – 0.8
Ti	<0.1	0.02 – 0.1
Al	99.5	91.1 – 93.6
Cu	<0.02	<0.1
Mg	<0.03	5.8 – 6.8
Zn	<0.07	<0.2

На рис. 2 приведено содержание основных элементов в исследуемых сплавах на различном удалении от поверхности. Как видно из этого рисунка, содержание основных элементов по глубине может меняться довольно значительно, но не выходя за пределы требований ГОСТа. Такое неравномерное распределение говорит о неоднородности сплава не только на поверхности, но и в объёме. Для сплава Ад-0 бывшего в эксплуатации обнаружен значительный разброс содержания элементов по глубине. Стабильные значения содержаний не превышающие при этом требования ГОСТ наблюдаются только в пятом слое и глубже. Данный факт позволяет говорить о неравномерностях в структуре сплава, вызванных изменениями в химии поверхности, которая в данном случае составляет 50 мкм.

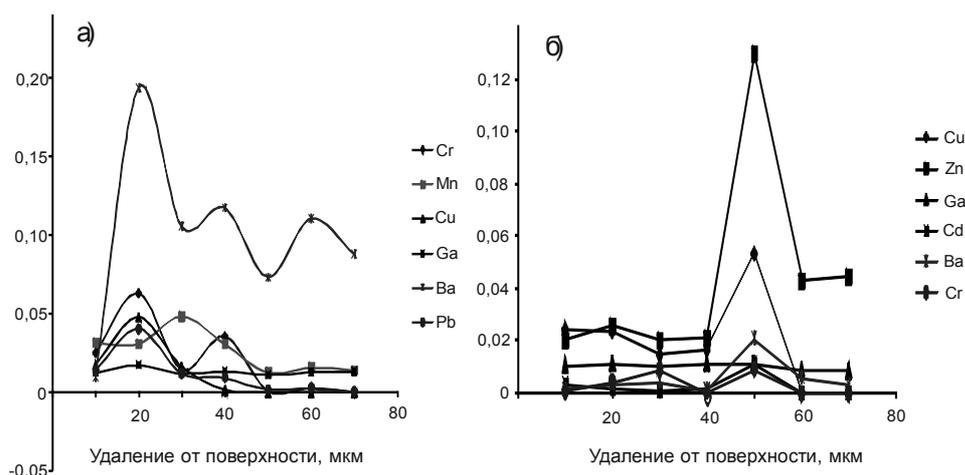


Рис. 2. Содержание некоторых элементов в сплавах Ад-0 (а) и АМг-6 (б) на различной глубине (один слой – 10 мкм) по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)

Для образца сплава АМг-6 (рисунок 2б) обнаружена совсем другая закономерность распределения. Практически все элементы здесь содержатся в одинаковых постоянных и в пределах требований ГОСТ содержаниях. При этом в пятом слое наблюдается значительное возрастание их содержаний. Такое распределение возможно при образовании на поверхности оксидной плёнки. Данное предположение подтверждается низким содержанием элементов до загрязнённого слоя и более высоким после этого слоя. Данные этого эксперимента позволяют судить о толщине оксидной плёнки, которая в данном случае составляет 50 мкм.

Таким образом, масс-спектрометрический подход к изучению поверхности конструкционных материалов позволяет проводить экспрессное и эффективное исследование не только поверхности конструкционных материалов, но и приповерхностных слоёв.

Заключение

Проведено исследование конструкционных материалов исходные Ад-0 и АМг-6 бывших в эксплуатации. Показано, что на их поверхности образовались области с отличающейся химией поверхности, что объясняется длительным воздействием на сплав компонентов ракетного топлива. Методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме исследовано распространение очагов коррозии вглубь материала, что является важной эксплуатационной характеристикой. Обнаружено, что глубина проникновения очагов коррозии внутрь сплава Ад-0 составляет 50 мкм. Сплав АМг-6 в результате эксплуатации приобрёл на своей поверхности оксидную плёнку толщиной 50 мкм, что очевидно не способствовало глубокому проникновению коррозии в сплав.

Список литературы

1. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 568 с.

2. Benninghoven A. Developments in secondary ion mass spectroscopy and applications to surface studies // Surf. Sci. 1975. V. 53. № 3. P. 596–625.

3. Griesser H. S., Kingshott P., McArthur S.L., McLean K.M., Kinsel G.R., Timmons R.B. Surface-MALDI mass spectrometry in biomaterials research // Biomaterials. 2004. V. 25. № 20. P. 4861–4875.

4. Пыцкий И.С., Буряк А.К. Хроматография и масс-спектрометрия продуктов взаимодействия конструкционных материалов и несимметричного диметилгидразина // Тезисы докл. Всероссийской конференции «Хроматография – народному хозяйству». Дзержинск. 2010. С. 116.

Буряк Алексей Константинович – зав. лаб., д.х.н., Институт физической химии и электрохимии имени Фрумкина, Москва, тел. (495) 330-19-29

Пыцкий Иван Сергеевич – аспирант, м.н.с., Институт физической химии и электрохимии имени Фрумкина, Москва

Коломиец Людмила Николаевна – в.н.с., к.х.н., Институт физической химии и электрохимии имени Фрумкина, Москва

Buryak Aleksey K. – Chief of laboratory, Dr. Sc. Chem., The Frumkin's Institute Of Physical Chemistry And Electrochemistry, Moscow

Pyckij Ivan S. – post-graduate student, The Frumkin's Institute Of Physical Chemistry And Electrochemistry, Moscow, e-mail: chrom-ms@mail.ru

Kolomiets Ludmila N – The Frumkin's Institute Of Physical Chemistry And Electrochemistry, Moscow

УДК 541.135.5

Влияние морфологии поверхности анионообменной мембраны МА-41 на механизм переноса ионов в условиях постоянства толщины диффузионного слоя

Бугаков В.В., Заболоцкий В.И., Шарафан М.В.

Кубанский государственный университет, Краснодар

Поступила в редакцию 2.09.2010 г.

Аннотация

Методом вращающегося мембранного диска получены вольтамперные характеристики гетерогенной анионообменной мембраны МА-41 при различных скоростях вращения. Показано, что экспериментальные предельные токи значительно ниже, рассчитанных по теории Левича для анионообменных мембран с гомогенной поверхностью. Предложена модель, описывающая процесс формирования предельного состояния, с учётом наличия на поверхности мембраны активных проводящих участков и инертных областей. Установлено, что вклад электроконвективного переноса электролита через мембрану, приводящий к возрастанию величины предельного тока, невелик, а механизм снижения массопереноса, связанный с микрогетерогенностью поверхности мембраны, является доминирующим.

Ключевые слова: морфология поверхности, предельный ток, анионообменная мембрана, вращающийся мембранный диск, перенос ионов

Using the rotating membrane disk method current-voltage characteristic of heterogeneous anionexchange membrane MA-41 were measured under different rotating velocities. It was shown that experimental limiting currents are much lower than calculated by the Levich's theory for anionexchange membranes with homogeneous surface. The model describing the limiting state formation mechanism, considering presence of active conductive sites and inert regions at the membrane surface, was proposed.

It was determined, that contribution of the electroconvective electrolyte transport through the membrane, which leads to increase in the limiting current values is small, and that dominant is mechanism reducing the mass transfer related with the membrane surface microheterogeneity.

Keywords: surface morphology, limiting current, anionexchange membrane, rotating membrane disk, ion transfer

Введение

Методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии установлено, что поверхность гетерогенных катионо- и анионообменных мембран является неоднородной [1–3]. Чередование активных проводящих участков и инертных областей полиэтилена искажает первичное распределение электрического поля и влияет на массоперенос при мягких токовых режимах ($i < i_{пр}$) и на сопряженные явления концентрационной поляризации при сверхпределных токовых режимах [4–16]. В ранних работах [4, 5, 8 – 10] при исследованиях в умеренно концентрированных растворах было показано, что уменьшение доли ионообменника в гетерогенных мембранах приводит к уменьшению предельного диффузионного тока. На гомогенных мембранах предельный ток при этих условиях выше, чем на гетерогенных.

В сильноразбавленных растворах (0,01–0,001 М) микрогетерогенность поверхности катионообменных мембран является одной из основных причин возникновения вихревых электроконвективных потоков, частично разрушающих диффузионный слой [17, 18]. В ряде работ [19 – 21] методом вращающегося мембранного диска (ВМД) было показано, что для систем с различными гетерогенными катионообменными мембранами в сильноразбавленных растворах значения предельных токов выше рассчитанных по теории классической электродиффузии Левича.

В тоже время с использованием методов лазерной интерферометрии [22, 23], вольтамперометрии и хронопотенциометрии [7], измерения электрохимических шумов [24–26] установлено, что для анионообменных мембран вклад электроконвекции при $i > i_{пр}$ значительно меньше, чем для катионообменных. Это различие обусловлено, в основном, двумя причинами: меньшими значениями стоковского радиуса и числа гидратации для анионов, по сравнению с этими величинами для катионов, и более высокой скоростью диссоциации воды на поверхности анионообменной мембраны [7, 27]. В связи с этим особенно актуальным является вопрос о влиянии строения поверхности гетерогенных анионообменных мембран на массоперенос ионов электролита.

Целью данной работы являлось изучение влияния морфологии поверхности гетерогенной анионообменной мембраны МА-41 на механизм переноса ионов электролита методом вращающегося мембранного диска.

Объекты исследования и методика эксперимента

Объектом исследования являлась промышленно выпускаемая сильноосновная анионообменная мембрана отечественного производства марки МА-41, функциональными группами которой являются четвертичные аммониевые основания [28]. Изучение электротранспортных свойств мембраны проводилось на установке с вращающимся мембранным диском [29], которая позволяла проводить исследования на индивидуальной мембране в условиях равноступности её

поверхности в диффузионном и гидродинамическом отношениях. Методика эксперимента с ВМД подробно описана и апробирована в работах [19 – 21, 30]. Исследования проводили в растворе хлорида натрия с концентрацией 0,01 М при температуре 25°C. Образцы мембран предварительно подвергались химическому кондиционированию по стандартной методике [31].

Микрофотографии мембран получали с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM 7500F при ускоряющем напряжении 5 кВ и увеличении 200.

Результаты и их обсуждение

Вольтамперные характеристики (ВАХ) электромембранных систем (ЭМС), содержащих исследуемую мембрану МА-41, представлены на рис. 1. Форма ВАХ отличается от классической из-за проявления сопряжённых эффектов концентрационной поляризации.

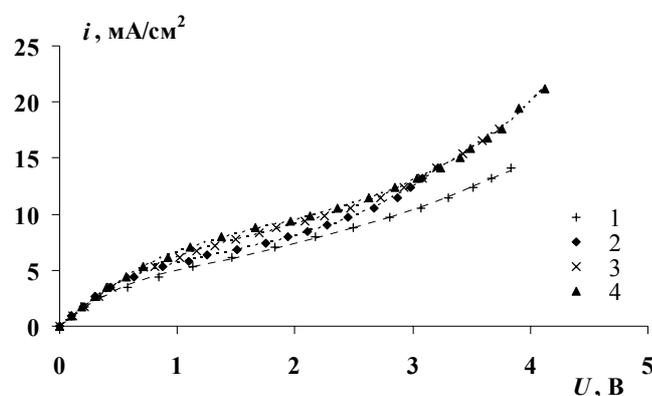


Рис. 1. Общие ВАХ ЭМС, содержащих мембрану МА-41 в 0,01 М растворе NaCl при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин):
1 – 50; 2 – 100; 3 – 300; 4 – 500

Анализ зависимостей предельных токов, найденных методом касательных, от квадратного корня из скорости вращения мембранного диска показывает, что для отечественной гетерогенной мембраны МА-41 вид зависимости отклоняется от линейной (рис. 2). При этом важно отметить, что значения предельных токов $i_{пр}$ значительно ниже рассчитанных по теории классической электродиффузии Левича [32]. Это свидетельствует о том, что при уменьшении толщины диффузионного слоя природа предельного тока перестаёт быть электродиффузионной, а процесс переноса ионов через мембрану лимитируется другим механизмом или осложняется микрогетерогенным строением поверхности мембраны.

Подобный ход зависимости был обнаружен ранее Кулинцовым [33]. Используя модель Гроссмана [34], автор объяснил этот результат наличием на поверхности мембран пористых слоёв с меньшей по сравнению с объёмом концентрацией ионогенных групп. Причиной появления такой плёнки может быть обволакивание зёрен ионообменника плёнкой расплавленного полиэтилена при изготовлении мембран [35]. Этот эффект особенно сильно проявляется при нарушении технологического режима производства мембран и, в частности, при значительном превышении температуры текучести полиэтилена [36]. В результате

это приводит к анизотропии свойств мембраны, когда на поверхности присутствует плёнка, диффузионные свойства которой отличаются от этих свойств в объёме мембраны.

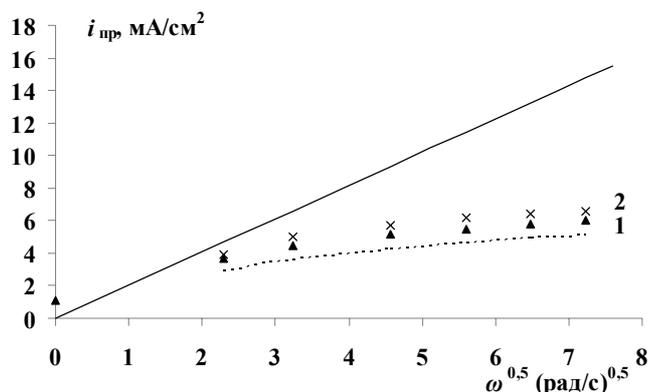


Рис. 2. Зависимости предельной плотности тока от квадратного корня из угловой скорости вращения мембранного диска: сплошная линия – расчёт по теории Левича; точки – экспериментальные предельные токи для исходной МА-41 (1) и МА-41, с удаленным поверхностным слоем (2); пунктирная линия – расчёт по уравнению (1) ($\Theta = 0,85$, $R = 17$ мкм)

С целью проверки наличия или отсутствия такой плёнки на исследуемой промышленной мембране МА-41 нами была предпринята попытка удалить тонкий поверхностный слой с мембраны путем обработки её шлифовальной пастой с алмазной пылью. Однако величины предельных токов для такого образца лишь незначительно превышали значения $i_{пр}$ для исходной мембраны МА-41 и оставались значительно ниже, рассчитанных по теории Левича (рис. 2).

Вместе с тем, как видно из микрофотографии, полученной методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 3а), поверхность массообмена исследуемой мембраны не является однородной: на ней наблюдается чередование активных проводящих участков (фаза ионита) и инертных областей (фаза полиэтилена), не участвующих в диффузионном и электромиграционном переносе ионов. Попытаемся количественно учесть влияние такой микрогетерогенности на формирование предельного состояния в ЭМС.

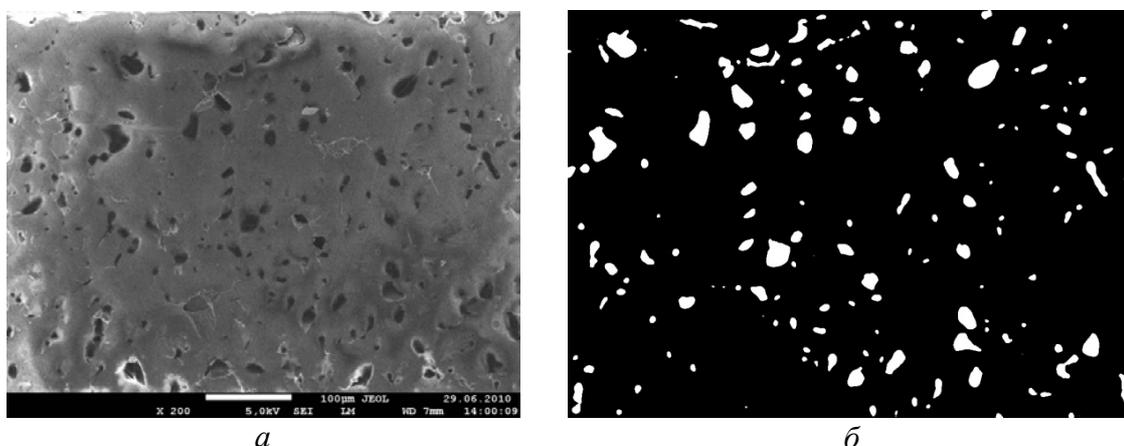


Рис. 3. Микрофотографии поверхности мембраны МА-41: исходная (а) и контрастированная (б).

Микрофотографии поверхности мембраны, подвергались контрастированию с помощью программы Photoshop, в результате чего были получены изображения, где проводящие участки поверхности мембран были окрашены в белый цвет, а участки, соответствующие полиэтилену – в чёрный (рис. 3б) [1, 37]. Видно, что геометрия неоднородностей на поверхности мембраны является весьма сложной и математическое описание её затруднено. Одним из возможных решений может быть моделирование реальной поверхности гетерогенной мембраны более простой с геометрической точки зрения поверхностью, имеющей параметры, эквивалентные поверхности реальной мембраны. В качестве такой эквивалентной замены можно использовать геометрию поверхности, у которой проводящие участки круглой формы равноудалены друг от друга и расположены в шахматном порядке, а остальная часть поверхности покрыта непроводящим материалом (рис. 4). Важно отметить, что при этом должно быть сохранено соотношение активной и инертной поверхностей и характерный радиус проводящих участков.

Задача теоретического описания электродиффузионного переноса ионов электролита в системе с металлическим электродом с поверхностью, представленной на рис. 4, была решена Балтрунасом [38]. Модернизируем уравнение Балтрунаса [38, уравнение 6] применительно к электродиффузионному переносу ионов электролита через ионообменные мембраны с гетерогенной поверхностью:

$$\frac{1}{i_{np}} = \frac{\delta(\bar{t} - t)}{zFDc} + \frac{\Theta R}{zFDc} \sqrt{\frac{\ln(1 + 0,27/\sqrt{1-\Theta})}{2(1-\Theta)}}, \quad (1)$$

где δ – толщина диффузионного слоя, \bar{t} и t – числа переноса противоиона в мембране и в растворе соответственно, z – заряд противоиона, F – постоянная Фарадея, D – коэффициент диффузии иона в растворе, c – концентрация соли в объеме раствора, Θ – доля инертной поверхности, R – радиус проводящих участков.

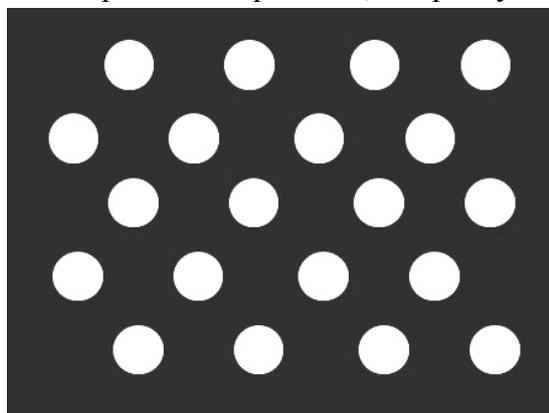


Рис. 4. Схематичное изображение поверхности модельной мембраны: белые круги – проводящие участки, тёмное поле – непроводящие участки

Найдем долю инертного полиэтилена на поверхности мембраны Θ и эффективный радиус проводящих участков R , равный половине среднего размера зерен ионита, выступающих на поверхность. Для этого был использован подход, описанный в работах [1, 37]. Контрастированные изображения поверхности мембраны (рис. 3б) обрабатывались автоматически с помощью программы MathLAB и находились значения доли ионообменного материала на поверхности и гистограмма распределения проводящих участков по размерам. Далее, следуя [1, 37], учитывалось изменение характерных размеров и доли активных участков при

набухании мембраны. Выражение для доли инертных участков Θ_w можно выразить через долю инертных участков мембраны в сухом состоянии Θ_d :

$$\Theta_w = \frac{S_w - S_d \cdot \Theta_d}{S_w}, \quad (2)$$

где S_w – площадь набухшей мембраны, S_d – площадь поверхности сухой мембраны. При расчёте Θ_w по формуле (2), как и в [1, 37], предполагалось, что при набухании размеры проводящей фазы (ионообменника) увеличиваются на 8% [28].

На рис. 5 представлена гистограмма распределения проводящих участков по эффективным радиусам для набухшей мембраны, прошедшей процедуру кондиционирования. Полученные значения качественно согласуются с найденными в работе [39]. Наибольшее количество проводящих участков на поверхности набухшей мембраны МА-41 имеет характерный размер $R = 7-10$ мкм, частицы размером менее 4 мкм отсутствуют. Кроме того, количество частиц с $R > 30$ мкм на поверхности набухшей мембраны является довольно существенным. Таким образом, при вычислении среднего размера проводящих участков необходимо брать не простое среднее арифметическое значение, а взвешенное, учитывающее различную долю участков с отличающимися размерами:

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^n R_i N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}, \quad (3)$$

где R_i – значение i -го размера проводящих участков, N_i – количество проводящих участков одного размера, n – суммарное число дискретных значений R .

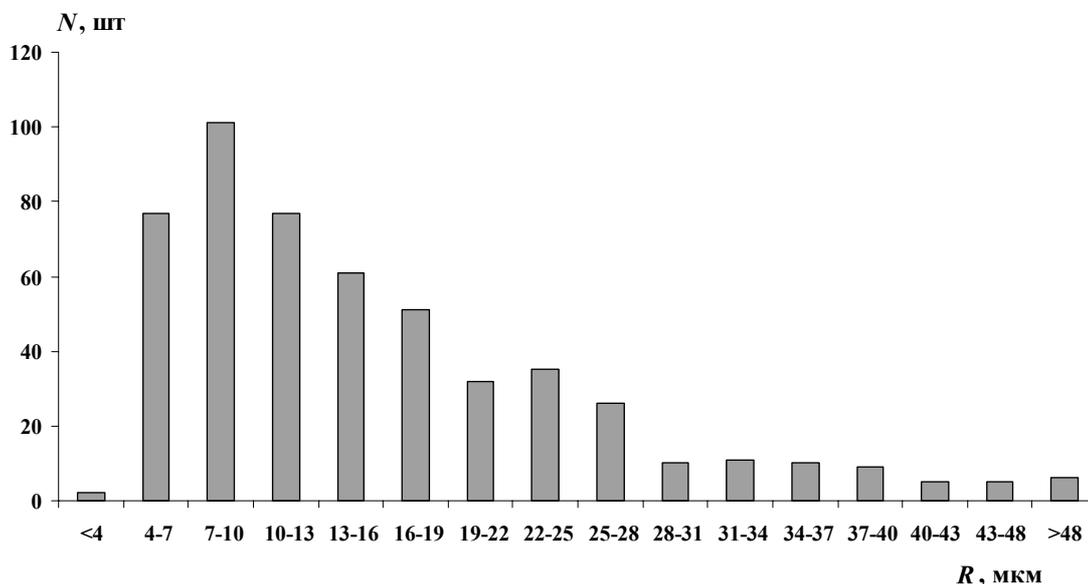


Рис. 5. Гистограмма распределения проводящих участков по размерам для мембраны МА-41 в набухом состоянии

В результате обработки фотографий и последующего пересчета доли активной поверхности набухших мембран по формуле (2) для исследованной мембраны МА-41 были найдены значения $\Theta = 0,85$ и $\bar{R} = 17$ мкм. Известно, что при изготовлении отечественных гетерогенных мембран ионообменная смола измельчается до размера 50 мкм [40]. С учетом частичного обволакивания зёрен

ионита полиэтиленом при горячем прессовании мембран, полученная оценка эффективного диаметра проводящих участков $2R = 34$ мкм представляется реальной.

На рис. 2 пунктиром показан расчёт по уравнению (1) величин предельного тока на мембране МА-41 с учетом микронеоднородности ее поверхности. Сопоставление экспериментальных данных с расчётными показало, что они близки. Некоторое превышение экспериментальных значений $i_{пр}$ связано, по-видимому, с частичным уменьшением толщины диффузионного слоя вследствие электроконвекции.

Как показали выполненные нами ранее исследования методом ВМД для катионообменных мембран МК-40 и модифицированной плёнкой жидкого Nafion мембраны МК-40М [19, 21], а также для катионообменной мембраны МК-41 [20], доминирующим механизмом прироста массопереноса ионов электролита над электродиффузией является электроконвекция. Вследствие этого снижение величины электродиффузионных потоков из-за поверхностной микронеоднородности мембран экспериментально не наблюдалось: значения предельных токов для гетерогенных и гомогенных катионообменных мембран всегда были выше рассчитанных по теории Левича.

Исследования методом сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии [1 – 3] показали, что гетерогенные катионообменные мембраны имеют морфологию поверхности близкую к морфологии анионообменной мембраны МА-41. С учетом проведенных в данной работе исследований можно предположить, что наблюдаемое снижение величин $i_{пр}$ вследствие их микрогетерогенности также имеет место, а значения электроконвективного потока, оцененные по разности экспериментально наблюдаемого предельного тока и $i_{пр}$, рассчитанного по теории Левича, занижены [19 – 21]. Более корректно, по-видимому, оценивать вклад электроконвективного потока в общий поток ионов как разность экспериментальных значений $i_{пр}$ и рассчитанных по формуле (1) с учетом микрогетерогенного строения поверхности мембран. Как видно из рис. 2 поправка на микрогетерогенность может быть весьма существенной.

Показано, что микрогетерогенное строение мембран приводит к уменьшению значений предельного тока по сравнению со значениями $i_{пр}$, рассчитанными по формуле Пирса [17, уравнение 6.51] для однородной поверхности. Этот эффект нарастает с уменьшением толщины диффузионного слоя и для анионообменной мембраны МА-41 может превышать рост $i_{пр}$, обусловленный электроконвекцией.

Список литературы

1. Васильева В.И., Битюцкая Л.А., Зайченко Н.А. и др. Микроскопический анализ морфологии поверхности ионообменных мембран // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып.2. С.260-271.
2. Дьяконова О.В., Соколова С.А., Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А. Исследование состояния поверхности мембранных материалов методом сканирующей зондовой микроскопии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып.5. С.863-868.
3. Зайченко Н.А., Васильева В.И., Григорчук О.В. и др. Анализ микрорельефа и шероховатости поверхности ионообменных мембран методом атомно-силовой микроскопии // Вестник ВГУ. 2009. № 1. С.5-14.

4. Балавадзе Э.М., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И. Концентрационная поляризация в процессе электродиализа и поляризационные характеристики ионоселективных мембран // Успехи химии. 1988. Т.57, №6. С.1031-1041.

5. Пивоваров Н.Я., Гребень В.П., Кустов В.Н. и др. Влияние гетерогенности ионообменных мембран на предельный ток и вид вольт-амперных характеристик // Электрохимия. 2001. Т.37. №8. С.941-952.

6. Пивоваров Н.Я. Гетерогенные ионообменные мембраны в электродиализных процессах. Владивосток: Дальнаука. 2001. 112с.

7. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Белова Е.И. и др. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах // Электрохимия. 2007. Т.43. №3. С.325-345.

8. Певницкая М.В., Варенцов В.К., Урусов К.Х. Зависимость физико-химических свойств гетерогенных ионообменных мембран от их структуры // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. Наук. 1969. Вып.6, №14. С.18-24.

9. Варенцов В.К., Певницкая М.В. Связь электрохимических свойств мембран с состоянием их поверхности // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. Наук. 1971. Вып.4, №9. С.124-127.

10. Варенцов В.К., Певницкая М.В. Электропроводность ионообменных мембран и неоднородность их строения // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. Наук. 1973. Вып.2, №4. С.3-8.

11. Rubinstein I., Staude R., Kedem O. Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membranes // Desalination. 1988. Vol.69. №2. P.101-114.

12. Maletzki F., Rosler H.-W., Staude E., Ion transfer across electrodiagnosis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise power spectra under different conditions of free convection // Journal of Membrane Science. 1992. Vol.71. №1-2. P.105-116.

13. Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O. Electric fields in and around ion-exchange membranes // Journal of Membrane Science. 1997. Vol.125. №1. P.17-21.

14. Choi J.-H., Kim S.-H., Moon S.-H. Heterogeneity of ion-exchange membranes: the effect of membrane Heterogeneity on transport properties // Journal of Colloid and Interface Science. 2001. Vol.241. № 1. P.120-126.

15. Ibanez R., Stamatialis D.F., Wessling M., Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes // Journal of Membrane Science. 2004. Vol.239. №1. P.119-128.

16. Vyas P.V., Ray P., Adhikary S.K., Shah B.G., Rangarajan R. Studies of the effect of variation of blend ratio on permselectivity and heterogeneity of ion-exchange membranes // Journal of Colloid and Interface Science. 2003. Vol.257. №1. P.127-134.

17. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах М.: Наука. 1996. 390с.

18. Уртенов М.Х., Сеидов Р.Р. Математические модели электромембранных систем очистки воды. Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та. 2000. 140с.

19. Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Шельдешов Н.В., Ловцов Е.Г. Исследование массопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 в разбавленных растворах хлорида натрия методом вращающегося мембранного диска // Электрохимия. 2008. Т.44. №2. С.155-160.

20. Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Шельдешов Н.В. Исследование влияния природы ионогенных групп мембран на процесс диссоциации воды и перенос ионов электролита методом вращающегося мембранного диска // Электрохимия. 2008. Т.44. №10. С.1213-1220.

21. Шарафан М.В., Заболоцкий В.И., Бугаков В.В. Исследование электромассопереноса через гомогенные и поверхностно-модифицированные гетерогенные ионообменные мембраны на установке с вращающимся мембранным диском // *Электрохимия*. 2009. Т.45. №10. С.1252-1260.
22. Васильева В.И., Шапошник В.А., Заболоцкий В.И. и др. Диффузионные пограничные слои на границе мембрана-раствор при высокоинтенсивных режимах электродиализа // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2005. Т.5. Вып.4. С.545-560.
23. Васильева В.И., Шапошник В.А., Григорчук О.В. и др. Лазерная интерферометрия в исследовании кинетики электродиализа // *Электрохимия*. 2002. Т.38. №8. С.949-955.
24. Stern S.N., Green M.E. Noise generated during sodium and hydrogen ion transport across a cation exchange membrane // *Journal of Physical Chemistry*. 1973. Vol.77. №12. P.1567-1572.
25. Fang Y., Li Q., Green M.E. Noise spectra of transport at an anion membrane-solution interface // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1982. Vol.86. №1. P.185-190.
26. Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линдер К. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования «запредельного» тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной // *Электрохимия*. 2002. Т.38. №8. С.956-967.
27. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами // *Успехи химии*. 1988. Т.57. С.1403-1412.
28. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. Каталог. М.: Изд. НИИТЭХИМ. 1977. 32с.
29. Патент на полезную модель №78577 РФ. МПК G01N 27/40, 27/333 Шарафан М.В., Заболоцкий В.И. №2008122083/22 от 02.06.2008. опубл. 27.11.2008. Бюл. №33.
30. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Шарафан М.В. Исследование электромассопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 методом вращающегося мембранного диска // *Электрохимия*. 2006. Т.42. №11. С.1494-1500.
31. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Дворкина Г.А., Шельдешов Н.В. Физико-химические свойства ионообменных материалов. Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та. 1999. 90с.
32. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз. 1959. 700с.
33. Кулинцов П.И. Концентрационная поляризация электромембранных систем с вращающимся мембранным диском в растворах хлорида натрия: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05. Воронеж. 1988. 139с.
34. Grossman G. Sonin A.A. Membrane fouling in electrodialysis: a model and experiments // *Desalination*. 1973. V.12. №1. P.107-125.
35. Гребень В.П., Коварский Н.Я. Влияние внутреннего тепловыделения на вольт-амперную характеристику биполярной мембраны // *Журнал физической химии*. 1978. Т.52. №9. С.2304-2307.
36. Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран // *Электрохимия*. 2005. Т.41. №10. С.1185-1192.
37. Лопаткова Г.Ю., Володина Е.И., Письменская Н.Д., Никоненко В.В. Метод оценки проводящей поверхности гетерогенных мембран // *Всероссийская конф. «Мембранная электрохимия. Ионный перенос в органических и неорганических мембранах»*: 24-28 мая 2004г.: тезисы. Краснодар: Изд-во Куб. гос. ун-та. 2004. С.29.

38. Baltrunas G., Valiunas R., Popkirov G. Identification of electrode surface blocking by means of thin-layer cell 1. The model // *Electrochimica Acta*. 2007. V.52. №24. P.7091-7096.

39. Лопаткова Г.Ю. Влияние свойств поверхности ионообменных мембран на их электрохимическое поведение в сверхпредельных токовых режимах: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05. Краснодар. 2006. 180с.

40. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия. 1980. 336с.

Заболоцкий Виктор Иванович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, ГОУ ВПО Кубанский государственный университет, Краснодар, тел. (861)-219-95-73

Бугаков Вячеслав Васильевич – аспирант кафедры физической химии, ГОУ ВПО Кубанский государственный университет, Краснодар

Шарафан Михаил Владимирович – к.х.н., старший научный сотрудник кафедры физической химии, ГОУ ВПО Кубанский государственный университет, Краснодар

Zabolotsky Viktor I. – Dr. Sc. Chem., professor, the chief of physical chemistry department, Kuban state university

Bugakov Vyacheslav V. – postgraduate student of physical chemistry department, Kuban state university, e-mail: vyakl@mail.ru

Sharafan Mikhail V. – C. Sc. Chem., Senior Researcher of physical chemistry department, Kuban state university

УДК 546.41-185

Синтетический гидроксипатит кальция и его природные аналоги

Захаров Н.А., Сенцов М.Ю., Демина Л.И.,
Захарова Т.В., Калинин В.Т.

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

Поступила в редакцию 2.09.2010 г.

Аннотация

Синтезирован из водного раствора солей кальция и фосфора стехиометрический гидроксипатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА). Методами РФА, ИКС, ЭСХА, термического анализа и электронной микроскопии определены характеристики синтетического ГА и его природных аналогов: апатитового концентрата Кольского месторождения (г. Апатиты) и кристаллического апатита Хибинского месторождения. Показано, что, помимо вхождения в кристаллическую структуру апатитов карбонатных ионов CO_3^{2-} , природные апатиты характеризуются присутствием в своем составе дифосфатных групп, кислорода и фтора. Методом ЭСХА в природных апатитах фиксируется наличие незначительных примесей фтора, железа, стронция, натрия и калия. Приведены результаты определения структурных, спектроскопических и термических характеристик синтетического ГА и его природных аналогов. Проведена оценка влияния термической обработки на физико-химические характеристики синтетического и природных апатитов.

Ключевые слова: гидроксипатит, фосфат, рентгенофазовый анализ, колебательная спектроскопия, кристаллическая структура

Stoichiometric calcium hydroxyapatite was synthesized from aqueous solutions of calcium and phosphorus salts. Composition and structure of the HAp and its natural analogues were determined by XRD analysis, FTIR spectroscopy, electron microscopy and thermogravimetric analysis. As was shown, natural apatites are characterized not only by presence of carbonate groups in their structure, but by comprisal of diphosphate groups, oxygen and fluorine. It was determined that there is trace impurity of iron, strontium, sodium and potassium in the natural apatites. In the current paper results of determination of the structural, spectroscopic and thermal characteristics of the HAp and its natural analogues are shown.

Keywords: hydroxyapatite; phosphate; X-ray diffraction analysis; oscillation spectroscopy; crystalline structure

Введение

Природные фосфаты [1-3] являются источниками получения фосфорсодержащих продуктов – фосфорных удобрений, кормовых и технических фосфатов, элементарного фосфора, фосфорорганических соединений и др. Фосфатное вещество природных фосфатов представлено минералами группы апатита, в которой сосредоточено 95 % фосфора природной коры [1]. Основу природных апатитов составляют генетически родственные гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) и фторапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (ФА). Крупнейшим месторождением апатитов в мире является Хибинское на Кольском полуострове в России, где добывают апатитнефелиновую руду, состоящую из фторапатита и нефелина.

Реальная структура природных апатитов часто бывает осложнена вхождением в кристаллическую решетку фосфатных и углеродных групп, кислорода (O^{2-}) и других примесных элементов. В их состав могут входить редкоземельные, тяжелые металлы и другие токсичные примеси.

Поскольку гидроксиапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ является материалом, обладающим значительным сходством с минеральной составляющей зубной и костной ткани млекопитающих [4], а на его основе возможно получение биосовместимых материалов для костного инжиниринга и имплантологии [5,6], то сравнение основных физико-химических характеристик синтетического ГА и природных апатитов является весьма актуальной задачей.

В настоящей работе сообщается о синтезе стехиометрического ГА из водного раствора, сравнении его состава, кристаллической структуры, спектроскопических и термических характеристик с аналогичными характеристиками природных апатитов: апатитового концентрата Кольского месторождения (г. Апатиты) (АП-1) и кристаллического апатита Хибинского месторождения (АП-2).

Эксперимент

Синтетический ГА получали методом осаждения из системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – NH_3 – H_2O при 60°C ; соотношение $\text{Ca} / \text{P} = 1,67$. Полученный ГА представлял собой порошок белого цвета, исследуемый образец апатитового концентрата АП-1 представлял собой порошок серого цвета, а хибинский апатит АП-2 – прозрачные кристаллы с зеленоватым оттенком.

Характеризацию образцов проводили методами РФА и ИКС, морфологию поверхности синтетических и природных объектов определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Содержание воды в образцах определяли на основании термогравиметрического анализа (ТГА).

Дифрактометрические характеристики для РФА получали с использованием автоматизированного дифрактометра ДРОН-4 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, управляющая программа EXPRESS). Для проведения рентгенофазового анализа использовали программы PHAN и PHAN% (модифицированный полнопрофильный анализ, оценка размеров блоков (D_{hkl}) и величин микродеформаций кристаллической решетки). Морфологию поверхности образцов изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа CamScanS4. Термогравиметрический анализ образцов проводили с помощью термоанализатора TGA Q500 на воздухе при массе навески 15–30 мг и скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. ИК-спектры диффузного отражения регистрировали в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с использованием ИК-Фурье спектрометра Nexus (фирмы Nicolet).

Результаты и их обсуждение

Рентгеновские характеристики

Дифрактограммы синтетического ГА и природных апатитов АП-1 и АП-2 (рис. 1) типичны для структуры апатита. Невысокое разрешение линий спектра синтетического ГА говорит о низкой степени его кристалличности. Размер частиц синтезированного ГА (табл. 1) составляет $50\times 26\text{ нм}$ (нанокристаллический ГА). В отличие от синтетического ГА, рентгенограммы природных апатитов АП-1 и АП-2 имеют достаточно четкое разрешение всех отражений, что говорит о высокой степени кристалличности образцов.

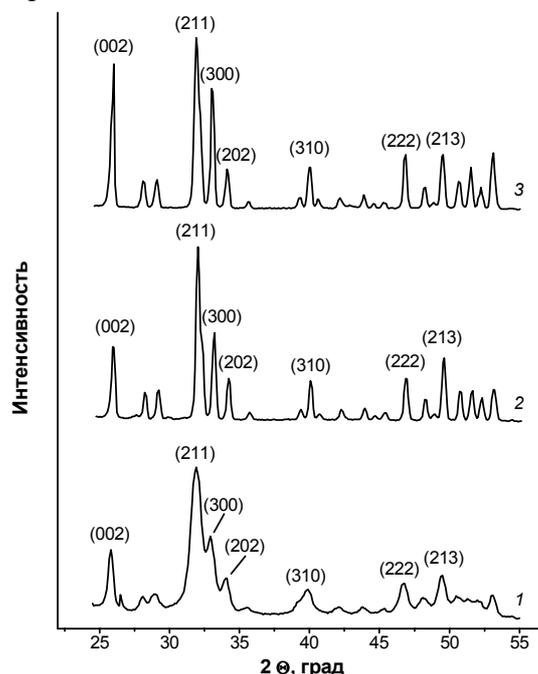


Рис. 1. Рентгенограммы синтетического и природных апатитов:
1 – синтетический стехиометрический ГА; 2 – апатитовый концентрат АП-1;
3 – хибинский кристаллический апатит АП-2

На дифрактограмме синтетического ГА (рис.1, кривая 1) воспроизводятся все линии спектра индивидуального стехиометрического гидроксиапатита. Пики посторонних фаз (CaCO_3 , CaO и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) отсутствуют, что свидетельствует об образовании в ходе синтеза стехиометрического ГА. Типичные рефлексы на

дифрактограммах природных апатитов и синтетического ГА совпадают. По данным РФА образцы АП-1 и АП-2 можно рассматривать как апатит гексагональной сингонии. Параметры решетки синтетического ГА и природных апатитов (табл. 1) отличаются незначительно.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и размеры кристаллитов синтетического ГА и его природных аналогов: АП-1 (апатитовый концентрат), АП-2 (хибинский кристаллический апатит)

№ образца	Расшифровка	Параметры решетки		Размеры кристаллитов	
		a, Å	c, Å	C, нм	⊥ C, нм
1	ГА синтетич.	9.4050	6.8914	50	26
2	АП-1	9.3866	6.8966	~ 300	~ 300
3	АП-2	9.3856	6.8939	–	–

Параметры элементарных ячеек всех образцов находятся в удовлетворительном соответствии с данными Международного центра дифракционных стандартов (по данным JCPDS № 9-432: a = 9,418 Å; c = 6,884 Å) [7].

Спектроскопические характеристики

Спектроскопические характеристики синтетического ГА и природных апатитов АП-1 и АП-2 (рис. 2) воспроизводят все характерные линии отражения типичных структурных элементов апатита.

В ИК-спектре синтетического ГА присутствуют полосы, характерные для стехиометрического гидроксиапатита кальция: полоса $\nu(\text{OH})$ при 3570 см^{-1} , полосы валентных колебаний PO_4 групп: 1094 , 1035 и 963 см^{-1} , и деформационных колебаний PO_4 групп: 603 , 565 и 470 см^{-1} . Полосы колебаний карбонатных групп (1448 , 1414 и 878 см^{-1}), частично замещающих PO_4 и OH группы ГА возникают за счет поглощения CO_2 из атмосферы при синтезе. Развитая поверхность нанопорошка ГА способствует сорбции значительного количества воды. Валентные колебания сорбированной и кристаллизационной воды характеризуются в ИК-спектре фоном в области $3500\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$. Деформационные колебания H-O-H характеризуются полосой 1671 см^{-1} .

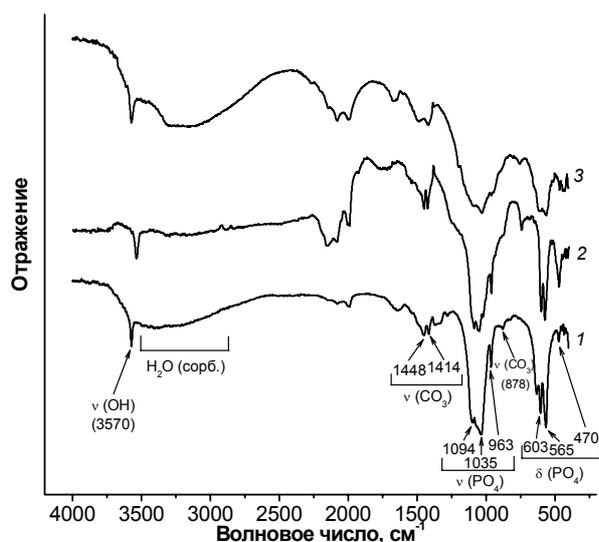


Рис. 2. ИК-спектры отражения синтетического ГА и его природных аналогов: 1 – синтетический ГА; 2 – апатитовый концентрат АП-1; 3 – хибинский кристаллический апатит АП-2

В ИК-спектрах природных апатитов АП-1 и АП-2 наблюдаются полосы, характерные для стехиометрического ГА: полоса $\nu(\text{OH})$ при 3570 см^{-1} для АП-2; триплеты валентных колебаний PO_4 групп при 1090 , 1053 и 965 см^{-1} для обоих природных апатитов; полосы деформационных колебаний фосфатных групп при 602 , 578 и 474 см^{-1} наблюдали для АП-1 и при 607 , 564 и 468 см^{-1} для образца АП-2. Полоса валентных колебаний OH групп в АП-1 немного сдвинута (3538 см^{-1}) относительно аналогичной полосы ГА (3570 см^{-1}). Этот сдвиг может быть обусловлен наличием связей $\text{OH}\cdots\text{F}$ (рис. 3). В ИК-спектрах природных апатитов присутствуют также достаточно интенсивные полосы колебаний CO_3 групп: 1453 и 1427 см^{-1} для АП-1; 1448 и 1416 см^{-1} для АП-2. Кроме того, в ИК-спектрах природных апатитов присутствует интенсивная линия при 746 см^{-1} , относящаяся к симметричным колебаниям мостиков $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ в дифосфатах. Это позволяет утверждать, что в обоих образцах природного апатита в небольших количествах присутствует группа $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

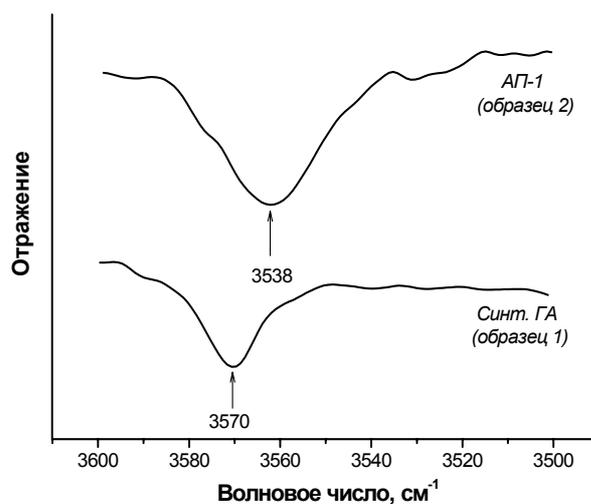


Рис. 3. Смещение полосы валентных колебаний гидроксильных групп OH в ИК-спектрах синтетического ГА (образец 1) и природного (апатитовый концентрат АП-1) (образец 2) апатита

Электронная микроскопия, ЭСХА

В соответствии с данными СЭМ частицы природных апатитов, подвергнутые измельчению для анализа, характеризуются поликристаллами неправильной формы (рис. 4).

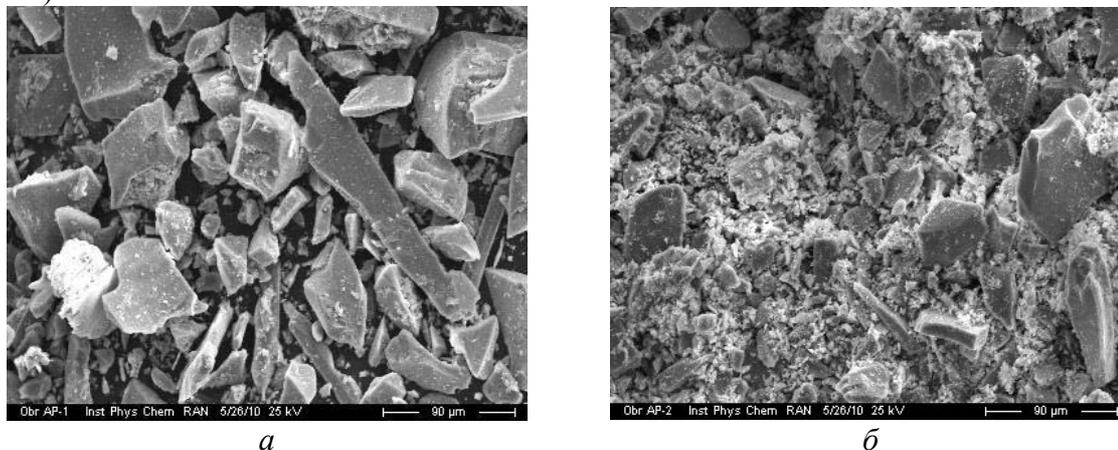


Рис. 4. Сканирующие электронные микрофотографии образцов АП-1 (а) и АП-2 (б)

ЭСХА природных апатитов свидетельствует о наличии в них примесей алюминия, титана, железа, стронция и ряда других элементов (табл. 2).

Таблица 2. Содержание примесных элементов в природных апатитах по данным ЭСХА: АП-1 - апатитовый концентрат; АП-2 – Хибинский кристаллический апатит

Образец	Элемент	% атомн.	Соединение	% вес.	Довер. интервал (\pm % атомн.)
АП-1 (Ca/P = 1,78)	Al	0.51	Al ₂ O ₃	1.01	0.08
	P	15.77	P ₂ O ₃	33.43	0.29
	K	0.08	K ₂ O	0.15	0.09
	Ca	28.08	CaO	60.72	0.51
	Ti	0.22	TiO ₂	0.69	0.14
	Fe	0.34	Fe ₂ O ₃	1.06	0.20
	Sr	0.74	SrO	2.94	1.82
АП-2 (Ca/P = 1,78)	Na	0.39	Na ₂ O	0.47	0.03
	Al	0.44	Al ₂ O ₃	0.87	0.05
	P	15.94	P ₂ O ₃	33.91	0.18
	K	0.09	K ₂ O	0.16	0.05
	Ca	28.41	CaO	61.66	0.32
	Fe	0.07	Fe ₂ O ₃	0.22	0.11
	Sr	0.68	SrO	2.71	1.01

Результаты химического анализа свидетельствуют о том, что соотношение Ca / P для обоих природных апатитов выше (1,78), чем для стехиометрического ГА (1,67), т.е. имеет место дефицит фосфора (групп PO₄³⁻). Компенсация дефицита PO₄³⁻ групп происходит в структуре природных апатитов за счет ионов CO₃²⁻ и O²⁻.

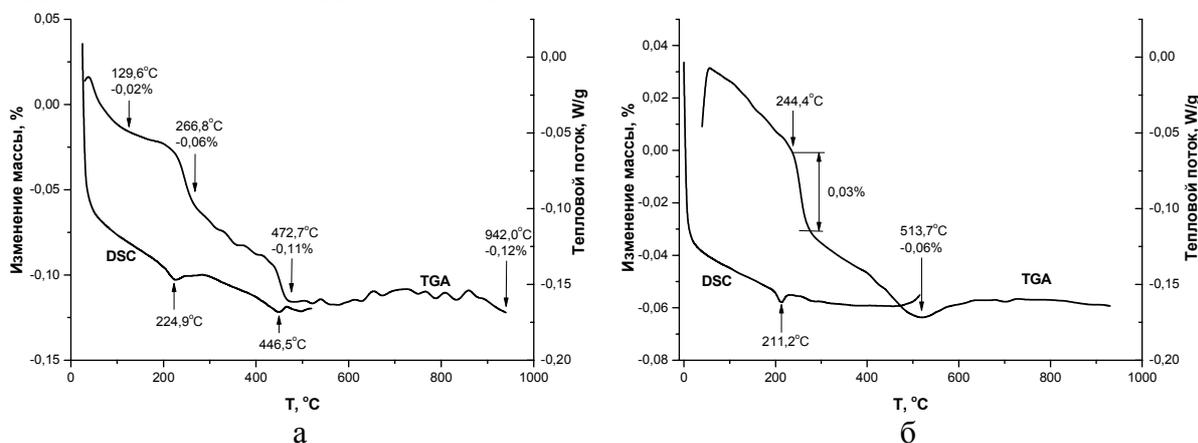


Рис. 5. Кривые ДТА и ДТГ природных апатитов:
АП-1 – апатитовый концентрат (а); АП-2 – Хибинский кристаллический апатит (б)

Термические характеристики

В соответствии с данными термического анализа (рис. 5) для природных апатитов АП-1 и АП-2 характерны начальный процесс потери массы в области 70–250°C и типичный эндоэффект при 225 и 211°C (для АП-1 и АП-2, соответственно), что связано с дегидратацией образцов. В области 300–500°C происходит второй этап процесса потери массы, который практически полностью прекращается при $T \geq 600^\circ\text{C}$. Экспериментально установленная потеря массы образцов природных апатитов невелика и составляет 0,12 и 0,06% (для АП-1 и АП-2, соответственно), что

свидетельствует о незначительном содержании сорбированной воды в этих образцах. В то же время, потеря массы для синтетического ГА после его прокаливании на воздухе при 1000°C в течение 1 ч составляет 6,72%, что позволяет описать его состав формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Заключение

Результаты физико-химического анализа синтетического стехиометрического ГА и природных апатитов (АП-1 – апатитового концентрата Кольского месторождения (г. Апатиты) и АП-2 – кристаллического апатита Хибинского месторождения) позволяют сделать следующие основные выводы.

1. Несмотря на существенную разницу в условиях образования синтетического и природного апатитов, кристаллическая структура, как свидетельствуют экспериментальные данные рентгеновского анализа, у них существенным образом не отличается. Все исследованные апатиты индицируются в гексагональной сингонии, что, по-видимому, в значительной степени обусловлено входением в кристаллическую решетку исследованных объектов карбонатных ионов CO_3^{2-} . Можно отметить, что это имеет место как для синтетического нанокристаллического стехиометрического ГА, так и для природных апатитов, содержащих также фтор и примеси различных металлов.

2. Наличие примесных элементов (фтор, металлы) в природных апатитах ощутимо не сказывается на значениях параметров элементарной ячейки гексагональных апатитов. Это обстоятельство может учитываться при прогнозировании характеристик новых материалов на основе соединений со структурой апатита.

3. В условиях синтеза ГА из водных растворов, использованных в описанных экспериментах, возможно получение нанокристаллического ГА с кристаллами удлиненной формы, аналогичного по кристаллографическим и геометрическим характеристикам кристалла апатита неорганической компоненты костной ткани.

4. Колебательная спектроскопия оказывается чувствительным методом исследования особенностей состава и строения соединений со структурой апатита. Данные ИК спектроскопии позволяют, в частности, констатировать присутствие карбонатных групп CO_3^{2-} , дифосфатных групп $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, кислорода O^{2-} и сорбированной воды в объектах со структурой апатита. Причем результатом исследований на основе подходов ИК спектроскопии может быть не только констатация эффекта присутствия структурных образований определенного типа, но и, при более тщательном подходе, оценка содержания их в исследуемых образцах.

5. Главной и основной отличительной особенностью природных апатитов можно, по-видимому, считать присутствие в них значительного количества разнообразных примесных элементов (Al, K, Na, Ti, Fe, Sr, F и др.), входящих в них в условиях рудообразования. Кроме того, в отличие от стехиометрического ГА с соотношением $\text{Ca} / \text{P} = 1,67$, для природных апатитов характерны в обоих исследованных случаях (АП-1, АП-2) значения соотношения $\text{Ca} / \text{P} = 1,78$. Это свидетельствует об устойчивости структуры апатита к вариации содержания составляющих ее компонентов. Факт подобной устойчивости структурного типа может быть использован при поиске новых материалов на основе апатитов с регулируемыми структурными характеристиками и свойствами.

6. Апатитовый концентрат АП-1 содержит определенное количество фтора и может рассматриваться как изоструктурный ГА фторапатит состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

$^{x}F_x$. Присутствие фтора в апатите АП-1 индицируется, в частности, смещением полосы валентных колебаний гидроксильных групп ОН⁻ в область меньших, по сравнению со стехиометрическим ГА, волновых чисел в ИК-спектрах АП-1.

7. И наконец, полученные результаты могут явиться составляющим элементом аналитического подхода к изучению влияния условий получения и состава на физико-химические характеристики материалов, включая биосовместимые, со структурой апатита.

Авторы благодарны чл.-корр. РАН А.И. Николаеву и профессору П.Б. Громову за любезно предоставленные для исследований образцы природных апатитов.

Авторы выражают признательность Фондам Президиума РАН (Фундаментальные науки – медицине), ОХНМ РАН («Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов») и РФФИ (№ 08-08-00338-а) за финансовую поддержку исследований.

Список литературы

1. Дорожкин С.В., Агатопоулус С. Биоматериалы: обзор рынка // Химия и жизнь. 2002. № 2. С. 8.
2. Budz J.A., Lore M., Nancollas G.H. Hydroxyapatite and carbonated apatite as models for the dissolution behavior of human dental enamel // Adv Dent Res. 1987. V. 1 (2). P. 314.
3. Zhang L., Webster T.J. Nanotechnology and nanomaterials: promises for improved tissue regeneration // Nano today. 2009. V. 4. P. 66.
4. Вейдерма М.А., Кнубовец Р.Г. Природные фосфаты и фосфатное сырье // Неорг. материалы. 1984. Т. 20. № 6. С. 991.
5. Вейдерма М.А. и др. Структурные превращения апатита при кислотнотермической обработке // Неорг. материалы. 1987. Т. 23. № 1. С. 123.
6. Родичева Г.В. и др. Физико-химическое исследование хибинского апатита и сравнение его с гидроксиапатитом // Ж-л неорг. хим. 1996. Т. 41. № 5. С. 754.
7. Powder Diffraction File (inorganic phases). Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) File # 9-432.

Захаров Николай Алексеевич - зав. сектором биосовместимых материалов; д.ф.-м.н.; с.н.с.; ИОНХ РАН; Москва; тел. (495)-955-4884

Сенцов Максим Юрьевич – аспирант; ИОНХ РАН; Москва

Дёмина Людмила Ивановна - к.х.н.; с.н.с.; ИОНХ РАН; Москва

Захарова Татьяна Владимировна - к.ф.-м.н.; доцент; ИОНХ РАН; Москва

Калинников Владимир Трофимович - зав. лаборатории химии фосфатов; академик; проф.; ИОНХ РАН; Москва

Zakharov Nikolay A. - head of the biocompatible materials sector; Doctor of Physical and Mathematical Sciences; senior research scientist; IGIC RAS; Moscow; e-mail: zakharov@igic.ras.ru

Sentsov Maxim Ju. - PhD student; IGIC RAS; Moscow; e-mail: sentsov.maxim@gmail.com

Demina Ljudmila I. - Cand. Sc. (Chemistry); senior research scientist; IGIC RAS; Moscow

Zakharova Tat'yana V. - Cand. Sc. (Physics and Mathematics); associate professor; IGIC RAS; Moscow

Kalinnikov Vladimir T. - head of the phosphate chemistry laboratory; academician; professor; IGIC RAS; Moscow

Механизм распределения в газо-жидкостной хроматографии, включающий эффект конформационной перестройки макромолекулы неподвижной фазы при контакте с молекулой адсорбата

Долгоносов А.М., Прудковский А.Г.

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

Поступила в редакцию 26.05.2010 г.

Аннотация

Развит теоретический подход для описания механизма распределения молекул в неподвижной фазе, используемой в газо-жидкостной хроматографии. Показано, что поверхность полимерной фазы «прогибается» под молекулой адсорбата, а при определенных условиях реализуется механизм «поглощения макромолекулой» и последующее растворение в жидкой фазе. Эффект обусловлен конформационной перестройкой макромолекулы поверхности неподвижной фазы с образованием сферической полости вокруг молекулы адсорбата в результате их достаточно длительного взаимодействия.

Ключевые слова: газо-жидкостная хроматография, адсорбция, межфазовое распределение, макромолекула, конформационная перестройка, межмолекулярное взаимодействие

A theoretical approach for description of distribution mechanism of molecules in phases used in gas-liquid chromatography is developed. It is shown that surface of the polymer phase is “bended” by adsorbate molecule, and under certain conditions the mechanism of “absorption by a macromolecule” is realized with dilution in liquid phase after that. This effect is conditioned by macromolecular conformational rearranging on the surface of stationary phase and formation of spherical cavern about adsorbate molecule in result of their sufficiently long time interaction.

Keywords: gas-liquid chromatography, adsorption, inter-phase distribution, macromolecule, conformational rearranging, inter-molecular interaction

Введение

В газовой хроматографии, помимо твердых гранулированных адсорбентов, в качестве неподвижной фазы применяются и так называемые жидкие фазы [1]. Жидкие фазы — это нанесенные на твердый носитель полимерные пленки, не имеющие регулярной структуры, текучесть и летучесть которых в диапазоне используемых в газовой хроматографии температур не превышает, во избежание потери фазы, достаточно низких пределов. Отличие жидкой пленки от твердого адсорбента, прежде всего, в том, что в процессе сорбции может принимать участие не только ее поверхность, но и объем. На первом этапе взаимодействия разделяемых веществ (адсорбатов) и неподвижной фазы всегда осуществляется адсорбция на поверхности. Дальнейшее растворение адсорбата в объеме жидкой фазы играет заметную роль только в том случае, если при переходе молекулы от адсорбированного к растворенному состоянию энергия системы не повышается. Растворение молекул адсорбата, малых по сравнению с полимерными молекулами фазы, по механизму «замещения объема» должно привести к росту энергии системы,

так как взаимодействия между макромолекулами частично заменяются более слабыми взаимодействиями сольватации адсорбата с меньшей координацией [2]. Следовательно, данный механизм не может дать ощутимого эффекта. Однако, возможно растворение адсорбата по механизму «поглощения макромолекулой», не требующее затраты энергии; этот вариант будет рассмотрен ниже.

Особенности взаимодействия адсорбата с полимерной фазой

Формулировка задачи и модельных предположений:

1. Поверхность полимерной фазы состоит из макромолекул, каждая из которых представляется гауссовым клубком [3]. В отсутствие внешней силы звенья гауссового клубка, образуя цепь, то есть, подчиняясь определенной последовательности, располагаются в случайных направлениях. Реальную макромолекулу можно представить в виде такой цепи из свободно-сочлененных звеньев, приняв в качестве звеньев так называемые куновские сегменты — минимальные по длине участки макромолекулы, взаимное расположение которых характеризуется практически произвольными углами, образованными их концами и точкой сочленения.

2. Взаимодействие молекулы адсорбата с полимерной фазой характеризуется тремя процессами. Сорбция на поверхности фазы. Одновременно с этим взаимодействие молекулы адсорбата с макромолекулой поверхности, приводящее к изменению ориентации ее звеньев. При достаточном времени контакта клубок окружит (поглотит) молекулу адсорбата, что ввиду свободного обмена между макромолекулами поверхности и внутренней части полимерной фазы можно трактовать как процесс растворения молекулы адсорбата. Заметим, что механизм поглощения клубком молекулы адсорбата возможен только при ее достаточно малых относительных размерах.

3. Предполагается, что сорбция — это динамический процесс, при котором адсорбированная молекула способна хаотически двигаться по поверхности адсорбента, меняя партнеров по контакту.

4. Процессы, перечисленные в п.п.2,3, имеют характерные периоды: τ_A — период адсорбции молекулы, $\tau'_A \leq \tau_A$ — длительность контакта молекулы адсорбата с молекулой поверхности, τ_M — период перестройки звеньев клубка при окружении молекулы адсорбата макромолекулой поверхности. Обратным по отношению к процессу перестройки звеньев клубка при окружении молекулы адсорбата является *релаксация* клубка; при рассматриваемых здесь малых силах вандерваальсовой природы, действующих на клубок, характерные времена для прямого и обратного процессов можно принять одинаковыми.

Вывод критерия механизма сорбции

Из теории макромолекул известно [3], что деформация макромолекулы подчиняется закону Гука с коэффициентом

$$k = \frac{3k_B T}{N l_1^2}, \quad (1)$$

где k_B — константа Больцмана, T — температура, N — число звеньев, l_1 — длина звена (т.е. длина куновского сегмента для реальной макромолекулы). Время

релаксации макромолекулы оценим как период собственных колебаний относительно центра масс:

$$\tau_M = 2\pi\sqrt{\frac{m_M}{2k}} = 2\pi l_1 \sqrt{\frac{Nm_M}{6k_B T}} \quad (2)$$

где m_M — масса макромолекулы.

Для оценки периода адсорбции молекулы (τ_A) разделим число адсорбированных молекул (n_{ads}), приходящееся на единицу поверхности, на их поток из газовой фазы на поверхность (P):

$$\tau_A = \frac{n_{ads}}{P} \quad (3)$$

Согласно определению величины константы Генри (K_A) для n_{ads} получим:

$$n_{ads} = nK_A, \quad (4)$$

где n — концентрация молекул адсорбата в газовой фазе. Поток P ввиду его неразрывности может быть определен в непосредственной близости к поверхности, на участке, меньшем длины свободного пробега молекул (но все еще большем радиуса действия вандерваальсовых сил), движущихся по нормали к поверхности:

$$P = \frac{1}{2}nv_{\perp} = \frac{n}{2}\sqrt{\frac{k_B T}{m_A}} \quad (5)$$

где v_{\perp} — скорость молекулы адсорбата в перпендикулярном к поверхности направлении движения. В результате получим

$$\tau_A = 2K_A \sqrt{\frac{m_A}{k_B T}} \quad (6)$$

где m_A — масса молекулы адсорбата.

Объединяя (2,6), для отношения τ_A/τ_M получим:

$$\tau_A/\tau_M = \frac{K_A}{K_0} \sqrt{\frac{m_A}{m_M}}, \quad (7)$$

где для удобства введена константа

$$K_0 = (\pi/\sqrt{6}) l_1 \sqrt{N} \quad (8)$$

Сделаем важное замечание: на изучаемый эффект поглощения молекулы адсорбата макромолекулой влияет не весь период адсорбции, а только та его часть, которая относится к фиксированному в одной точке взаимодействию. Время τ_A может включать в себя ряд последовательных контактов адсорбата с разными точками поверхности жидкой фазы. Такая возможность определяется наличием у молекулы адсорбата поступательных степеней свободы по направлениям вдоль поверхности.

Найдем длительность контакта молекулы адсорбата с молекулой поверхности τ'_A из следующих соображений. Поверхностная плотность макромолекул n_M определяется площадью сечения клубка:

$$1/n_M = \pi R_M^2 = \pi N l_1^2, \quad (9)$$

где R_M — среднеквадратичное расстояние между концами гауссового клубка [3]. Площадь, заматаемая молекулой адсорбата в адсорбированном состоянии, равна произведению коэффициента диффузии (D) на период сорбции: $S = D\tau_A$.

Коэффициент диффузии оценим из параметров движения молекулы адсорбата параллельно поверхности — скорости (v_A) и длины свободного пробега (L) — по известной формуле: $D = v_A L$. Длина свободного пробега есть среднее расстояние между последовательными контактами, т.е. сопоставима с расстоянием между соседними макромолекулами с поправкой на размер молекулы адсорбата (l_A):

$$L = \|2\mathbf{R}_M + \mathbf{l}_A\| = 2R_M \sqrt{1 + (l_A/2R_M)^2} \equiv 2R_M \lambda \quad (10)$$

Для скорости движения молекулы адсорбата вдоль поверхности запишем: $v_A = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_A}}$. Принимая эту простую модель, для коэффициента диффузии молекулы

адсорбата вдоль поверхности найдем: $D = 2R_M \lambda \sqrt{\frac{3k_B T}{m_A}}$.

Число контактов адсорбированной молекулы с поверхностью жидкой фазы оценим как число макромолекул, умещающихся на площади, заматаемой молекулой адсорбата при диффузии вдоль поверхности. Период времени между контактами получим, поделив период адсорбции на число контактов за это время:

$$\tau'_A = \frac{\tau_A}{S n_M} = \frac{1}{D n_M}.$$

Длительность фиксации молекулы при контакте τ''_A является частью периода, приходящегося на один контакт. Все расстояние между последовательными контактами состоит из двух равных отрезков, один из которых относится к зоне контакта с одной из макромолекул, а второй — с какой-нибудь из соседних. Время, затрачиваемое молекулой адсорбата на прохождение одного такого отрезка, можно рассматривать как время фиксации на соответствующей макромолекуле. Время диффузионного движения пропорционально квадрату преодолеваемого расстояния, поэтому время фиксации вчетверо меньше полного периода перехода (длиной в 2 отрезка) от одной макромолекулы к другой: $\tau''_A = \tau'_A/4$.

Объединим сделанные оценки:

$$\tau''_A = \frac{1}{4D n_M} = \frac{\pi l_1 \sqrt{N}}{8\lambda} \sqrt{\frac{m_A}{3k_B T}} \quad (11)$$

Для искомого отношения получим:

$$\tau''_A/\tau_M = \alpha \sqrt{\frac{m_A}{m_M}} \ll 1, \text{ где } \alpha = 2^{-7/2}/\lambda \quad (12)$$

Выражение (10) для λ в случае молекул близкой плотности сводится к приближенной зависимости от отношения масс: $\lambda \approx \sqrt{1 + (m_A/m_M)^{2/3}}$, что удобно подставить в (12):

$$\tau''_A/\tau_M = 0.0884 \sqrt{\frac{m_A/m_M}{1 + (m_A/m_M)^{2/3}}} \quad (13)$$

Получили, что согласно (12) величина отношения времени контакта к периоду релаксации (перестройки) макромолекулы существенно меньше 1, т.е.

механизм поглощения молекулой жидкой фазы молекулы адсорбата, свободно передвигающейся вдоль ее поверхности, реализоваться не может.

Для осуществления растворения адсорбата по изучаемому механизму поглощения макромолекулой, требуется:

- во-первых, обеспечить достаточно длительный период адсорбции τ_A ;
- во-вторых, зафиксировать адсорбированную молекулу на период, сопоставимый с периодом адсорбции, $\tau_A'' \sim \tau_A$.

Выражение для константы Генри K_A , ключевого параметра в формуле (7), выводится из известного представления ее в виде статистического интеграла [4,5] путем приближенного интегрирования функции распределения адсорбированных молекул по пространству методом перевала и последующего интегрирования по углам [6-9]:

$$K \approx \rho \sqrt{2\pi/(mnX)} \cdot \exp X, \quad (14)$$

где

$$X = -\frac{U + T\Delta C}{RT} = X_{plane} + \frac{\vartheta}{2}, \quad (15)$$

ρ — равновесное расстояние (с учетом усреднения по углам) между центром адсорбированной молекулы и ядрами атомов поверхности; m и n — показатели степеней потенциала Леннард-Джонса; X_{plane} — значение энергетического параметра в случае плоского (в смысле: не шероховатого) адсорбента; R — газовая постоянная; U — потенциальная энергия адсорбата в точке равновесия, которая может быть представлена в виде произведения стандартной энергии адсорбента (U_0) на обобщенный заряд адсорбата (Q):

$$U = U_0 Q; \quad (16)$$

ΔC — изменение молярной теплоемкости при постоянном объеме при адсорбции; ϑ — *показатель несвободы* — среднее число степеней свободы, которые теряет молекула адсорбата при взаимодействии с поверхностью.

Любой из перечисленных факторов может быть использован для задания величины константы Генри. Например, роста отношения K_A/K_0 и, в конечном счете, выполнения первого условия легко добиться снижением температуры.

Для выполнения второго условия желательно исключить обе степени свободы, позволяющие молекуле передвигаться вдоль поверхности. Тогда весь период τ_A будет приходиться на фиксированный в одной точке контакт между молекулами адсорбата и жидкой фазы. В силу статистического характера поведения системы число исключенных степеней свободы является непрерывной величиной. Нас интересует интервал ее изменения от 0 до 2, то есть неравенство $0 < \vartheta \leq 2$. Если брать в рассмотрение также вращательные степени свободы, то возможны значения $2 < \vartheta \leq 4$, для которых число поступательных степеней свободы у адсорбированной молекулы в точности равно 0. Итак,

$$s = \begin{cases} 2 - \vartheta, & \vartheta \leq 2 \\ 0, & \vartheta > 2 \end{cases} \quad (17)$$

где s — число поступательных степеней свободы у адсорбированной молекулы.

Заметим, что размерность конфигурационного пространства перемещений молекулы влияет на число контактов по степенному закону:

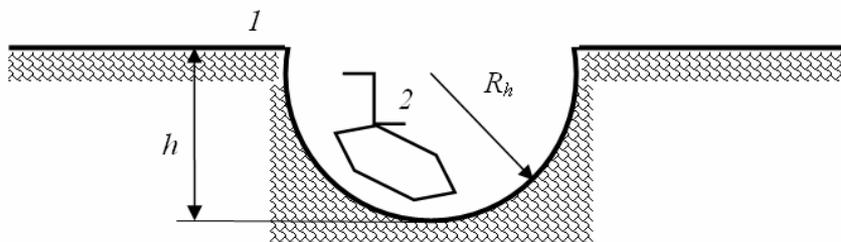
$$\left(\frac{\tau_A}{\tau_A''}\right)_s = \left(\frac{\tau_A}{\tau_A''}\right)_2^{s/2} = \left(\frac{K_A}{\alpha K_0}\right)^{s/2}, \quad (18)$$

где нижний индекс «2» соответствует рассмотренному выше случаю свободного перемещения молекулы вдоль поверхности. Последнее равенство в (18) получено путем деления выражения (7) на (12). В свою очередь, поделив отношение (7) на (18) и обозначив $\zeta = \tau_A''/\tau_M$, найдем

$$\zeta = \alpha^{s/2} \left(\frac{K_A}{K_0}\right)^{1-s/2} \sqrt{\frac{m_A}{m_M}} \quad (19)$$

Для величин ζ порядка 1 взаимодействие адсорбата и жидкой фазы не подчиняется обычной, планарной картине: молекула адсорбата оказывается окруженной сферической поверхностью, образованной звеньями макромолекулы (рис.), радиус которой (R_h), не может быть меньше размера клубка (R_M) за вычетом половины ван-дерваальсовой «толщины» звеньев (r_b):

$$R_h \geq R_M - r_b \quad (20)$$



Модельные представления о геометрии поверхности фазы полимера I в месте фиксации молекулы адсорбата 2 .

Движение звеньев цепи макромолекулы имеет случайный характер, поэтому заматаемая ими площадь пропорциональна времени τ_A'' , или, другими словами, телесный угол охвата Ω пропорционален отношению $\zeta = \tau_A''/\tau_M$, причем при $\zeta \geq 1$

$$\Omega = 4\pi: \quad \Omega = \begin{cases} 4\pi\zeta, & 0 < \zeta \leq 1 \\ 4\pi, & \zeta > 1 \end{cases}, \text{ откуда следует простое соотношение для высоты}$$

сферического сегмента, окружающего молекулу адсорбата:

$$h = \begin{cases} 2R_h\zeta, & 0 < \zeta \leq 1 \\ 2R_h, & \zeta > 1 \end{cases} \quad (21)$$

С уменьшением угла охвата эффект растворения исчезает, переходя в адсорбцию на искривленной поверхности. Точка, разделяющая два эффекта, лежит вблизи $h = 2R_h$, что соответствует значению $\zeta = 1$. Превышение этой величины означает, что итоговым процессом становится растворение по механизму поглощения макромолекулой.

Итак, в зависимости от величины ζ можно говорить о разной степени искривления поверхности жидкой фазы в месте контакта с молекулой адсорбата: от малого прогиба (для $\zeta \ll 1$) до образования сферической полости вокруг молекулы (для $\zeta \geq 1$).

Заключение

Предложен новый механизм распределения молекул в полимерной фазе. Он заключается в обволакивании и захвате молекулы макромолекулой поверхности с переходом полученного клубка внутрь фазы. Выведены выражения для расчета критерия ζ , определяющего механизм сорбции, при рассмотрении реальных систем в газо-жидкостной хроматографии. Для задания жидкой фазы потребуется характеристика макромолекулы: структура и число мономеров, а для задания адсорбата — стереохимическая формула молекулы.

Список литературы

1. Руденко Б.А., Руденко Г.И. Высокоэффективные хроматографические процессы: В 2 т. М., Наука. 2003. Т.1. 425 с.
2. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М., Химия. 1989. 256 с.
3. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р., Статистическая физика макромолекул. М., Наука. 1989. 344 с.
4. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М., Изд-во Моск. ун-та, 1983. 344 с.
5. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М., Химия. 1975. 384 с.
6. Долгоносов А.М. Связь между молекулярной площадкой адсорбата и константой Генри при адсорбции углеводов на графитированной термической саже // Доклады РАН. 1994. Т.338, №6. С.39-42.
7. Dolgonosov A.M. Calculation of adsorption energy and Henry law constant for nonpolar molecules on a nonpolar uniform adsorbent // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102, No.24. P.4715-4730.
8. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г., Руденко Б.А. Неэмпирический молекулярно-статистический метод расчета термодинамических характеристик адсорбции / В сб. «100 лет хроматографии»/ Под ред. Б.А. Руденко. М., Наука. 2003. С.269-310.
9. Долгоносов А.М. Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных сил и адсорбции. М., Книжный дом ЛИБРОКОМ. 2009. 176с.

Долгоносов Анатолий Михайлович — д.х.н., вед. научный сотрудник, лаб. сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва

Прудковский Андрей Гаральдович — к.ф.-м.н., ст. научный сотрудник, лаб. сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва

Dolgonosov Anatoly M. — Dr.Sc.Chem., Lead. research sci., Lab. of sorption methods, GEOKHI RAS, Moscow, e-mail; amdolgo@mail.ru

Prudkovskiy Andrey G. — Ph.D., Senior research sci., Lab. of sorption methods, GEOKHI RAS, Moscow

Особенности жизнедеятельности искусственной биосистемы на основе сорбционных материалов

Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Смагина Н.А., Елинек А.В.

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

Поступила 21.05.2010 г.

Аннотация

Установлены лимитирующие факторы эффективной работы биосистемы и определены оптимальные условия ее активности для нормального функционирования иммобилизованных микроорганизмов в пористой структуре сорбентов. Показано, что кинетические зависимости процесса биодеструкции на биосорбентах подчиняются уравнению Михаэлиса-Ментен. Определены константы Михаэлиса и величины v_{max} . Результаты исследования биосорбционных процессов на реальной сточной воде автомойки адекватны результатам исследований, проведенных на модельной эмульсии.

Ключевые слова: сорбция, биодеструкция, микроорганизмы, биосорбенты, кинетические зависимости

Limiting factors of effective employment of biosystem were established and optimal conditions of its activity for the proper functioning of immobilized microorganisms in the porous structure of sorbents were determined. It is shown that the kinetic dependences of process of biodegradation by the biosorbents obey Michaelis-Menten equation. The constants of Michaelis and v_{max} values were determined. The results of the study of biosorption processes on a real carwash wastewater are adequate to those conducted on a model emulsion

Keywords: sorption, biodegradation, microorganisms, biosorbents, kinetic dependences

Введение

Сорбционные и биохимические методы очистки воды от нефтяных углеводородов (НУ) являются наиболее эффективными, однако, в отдельности каждый из них имеет свои недостатки. Для биохимических методов характерно падение скоростей и глубины очистки при малых концентрациях НУ в водной фазе, для сорбционных методов при больших концентрациях НУ возникают технико-экономические проблемы с частотой и глубиной регенерации твердофазного сорбента. Имеется множество разработок, основанных на использовании иммобилизованных на твердых носителях нефтеокисляющих микроорганизмов, для удаления НУ с поверхности воды. Однако фазовое многообразие нефтяных загрязнений ставит более сложные задачи в очистке воды от НУ. Несомненно, актуальным является разработка и исследование искусственных жизнеспособных биосистем на основе сорбционных материалов, способных на порядки выше концентрировать и растворенные, и эмульгированные НУ в твердой фазе.

Причем исходные угольные или полимерные сорбенты выполняют одну из основных функций биосистемы – доставка и концентрирование биогенных компонентов из жидкой внешней в твердую фазу с биокомпонентом, который обеспечивает саморегенерацию сорбентов, снижение концентраций в твердой фазе за счет эффективной биодеградациии НУ. Таким образом, для биосорбента

поддерживается высокая извлекающая способность и большие величины коэффициентов распределения, характерные для малых равновесных концентраций в твердой и жидкой фазах. При этом биодеструкция сконцентрированных НУ нефтеокисляющей микрофлорой, иммобилизованной в твердой фазе, обеспечивает синхронность эффекта саморегенерации сорбента [1,2].

Теоретическая часть

В комплексе процессов самоочищения водоемов ведущее место принадлежит биологическим факторам, решающую роль среди которых играют нефтеокисляющие микроорганизмы [3, 4]. Однако не существует какого-либо одного микроорганизма, способного разрушить все разновидности нефтяных углеводородов. Бактериальное воздействие характеризуется высокой селективностью, и полное разложение всех компонентов нефти требует воздействия различных видов бактерий. При этом образуется ряд промежуточных продуктов, для разрушения которых требуются свои организмы.

Контактируя с органическими веществами, микроорганизмы частично разрушают их, превращая в воду, диоксид углерода, нитрит- и сульфат-ионы и т.д., другая часть вещества идет на образование биомассы. Разрушение органических веществ называют биохимическим окислением. [5]. К поверхности клеток вещества поступают за счет конвективной и молекулярной диффузии, а внутрь клеток – диффузией через полупроницаемые цитоплазматические мембраны, возникающей вследствие разности концентраций веществ в клетке и вне ее. Однако большая часть вещества попадает внутрь клеток при помощи специфического белка–переносчика. Образующийся растворимый комплекс «вещество–переносчик» диффундирует через мембрану в клетку, где он распадается, и белок–переносчик включается в новый цикл переноса [6].

В большинстве случаев разложение углеводорода начинается с окисления концевой метильной группы в первую спиртовую. Первичный спирт окисляется сначала до альдегида, затем до жирной кислоты, которая распадается путем включения в цикл β – окисления жирных кислот [3]. Для нормального функционирования иммобилизованных микроорганизмов в пористой структуре сорбентов, необходимо было установить лимитирующие факторы эффективной работы биосистемы и определить оптимальные условия ее активности.

Эксперимент

1. Иммобилизация клеток *Pseudomonas* и *Rhodococcus* на сорбентах

Навески трех видов лиофилизированных (сухих) биопрепаратов (2 штамма *Pseudomonas fluorescens* и 1 штамм *Rhodococcus erythropolis*) в количестве 0,1 г каждого вносили в конические колбы, содержащие 100 см³ приготовленного калий фосфатного буфера с питательной средой и 2-мя мл додекана (ДД) Концентрация приготовленной суспензии по клеткам составляла 3 г/л, значение рН находилось в пределах 7,0÷7,2. Затем в каждую колбу с суспензией клеток вносили 0,35÷0,40 г сорбента (нетканые материалы на основе полипропилена или сополимера акрилонитрила и ДВБ, а также вермикулит марки «Версойл») и инкубировали в термостате при температуре 29 °С в течение 48 часов, периодически помешивая. После чего, на фильтре отделяли биосорбент от жидкой фазы и ополаскивали тремя

порциями дистиллированной воды по 10 см³.

2. Проведение биодеструкции

В плоскодонную колбу вносили 100 мл водной эмульсии додекана или другой очищаемой от НУ воды, корректировали 0,1 н NaOH значение pH до 9,0 и помещали в нее подготовленного по п.1 биосорбента. Через определенные промежутки времени биодеструкции в жидкой фазе определяли pH и анализировали ее на содержание НУ. Колбы закрывали биологическими пробками с тем, чтобы был доступен воздух, т.к. процесс осуществляют в аэробных условиях. Процесс биодеструкции проводили в течение заданного времени при температуре 20÷22 °С при постоянном перемешивании. После определенного времени деструкции жидкую фазу отделяли от биосорбента декантацией и анализировали её на содержание нефтяных углеводородов, используя гравиметрический метод определения или метод ИК-спектроскопии.

3. Исследование биосорбента на основе вермикулита марки «Версойл» в трех циклах

Навеску приготовленного по п. 1 биосорбента «Версойл» (0,35 г) в воздушно сухом состоянии помещали в 100 см³ свежеприготовленной эмульсии ДД с концентрацией 100 мг/дм³ и выдерживали систему в течение 1, 2, 3, 4, 5 суток, что составляло время одного цикла. Отработавший в цикле биосорбент отделяли от жидкой фазы декантацией, промывали порцией дистиллированной воды, сушили фильтровальной бумагой и количественно переносили в свежеприготовленную порцию эмульсии с концентрацией 100 мг/дм³ для следующего цикла извлечения ДД. Итого одна порция биосорбента отработывала 3 цикла по 5 суток (360 ч). Жидкую фазу после разделения с сорбентом анализировали на содержание остаточного количества ДД.

Обсуждение результатов

Ферментная система выбранных микроорганизмов–деструкторов представлена каталазами, оксигеназами и уреазами. Эти ферменты ответственны за каскад биохимических превращений, приводящий к образованию жирных кислот из соответствующих углеводородов, которые в дальнейшем распадаются путем включения их в цикл β–окисления жирных кислот и, следовательно эффективность биохимического окисления НУ биосорбентами будет определяться ферментативной активностью микроорганизмов в твердой фазе биосорбента, которую оценивали по удельной скорости биодеструкции нефтяных углеводородов ($v_{y\partial}$ в мг НУ на 1 г биосорбента в час), характеризующей эффективность процесса:

$$v_{y\partial} = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{g \cdot t} \quad \left[\frac{\text{мг}}{\text{г} \cdot \text{ч}} \right]$$

где C_t – концентрация НУ для времени t (ч), мг/дм³; C_0 – исходная концентрация НУ, г/дм³; V – объем жидкой фазы, дм³; g – навеска биосорбента, г; t – время биодеструкции, ч.

В табл. 1 приведены рассчитанные величины $v_{y\partial}$ для биосорбентов на основе нетканых материалов: ПП (нейтрального) и АН-3 (содержащего в своей структуре группы первичного и вторичного амина), использованных в экспериментах на модельной эмульсии додекана и на сточной воде автомойки. На основании полученных расчетных данных были построены зависимости $v_{y\partial}$ от t (рис. 1) для модельной эмульсии додекана (ДД) и для сточной воды (СВ). Приведенные на рис. 1 кинетические зависимости для биосорбентов на основе нетканых материалов

характеризуются практически одинаковой скоростью процесса, причем близки даже скорости для модельной эмульсии и сточной воды, полученные на нетканом сорбенте АН-3 с иммобилизованными клетками. Процессы биодеструкции зависят от сродства ферментов к субстрату (в нашем случае от нефтяных углеводов). При протекании ферментативных реакций в момент, когда происходит насыщение фермента, скорость реакции зависит только от концентрации фермента и не зависит от концентрации субстрата, т.е. будет лимитироваться количеством активных иммобилизованных клеток.

Таблица 1. Значения удельной скорости биодеструкции $v_{уд}$ для нетканых материалов с иммобилизованными клетками

t, час	$v_{уд}$, мг/(г·ч)		
	ПП-био эмульсия ДД*	АН-3 - био эмульсия ДД**	АН-3 - био сточная вода***
0,5	27.5	23.5	18.5
1	14.5	13.3	12.8
2	7.8	8.8	6.8
4	4.6	4.7	3.6
6	3.1	3.2	2.5
24	0.8	0.9	0.7

* - исходная концентрация эмульсии додекана 89 мг/дм³, объем эмульсии 0,1 дм³; навеска ПП = 0,4 г; 20 ÷ 22 °С; рН_{исх.} = 8,9; ** - исходная концентрация эмульсии додекана 91 мг/дм³, объем эмульсии 0,1 дм³; навеска АН-3 = 0,4 г; 20 ÷ 22 °С; рН_{исх.} = 8,6; *** - исходная концентрация нефтяных углеводов в сточной воде автомойки 74 мг/дм³, объем эмульсии 0,1 дм³; навеска АН-3 = 0,4 г; 20 ÷ 22 °С; рН_{исх.} = 9,02.

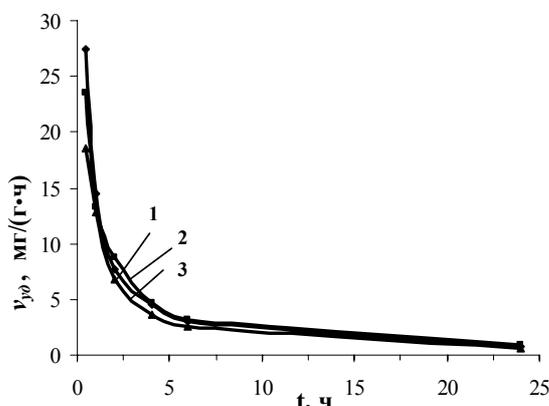


Рис. 1. Зависимости удельной скорости биодеструкции от времени для биосорбентов: 1 – ПП из эмульсии ДД; 2 – АН-3 из эмульсии ДД; 3 – АН-3 из СВ автомойки

Для оценки сродства фермента к субстрату и характеристики эффективности ферментативной реакции была использована модель Михаэлиса–Ментен [7], которая связывает удельную скорость процесса с заполнением субстратом активной поверхности сорбента. Уравнение модели позволяет рассчитать константу Михаэлиса (K_m) и максимальную скорость (v_{max}), достигаемую при насыщении фермента, когда все активные центры фермента заняты молекулами субстрата:

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + K_m/[S]}$$

где: v – скорость реакции (мг/(г·час) при концентрации субстрата равной $[S, \text{мг/дм}^3]$; v_{\max} – максимальная скорость (мг/(г·час), достигаемая при концентрации субстрата, достаточно высокой для насыщения фермента; K_m – константа Михаэлиса, численно равная концентрации субстрата (мг/дм³) в момент времени, когда скорость реакции достигает половины своего максимального значения.

Для удобства расчетов уравнение Михаэлиса–Ментен можно преобразовать так, чтобы экспериментальные точки лежали на прямой. Одним из таких графических преобразований является график в координатах Лайнуивера – Берка [8] по зависимости:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\max}}$$

Для биосорбентов на основе нетканых материалов ионогенного АН-3 и нейтрального ПП обработка данных по модели Михаэлиса – Ментен в координатах Лайнуивера – Берка оказалась невозможной из-за отрицательности величины A – свободного члена уравнения Лайнуивера – Берка ($1/v_{\max}$).

Далее мы использовали модель Михаэлиса – Ментен для описания процессов биодеструкции ДД на биосорбенте «Версойл» в 3-х последовательных циклах по 5 суток (360 ч). Условия эксперимента: исходная концентрация эмульсии додекана 100 мг/дм³, объем эмульсии 0,1 дм³; навеска вермикулита марки «Версойл» = 0,35 г; 20 ÷ 22 °С. Следует отметить, что экспериментальные кривые для 3 - х циклов практически сливаются в одну, и только лишь в координатах Лайнуивера – Берка (рис. 2) различие скоростей извлечения НУ в трех последовательных циклах становится заметным.

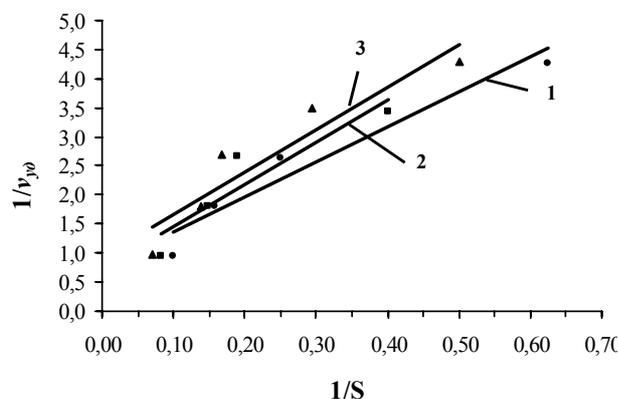


Рис. 2. Зависимость $v_{уд}$ от $[S]$ в координатах Лайнуивера – Берка для биосорбента «Версойл» в трех последовательных циклах:
1 – цикл I; 2 – цикл II; 3 – цикл III

Таблица 2. Значения удельной скорости биодеструкции $v_{уд}$ мг/(г·ч) для «Версойла» с иммобилизованными клетками для 3-х циклов

$v_{уд}$ МГ/(Г·Ч) для циклов:	t, час :				
	24	48	72	96	120
I	1,07	0,56	0,38	0,29	0,23
II	1,05	0,55	0,38	0,29	0,23
III	1,02	0,55	0,37	0,29	0,23

Как видно из табл. 2, от цикла к циклу имеет место весьма четкое воспроизведение экспериментальных данных, несмотря на то, что образец сорбента после каждого цикла осушали и промывали порцией дистиллированной воды.

В табл. 3 приведены параметры уравнений Лайнуивера – Берка и рассчитанные величины v_{max} и K_m для биосорбента «Версойл» в трех последовательных циклах. При идентичных условиях эксперимента, концентрации субстрата и типе биосорбента можно ожидать схожести рассчитываемых констант (v_{max} и K_m). Как видно из таблицы 3, величины, определяющие сродство ферментов к ДД, от цикла к циклу существенно не изменяются.

Таблица 3. Параметры уравнения Лайнуивера-Берка и рассчитанные величины v_{max} и K_m для биосорбента «Версойл» в трех последовательных циклах

ЦИКЛ	В	А	$\Gamma_{корр}$	v_{max} , МГ/(Г·час)	K_m , МГ/ДМ ³
I	6,03	0,76	0,98	1,31	7,90
II	7,26	0,73	0,93	1,37	9,97
III	7,29	0,94	0,94	1,07	7,79
X _{средн}				1,25	8,55
Ст. откл. s				0,16	1,23
δ , отн. %				12,9	14,4

Действительно, $\Gamma_{корр}$ достаточно высоки, разброс данных невелик и вполне соответствует возможной погрешности эксперимента: для v_{max} $1,25 \pm 0,16$ мг/(г·час) или 12,9 отн. %, для K_m $8,55 \pm 1,23$ мг/дм³ или 14,4 отн. %.

Зависимость удельных скоростей биодеструкции для того же биосорбента на основе «Версойла» при различных исходных концентрациях субстрата ($C_0=50, 100, 200$ мг/дм³) представлены в таблице 4.

Таблица 4. Значения удельной скорости биодеструкции $v_{уд}$ мг/(г·ч) для «Версойла» с иммобилизованными клетками для 3-х различных C_0

Концентрации субстрата, мг/дм ³	t, час :				
	24	48	72	96	120
50	0,51	0,26	0,18	0,14	0,12
100	1,07	0,56	0,38	0,29	0,23
200	2,31	1,17	0,78	0,59	0,47

Как видно, большие значения $v_{уд}$ достигаются для высоких концентраций субстрата. Зависимостям $v_{уд}$ от различных исходных концентраций субстрата, соответствуют различные линейные уравнения с высокими коэффициентами корреляции (без начального участка 0÷24 ч). Вместо ожидаемого постоянства хотя бы одной из констант обнаружен лишь меньший интервал их изменения: для v_{max} $1,31 \pm 0,7$ или 57,6 отн. %; для K_m $4,3 \pm 0,9$ или 21,8 отн. %.

Заключение

Разработанные искусственные биосистемы способны создавать высокие концентрации нефтяных углеводородов в твердой фазе, необходимые для эффективного биологического окисления иммобилизованными микроорганизмами.

Показано, что скорость реакции зависит только от концентрации фермента и не зависит от концентрации субстрата, т.е. будет лимитироваться количеством активных иммобилизованных клеток. Кинетические зависимости процесса биодеструкции на биосорбентах подчиняются уравнению Михаэлиса-Ментен и определены константы Михаэлиса и величины v_{\max} . Результаты исследования биосорбционных процессов на реальной сточной воде автомойки адекватны результатам исследований, проведенных на модельной эмульсии.

Список литературы

1. Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Смагина Н.А. Саморегенерирующиеся сорбенты для очистки воды от нефтяных углеводородов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. - Т.8. Вып.4 – С. 585 – 599.
2. Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Смагина Н.А. Вермикулитовый сорбент для очистки воды от нефтяных углеводородов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. - Т.9. Вып.1 – С. 104 – 117.
3. Квасников В.И., Ключникова Т.М. Микроорганизмы – деструкторы нефти в водных бассейнах. – Киев: Наукова думка, 1981. – 131с.
4. Миронов О.Г. Нефтеокисляющие микроорганизмы в море. – Киев: Наукова думка, 1971. – 234с.
5. Арнс В.Ж., Гридин О.М., Яншин А.Л. Нефтяные загрязнения: как решить проблему // Экология и промышленность России. – 1999, №9. – С. 33-36.
6. Шлегель Г. Общая микробиология. – М.: Мир, 1987. – 567с.
7. Диксон М., Уэбб Э. Ферменты. М.: 1982. Т.2. - 806с.
8. Крупяно В.И. К коррекции координат расчета констант ингибирования и активации ферментов. // Прикладная биохимия и микробиология. – 1995. – Т. 31. Вып.5. – С. 480 – 493.

Лейкин Юрий Алексеевич – д.х.н., профессор кафедры «Проблем устойчивого развития» (ПУР) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва

Черкасова Татьяна Александровна – к.х.н., ведущий научный сотрудник Центра экотоксикометрии при ИПУР Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва

Смагина Надежда Александровна – аспирант кафедры «Проблем устойчивого развития» (ПУР) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва

Елинек Алексей Викторович – к.т.н., старший научный сотрудник Центра экотоксикометрии при ИПУР 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

Cherkasova Tatjana A. – candidate of Chemistry Science, leading scientist of Centre ecotoxycometriy of Institute of Chemistry and Problems Sustainable Development of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: tacherPUR@yandex.ru

Smagina Nadezhda A. – postgraduate of the Problems Sustainable Development Department of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

Elinek Aleksey V. - candidate of Technichescich Science, senior scientist of Centre ecotoxycometriy of Institute of Chemistry and Problems Sustainable Development of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

УДК 543.554.4+661.746.54

Оптимизация условий потенциометрического определения цитрат-ионов

Ткаченко С.В., Науменко Л.Ф.

ФГОУ ВПО «Воронежский государственный аграрный университет», Воронеж

Корнеева Р.Н., Бунеева Н.М., Селеменев В.Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила 14.05.2010 г.

Аннотация

Построена математическая модель процесса потенциометрического титрования цитратных растворов солью меди (II), адекватно отражающая влияние ионной силы раствора на точность определения точки эквивалентности. Предложен способ корректировки результатов анализа. Определены меры по оптимизации методики титрования, позволяющие снизить систематическую погрешность.

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, цитраты, медьселективный электрод, численный эксперимент

A mathematical model of the potentiometric titration of citrate solutions with copper (II) salt that adequately reflects the influence of ionic strength on the accuracy of determining the equivalence point built. The way of correction of the analysis results was proposed. The measures to optimize the technique of titration that reduce systematic error were determined.

Keywords: potentiometric titration, citrates, copper-selective electrode, numerical experiment

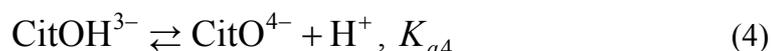
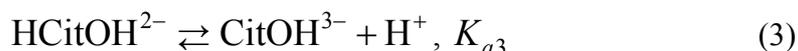
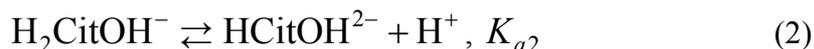
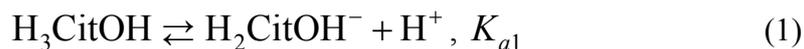
Введение

Биоконверсия мелассных питательных сред в лимонную кислоту осуществляется при постоянном контроле ее содержания в ферментированных растворах [1]. Традиционно такой контроль проводится методом кальциевых солей [1], являющимся весьма трудоемким и продолжительным по времени. Нами разработан титриметрический метод определения цитрат-ионов в ферментированных растворах, отличающийся быстротой выполнения при сохранении допустимой погрешности. Данный метод основан на реакции образования устойчивого комплекса между цитрат-ионами и катионами меди (II). Определение конечной точки титрования (КТТ) предлагается проводить визуально [2] или потенциометрически с помощью индикаторного медьселективного электрода [3]. Учитывая сложный многокомпонентный состав ферментированных растворов, определение в них цитрат-ионов методом потенциометрического титрования сопряжено с влиянием на получаемые результаты большого числа факторов, в том числе ионной силы раствора. В настоящей работе методом численного эксперимента проведено исследование влияния ионной силы раствора на определение КТТ в ходе потенциометрического титрования.

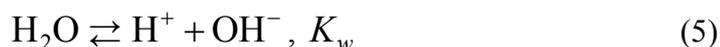
Теоретическая часть

Сущность титриметрической методики [3] заключается в связывании определяемых цитрат-ионов в прочные комплексы с катионами меди (II). Состав комплексов может варьироваться, но известно, что соотношение медь/цитрат является постоянным и составляет 1:1 [4].

Лимонная кислота ионизируется как типичная трикарбоновая кислота ($pK_{a1} = 3.128$, $pK_{a2} = 4.761$, $pK_{a3} = 6.388$ [5]), ее диссоциация по спиртовому гидроксилу незначительна ($pK_{a4} = 16.0$ [6]):



Для равновесия автопротолиза воды:



С учетом фактически трехступенчатой ионизации лимонной кислоты можно принять, что в растворе образуется три сорта комплексных частиц состава $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{CitOH})]^+$, $[\text{Cu}(\text{HCitOH})]$ и $[\text{Cu}(\text{CitOH})]^-$ ($pK_{s1} = -2.26$, $pK_{s2} = -3.42$, $pK_{s3} = -5.90$ при $I = 0.1$ моль/л [6]*):



Для частиц, участвующих в процессах (1)–(8), введем обозначения: c_i – молярная концентрация, a_i – активность. Значениям индекса i соответствуют:

1 – H^+	4 – H_2CitOH^-	7 – CitO^{4-}	10 – $[\text{Cu}(\text{HCitOH})]$
2 – OH^-	5 – HCitOH^{2-}	8 – Cu^{2+}	11 – $[\text{Cu}(\text{CitOH})]^-$
3 – H_3CitOH	6 – CitOH^{3-}	9 – $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{CitOH})]^+$	

Равновесия (1)–(8) описываются системой алгебраических уравнений:

$$\{ a_1 a_4 - K_{a1} a_3 = 0, a_1 a_5 - K_{a2} a_4 = 0, a_1 a_6 - K_{a3} a_5 = 0, a_1 a_7 - K_{a4} a_6 = 0, \\ a_1 a_2 - K_w = 0, K_{s1} a_4 a_8 - a_9 = 0, K_{s2} a_5 a_8 - a_{10} = 0, K_{s3} a_6 a_8 - a_{11} = 0 \}. \quad (9)$$

Зависимость коэффициентов активности ионов от ионной силы достаточно задать уравнением третьего приближения теории Дебая–Хюккеля [7, 8]:

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{I} / (1 + B_1 \sqrt{I}) + B_2 I, \quad (10)$$

*) В настоящей работе эти значения трактовались как кажущиеся константы устойчивости при предельном разбавлении

где $A \approx 0.5116$, $B_1 = 1.5$, $B_2 = 0.05$, $I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$.

С учетом соотношения (10), а также условий электронейтральности и материального баланса, система уравнений (9) принимает вид:

$$\begin{cases} a_1 f_1 c_4 - K_{a1} c_3 = 0, & a_1 f_2 c_5 - K_{a2} f_1 c_4 = 0, & a_1 f_3 c_6 - K_{a3} f_2 c_5 = 0, \\ a_1 f_4 c_7 - K_{a4} f_3 c_6 = 0, & a_1 f_1 c_2 - K_w = 0, & K_{s1} f_1 c_4 f_2 c_8 - f_1 c_9 = 0, \\ K_{s2} f_2 c_5 f_2 c_8 - c_{10} = 0, & K_{s3} f_3 c_6 f_2 c_8 - f_1 c_{11} = 0, & f_1 = 10^{-A\sqrt{I}/(1+B_1\sqrt{I})+B_2I}, \\ f_2 = 10^{-4A\sqrt{I}/(1+B_1\sqrt{I})+B_2I}, & f_3 = 10^{-9A\sqrt{I}/(1+B_1\sqrt{I})+B_2I}, & f_4 = 10^{-16A\sqrt{I}/(1+B_1\sqrt{I})+B_2I}, \\ I = \frac{1}{2}(a_1/f_1 + c_2 + c_4 + 4c_5 + 9c_6 + 16c_7 + 4c_8 + c_9 + c_{11} + c_{\text{Cat}} + c_{\text{An}} + z_{\text{An2}}^2 c_{\text{An2}}), \\ a_1/f_1 + 2c_8 + c_9 + c_{\text{Cat}} - (c_2 + c_4 + 2c_5 + 3c_6 + 4c_7 + c_{11} + c_{\text{An}} + z_{\text{An2}} c_{\text{An2}}) = 0, \\ c_3 + c_4 + c_5 + c_6 + c_7 + c_9 + c_{10} + c_{11} - c_{\text{Cit}} = 0, & c_8 + c_9 + c_{10} + c_{11} - c_{\text{Cu}} = 0 \end{cases}, \quad (11)$$

где индексы Cat и An соответствуют однозарядным ионам фонового электролита, An2 – аниону соли меди (II), используемой в качестве титранта; c_{Cit} – суммарная концентрация всех форм лимонной кислоты; c_{Cu} – суммарная концентрация всех форм меди.

Численный эксперимент

Активность катионов водорода a_1 в условиях задачи является константой, так как, согласно методике, титрование производится при постоянном значении $pH = 8.5$. Постоянство a_1 обеспечивается варьированием соотношения концентраций катиона и аниона фона, поэтому величина c_{Cat} выбрана в качестве одной из независимых переменных.

Процесс титрования имитировался пошаговым приращением c_{Cu} и соответствующим изменением c_{An2} (объем раствора принимается постоянным):

$$(c_{\text{Cu}})_i = k_i c_{\text{Cit}}, \quad (c_{\text{An2}})_i = \frac{2(c_{\text{Cu}})_i}{z_{\text{An2}}},$$

где i – номер шага, $k_i = (c_{\text{Cu}})_i / c_{\text{Cit}}$ – молярное отношение титрант/определяемое вещество на i -ом шаге титрования. Для каждой пары значений $(c_{\text{Cu}})_i$ и $(c_{\text{An2}})_i$ численным решением системы уравнений (11) находилось равновесное значение концентрации $(c_8)_i$ и коэффициент активности $(f_2)_i$. Затем на наборе вычисленных данных $\{[\lg(f_2 c_8)_i, k_i], i = 1 \dots n\}$ строился аппроксимирующий сплайн (для дальнейшего аналитического дифференцирования и построения достаточно гладких графиков первой и второй производной). Из практических соображений применялся сплайн 5-й степени.

Очевидно, что точка эквивалентности (ТЭ) соответствует значению $k_i = 1$. Однако КТГ не обязательно совпадает с ТЭ, так как определяется по косвенному признаку – положению пика дифференциальной зависимости потенциала

индикаторного электрода от объема титранта ($d\varphi_{\text{инд}}/dV_{\text{т-та}}, V_{\text{т-та}}$). В качестве первого приближения можно полагать, что индикаторный электрод идеален (то есть электродная функция линейна в широком диапазоне активности катионов Cu^{2+} и не зависит от ионной силы раствора). Тогда аналогом указанной дифференциальной зависимости является ($d \lg a_8/dk, k$).

Обсуждение результатов

Численный эксперимент производился в среде Maple 12. На рис. 1 представлена расчетная серия интегральных кривых титрования ($-\lg a_8, k$) для разных значений концентрации аниона фона. Здесь и далее: под буквой «а» приводится график в полном диапазоне значений k ($0 \dots 2.0$), под буквой «б» – более детализированный график в окрестностях ТЭ ($k = 0.8 \dots 1.2$); цифрами обозначены первая и последняя кривая серии, $c_{\text{Ан}}$ изменяется в следующем порядке: 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.07, 0.1, 0.2, 0.4, 0.7, 1.0 моль/л.

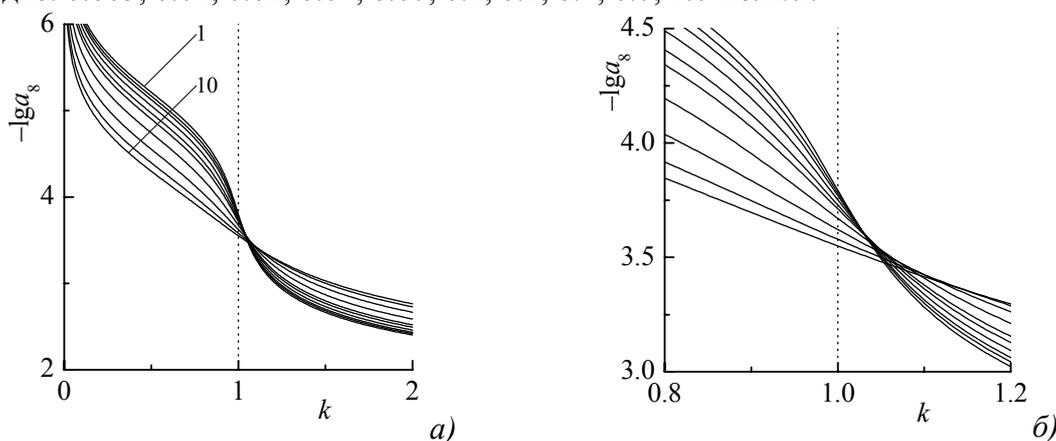


Рис. 1. Расчетные интегральные кривые титрования

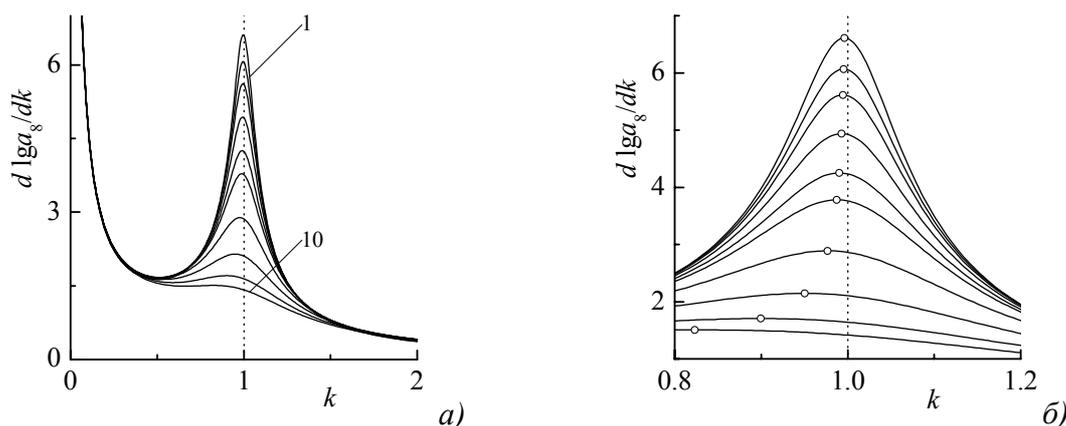


Рис. 2. Расчетные дифференциальные кривые титрования

Точно найти положение КТТ позволяют «бидифференциальные» кривые титрования – зависимости второй производной ($d^2 \lg a_8/dk^2, k$), показанные на рис. 3. Точки перегиба находились решением уравнения $d^2[\lg a_8](k)/dk^2 = 0$, где $[\lg a_8](k)$ – интерполирующий сплайн.

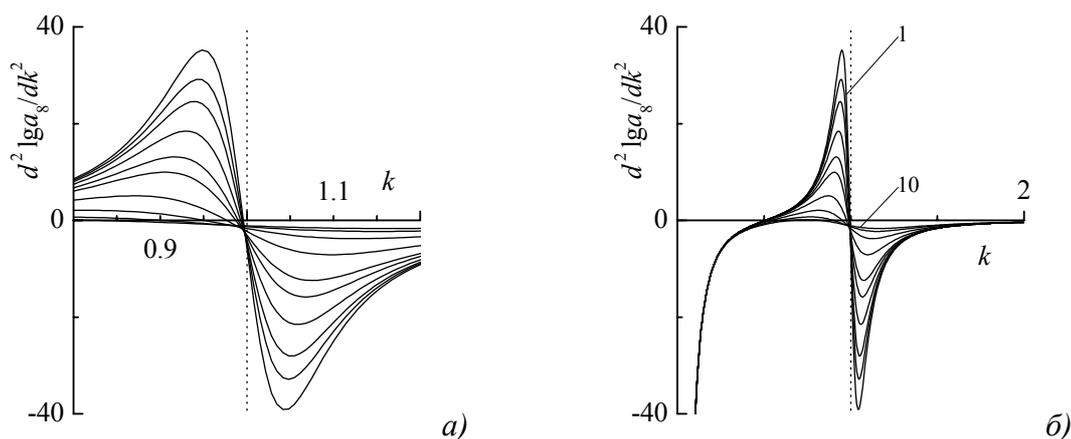


Рис. 3. Расчетные бидифференциальные кривые титрования

Монотонное смещение пика дифференциальной кривой титрования влево от значения $k = 1$ означает наличие систематической погрешности недотитровывания, связанной с повышением концентрации постороннего электролита:

$$\Delta = (k_{\max} - 1) \cdot 100 \%$$

При концентрации электролита фона 0.01...0.1 моль/л и суммарной концентрации цитратов 0.01 моль/л величина погрешности лежит в пределах $-0.47...-1.26 \%$, что удовлетворительно согласуется с опытными данными [3].

Вычисления по модели без учета коэффициентов активности (т. е. при $f_1 = f_2 = f_3 = f_4 = 1$) показывают, что в этом случае высота и положение пика дифференциальной кривой титрования не зависят от концентрации электролита фона, а КТТ практически совпадает с ТЭ ($k_{\max} = 0.999612$, $\Delta = -0.039 \%$). Следовательно, наблюдаемый эффект сдвига КТТ в область недотитровывания в нашей модели полностью обусловлен влиянием ионной силы раствора. Наиболее вероятной причиной данного явления представляется смещение равновесий комплексообразования (6)–(8) влево при увеличении ионной силы, за счет более резкого снижения коэффициентов активности многозарядных ионов-реагентов (Cu^{2+} , HCitOH^{2-} , CitOH^{3-}) по сравнению с однозарядными или нейтральными комплексами-продуктами ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{CitOH})]^+$, $[\text{Cu}(\text{HCitOH})]$, $[\text{Cu}(\text{CitOH})]^-$).

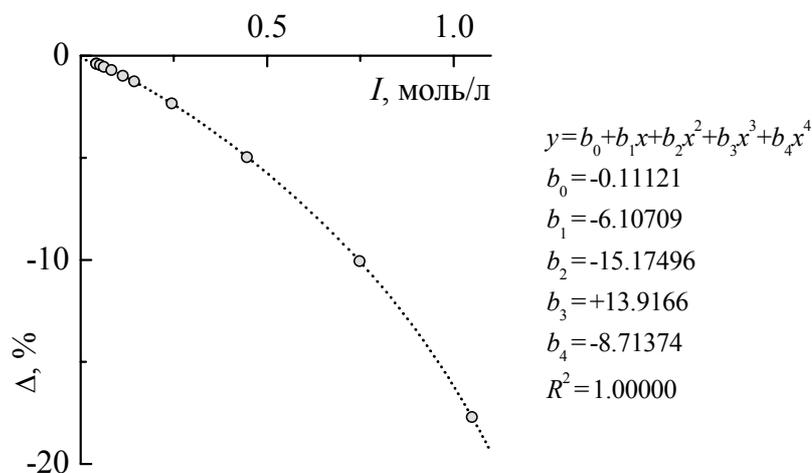


Рис. 4. Расчетная зависимость систематической погрешности титрования от ионной силы раствора

Величина систематической погрешности титрования как функция ионной силы раствора представлена на рис. 4. Данная зависимость хорошо описывается полиномом 4-й степени (на рисунке показана линия тренда, коэффициенты полинома и величина достоверности аппроксимации). Этот факт дает возможность рассчитывать поправки к результатам анализа по формуле

$$\Delta = b_0 + b_1I + b_2I^2 + b_3I^3 + b_4I^4,$$

с эмпирическими коэффициентами b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 .

Побочным эффектом ионной силы раствора, не учтенным в настоящей модели, является снижение селективности индикаторного электрода, что также может вносить свой вклад в погрешность определения. Высокая концентрация постороннего электролита не только приводит к появлению значительной систематической погрешности, но и затрудняет фиксацию КТТ за счет уменьшения и «размывания» пика дифференциальной кривой титрования.

Заключение

Предложенная математическая модель адекватно отражает основные зависимости процесса титрования, что подтверждается экспериментальными данными работы [3]. В результате численного эксперимента показано, что данной методике титрования внутренне присуща систематическая погрешность, обусловленная влиянием ионной силы раствора на активность многозарядных ионов-участников реакций комплексообразования.

Снизить погрешность результатов анализа можно их коррекцией с помощью полиномиального уравнения регрессии. Для этого достаточно использовать приближенные оценки ионной силы раствора.

С другой стороны, возможна оптимизация методики титрования путем снижения ионной силы. В частности, вполне можно отказаться от использования буферного раствора, так как добавление титранта незначительно влияет на pH пробы. Анион титранта SO_4^{2-} существенно повышает ионную силу раствора за счет величины своего заряда, поэтому замена $CuSO_4$ на другую соль меди (II), с однозарядным анионом, также приведет к улучшению точности результатов титрования.

Список литературы

1. Смирнов В.А. Пищевые кислоты (лимонная, молочная, винная). М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1983. 264 с.
2. Титриметрическое определение лимонной кислоты / Бунеева Н.М. [и др.] // Пищ. промышленность. 1993. № 8. С. 16–17.
3. Определение цитрат-ионов потенциометрическим титрованием с медьселективным электродом при контроле производства лимонной кислоты / Науменко Л.Ф. [и др.] // Ж. анал. химии. 2004. Т. 59. № 3. С. 327–331.
4. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.
5. Химическая энциклопедия: т. 2. М.: Сов. энцикл., 1990. 671 с.

6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 6-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1989. 448 с.

7. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Издат. ин. лит., 1963. 647 с.

8. Определение отношения ионных коэффициентов активности электролитов в расчетах процессов ионообменной обработки воды / Вислогузов А.Н. [и др.] // Сб. научн. тр. СевКавГТУ. Сер. «Физико-химическая», Вып. 6. Ставрополь, 2002. С. 25–28.

Ткаченко Сергей Владимирович – к.х.н., доц. кафедры химии, агрохимический факультет, Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж, тел.: (4732)213379

Науменко Людмила Филипповна – к.х.н., доцент кафедры химии, агрохимический факультет, Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж.

Корнеева Раиса Николаевна – старший научный сотрудник, химический факультет, Воронежский государственный университет, Воронеж

Бунеева Наталья Михайловна – старший научный сотрудник, химический факультет, Воронежский государственный университет, Воронеж

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., проф., зав. кафедрой аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж.

Tkachenko Sergey V. – Ph.D., assistant professor, chemistry department, agrochemical faculty, Voronezh State Agrarian University, Voronezh, e-mail: sergey07@box.vsi.ru

Naumenko Ludmila Ph. – Ph.D., assistant professor, chemistry department, agrochemical faculty, Voronezh State Agrarian University, Voronezh

Korneeva Raisa N. – senior researcher, analytical chemistry department, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh.

Buneeva Natalya M. – senior researcher, analytical chemistry department, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh.

Selemenev Vladimir F. – D.Sc., professor, head of the analytical chemistry department, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh.

УДК 544

Транспорт воды при электродиализном концентрировании растворов лизина

Черников М.А., Жеребятьева Г.А., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф.,
Крисилова Е.В., Майгурова Н.И.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 20.04.2010 г.

Аннотация

Измерен электроосмотический перенос воды при электродиализе растворов лизина с различными исходными концентрациями в электромембранных системах с катионообменными мембранами МК-40, МФ-4СК и биполярной мембраной Fumasep FBM. Найдены зависимости электроосмотической проницаемости катионообменных мембран от плотности тока и концентрации исходного раствора.

Ключевые слова: катионообменная мембрана, аминокислота, электроосмотический перенос воды, электродиализ

Electroosmotic water transport during the electrodialysis of lysine solutions with different concentrations was measured in an electromembrane systems with cation-exchange membranes MK-40 and MF-4SK as well as with bipolar membranes Fumasep FBM. Dependences of electroosmotic permeability of cation-exchange membranes on current density and initial solution concentration are obtained.

Keywords: cation-exchange membrane, amino acid, electroosmotic water transport, electrodialysis

Введение

Электромембранные методы позволяют решать широкий круг задач, таких как очистка, деминерализация, разделение различных веществ, а также концентрирование растворов [1,2]. Электроосмотический транспорт растворителя является нежелательным фактором при электродиализном концентрировании, так как снижает его эффективность [3,4]. Изучение электроосмотического переноса растворителя – актуальная научная и практическая задача, так как исследования в этой области способствуют уточнению механизма электромассопереноса в системе, а также дают возможность прогнозировать количественные характеристики концентрирования.

Цель работы: выявление зависимости электроосмотической проницаемости катионообменных мембран в растворах основных аминокислот от плотности электрического тока и концентрации исходного раствора.

Эксперимент

Измерения электроосмотического транспорта воды проводились в четырёхкамерной ячейке, электродные секции которой были отделены от смежных секций биполярными мембранами Fumasep FBM. Между анодной секцией и секцией деионизации установлена биполярная мембрана анионообменной стороной к аноду. Секции деионизации и концентрирования, разделены исследуемой катионообменной мембраной, а между секцией концентрирования и катодной секцией установлена биполярная мембрана катионообменной стороной к катоду. Ячейка для измерения электроосмотического потока была включена в цепь постоянного тока, измерения проводились в гальваностатическом режиме. Скорость подачи аминокислоты контролировалась объёмным методом и составляла 6 мл/мин. Объём жидкости, перенесённой через исследуемую мембрану, регистрировался по повышению уровня в измерительном капилляре, герметично соединённом с непроточной камерой концентрирования. Измерение завершалось после регистрации стабильного роста уровня жидкости в капилляре, т.е., когда объём в капилляре увеличивался на одно и то же значение за одно и то же время, последовательно, на протяжении нескольких измерений.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлена зависимость электроосмотической проницаемости мембраны МК-40 от плотности тока при разных исходных концентрациях гидрохлорида лизина.

С ростом плотности тока, особенно в разбавленных растворах, наблюдается снижение электроосмотической проницаемости. Подобная зависимость описана в

работе [5]. С увеличением концентрации исходного раствора электроосмотическая проницаемость уменьшается.

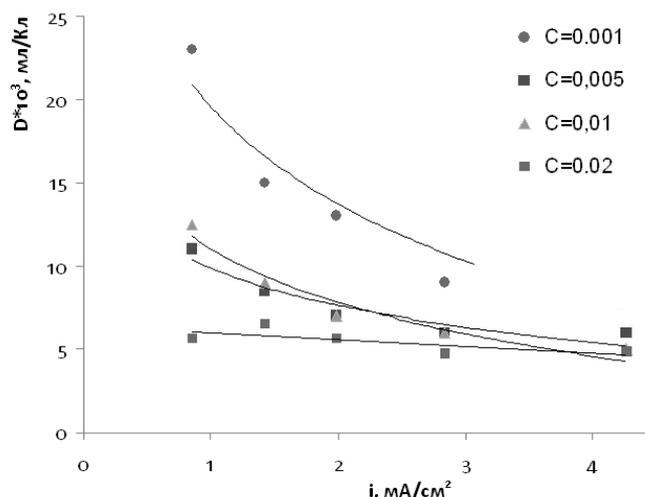


Рис. 1 Зависимость электроосмотической проницаемости мембраны МК-40 от плотности тока при разных исходных концентрациях гидрохлорида лизина

На рис. 2 представлена зависимость электроосмотической проницаемости мембран МК-40 и МФ-4СК от плотности тока при концентрации растворов лизина 0.01M и 0.001M.

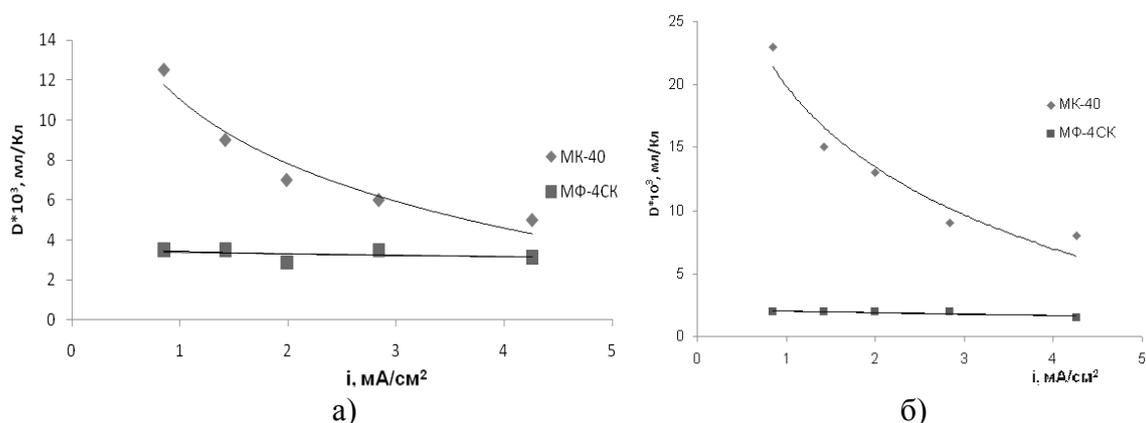


Рис. 2. Зависимость электроосмотической проницаемости мембран МК-40 и МФ-4СК от плотности тока при исходной концентрации растворов лизина а) 0.01M и б) 0.001M

Из рисунка 2 видно, что для мембраны МК-40 характерно уменьшение электроосмотической проницаемости с увеличением плотности тока, в то время как для мембраны МФ-4СК значение электроосмотической проницаемости с увеличением плотности тока практически не изменяется. При этом во всем диапазоне токов и концентраций электроосмотическая проницаемость мембраны МК-40 выше, чем МФ-4СК. Различия транспорта воды в исследуемых мембранах обусловлено различием их структуры и физико-химических свойств. Размеры транспортных каналов в мембране МК-40 варьируются в пределах от 1.5 до 100 нм, имеются также межгелевые промежутки радиусом до 1000 нм, а размер каналов мембраны МФ-4СК составляет 3.5 – 4.0 нм [6]. Поэтому можно заключить, что транспорт воды через мембрану МФ-4СК преимущественно будет осуществляться в первичных гидратных оболочках мигрирующих ионов, а в мембране МК-40 помимо

такого механизма, возможен транспорт молекул воды посредством конвективного механизма. С ростом плотности тока увеличивается подвижность ионов аминокислоты, что приводит к разрушению гидратных оболочек дальнего порядка и снижению электроосмотической проницаемости мембраны МК-40, а для мембраны МФ-4СК эта величина остаётся постоянной, так как относительно малый размер пор МФ-4СК не позволяет осуществлять транспорт воды в составе гидратных оболочек, диаметр которых больше диаметра канала мембраны.

Заключение

1. При исследовании электроосмотического переноса воды при электродиализном концентрировании лизина установлено, что с увеличением плотности тока и концентрации исходного раствора электроосмотическая проницаемость мембраны МК-40 снижается.

2. Электроосмотическая проницаемость МФ-4СК не зависит от тока, для мембраны МК-40 характерно снижение значений электроосмотической проницаемости с увеличением плотности тока. При сравнении транспорта воды в мембранах МК-40 и МФ-4СК в растворах лизина отмечено, что во всем диапазоне токов электроосмотическая проницаемость мембраны МК-40 выше, чем МФ-4СК.

Список литературы

1. Заболоцкий В.И., Березина Н.П., Никоненко В.В. и др. Развитие электродиализа в России // Мембраны. 1999. №4. С. 6-25.
2. Strathmann H. Ion-exchange membrane separation processes // Membrane Science and Technology Series 9. – Amsterdam, London, N.-Y.: Elsevier, 2004. 348 p.
3. Заболоцкий В.И., Шудренко А.А., Гнусин Н.П. Транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализном концентрировании электролитов // Электрохимия. 1988. Т. 24, № 6. С. 744–750.
4. Гнусин Н.П., Демина О.А., Березина Н.П. Транспорт воды в ионообменных мембранах во внешнем электрическом поле // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 9. С. 1247–1249.
5. Lakshminarayanaiah N. Transport phenomena in membranes. London: Acad. Press. 1969. p. 242-274.
6. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Вольфович Ю.М. Гидрофильные свойства гетерогенных ионитовых мембран // Электрохимия. 1994. Т.30, №3. С. 366-373.

Черников Михаил Алексеевич – студент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж, тел.: (4732) 208-932

Жеребятъева Галина Александровна – студент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Елисева Татьяна Викторовна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж, тел.: (4732) 208-932

Chernikov Michail A. – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: mischa.vsu@gmail.com

Zherebyat'eva Galina A. – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

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

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., проф., заведующий кафедрой аналитической химии ВГУ, Воронеж

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

Майгурова Нина Ивановна – студент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Selemenev Vladimir F. – doctor of Chemistry, professor, head of Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Krisilova Elena V. – engineer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Maygurova Nina I. – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

УДК 541.183

Применение теории поверхностных комплексов для описания сорбции аминокислот ионообменниками

Хохлов В.Ю., Нефедова Т.Н., Селеменев В.Ф., Лы Тхи Иен

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила 15.09.2010 г.

Аннотация

Рассмотрена возможность применения теории образования поверхностных комплексов для описания сорбции тирозина и триптофана в динамических условиях высокоосновным анионообменником АВ-17-2П. Показано, что в случае поглощения сложных органических молекул необходимо учитывать сорбат-сорбатные взаимодействия этих молекул друг с другом.

Ключевые слова: теория поверхностных комплексов, сорбция, аминокислоты

The possibility of application of the surface complex formation theory for the description of sorption of tryptophane and tyrosine in dynamic conditions by the high basic anion exchanger AV-17-2P is considered. It is shown that, the intermolecular interactions must be taken into account in case of the absorption of complicated organic molecules.

Keywords: surface complex formation theory, sorption, amino acids

Введение

Поглощение аминокислот ионообменниками является сложным процессом, который может протекать как по ионообменному механизму, так и с помощью специфических взаимодействий (диполь-дипольные, гидрофобные взаимодействия и образование Н-связей) [1].

Для описания сорбции веществ ионообменниками и интерпретации экспериментальных данных применяется множество моделей, основанных на законе действующих масс. В настоящее время широкое распространение получила модель образования поверхностных комплексов (теория ОПК или SCT (анг.) [2,3]. Основные положения этой теории предполагают, что каждый поглощенный компонент локализуется вблизи поверхности сорбента в виде поверхностного комплекса на индивидуальном слое Штерна [4,5]. Однако, следует отметить, что данная модель ранее использовалась только для систем минеральный компонент - ионообменник, поэтому представляется интересным рассмотреть адекватность применения теории ОПК для объяснения поглощения сложных по строению аминокислот высокоосновными анионообменниками.

Эксперимент

В качестве объектов исследования в работе служили высокоосновный анионообменник АВ-17-2П в основной и триптофановой формах и растворы аминокислот - тирозина и триптофана [1,6]. Концентрации исследуемых аминокислот варьировались для триптофана $5-100 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; для тирозина, в связи с его плохой растворимостью, $1-5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Процесс сорбции проводили в динамических условиях, для чего 100 мл раствора исследуемой кислоты с определенной концентрацией подщелачивали до рН =13 и пропускали через колонку с 0,2000 г сорбента до достижения равновесия (равенство концентраций на входе и выходе из колонки). При данных значениях рН среды аминокислоты могли находиться только в виде анионов, в результате чего процесс поглощения должен осуществляться по ионообменному механизму. Содержание аминокислот в растворах определяли спектрофотометрически при длинах волн 279 нм (триптофан) и 293 нм (тирозин) [7].

Обсуждение результатов

В результате эксперимента были получены изотермы сорбции исследуемых аминокислот, представленные на рис. 1,2.

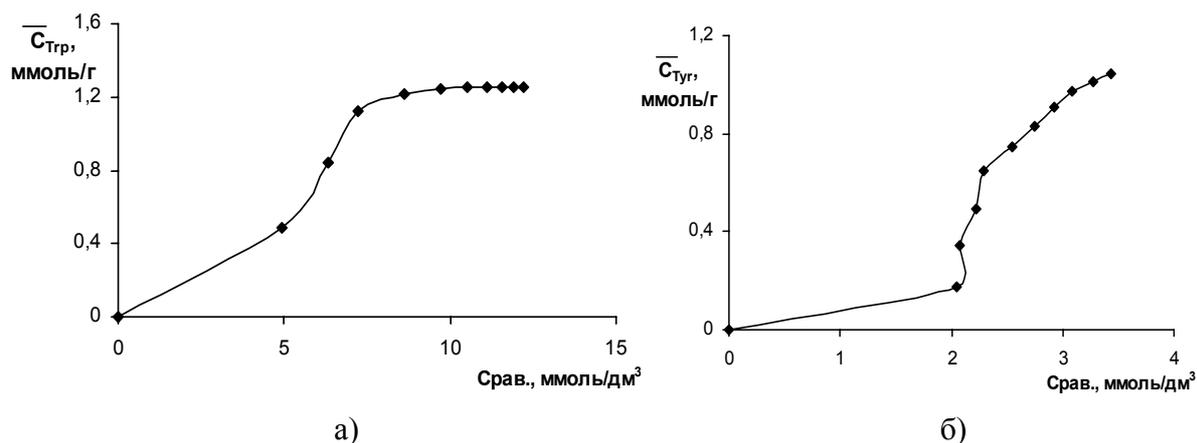


Рис. 1. Изотермы сорбции триптофана (а) и тирозина (б) высокоосновным анионообменником АВ-17-2П в основной форме

Из рис. 1а и 1б видно, что при одних и тех же условиях триптофан сорбируется лучше, чем тирозин. Этому способствует его большая гидрофобность и размер, благодаря которому, молекула триптофана может взаимодействовать как с функциональными группами одной полимерной цепи ионообменника, так и с функциональными группами соседних полимерных цепей. В случае тирозина это менее вероятно. Кроме того, вследствие малой растворимости этой аминокислоты сложно достигнуть ее больших концентраций, как в растворе, так и в сорбенте.

Полученные экспериментальные данные далее обрабатывались с помощью теории ОПК [4], согласно которой были найдены обобщенные коэффициенты разделения Q_i^j и построены графики линейной зависимости $\lg Q_i^j$ от y_i (величина заполнения сорбента соответствующим ионом), изображенные на рисунках 3 и 4. Данные графики позволяют установить набор парных равновесных параметров $\{\lg K_i^j, m(j, i)\}$ модели ОПК: точка пересечения графика с осью ординат -

$\lg K_i^j$; тангенс угла наклона этой прямой – величина $m(j,i)$. Согласно теории $\lg K_i^j$ выражает селективность поглощения одного иона относительно другого, а значение $m(j,i)$ отражает расстояние между слоями двух сорбированных ионов или электрическую емкость конденсатора образованного этими слоями [2,4].

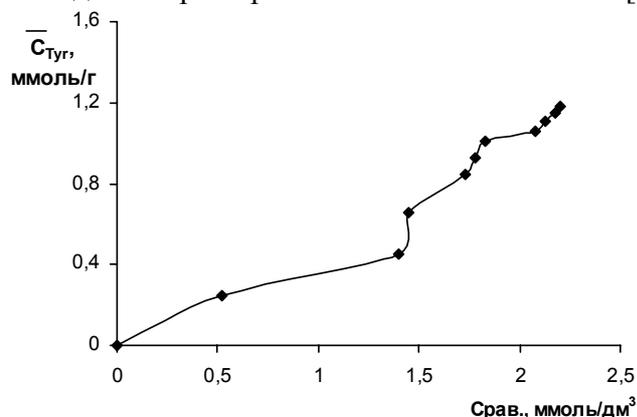
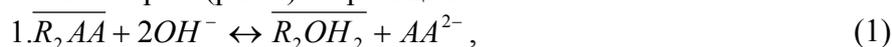


Рис. 2. Изотерма сорбции тирозина высокоосновным анионообменником АВ-17-2П в триптофановой форме

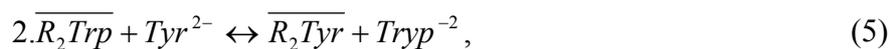
Было предположено, что в исследуемых системах осуществлялся бинарный обмен гидроксил ионов на ионы кислоты в первом случае (рис.3) и ионов одной кислоты на ионы другой во втором (рис.4) по реакциям:



$$Q_{AA}^{OH} = \frac{y(OH)[AA^{2-}]}{y(AA)[OH^-]^2}, \quad (2)$$

$$\lg Q_{AA}^{OH} = \lg K_{AA}^{OH} + m(OH, AA)y(AA), \quad (3)$$

$$m(OH, AA) = \frac{z_R q_{\max} F^2}{\ln 10 A_0 C(OH, AA) RT}. \quad (4)$$



$$Q_{Trp}^{Tyr} = \frac{y(Tyr)[Trp^{2-}]}{y(Trp)[Tyr^{2-}]}, \quad (6)$$

$$\lg Q_{Trp}^{Tyr} = \lg K_{Trp}^{Tyr} + m(Tyr, Trp)y(Trp), \quad (7)$$

$$m(Tyr, Trp) = \frac{z_R q_{\max} F^2}{\ln 10 A_0 C(Tyr, Trp) RT}. \quad (8)$$

Величины A_0 (в $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), $C(OH, AA)$ или $C(Tyr, Trp)$ ($\text{Ф} \cdot \text{м}^{-2}$) в уравнениях 4 и 8 выражают специфическую площадь поверхности сорбента и электрическую ёмкость конденсатора, образованного поверхностью сорбента и соответствующим слоем Штерна; q_{\max} ($\text{мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$) максимум заполнения ионообменника.

Наиболее близким слоем противоионов к поверхности анионообменника, полагался слой гидроксил ионов, а более дальним слой двух зарядных анионов аминокислоты - при обмене гидроксил ионов на ионы кислоты; и слой ионов тирозина- при обмене анионов кислот.

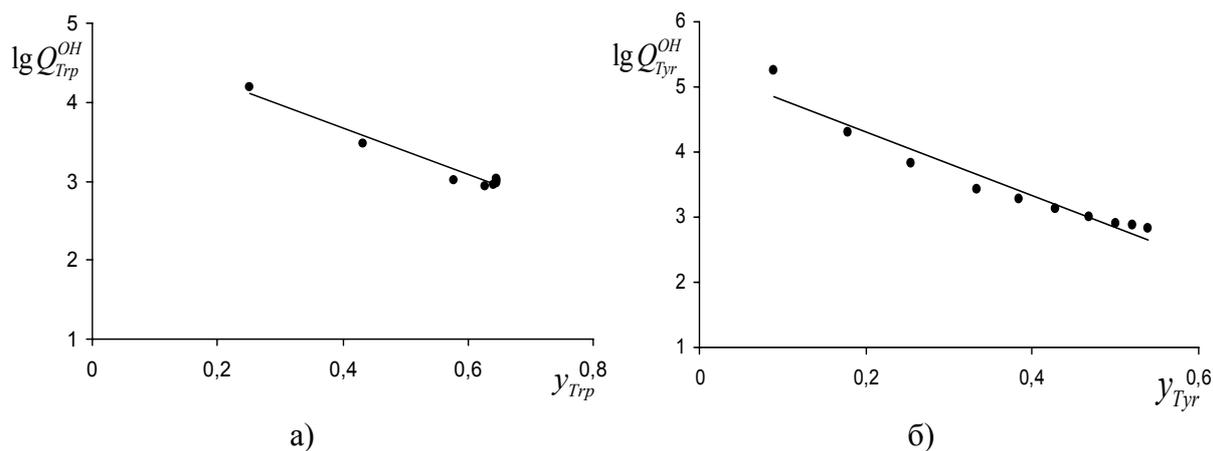


Рис.4. Зависимость обобщенных коэффициентов разделения Q_i^j от величины заполнения сорбента при обмене гидроксил ионов на ионы аминокислоты: триптофана (а) и тирозина (б) на высокоосновном анионообменнике АВ-17-2П в основной форме

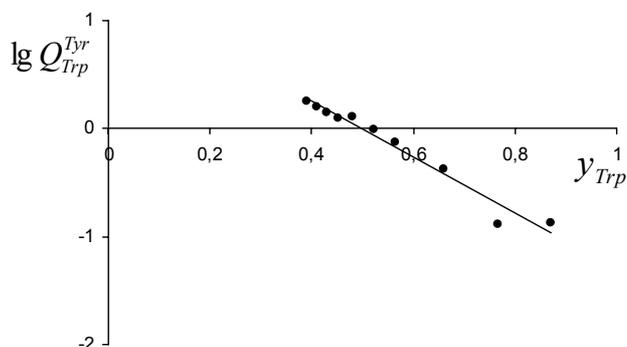


Рис. 5. Зависимость обобщенных коэффициентов разделения Q_j^i от величины заполнения сорбента при обмене ионов тирозина на ионы триптофана на высокоосновном анионообменнике АВ-17-2П в триптофановой форме

Как видно из рисунков 4 а), б) и рисунка 5 все зависимости имеют линейный характер и отрицательный наклон, а в случае обмена анионов тирозина на анионы триптофана график зависимости пересекает ось абсцисс. В соответствии теорией ОПК такой наклон и пересечение с осью не возможно [4]. Нисходящее направление зависимости, скорее всего, объясняется тем, что ионообменная система является тройной и содержит не только двухзарядные анионы аминокислоты, но и небольшой процент однозарядных анионов, не учтенных во время эксперимента и расчетов. Следует отметить, что в случае сорбции сложных органических веществ наблюдается не только взаимодействие сорбируемого компонента с ионообменником, но сорбат-сорбатные взаимодействия молекул между собой. Присутствие такого типа взаимодействия нарушает очередность формирования слоев, отражающееся в пересечении графиком зависимости обобщенных коэффициентов разделения от величины заполнения сорбента оси абсцисс, как в случае обмена анионов аминокислот.

Заключение

Таким образом, аномальный ход зависимостей обобщенных коэффициентов разделения от величины заполнения сорбента может быть связан с присутствием в исследуемых сорбционных системах аминокислота-ионообменник наряду с двухзарядными анионами аминокислот их однозарядных анионов, а также с возникновением сорбат-сорбатных взаимодействий. Данные факторы приводят к нарушению порядка слоев противоионов и изменению ёмкости образуемого ими электрического конденсатора.

Список литературы

1. Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В. и др. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. Воронеж, 2002. 298с.
2. Randolph Kiefer, Wolfgang H. Höll Sorption of heavy metals onto selective ion-exchange resins with aminophosphonate functional groups// Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V.40, N 21. P.4570-4576.
3. Wolfgang H. Höll, Jürgen Horst Описание многокомпонентных ионообменных равновесий на основе теории образования поверхностных комплексов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1, Вып. 2. С.145-156.
4. Хёлль В.Х., Калиничев А.И. Теория образования поверхностных комплексов и ее применение для описания многокомпонентных сорбционных динамических систем // Успехи химии. 2004. Т. 73, Вып. 4, С.383-403.
5. Gregorio Borge, Juan M. Madariaga, Wolfgang H. Höll Determination of thermodynamic equilibrium constants of H^+ -Zn(II), H^+ -Cd(II) and H^+ -Fe(III) exchanges on strongly acidic exchangers // Reactive & Functional Polymers. 1998. V. 38, P.137-149.
6. Иониты. Каталог. Черкассы. : НИИТЭХим. 1980. 36 с.
7. Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Елисеева Т.В. Спектрофотометрическое определение аминокислот в водных растворах: Учебное пособие. Воронеж, 2004 . 55 с.

Хохлов Владимир Юрьевич – доцент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, тел. (4732) 208932

Нефедова Татьяна Николаевна – аспирант кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж

Селеменев Владимир Федорович – заведующий кафедрой аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж

Лы Тхи Иен - аспирант кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж

Khokhlov Vladimir Yu. – associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: vladkh70@mail.ru

Nepheдова Tatyana N. – postgraduate student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: TNephedova@gmail.ru

Selemenev Vladimir F. – head of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Ly Tkhi Ien - postgraduate student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Исследование продуктов комплексной переработки топинамбура методом гельпроникающей и тонкослойной хроматографии

Рудаков О.Б.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Яровой С.А., Соколенко Г.Г., Полянский К.К.

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

Поступила в редакцию 21.09.2010 г.

Аннотация

С помощью гельпроникающей и тонкослойной хроматографии проведено определение состава и степени полимеризации продуктов комплексной переработки топинамбура. Рассмотрены подходы по совершенствованию методов контроля качества и состава сырья, а так же готовой продукции при производстве продуктов функционального питания.

Ключевые слова: гельпроникающая хроматография, тонкослойная хроматография, резорциновый метод, топинамбур, инулин, фруктозо-глюкозный сироп, пищевые продукты функционального питания

By methods gel-permeation and thin-layer chromatography definition of structure and a degree of polymerization of products of complex processing of jerusalem artichoke is carried out. Approaches on perfection of a monitoring of quality and structure of raw material, and as finished goods are considered by manufacture of products of a functional feed.

Key words: gel-permeation chromatography, thin-layer chromatography, definition method on resorcinum, jerusalem artichoke, inulin, fructozo-glucosic syrup, foodstuff of functional feed

Введение

В последнее время наряду с увеличившимся темпом жизни и все более ухудшающейся экологической обстановкой, возросла потребность в продуктах функционального питания. Перспективным при создании таких продуктов является использование топинамбура. В настоящее время топинамбур и продукты его переработки активно используются в пищевой промышленности для корректировки пищевой ценности продуктов питания. Наибольший интерес представляют продукты переработки топинамбура – инулин и фруктозо-глюкозный сироп (ФГС) [1,2].

Инулин, как известно, полисахарид, состоящий из 30-36 остатков D-фруктозы и одного остатка глюкозы, соединенных β -(2,1)-гликозидными связями [3]. Благодаря своим свойствам, инулин и порошки с высоким его содержанием используют как пищевую добавку при производстве продуктов на молочной и кисломолочной основе, хлебобулочных и кондитерских изделий, напитков, соков и т.д. Инулин и инулиносодержащее сырье применяют для производства ФГС, которые за счет высокого содержания фруктозы используют в функциональных продуктах, при производстве пива и т.п. [1-7]. В зависимости от длины цепочки (молекулярной массы) инулин в организме человека оказывает стимулирующее

действие на микроорганизмы различных отделов толстого кишечника [5]. Поэтому одной из актуальных проблем является определение молекулярной массы инулина, входящего в состав инулиносодержащего концентрата из топинамбура.

Несмотря на активное внедрение продуктов с инулином и ФГС в питание, экономичных аттестованных рутинных методик, позволяющих установить их наличие в продукте, состав и степень полимеризации до сих пор нет. Поэтому вызывает интерес совершенствование существующих и развитие новых методик контроля. Хроматография сегодня – наиболее универсальный метод анализа пищевых продуктов и напитков. Хроматографические методы позволяют определять летучие и нелетучие компоненты пищи, основные ингредиенты и примеси. Благодаря универсальности, чувствительности, экспрессности, доступности аппаратуры хроматографические методы применяют для анализа исходного пищевого сырья, полупродуктов на всех стадиях технологического процесса и для контроля качества на выходе продукции.

В этой связи перспективными и легкодоступными методами определения олигомеров инулина в присутствии ди- и моносахаридов являются хроматографические методы, в первую очередь гелепроникающая колоночная хроматография (ГПХ) и ТСХ [8-18].

Целью данной работы явилось совершенствование методик колоночной ГПХ и ТСХ и их адаптация к контролю качества инулина, ФГС и продуктов с их содержанием.

Метод разделения с помощью колоночной ГПХ достаточно прост аппаратно, экономичен и, что самое главное, он позволяет разделять смеси веществ, различающихся по молекулярной массе, как поли-, так и олиго- и мономеров, причем в более мягких условиях, чем другие хроматографические методы. Метод ТСХ также отличается низкой стоимостью единичного анализа и не требует сложного оборудования и высокой квалификации оператора.

Эксперимент

В проведенном исследовании в качестве объектов использовали продукты из топинамбура: инулин, ФГС, фруктозу и глюкозу. Выделенный по методике, описанной в патенте РФ № 2148588, инулин представлял собой мелкодисперсный гигроскопичный порошок светло-кремового цвета влажностью 7,3%, плохо растворимый в воде и нерастворимый в спирте. ФГС получен по методике, описанной в патенте РФ № 2209835, он представлял собой вязкую непрозрачную жидкость темно-коричневого цвета, содержание сухих веществ в которой составляло не менее 71%. В качестве реперных веществ применяли высокоочищенный инулин фирм Orafti и Sigma, а также раствор дополнительно очищенного спиртом и перекристаллизованного инулина из топинамбура.

Для создания пребиотических продуктов необходимо определять степень полимеризации инулина, для этого использовали метод колоночной ГПХ на геле «сефадекс G-50», длина стеклянной колонки (слой геля) 350 мм, внутренний диаметр 10 мм, элюент – дистиллированная вода. В качестве детектора использовали рефрактометр ИРФ – 454Б2М. Для калибровки колонки применяли растворы следующих веществ: полиэтиленгликоль (ПЭГ) с молекулярными массами 6000, 3000, 2000, и 100, сахароза, глюкоза и фруктоза марки ч.д.а. Методом ГПХ определяли объем удерживания (V_R), равный объему растворителя, прошедшего через весь слой геля от момента внесения анализируемого вещества в колонку до

появления максимума концентрации этого вещества на выходе (табл.1). На рис. 1 представлена градуировочная зависимость $\log M = a + bV_R$, где a и b – эмпирические коэффициенты.

Таблица 1. Параметры калибровки и объемы выхода веществ

Стандарт	Молекулярная масса, у.а.е.	Логарифм молекулярной массы	Объем выхода (V_R), мл
ПЭГ-6000	6000	3.78	27.5
ПЭГ-3000	3000	3.48	34.2
ПЭГ-2000	2000	3.30	36.2
ПЭГ-100	100	2.00	56.2
Сахароза	342	2.53	45.5
Глюкоза	180	2.25	51.0
Фруктоза	180	2.25	52.3
Инулин из топинамбура	X	$\log X$	30.0

Подготовку водных вытяжек из хлебобулочных изделий производили по ГОСТ 5672-68. Растворы инулина, ФГС и водных вытяжек хлебобулочных изделий готовили с учетом 1%-ой концентрации углеводов.

Для ТСХ использовали пластинки Silufol и широкопористый силикагель Silpearl в качестве сорбента. Хроматографирование проводили восходящим способом трехкратной промывкой пластин раствором н-бутанола, уксусной кислоты и дистиллированной воды. В качестве контроля использовали 1%-е растворы кристаллической глюкозы, фруктозы, сахарозы. На рис. 2 и 3 представлены примеры полученных хроматограмм.

Результаты и их обсуждение

По результатам определения V_R инулина из топинамбура, установили его молекулярную массу. Она оказалась равной ~ 5200 , что соответствует степени полимеризации $n=32$ гексозных остатка.

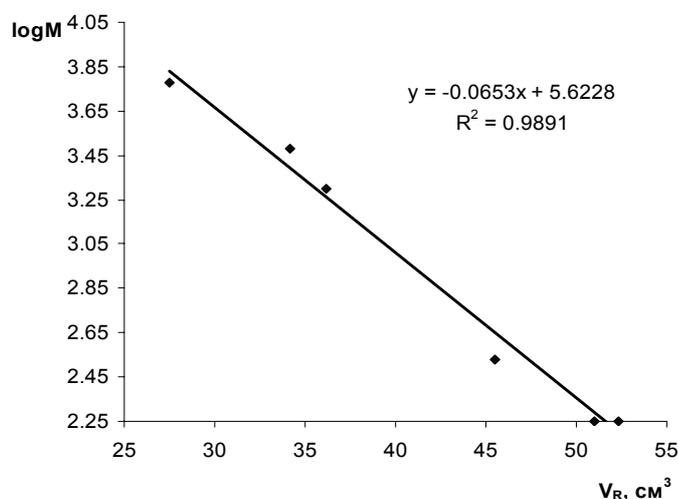


Рис. 1. Калибровка $\log M = a + bV_R$

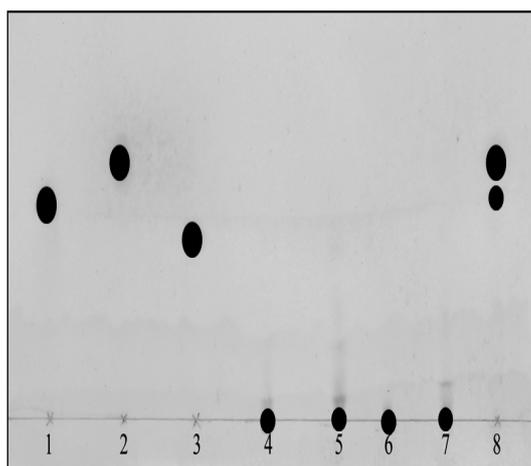


Рис. 2. Хроматограмма углеводов:
1 - глюкоза, 2 - фруктоза, 3 - сахароза,
4 -инулин (Orafti),
5 - инулиносодержащий концентрат из
топинамбура, 6 -инулин (Sigma),
7 - инулин очищенный из топинамбура,
8 - ФГС из топинамбура

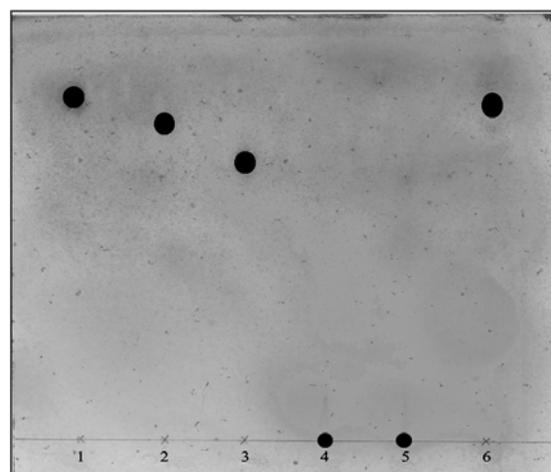


Рис. 3. Хроматограмма
функциональных продуктов:
1 - фруктоза, 2 - глюкоза, 3 - сахароза,
4 - инулин из топинамбура, 5 - вытяжка
из хлебобулочных изделий с инулином,
6 - вытяжка из хлебобулочных изделий с
ФГС

В результате компьютерной обработки хроматограмм с использованием видеоденситометра Sorbfil, установили показатели R_f исследуемых веществ (табл. 2).

Таблица 2. Параметр R_f для исследуемых аналитов

Аналиты	R_f
Глюкоза	0.30
Фруктоза	0.35
Сахароза	0.25
Инулин (Orafti)	0.01
Инулин из топинамбура	0.03
Инулин (Sigma)	0.01
Инулин очищенный из топинамбура	0.01
ФГС из топинамбура	0.30 и 0.35
Функциональный продукт с инулином	0.03
Функциональный продукт с ФГС	0.33

Сравнение величин R_f реперных веществ используемых для градуировки с R_f аналитов в пробах исследуемых хлебобулочных изделий и продуктах комплексной переработки топинамбура позволило качественно подтвердить наличие инулина в готовых продуктах и инулиносодержащем сырье, фруктозы и незначительного количества глюкозы в готовом продукте и ФГС.

Анализ готовых продуктов и сырья методом ТСХ позволяет качественно установить наличие инулина, фруктозы и глюкозы в сырье и готовом продукте, однако этот метод в заданных условиях эксперимента не позволяет точно определить концентрации добавок, поэтому для количественного анализа в исследовании использовались химические методики определения, в частности

резорциновый метод. Сущность метода заключается в способности кетоз давать окраску с резорцином в кислой среде [3]. Интенсивность окраски измеряли на фотоэлектроколориметре КФК 3-01 при длине волны 490 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм относительно раствора сравнения. Так как инулин растворим в воде, но нерастворим в спирте, его содержание в готовых изделиях определяли по разности показателей прибора для водных и спиртовых вытяжек.

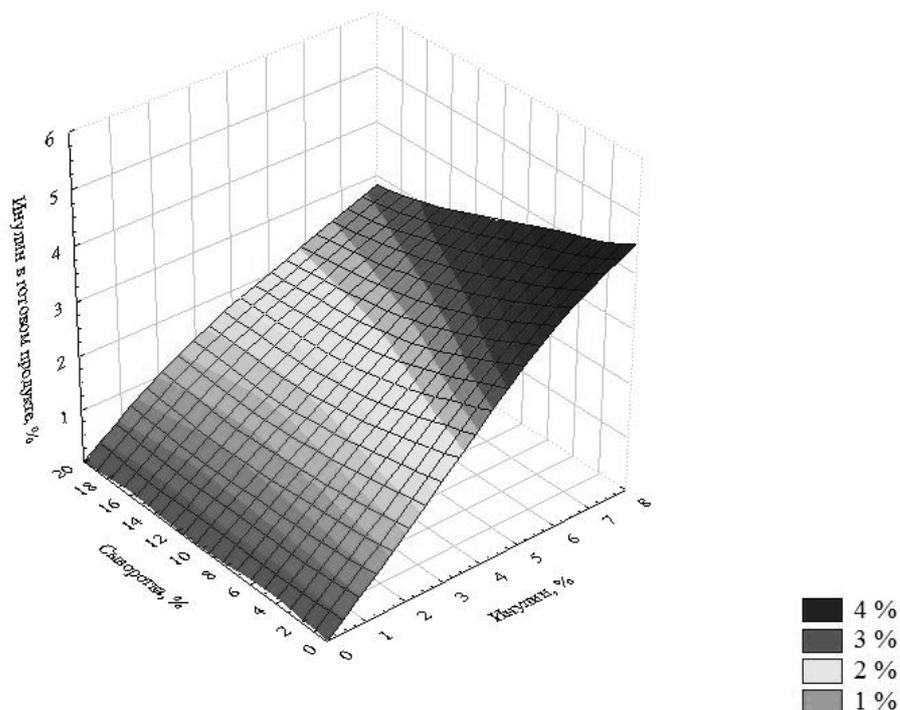


Рис. 4. Содержание инулина в готовом функциональном продукте в зависимости от дозировки инулина и сыворотки

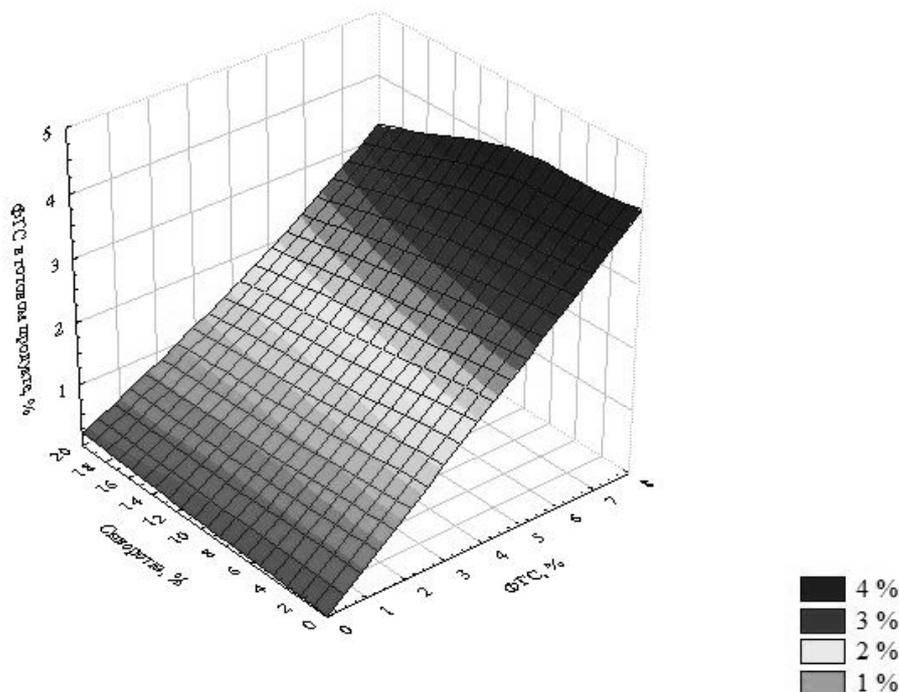


Рис.5. Содержание фруктозы в готовом функциональном продукте в зависимости от дозировки ФГС и сыворотки

Содержание суммы инулина и фруктозы в пересчете на инулин и абсолютно сухое сырье в процентах (X_1) для водной вытяжки вычисляли по формуле[2]:

$$X_1 = \frac{D \cdot 2500000}{498 \cdot m \cdot (100 - W)}$$

где D – оптическая плотность анализируемого образца; 498 – удельный показатель поглощения продуктов взаимодействия инулина с резорцином в кислой среде; m – масса сырья, г; W – влажность сырья.

Содержание суммы инулина и фруктозы в пересчете на инулин и абсолютно сухое сырье в процентах (X_2) для спиртовой вытяжки вычисляли по формуле:

$$X_2 = \frac{D \cdot 1000000}{498 \cdot m \cdot (100 - W)}$$

Содержание инулина в пересчете на абсолютно сухое сырье в процентах (X_3) вычисляют по формуле $X_3 = X_1 - X_2$.

Результаты измерений представлены на рис. 4 и 5, из которых видно, что при внесении добавок часть их расходуется в процессе приготовления продукта, а часть переходит в готовый продукт, придавая ему функциональные свойства.

Заключение

Применение аппаратурно простых хроматографических методов – геляпроникающей и тонкослойной хроматографии в совокупности со стандартными химическими методами позволяет эффективно контролировать качество сырья и готовой продукции с использованием топинамбура и фруктозно-глюкозных сиропов в виде добавок в функциональные продукты питания с заданными пребиотическими свойствами.

Список литературы

1. Полянский К.К., Родионова Н.С., Глаголева Л.Э. Топинамбур: перспективы использования в молочной промышленности. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1999. – 104 с.
2. Шматков Д.А., Беляков К.В., Попов Д.М. Определение инулина в корнях лопуха большого // Фармация. 1998. Вып.6. С.17-20.
3. Дудкин М.С., Щелкунов Л.Ф. Новые продукты питания / М.: Наука, 1998. – 304 с.
4. Корнеева О. С. Карбогидразы: препаративное получение, структура и механизм действия на олого- и полисахариды. Воронеж: ВГУ, 2001. 184 с.
5. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Фруктоза как эффективный подсластитель // Кондитерское и хлебопекарное производство, №8, 2008 с.26-28
6. Рудаков О.Б., Родионова Н.С., Соколов М.И., Глаголева Л.Э., Полянский К.К. Углеводная фракция продуктов на основе топинамбура Молочная промышленность, 1999, 10, с. 29-30
7. Шереметова С.Г., Полянский К.К., Верзилина Н.Д., Гасанова Е.С., Манешин В.В. Технологические основы получения глюкозо-фруктозного сиропа из топинамбура // Пиво и напитки. 2008. № 5. С. 48.
8. Рудаков О.Б., Родионова Н.С., Бочарова О.Н. Современное состояние количественного контроля углеводов в пищевых продуктах методами

высокоэффективной жидкостной хроматографии (обзор)//Хранение и переработка сельхозсырья, 1999 № 2. с.52-56

9.Соколов М.И., Болдырев С.Ю., Шестаков А.С. Рудаков О.Б. Гель-проникающая хроматография смесей олиго-, ди- и моносахаридов //Известия вузов. Пищевая технология, 1999, вып. 5-6. С. 92-94

10.Соколов М.И., Рудаков О.Б. Жидкостный хроматограф с пламенно-ионизационным детектором для эксклюзионной хроматографии //Сорбционные и хроматографические процессы, 2004, Т.4, №3, с. 348-352

11. Остриков А.Н., Калашников Г.В., Рудаков О.Б., Калабухов Г.М., Данковцев А.В. Определение методом тонкослойной хроматографии содержания углеводов в картофеле и овощах при влаготепловой обработке Известия вузов. Пищевая технология. №5-6, 2003. с.106-108

12. Рудаков О.Б., Полянский К.К. Хроматография и хроматографические приборы сегодня //Молочная промышленность, 2004, №4, с.38

13. Рудаков О.Б., Полянский К.К., Селеменев В.Ф. Современная жидкостная хроматография углеводов //Масла и жиры, №12, 2005, с. 13-14

14. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Полянский К.К. Современные методы контроля качества молочной продукции //Переработка молока, №9, 2009, с. 56-57

15. Детерман Г. Гельхроматография. М.: Мир, 1970. 250 с.

16. Ермаков А.И., Арасимович В.В., Смирнова-Иконникова М.И., Ярош Н.П., Луковникова Г.А. Методы биохимического исследования растений / Л.: Колос, 1972. 456 с.

17. Перковец М.В. Инулин и олигофруктоза – натуральные пребиотики в питании детей раннего возраста // Пищевые ингредиенты, сырье и добавки. 2009. Вып.1. С. 40-41

18. Полянский К.К., Котов В.В., Гасанова Е.С., Шереметова С.Г. Подсластители из растительного сырья при производстве молочных напитков. Воронеж: Истоки, 2010. 100 с.

Статья посвящается светлой памяти известного ученого в области переработки топинамбура Манешина Вячеслава Васильевича, которому авторы благодарны за ценные советы и помощь при выполнении совместных исследований

Рудаков Олег Борисович - д.х.н., профессор, декан факультета заочного обучения, зав. кафедрой физики и химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж, тел. (4732)-717617

Яровой Сергей Анатольевич - аспирант кафедры процессов и аппаратов пищевых производств, Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Соколенко Галина Григорьевна - к.б.н., доцент кафедры биохимии и микробиологии, Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Полянский Константин Константинович - д.т.н., проф. кафедры технологии производства и переработки животноводческой продукции, Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Rudakov Oleg B. - Doctor of Chemistry, professor, decane of faculty of correspondence course, manager of Chair of physic and chemistry, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, Voronezh, e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

Yarovoy Sergey A. - the post-graduate student of chair «Processes and devices of edible productions», Voronezh state agrarian university, Voronezh, e-mail: serg.yarovoy@mail.ru

Sokolenko Galina G. - Cand. Biol. Sci., senior lecturer of chair «Biochemistry and microbiology», Voronezh state agrarian university, Voronezh

Polansky Konstantin K. - Dr.Sci.Tech., the professor of chair «the Production technology and processings of cattle-breeding production» Voronezh state agrarian university, Voronezh

УДК 544.6

Исследование процесса электродиализного концентрирования хлорида лития из его растворов в N,N – диметилацетамиде

Заболоцкий В.И., Протасов К.В., Шарафан М.В.

ГОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Поступила в редакцию 17.06.2010 г.

Аннотация

Изучен процесс электродиализного концентрирования хлорида лития из его раствора в n,n- диметилацетамиде. Верифицирована математическая модель процесса электродиализного концентрирования в среде апротонного растворителя и определены транспортные характеристики исследуемых мембранных пар: выход по току, диффузионная и осмотическая проницаемости, суммарное число переноса растворителя. Показано, что перенос n,n – диметилацетамида (ДМАА) через гомогенные и гибридные органически-неорганические мембраны на их основе осуществляется как в составе сольватных оболочек ионов лития, так и в виде электроосмотического переноса свободного ДМАА.

Ключевые слова: электродиализное концентрирование, гибридная органически-неорганическая мембрана, N,N – диметилацетамид, выход по току, суммарное число переноса ДМАА, число сольватации хлорида лития

The process of electro dialysis concentrating of lithium chloride from its solution in n,n-dimethylacetamide was studied. Mathematical model of electro dialysis concentrating in the aprotic solvent medium was verified. Transport characteristics of membrane pairs, such as current efficiency, diffusion and osmotic permeability and transport number of solvent, were defined. It is shown that the transfer of n,n - dimethylacetamide (DMAA) through homogeneous and hybrid organic-inorganic membranes is occurs with the solvation shells of the lithium ions, and in the form of the electroosmotic transport of free DMAA

Keywords: Electro dialysis concentrating process, hybrid organic-inorganic membrane, n,n-dimethylacetamide, current efficiency, transport number of DMAA, solvation number of lithium chloride

Введение

К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию процесса электродиализного концентрирования электролитов из водных растворов [1-6]. В цитированных работах, были установлены основные закономерности этого процесса: солесодержание концентрата растет с увеличением плотности тока, концентрации исходного раствора, и снижается с увеличением температуры. Кроме указанных факторов, существенное влияние на эффективность процесса электродиализного концентрирования оказывают свойства ионообменных мембран, образующих мембранный пакет электродиализатора-концентратора (ЭДК) [4]. В работе [6] была предложена математическая модель процесса, позволяющая рассчитывать транспортные характеристики мембранной пары, образующей камеру концентрирования, и числа гидратации концентрируемого электролита, а также показано, что солесодержание концентрата определяется электроосмотическим переносом воды в составе

гидратных оболочек ионов, осмотическим переносом свободной воды и обратной диффузией электролита через мембраны.

В то же время работы, посвященные изучению процесса электродиализного концентрирования электролитов из органических растворов, практически отсутствуют. Вместе с тем необходимость изучения этих процессов продиктована практическими потребностями. Так получение химических волокон [7] в большинстве случаев осуществляется в агрессивных средах с использованием органических растворителей. Сточные воды этих производств вызывают загрязнение окружающей среды, поскольку содержат вредные органические и неорганические вещества в концентрациях, существенно превышающих предельно допустимые. Как правило, эти вещества являются также ценными и дорогостоящими, что вызывает необходимость их возврата в производственный цикл. В качестве примера можно привести производство упрочненных полиарамидных волокон. В процессе их получения образуется раствор хлорида лития в водно-органическом растворителе на основе *n,n* – диметилацетамида (ДМАА), который впоследствии подвергается регенерации. Однако существующие процессы регенерации органических и неорганических веществ из сточных вод промышленных производств зачастую являются низкоэффективными, энергоемкими и многостадийными [8]. В связи с этим необходим поиск новых технологических процессов разделения растворов на компоненты органической и неорганической природы с одновременным концентрированием последних и возвратом в производство. Одним из наиболее перспективных в этом отношении является процесс электродиализного концентрирования.

Целью данной работы являлось экспериментальное и теоретическое исследование процесса электродиализного концентрирования хлорида лития из его растворов в *n,n*- диметилацетамиде в электродиализной ячейке с непроточными камерами концентрирования с использованием различных катионообменных мембран и анионообменной мембраны *МА-40*. В задачу работы входила проверка адекватности модели электродиализного концентрирования в среде апротонного растворителя ДМАА и расчет транспортных характеристик исследуемых мембранных пар, а также установление влияния *n,n* – диметилацетамида на свойства и структуру исследуемых мембран.

Объекты и методы их исследования

Объектами исследования являлись гетерогенные мембраны *МК-40* и *МА-40* производства ОАО “Щекиноазот” (г. Щекино, Тульская обл.), гомогенные мембраны *МФ-4СК* производства ОАО “Пластполимер” (г. Санкт-Петербург), а также, разработанные нами, гибридные органически-неорганические мембраны на основе *МФ-4СК*. Сущность методик получения гибридных мембран заключалась в обработке объема и поверхности перфторуглеродистых гомогенных мембран *МФ-4СК* при комнатной температуре раствором модификатора на основе спиртового раствора тетраэтоксисилана с последующим гидролизом и поликонденсацией в кислой среде при рН в диапазоне от 0 до 1. При этом модифицирование мембран проводилось: без дополнительной термообработки – тип модификации 1 (*МФ-4СК-1*); с последующей термообработкой насыщенным модифицирующим раствором мембран – тип модификации 2 (*МФ-4СК-2*). Термообработка мембран осуществлялась в сушильном шкафу при температуре 100 °С до постоянной массы.

Физико-химические характеристики мембран определялись после 24 часов выдерживания в растворе ДМАА. Толщина исследуемых образцов мембран l определялась микрометром типа МК, полная обменная емкость мембран Q – методом потенциометрического титрования [9], влагосодержание или содержание ДМАА в мембранах W – методом воздушно-тепловой сушки [9]. Величина удельной влагоемкости или удельного содержания ДМАА n мембран рассчитывалась по уравнению:

$$n = \frac{W \cdot 1000}{M \cdot Q}$$

Здесь M – молекулярная масса воды или ДМАА.

Экспериментальное изучение процесса электродиализного концентрирования проводилось в ЭДК лабораторного масштаба по методике, подробно описанной в работе [6]. Камера концентрирования состояла из исследуемой катионообменной мембраны и анионообменной мембраны *МА-40*. Одновременно исследовались несколько камер концентрирования, что позволяло проводить сравнительный анализ мембранных пар в одинаковых условиях. Полученные экспериментальные данные обрабатывались с помощью модели предельного электродиализного концентрирования, развитой и верифицированной в работе [6].

Результаты и их обсуждение

Физико-химические характеристики исследуемых катионообменных мембран после 24 часов выдерживания в воде и в ДМАА представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики исследуемых мембран в воде и в ДМАА

Характеристика	Мембрана			
	МФ-4СК	МФ-4СК-1	МФ-4СК-2	МК-40
l воздушно-сухая, мм	0.293±0.004	0.290±0.004	0.281±0.001	0.440±0.008
l набухшая в воде, мм	0.302±0.005	0.317±0.002	0.290±0.003	0.455±0.006
l набухшая в ДМАА, мм	0.359±0.005	0.364±0.002	0.356±0.005	0.450±0.009
W , г _{H2O} /г _{Наб}	0.15	0.21	0.12	0.37
W , г _{ДМАА} /г _{Наб}	0.35	0.35	0.30	0.20
Q , в H ₂ O мг-экв/г _{Наб}	0.56	0.50	0.50	1.80
Q , в ДМАА мг-экв/г _{Наб}	0.47	0.42	0.44	2.17
n , моль H ₂ O/моль SO ₃ ⁻	11.4	18.8	11.5	11.4
n , моль ДМАА/моль SO ₃ ⁻	8.6	9.6	7.7	1.1

В отличие от сшитых стиролдивинилбензольных гетерогенных мембран МК-40, гомогенные мембраны МФ-4СК представляют собой переплетенные полимерные цепи сульфированного политетрафторэтилена, между которыми не существует прочной ковалентной связи (т.е. они не являются сшитыми полимерами). В среде безводного ДМАА структура гомогенной мембраны *МФ-4СК* претерпевает существенные изменения. Прежде всего, это выражается в высокой набухаемости мембран в безводном ДМАА. Важно отметить, что удельное содержание ДМАА в

гибридной мембране *МФ-4СК – 2* ниже, по сравнению с исходной *МФ-4СК* и гибридной *МФ-4СК – 1* (табл. 1).

На рисунке 1 приведены экспериментально полученные результаты в виде зависимости концентрации соли в камерах концентрирования от плотности тока для исследуемых мембранных пар, полученные в первые 10-15 часов работы ЭДК.

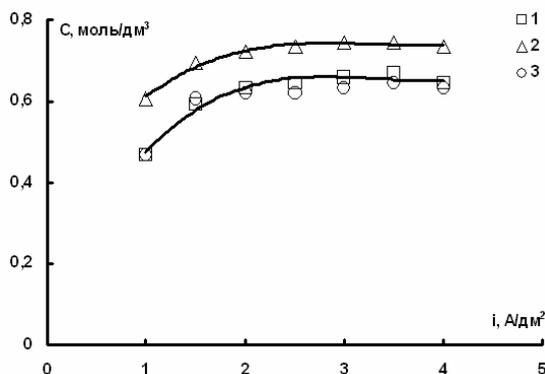


Рис. 1. Зависимость концентрации раствора в камерах концентрирования ЭДК от плотности тока для различных мембранных пар: 1 – *МФ-4СК//МА-40*, 2 – *МФ-4СК-2//МА-40*, 3 – *МФ-4СК-1//МА-40*. Концентрация раствора хлорида лития в ДМАА 0.14 моль/дм³

Как видно из рис. 1 зависимость концентрации рассола от плотности тока изменяется симбатно для всех исследованных мембранных пар и отличается лишь величиной предельно достижимой концентрации. Так в камере концентрирования ЭДК, содержащей гибридную органически-неорганическую мембрану *МФ-4СК – 2*, солесодержание рассола выше на 13-17% по сравнению с исходной мембраной *МФ-4СК* и гибридной мембраной *МФ-4СК – 1*.

Следуя [6], запишем уравнения для расчета потоков соли и органического растворителя ДМАА:

$$j_s = -P_s \Delta c + \eta \frac{i}{F} \quad (1)$$

$$j_{\text{ДМАА}} = P_{\text{ДМАА}} \Delta c + t_{\text{ДМАА}} \frac{i}{F} \quad (2)$$

где j_s и $j_{\text{ДМАА}}$ – соответственно потоки соли и ДМАА в камеры концентрирования; $P_s, P_{\text{ДМАА}}$ – диффузионная и осмотическая проницаемость мембранной пары в растворе ДМАА; $t_{\text{ДМАА}} = t_{\text{ДМАА}}^a + t_{\text{ДМАА}}^k$ – суммарное число переноса ДМАА через мембранную пару, $\eta = 1 - t_+^a - t_-^k$ – выход по току для переноса катионов (k) и анионов (a); Δc – разность концентраций соли в камерах концентрирования и обессоливания.

На рис.2 представлены зависимости потоков хлорида лития (а) и ДМАА (б) от плотности тока для исследуемых мембранных пар.

На рис. 2 а) аппроксимирующие линии не приведены, поскольку в указанном масштабе они практически сливаются.

Для определения транспортных характеристик мембранной пары уравнения (1) и (2) были линеаризованы делением на Δc и представлены в виде:

$$\frac{j_s}{\Delta c} = -P_s + \frac{\eta}{F} \frac{i}{\Delta c} \quad (3)$$

$$\frac{j_{\text{ДМАА}}}{\Delta c} = P_{\text{ДМАА}} + \frac{t_{\text{ДМАА}}}{F} \frac{i}{\Delta c} \quad (4)$$

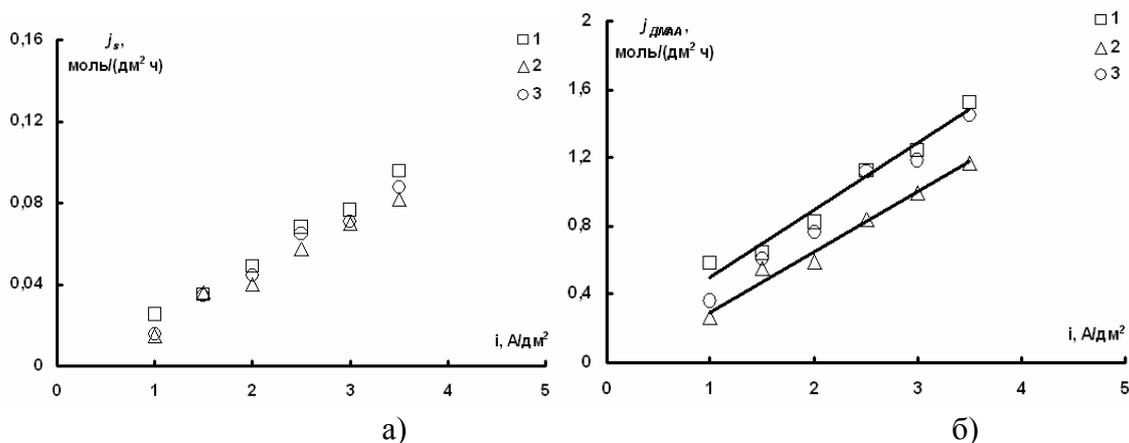


Рис. 2. Зависимость потоков LiCl (а) и ДМАА (б) в камеры концентрирования ЭДК от плотности тока для различных мембранных пар: 1 – МФ-4СК//МА-40, 2 – МФ-4СК-2//МА-40, 3 – МФ-4СК-1//МА-40. Концентрация раствора хлорида лития в ДМАА 0,14 моль/дм³. Точки – экспериментальные данные. Прямые – расчет по методу наименьших квадратов

В качестве иллюстрации (рис. 3) приведены линеаризованные зависимости потока соли (а) и растворителя (б) для исследуемых мембранных пар при концентрации исходного раствора 0,14 моль/дм³.

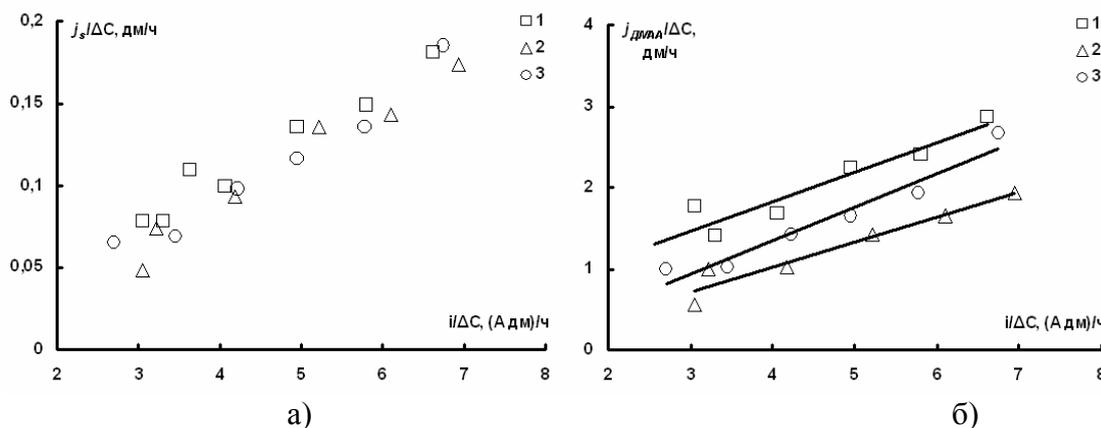


Рис. 3. Зависимость линеаризованных потоков LiCl (а) и ДМАА (б) в камеры концентрирования ЭДК от плотности тока для различных мембранных пар: 1 – МФ-4СК//МА-40, 2 – МФ-4СК-2//МА-40, 3 – МФ-4СК-1//МА-40. Точки – экспериментальные данные. Прямые – расчет по методу наименьших квадратов

Рассчитанные из линеаризованных зависимостей значения выхода по току, диффузионной и осмотической проницаемости и чисел переноса ДМАА для исследуемых мембранных пар представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что для всех исследованных мембранных пар выходы по току имеют близкие значения. В тоже время число переноса растворителя для мембранной пары МФ-4СК-2//МА-40 ниже на 20% по сравнению с мембранными парами МФ-4СК//МА-40 и МФ-4СК-1//МА-40. Это обусловлено более низким значением удельного содержания ДМАА и набухаемости мембраны МФ-4СК-2 по сравнению с остальными исследуемыми мембранами (табл. 1). Как видно из

таблицы 2, значения $P_{\text{ДМАА}}$ и P_s малы и, как показывают расчеты по модели (1) и (2) несущественно влияют на процесс концентрирования LiCl в ДМАА.

Таблица 2. Транспортные характеристики исследуемых мембранных пар, рассчитанные по модели электродиализного концентрирования в 0,14 моль/дм³ LiCl

Мембранная пара	η , %	$t_{\text{ДМАА}}$, моль ДМАА/Ф	$P_{\text{ДМАА}} \times 10^5$, м/с (м ³ /м ² с)	$P_s \times 10^7$, м/с (м ³ /м ² с)
МФ-4СК//МА-40	79	11.7	0.42	1.75
МФ-4СК-1//МА-40	74	11.8	1.67	8.19
МФ-4СК-2//МА-40	73	9.6	1.11	5.33

Ресурсные испытания ЭДК с различными мембранами показали, что после 20-30 часов работы мембраны МФ-4СК и МФ-4СК-1 постепенно ухудшали свои транспортные характеристики. В тоже время мембранная пара с гибридной органически-неорганической мембраной МФ-4СК-2, прошедшей дополнительную термообработку, сохраняла свои транспортные характеристики в течение всего времени испытаний ЭДК. Поэтому дальнейшие исследования процесса были проведены с использованием этой мембраны.

Значения выхода по току и чисел переноса ДМАА для мембранной пары МФ-4СК-2//МА-40 при различной концентрации раствора LiCl представлены на рисунке 4 а, б.

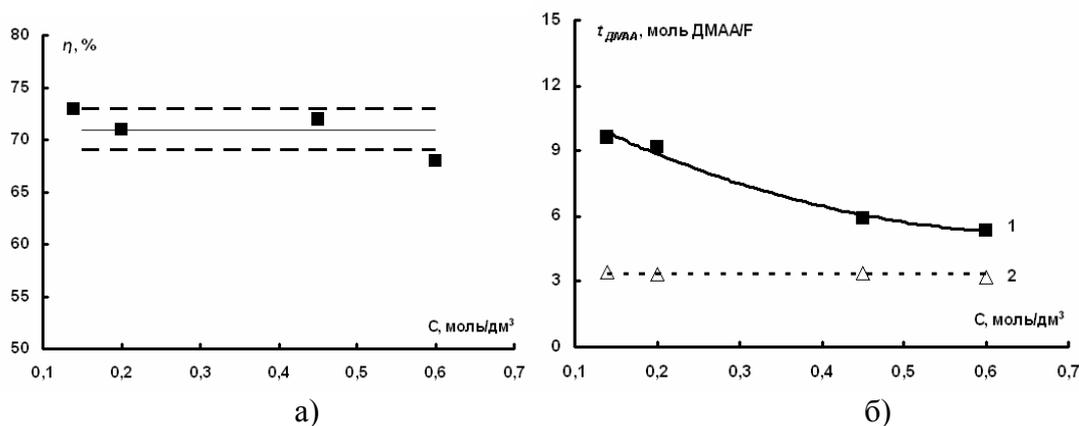


Рис. 4. Зависимость выходов по току (а) и суммарных чисел переноса ДМАА (б кривая 1) от концентрации исходного раствора LiCl для мембранной пары МФ-4СК-2//МА-40. Пунктиром (прямая 2) показано рассчитанное число переноса ДМАА в предположении, что растворитель переносится только в составе сольватных оболочек ионов

Значения выходов по току (рис. 4 а) практически не зависят от концентрации хлористого лития. Такая же закономерность была зафиксирована при концентрировании водных растворов электролитов [10]. Суммарное число переноса ДМАА мембранной пары МФ-4СК-2//МА-40 существенно зависит от концентрации раствора LiCl и увеличивается с его разбавлением (рис. 4 б кривая 1). Такой характер изменения $t_{\text{ДМАА}}$ от концентрации может быть объяснен тем, что через гибридную мембрану МФ-4СК-2 молекулы ДМАА переносятся не только в составе сольватной оболочки ионов лития, но и в виде электроосмотического потока свободного ДМАА. На этом же рисунке пунктиром показано значение чисел переноса ДМАА в составе сольватных оболочек LiCl ($t_{\text{ДМАА}} = h\eta$, где h - число сольватации соли [11]).

Поскольку числа сольватации LiCl в ДМАА не известны, то для расчета были использованы числа сольватации LiCl в его ближайшем гомологе диметилформамиде ($h = 4,7$). Разность между суммарными электроосмотическими числами переноса ($t_{\text{ДМАА}}$) и электроосмотическими числами переноса в составе сольватных оболочек ионов ($h\eta$) относится к электроосмотическому переносу свободного ДМАА. С учетом этого механизма переноса растворителя уравнение (2) для расчета переноса растворителя можно конкретизировать и записать в следующем виде:

$$j_{\text{ДМАА}} = P_{\text{ДМАА}}\Delta c + h\eta \frac{i}{F} + \beta_{\text{ДМАА}} \frac{i}{F} \quad (5)$$

Электроосмотический перенос свободного ДМАА при электродиализном концентрировании является нежелательным процессом, и не позволяет сконцентрировать LiCl в ДМАА до содержания выше 1,24 моль/дм³. Дальнейшее совершенствование мембран позволит снизить величину электроосмотического переноса растворителя.

Нетрудно рассчитать (рис. 5), что при $\beta_{\text{ДМАА}} = 0$ максимальная концентрация LiCl, достигаемая при электродиализном концентрировании, составит 2,30 моль/дм³ и превысит предел растворимости LiCl в ДМАА (1,41 моль/дм³).

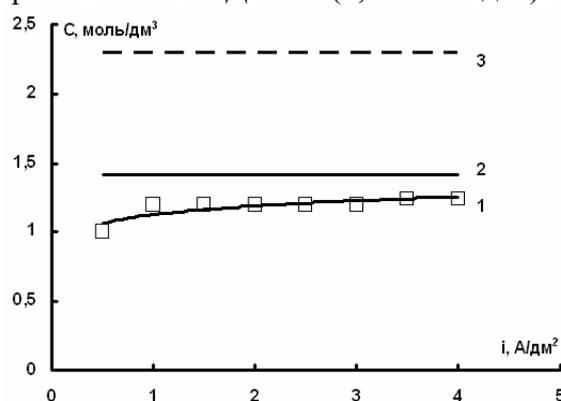


Рис. 5. Зависимость концентрации раствора в камере концентрирования ЭДК от плотности тока для мембранной пары МФ-4СК-2//МА-40 при исходной концентрации раствора LiCl в ДМАА 0,60 моль/дм³. 1 – экспериментальные данные; 2 – предельная растворимость LiCl в ДМАА; 3 – теоретически рассчитанная концентрация LiCl в ДМАА при условии $\beta_{\text{ДМАА}} = 0$

Таким образом, при условии $\beta_{\text{ДМАА}} = 0$ процесс кристаллизации LiCl можно осуществить без дополнительного термического доупаривания.

Список литературы

1. Певницкая М.В., Варенцов В.К., Гнусин Н.П. Электроионитное концентрирование водных растворов // Журн. прикл. химии. 1969. Т.42. №3. С.336-340.
2. Лейси Р.Е., Леб С. Технологические процессы с применением мембран. М.: Мир, 1976. 372 с.

3. Гребенюк В.Д., Писарук В.И., Стрижак Н.П. Опреснение умягченной воды электродиализом с одновременным получением высококонцентрированного рассола // «Химия и технол. воды». 1980. Т.2. №2. С.36-38.

4. Гребенюк В.Д., Пономаренко Н.А., Лакота-Фабуляк Я.Г. Сравнительная характеристика мембран МА-40 и МА-41 в условиях предельного концентрирования растворов хлорида натрия электродиализом // Журн. прикл. химии. 1985. Т.58. №4. С.928-931.

5. Гребенюк В.Д., Вейсов Б.К., Чеботарева Р.Д., Брауде К.П., Нефедова Г.З. Электродиализное концентрирование имитата коллекторно-дренжных вод // Журн. прикл. химии. 1986. Т.59. №4. С.916-918.

6. Заболоцкий В.И., Шудренко А.А., Гнусин Н.П. Транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализном концентрировании растворов электролитов // «Электрохимия». 1988. Т.24. №6. С.744-750.

7. Рязов А.Н. Технология производства химических волокон. М.: Химия, 1980. 448 с.

8. Демин А.В. Электродиализное концентрирование хлорида лития из водно-органических растворов на основе N,N – диметилацетамида, Дис. канд. хим. наук. Краснодар. 2007. 210с.

9. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.

10. Березина Н.П., Тимофеев С.В., Демина О.А., Озерин А.Н., Ребров А.В. Комплексное исследование электротранспортных и структурных свойств перфторированных мембран с различной влагоемкостью // «Электрохимия». 1992. Т.28. №7. С.1050-1058.

11. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.

Заболоцкий Виктор Иванович – д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, тел. 8-988-245-04-07

Протасов Кирилл Вадимович – аспирант, кафедра физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар

Шарафан Михаил Владимирович – к.х.н., старший научный сотрудник НИИ «Мембран», Кубанский государственный университет

Zabolotsky Viktor I. – Doctor of chemical sciences, professor, head of physical chemistry department, Kuban State University, Krasnodar, e-mail: vizab@chem.kubsu.ru

Protasov Kirill V. – PhD student, department of physical chemistry, Kuban State University., Krasnodar

Sharafan Mikhail V. – PhD, senior researcher SRI «Membranes», Kuban State University, Krasnodar, Russia

УДК 541.183

Извлечение ионов меди (II) и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области

Вигдорович В.И.

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И.

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

Поступила в редакцию 29.08.2010 г.

Аннотация

Изучена сорбция глауконитом Бондарского района Тамбовской области ионов меди (II) и фенола из проточных модельных растворов. Рассмотрено влияние фракционного состава адсорбента, продолжительности и цикличности сорбции и скорости потока раствора. Показано, что в условиях каскадной очистки достигается практически полное извлечение ионов меди (II) из нитратного раствора. Фенол на первой стадии очистки растворов сорбируется на 75 - 80%.

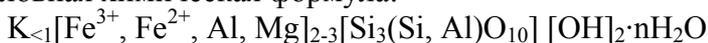
Ключевые слова: глауконит, фракционный состав, сорбция, ионы меди, фенол, поток раствора, скорость, продолжительность эксперимента.

Glaukonite sorption of copper ions (II) and phenol from the flowing model solutions has been studied. An influence of fraction composition of adsorbent, sorption duration and cycling and solution flux rate is considered. Practically total extraction of copper ions (II) from nitrate solutions is reached in conditions of cascade clearing. Phenol is sorbed by 75 - 80 % for first stage of solution clearing.

Keywords: glaukonite, fraction composition, sorption, copper ions, phenol, solution flow, rate, experiment duration. аннотация

Введение

Глауконит как природный минерал в геологическом плане известен достаточно давно [1, 2]. «Глаукос» – от греческого «синевато – зеленый». В основном - это водные алюмосиликаты железа и магния, относимые к минералогической группе слоистых магнезиально-железистых гидрослюд [3, 4]. Его условная химическая формула:



Для глауконита характерна моноклинная сингония $a_0 = 5,24$; $b_0 = 9,07$; $c_0 = 20,08$; $\beta - 95^\circ$ [1]. Наиболее выраженные межплоскостные расстояния (дебограмма): 3,67; 3,61; 3,33; 3,29; 2,56. Максимальная интенсивность у двух предпоследних (по данным продукта с месторождения «Воскресенское» в Подмосковье)[2]. Цвет минерала – от темно-зеленого до зеленовато-черного с матовым блеском. Твердость 2 – 3 по десятибальной шкале. Удельный вес в пределах 2,2 ... 2,8 г/см³. Разлагается концентрированной соляной кислотой. Глауконит распространен в осадочных породах (песчаниках, глинах, карбонатах), образовавшихся на сравнительно небольших глубинах [1]. В процессах выветривания разлагается с образованием гидроксидов железа и кремнезема. Содержание компонентов в пересчете на оксиды, % (здесь и далее всюду приведен процент по массе) [1, 3, 4]: K₂O – 4,0...9,5; Na₂O – 0...3,0; Al₂O₃ – 5,5...22,6; Fe₂O₃ – 6,1...27,9; FeO – 0,8...8,6; MgO – 2,4...4,5; SiO₂ – 47,6...52,9; H₂O – 4,9...13,5. Согласно [1], после соответствующей термической обработки глауконит может быть использован как калий содержащий минерал в качестве удобрения. Его концентраты применяются в качестве недорогой зеленой краски, стойкой в кислотах и щелочах, и неядовитой. Под названием неопермутита он используется в качестве смягчителя воды в сахарной, пивоваренной, винокуренной и текстильной промышленности [1]. Применение основано на способности к реакциям катионного обмена. С этой целью концентраты глауконита предварительно обрабатываются растворами NaCl. При использовании такого продукта как адсорбента происходит обмен Na⁺ на катионы Ca²⁺ и Mg²⁺.

В последнее время минералы на основе глауконита являются объектом многочисленных исследований [5-7] в связи использованием местного сырья для решения региональных экологических проблем. Они связаны, прежде всего, с очисткой сточных вод различного происхождения от высокотоксичных

загрязнителей. В связи с этим нами начаты исследования глауконита месторождения Бондарского района Тамбовской области. Дело в том, что подобные глауконит - содержащие минералы эффективно адсорбируют углеводороды нефти (96-97,8% от исходного количества в воде), фенолы, пестициды, ПАВ, тяжелые металлы: Cd – до 98%, Pb – до 97,5%, Ni – до 90%, различные радионуклиды, органические соединения [7].

Для очистки сточных вод с их использованием, согласно [5-7], характерна высокая экономичность, обусловленная малым расходом сорбента, так как отношение «жидкая фаза» : «сорбент» находится в пределах 400 : 1 ÷ 1000 : 1. Стоимость этого минерала в условиях добычи на открытых разработках многократно ниже таковой известных химических реагентов, сорбентов или затрат на электроэнергию при электрокоагуляции. Принципиально важно, что глауконит – экологически чистый продукт, используемый в качестве пищевой добавки для животноводства (крупный рогатый скот, свиноводство, овцеводство, птицеводство). Существенно, что он является парамагнитным [4]. Это позволяет использовать эту его характеристику как основу метода для отделения этого продукта от других минералов.

Ранее нами изучена адсорбционная способность глауконита месторождения Бондарского района Тамбовской области по отношению к солям жесткости, ионам Pb^{2+} , Cu^{2+} , снижению ХПК модельных растворов фенола и его сорбции в различных статических условиях (перемешивание магнитной мешалкой без наличия протока раствора). Показано, что при соответствующей его предварительной обработке удается снизить ХПК модельной среды на 67 ... 70%, жесткость воды до 38%, сорбировать высокотоксичные ионы Cu^{2+} и Pb^{2+} соответственно на 99 и 96% [8]. Оценена адсорбционная способность различных фракций глауконита по отношению к C_6H_5OH , показано, что в процессе каскадной очистки его удается удалить на 99% [9,10]. Однако, все эксперименты были проведены в условиях периодической очистки, что, в целом, является нетехнологичным.

Целью настоящего сообщения явилось изложения результатов изучения адсорбционной способности 95%-го глауконита по отношению к ионам меди (II) и фенолу в условиях непрерывной очистки в потоке элюанта.

Методика эксперимента

Сорбционная колонка для адсорбции экотоксикантов глауконитом в потоке раствора изображена на рис. 1. Наличие регулирующего вентиля (4) позволяет регулировать скорость прохождения глауконитом раствором в широких пределах. Второй особенностью используемого устройства является возможность смены корпусов колонки (3), выполненных из нержавеющей стали 12 x 18 Н10Т или стекла «Перикс» и имеющих диаметр от 70 до 1,5 мм. Это, во-первых, также позволяет регулировать скорость потока раствора, и во-вторых, в случае стеклянной конструкции - контролировать во времени высоту столба глауконита. Исследование проведено при комнатной температуре с использованием модельных растворов с исходной концентрацией ионов Cu^{2+} от 165 до 195 г/л и фенола 20 мг/л. Концентрацию меди оценивали обратным комплексометрическим титрованием трилоном Б в присутствии индикатора мурексида [11] и фенола - флуорометрическим методом (Флюорат – 02-3 М).

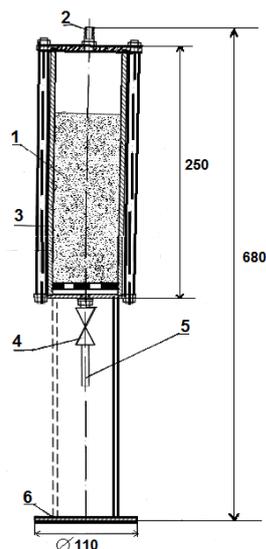


Рис. 1. Сорбционная колонка. 1 – глауконит, 2 – штуцер подачи, 3 – сменный корпус, 4 – вентиль, регулирующий скорость, 5 – штуцер выходной, 6 – подставка

Высота столба 95%-го глауконита варьировалась в широких пределах и для конкретных условий эксперимента указана в статье. При поглощении меди использован исходный продукт с 3-х часовой обработкой в 3 м НСl, в случае адсорбции фенола адсорбент предварительно подвергали термической обработке при температуре 400 ± 10 °С в течение 20 минут [8, 9]. Модельные растворы нитрата меди готовили растворением фиксированной навески меди с содержанием основного металла 99,94 %, в азотной кислоте, с последующим выпариванием и количественным переносом в мерную колбу. Фенол использован квалификации «ч.д.а.».

Результаты эксперимента

Для оценки адсорбционной емкости глауконита через его навеску массой 10 г, образующую в адсорбере слой высотой 43 мм, пропускали последовательно пять проб модельного раствора фиксированного объема с исходной концентрацией ионов Cu^{2+} 165 мг/л. Линейная скорость раствора составляла 0,36 м/ч. Используемый объем раствора в пробах уменьшался по мере насыщения глауконита ионами меди, но линейная скорость потока раствора оставалась постоянной. Далее всюду указывается эта характеристика подачи раствора, а не объемный расход используемого раствора, приведенный к единице времени, так как первая не зависит от площади сечения сменных корпусов адсорбера. Адсорбционная емкость используемого глауконита по Cu^{2+} , согласно многократным экспериментам, составляет 3,77 г/кг (3,77кг/т).

При линейной скорости течения раствора, не превышающей 0,6 м/ч, первичная сорбционная способность глауконита от нее не зависит и при высоте поглощающего слоя 21 мм составляет 63% (рис. 2). С последующим ростом скорости подачи раствора доля ионов меди, сорбированных глауконитом (ρ) несколько снижается и при скорости потока 1,6 м/ч составляет 57%.

Важно было выяснить возможность повышения глубины очистки от ионов меди посредством использования каскадного метода. С этой целью фиксированный объем исходного модельного раствора с заданной скоростью пропускали через слой

глауконита высотой 43 мм. Затем первично очищенный раствор пропускали через адсорбер со свежим глауконитом с той же высотой слоя и прежней скоростью (2-ая стадия очистки). Затем вновь очищенный раствор третий раз пропускали через адсорбер, заполненный свежим глауконитом с высотой слоя 15 мм опять-таки без изменения линейной скорости потока (3-я стадия очистки). На заключительной 4-й стадии этот же раствор вновь пропускали через адсорбер с глауконитом с высотой слоя 2,5 мм. Подобный подход позволил сорбировать 99,9% исходного количества ионов меди (II) (рис. 3).

На заключительной стадии исследований оценивали влияние фракционного состава глауконита на глубину очистки от ионов меди (II). С этой целью через соответствующее сито отсеивали более мелкую фракцию, а оставшуюся на сите использовали как адсорбент. Полученные данные по первичной сорбции ионов Cu^{2+} фракциями глауконита представлены на рис. 4. Абсцисса каждой точки кривой соответствует минимальному размеру частиц, оставшихся на сите. Таким образом, адсорбентом служила фракция, содержащая частицы с размером d , чем отвечающим величине, соответствующей оси абсцисс, и большие ей (рис. 4).

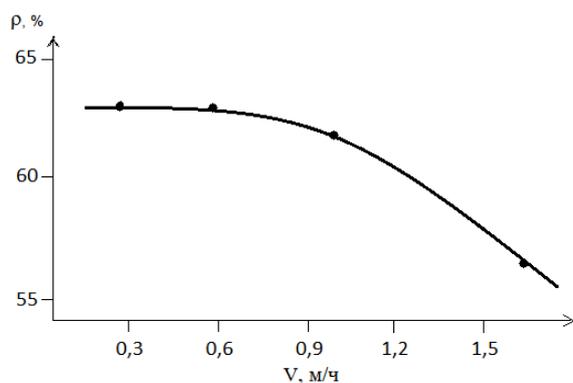


Рис. 2. Зависимость доли первично адсорбированных ионов меди (II) от линейной скорости истечения модельного раствора, $C_{\text{исх}}$, $\text{Cu}^{2+} = 165 \text{ г/м}^3$

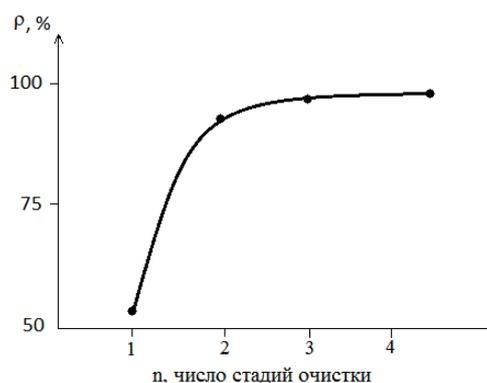


Рис. 3. Зависимость доли адсорбированных глауконитом ионов меди (II) из нитратного модельного раствора от числа стадий (n) адсорбции. Линейная скорость потока через адсорбер – 0,6 м/ч

Зависимость $\rho = f(d_{\text{мин}})$ носит достаточно сложный характер. Очевидно, это обусловлено, по крайней мере, двумя факторами. С одной стороны, снижение размера частиц увеличивает поверхность сорбции. С другой, уменьшается, видимо, усредненный размер пор сорбирующих частиц глауконита. Достижение ионами Cu^{2+} внутренней сорбирующей поверхности пор затрудняется в силу появления диффузионных ограничений. Когда превалирует первый фактор, глубина сорбции возрастает, если контролирует второй эффект – наблюдается обратная картина. Минимум соответствует фракции с размером частиц большим 80 мкм, максимум наблюдается при использовании частиц с $r = 140 \text{ мкм}$. Использование более грубой фракции ведет к снижению величины ρ (рис. 4).

В заключении рассмотрим влияние сорбции фенола различными фракциями глауконита при высотах поглощающего слоя 50 и 100 мм и линейной скорости потока раствора $2 \times 10^{-2} \text{ м/ч}$.

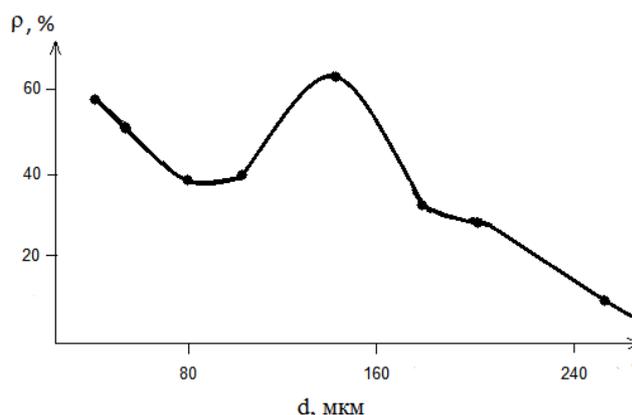


Рис. 4. Зависимость доли ионов меди (II), адсорбированных соответствующими фракциями глауконита из нейтрального раствора с исходной концентрацией ионов меди (II) 0,165 г/л. Линейная скорость истечения потока 0,6 м/ч, высота адсорбирующего слоя 21 мм

При высоте слоя глауконита 100 мм глубина сорбции C_6H_5OH понижается по мере укрупнения используемой фракции (рис. 5) и практически не зависит от продолжительности процесса, по крайней мере, в течении часа. Содержание фенола в растворе на выходе из адсорбера понижается на 80 - 75%, причем внутренняя поверхность пор, видимо, практически не сорбирует. В противном случае существенную роль должны играть диффузионные ограничения, связанные с подводом молекул адсорбата. Этого экспериментально не наблюдается и в случае с фенолом скорость сорбции лимитируется собственно кинетикой процесса.

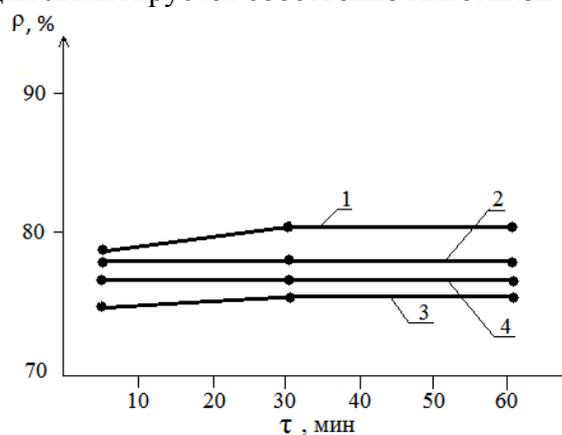


Рис. 5. Влияние фракционного состава глауконита и продолжительности сорбции на глубину извлечения ионов меди (II) из модельного нитратного раствора. Высота слоя адсорбента 100мм. Комнатная температура. Здесь и далее исходная концентрация фенола в растворе 20 мг/л. $V = 0,02$ м/ч. Размер частиц, мкм: 1- 45; 2 - 63; 3 - 90; 4 - 140

Этот вывод подтверждается очень слабой зависимостью глубины сорбции фенола от высоты слоя адсорбента и его фракционного состава (рис.6). На рис. 6 каждая точка кривой соответствует фракции с размером частиц глауконита, отвечающего величине её абсциссы, и более. Например, точки А отвечают фракции с эффективным диаметром частиц 40 мкм и более.

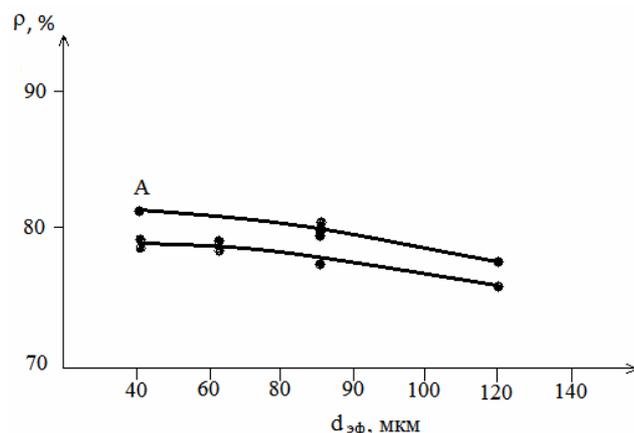


Рис. 6. Зависимость глубины сорбции фенола из нитратного раствора от высоты поглощающего слоя адсорбента и фракционного состава адсорбата. Линейная скорость потока раствора 0,006 м/ч, комнатная температура. Высота слоя адсорбента: 1-3 – 100 мм, 4-6 – 50 мм. Время взятия пробы на выходе из адсорбера после начала эксперимента: 1 и 4 – 5 мин., 2 и 5 – 30 мин., 3 и 6 – 60 мин

Список литературы

1. Батехтин А.Г. Курс минералогии. М.: Недра. 1956. 558 с.
2. Минералогические таблицы (под редакцией Е.И. Семёнова). М.: Недра. 1981. 398 с.
3. Николаева И.В. Минералы группы глауконита и эволюция их химического состава. // Проблемы общей и региональной экологии. Новосибирск. Издательство НГУ. 1971. С. 320-336
4. Патык – Кара Н.Г., Андрианова Е.А., Дубинчук В.Т., Левченко Е.Н. Полиморфные особенности глауконитов титаноциркониевых россыпей. // Роль минералогии в познании процессов рудообразования. Материалы годичной сессии МО РМО, посвященной 110 – летию со дня рождения академика А.Г. Батехтина. М.: ИГЕМ РАН. 2007. С. 253-256.
5. Каунельсон Ю.А., Алексоныян О.М. Глауконито-содержащие микроконкреции как поглотители радионуклидов. // Минералогия и геохимия глауконита. Новосибирск. Издательство НГУ. 1981. С. 80 - 81.
6. Сухарев Ю.И., Черногорова А.Е, Кувыкина Е.А. Особенности структуры и сорбционно-обменные свойства глауконита Багарякского месторождения. // Известия Челябинского научного центра УРО РАН. Раздел «Химия и химическая технология». 1999. № 3. С. 64 - 69.
7. Сухарев Ю.И., Кувыкина Е.А. Структурно-морфологические особенности глауконита Багарякского месторождения. //Известия Челябинского научного центра УРО РАН. Раздел «Химия и химическая технология». 2000. № 3. С. 77 - 81.
8. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В, Акулов А.И., Румянцев Ф.А. Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 1. С. 121 - 126
9. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Извлечение фенола из водных растворов глауконитом. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. С. 380 - 386.

10. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Николенко Д.В., Акулов А.И., Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области. Тезисы докладов международной научно-практической конференции «Проблемы экологии в современном мире в свете учения В.И. Вернадского». Тамбов. Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина. 2010. С 338.

11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия. 1970. 360 с.

Вигдорович Владимир Ильич – д.х.н., заслуженный деятель науки и техники РФ, проф. Кафедры «Химия» Тамбовского технического университета, Тамбов.

Цыганкова Людмила Евгеньевна – д.х.н., проф., зав кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов.

Акулов Антон Иванович – аспирант кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

Николенко Денис Валериевич – аспирант кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

Vigdorovich Vladimir I. – doctor of chemical sciences, professor of department “Chemistry” in Tambov State Technical University, Tambov.

Tsygankova Lyudmila E. - doctor of chemical sciences, professor, chief of analytic and inorganic chemistry department in Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov.

Akulov Anton I. – post-graduate student in Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov.

Nikolenko Denis V. – post-graduate student in Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov.

УДК 541.183

Использование катионообменника КУ-2×8 для выделения алкансульфонатов натрия

Перистый В.А., Перистая Л.Ф.

Белгородский государственный университет, Белгород

Поступила в редакцию 7.12.2009

Аннотация

При синтезе органических веществ – алкансульфонатов натрия C_4-C_8 образуется реакционная смесь (алкансульфонаты натрия, бромид натрия, сульфит натрия). Проведенные эксперименты показали, что выделение хроматографически чистых алкансульфонатов натрия возможно при помощи ионообменного катионита КУ-2×8. Экспериментальные данные были использованы при разработке технологии получения алкансульфонатов – ионпарных реагентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Ключевые слова: ионообмен, алкансульфонаты, хроматография, алканбромиды, катионит

In the synthesis of sodium alkane sulfonates C_4-C_8 homologues the reaction mixture (alkane sulfonates, sodium bromide and sulfite) is formed. The experiments carried out approved that the chromatographic pure alkane sulfonates can be isolated with the aid of the cation exchanger KU-2×8. The experimental results is used in the development of production technology of chromatographic pure sodium alkane sulfonates that are ion-pair reagents for high performance liquid chromatography.

Keywords: ion exchange, alkane sulfonates, chromatography, alkane bromides, cation exchanger

Введение

В лаборатории химической технологии Белгородского государственного университета был разработан способ получения гомологического ряда (C_4 , C_5 , C_6 , C_7 и C_8) алкансульфонатов натрия – анионных ионпарных реагентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии, который заключается в бромировании соответствующих первичных спиртов с последующим замещением в полученных бромалканах атомов брома на сульфонатную группу согласно усовершенствованному Перистым методу Шреккера [1]. Однако для получения высококачественных хроматографически чистых реагентов необходимо было решить вопрос, связанный с выделением алкансульфонатов из конечной реакционной смеси, содержащей кроме основных компонентов алкансульфонатов натрия также реакционный бромид натрия и непрореагировавшие исходные продукты алканбромиды и сульфит натрия. Поставленную задачу удалось решить путем ионного обмена с применением катионита КУ-2×8. Но при переходе к промышленному производству потребовалось более углубленное изучение закономерностей ионного обмена.

Поэтому целью и задачей данного исследования является получение научно обоснованных экспериментальных данных по основным условиям процесса ионного обмена, к которым относятся:

- предельно допустимое объемное соотношение неочищенный сульфонатный раствор, поступающий на ионный обмен : влажный катионит КУ-2×8;
- динамическая обменная емкость КУ-2×8.

Актуальность же работы заключается в том, что эти экспериментальные данные будут служить основой при разработке научно обоснованной отечественной технологии производства ионпарных реагентов для ВЭЖХ.

Методы анализа и способы расчета

В процессе исследовательских работ выполнялись анализы химического состава продуктов реакции алканбромидов с водным раствором сульфита натрия (табл. 1). При этом содержание бромида натрия определялось аргентометрическим методом Фольгарда; сульфита натрия – методом обратного иодометрического титрования [2]; алканбромидов – весовым методом путем их экстракции петролейным эфиром фр. 40-70 °С [3]. Содержание алкансульфонатов натрия рассчитывалось по разности между сухим остатком анализируемых образцов и суммой выше названных ингредиентов. В свою очередь сухой остаток определялся весовым методом путем высушивания навески (3-5 г) образца при температуре 80-85°С до постоянной массы. Причем с целью ускорения процесса сушки к навеске образца предварительно приливалось 10 мл этанола при перемешивании.

При изучении динамики снижения обменной емкости катионита КУ-2×8 (табл. 2) приготавливались модельные растворы с применением химически чистых (ХЧ) бромида и сульфита натрия. Пробы элюата на выходе из ионообменной колонки анализировались на величину кислотного числа методом кислотно-основного титрования гидроокисью тетрабутиламмония [4, 5]. Однако гомологических рядов алкансульфонатов натрия C_4 , C_5 , C_6 , C_7 и C_8 как реактивов не было. Поэтому они были получены методами направленного многостадийного препаративного синтеза [6], несколько усовершенствованного авторами: соответствующие ректифицированные первичные спирты, после превращения их в

алканбромиды и ректификационной очистки, конденсировались с тиомочевинной; полученные алканмеркаптаны окислялись азотной кислотой до алкансульфокислот, которые нейтрализовались до натровых солей и перекристаллизовывались из смешанного растворителя.

Таблица 1. Химический состав продуктов реакции, образующихся при взаимодействии алканбромидов с водным раствором сульфита натрия

№ п/п	Алкансульфонат	Содержание, % масс.				
		Алкансульфонат натрия	Бромид натрия	Сульфит натрия	Алканбромид	Вода
1.	Бутилсульфонат натрия	20.1	10.2	1.1	0.15	68.45
2.	Пентилсульфонат натрия	24.2	9.3	1.3	0.16	64.04
3.	Гексилсульфонат натрия	28.1	11.1	1.0	0.21	59.59
4.	Гептилсульфонат натрия	31.1	10.8	1.2	0.29	56.71
5.	Октилсульфонат натрия	34.1	12.2	1.4	0.35	51.95

Таблица 2. Динамика снижения обменной емкости катионита КУ-2×8 при элюировании модельного раствора состава, масс.‰: алкансульфонат натрия - 10,0; бромид натрия – 5,0; сульфит натрия – 0,5 (при температуре 35°С)

№ п/п	Наименование алкансульфоната натрия, содержащегося в модельном растворе	Расчетное кислотное число модельного раствора, г КОН/литр	Изменение кислотных чисел через время элюирования, минут									
			5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
1.	Бутилсульфонат натрия	67.2	68	66	69	67	67	66	68	67	66	50
2.	Пентилсульфонат натрия	64.4	64	65	65	63	64	62	65	65	49	30
3.	Гексилсульфонат натрия	62.0	61	63	62	64	63	63	62	48	31	20
4.	Гептилсульфонат натрия	59.9	60	61	58	59	60	60	37	28	11	9
5.	Октилсульфонат натрия	58.0	57	59	58	56	58	57	38	31	9	7

Расчетное кислотное число (К.Ч.расчет) (таблица 2) вычислялось при априорном предположении, что перевод в Н-форму всех ингредиентов модельного раствора будет 100%-ным. Расчет производится по формуле:

$$K.Ч._{расчет.} = \frac{56100 \cdot 0,1}{M(RSO_3Na)} + \frac{56100 \cdot 0,05}{M(NaBr)} + \frac{56100 \cdot 0,005 \cdot 2}{M(Na_2SO_3)},$$

где: 56100 – молярная масса едкого кали, умноженная на 1000;

$M(\text{RSO}_3\text{Na})$, $M(\text{NaBr})$, $M(\text{Na}_2\text{SO}_3)$ – молярные массы сульфоната, бромида и сульфита натрия, соответственно; 0,1; 0,05; 0,005 – массовая доля сульфоната, бромида и сульфита натрия, соответственно; 2 – основность сернистой кислоты.

Допустимое объемное соотношения модельный раствор алкансульфонатов натрия : влажный катионит КУ-2×8 (таблица 3) рассчитывалось по формуле:

$$V_{\text{доп.}} = \frac{\tau_{\text{пред.}} \cdot \omega_{\text{об.}}}{60} \cdot \left[\frac{\text{л}}{\text{л}} \right]$$

где $\tau_{\text{пред.}}$ – время полного ионного обмена до начала проскока натриевых солей (см. таблицу 2), то есть до снижения кислотного числа, мин; 60 – число перевода минут в часы, мин/час; $\omega_{\text{об.}}$ – объемная скорость подачи модельного раствора на ионообмен, час⁻¹. $\omega_{\text{об.}}$ рассчитывается по формуле:

$$\omega_{\text{об.}} = \frac{V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{КУ-2}\times\text{8}} \cdot \tau_{\text{р}}} \cdot \left[\frac{\text{л}}{\text{л} \cdot \text{час}} = \text{час}^{-1} \right]$$

где $V_{\text{р-ра}}$ – объем испытуемого раствора, прошедшего через слой катионита за время $\tau_{\text{р}}$ (часы), литры; $V_{\text{КУ-2}\times\text{8}}$ – объем катионита в колонке, литры.

Во всех опытах $\omega_{\text{об}}$ составляла 2 час⁻¹.

Примечание: $\omega_{\text{об}}$ – величина обратная среднему времени пребывания (контактирования) испытуемого раствора с катионитом:

$$\tau_{\text{к}} = \frac{1}{\omega_{\text{об}}} \cdot [\text{час}]$$

При $\omega_{\text{об}} = 2 \text{ час}^{-1}$; $\tau_{\text{к}} = \frac{1}{2 \text{ час}^{-1}} = 0,5 \text{ час}$.

Динамическая обменная емкость вычислялась по формуле:

$$K = \frac{\tau_{\text{пред.}} \cdot K_{\text{Ч.расчет.}} \cdot \omega_{\text{об.}}}{60 \cdot 56,1} \cdot \left[\frac{\text{моль} - \text{экв}}{\text{л}} \right]$$

где $K_{\text{Ч.расчет.}}$ – расчетное кислотное число модельного раствора, $\frac{\text{г}(\text{KOH})}{\text{л}}$ (табл. 2);

56,1 – молярная масса KOH, г/моль; $\tau_{\text{пред.}}$ – время полного ионного обмена до начала проскока натриевых солей, мин. (см. табл.2); $\omega_{\text{об.}}$ – объемная скорость подачи модельного раствора на ионообмен, час⁻¹.

Во всех опытах $\omega_{\text{об}}$ составляла 2 час⁻¹; 60 – число перевода минут в часы, $\frac{\text{мин}}{\text{час}}$.

Эксперимент

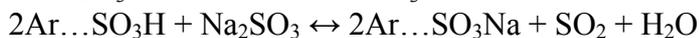
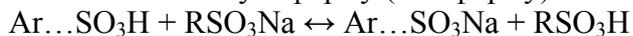
Исследования по применению катионита КУ-2×8 производились в процессе разработки метода синтеза гомологического ряда органических веществ – алифатических алкансульфонатов натрия C₄ – C₈, применяемых в качестве анионных ионпарных реагентов для ВЭЖХ.

Метод получения алкансульфонатов натрия заключался во взаимодействии исходных реагентов - алканбромидов с водным раствором сульфита натрия (реакция Штреккера, усовершенствованная Перистым [1]). Из полученной реакционной массы необходимо было выделить алкансульфонаты натрия, то есть очистить их от алканбромидов и минеральных солей – бромида и сульфита натрия. Химический состав продуктов реакции Штреккера-Перистого приведен в табл. 1.

Если непрореагировавший алканбромид легко удалялся путем его экстракции петролейным эфиром [7], то очистка от минеральных солей явилась трудной задачей. В результате поисковых работ было установлено, что подобрать условия

для кристаллизации алкансульфонатов натрия проблематично ввиду практически одинаковой растворимости (как в индивидуальных, так и в смешанных растворителях) алкансульфонатов, бромида и сульфита натрия.

Из множества различных вариантов очистки алкансульфонатов наиболее эффективным и технологичным методом оказался метод перевода названных натриевых солей в кислую форму (Н – форму).



В этом случае при успешном осуществлении данного процесса дальнейшее удаление бромоводорода и остаточной сернистой кислоты является довольно легкой технической задачей. А именно, при вакуумировании и нагревании до 100°C как бромоводород, так и примеси оксида серы (IV) (образуется при термическом разложении сернистой кислоты) легко десорбируются, так как в отличие от алкансульфокислот являются летучими соединениями. Очищенная таким образом алкансульфокислота из Н-формы путем нейтрализации гидроксидом натрия переводится в натриевую соль и после перекристаллизации из смешанного растворителя может успешно применяться как хроматографически чистый реагент для ВЭЖХ.

Для изучения принципиальной возможности перевода сульфонатной реакционной массы в Н- форму были проведены предварительные опыты на модельных смесях. Для этой цели были приготовлены модельные растворы с применением химически чистых реагентов. При этом соотношение между алкансульфонатами, бромидом и сульфитом натрия практически соответствовало реальной сульфонатной реакционной массе, а концентрация составляющих ингредиентов была примерно в 2 раза ниже ввиду того, что вязкость 20,1 – 34,1 масс.% - ного раствора алкансульфонатов была очень высокой (особенно для гептил – и еще больше для октилсульфоната натрия). Так для 34,1 масс.%-ного реакционного раствора октилсульфоната натрия (табл. 1, №8) коэффициент кинематической вязкости при 35°C составлял 41,2 сантистокса, а при снижении температуры до 20 - 25°C наблюдалось сильное загущение раствора и даже беспорядочная кристаллизация смеси октилсульфоната с примесью бромида натрия. Поэтому для снижения гидравлического сопротивления ионообменной колонки и предотвращения ее забивки применялись более низкие концентрации модельных растворов алкансульфонатов C₄ – C₈. С этой же целью температура при проведении ионного обмена составляла 35°C. Как показали дальнейшие опыты, эти меры были приняты правильно.

Промышленный катионит КУ-2×8 подготавливали к работе и кондиционировали по общепринятым методикам [8, 9]. На подготовленном катионите была определена динамическая обменная емкость при объемной скорости подачи ($\omega_{об}$) исследуемого раствора 2 час⁻¹. На выходе из колонки отбирались пробы элюата через каждые 5 минут и анализировались на величину кислотного числа. Экспериментальные данные приведены в табл.2.

Обсуждение результатов

Анализируя экспериментальные данные табл. 2, обращает на себя внимание, казалось бы, противоречивый факт – снижение обменной емкости катионита КУ-2×8 при снижении мольной доли алкансульфонатов натрия в модельных растворах, то

есть при снижении расчетного априорного кислотного числа. Однако этот факт становится понятным и закономерным, если учесть, что при увеличении молекулярной массы алкансульфонатов они труднее диссоциируют на ионы и поэтому равновесие устанавливается более медленно и, следовательно, способность вступать в ионообменное взаимодействие с более крупными молекулами уменьшается. Также на снижение подвижности молекул и ионов, по-видимому, влияет более высокая вязкость алкансульфонатов натрия с большей молекулярной массой. Этот факт был замечен и ранее [1].

На основании экспериментальных данных табл. 2 была рассчитана основная техническая характеристика катионита КУ-2×8 применительно к данному конкретному ионообмену, а именно: допустимое объемное соотношение раствор алкансульфонатов натрия : влажный катионит КУ-2×8 (в литрах на литр влажного катионита, при котором имеет место полный перевод в Н-форму алкансульфонатов натрия и минеральных солей). Также была рассчитана динамическая емкость КУ-2×8. Данные приведены в табл. 3.

Таблица 3. Техническая характеристика катионита КУ-2×8 при ионообменном переводе в Н-форму модельных растворов алкансульфонатов натрия состава, масс. %: алкансульфонат натрия - 10,0; бромид натрия – 5,0; сульфит натрия – 0,5

№ п/п	Наименование алкансульфоната натрия, содержащегося в модельном растворе	Допустимое объемное соотношение модельный раствор алкансульфонатов натрия: влажный катионит КУ-2×8 $V_{\text{доп.}}$, л/л	Динамическая обменная емкость катионита КУ-2-8 $K, \frac{\text{моль-экв}}{\text{л}}$
1.	Бутилсульфонат натрия	1,50	1,80
2.	Пентилсульфонат натрия	1,34	1,52
3.	Гексилсульфонат натрия	1,17	1,28
4.	Гептилсульфонат натрия	1,00	1,07
5.	Октилсульфонат натрия	1,00	1,03

Данные табл. 3 соответствуют экспериментальным данным табл. 2. А именно, с увеличением молекулярной массы алкансульфонатов натрия уменьшается как допустимый объемный расход сульфонатного раствора, так и динамическая емкость.

Заключение

На основании полученных экспериментальных данных о величинах предельно допустимых объемных соотношений $V_{\text{доп.}}$ и величинах динамических обменных емкостей катионита КУ-2×8 была разработана технология ионообменного перевода в Н-форму сульфонатных растворов, образующихся при реакции Штреккера-Перистого. Данная технология была успешно применена при получении гомологического ряда органических веществ – хроматографически чистых алкансульфонатов натрия $C_4 - C_8$ (анионных составляющих ионпарных реагентов для ВЭЖХ), которые успешно применяются в Российской Федерации.

Список литературы

1. Перистый В.А., Голдовская – Перистая Л.Ф., Везенцев А.И. Синтез анионных реагентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. - Т. 8, вып. 5. – С. 881 – 884.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн. 2. - М.: Химия, 1965. – 376 с.
3. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. - М.: Пищевая промышленность, 1966. – 632 с.
4. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.Л. Кислотно – основное титрование в неводных средах. – М.: Химия, 1967. – 153 с.
5. Бухштаб З.И., Гасюк Л.В., Гаевой Г.М., Перистый В.А. Применение метода потенциометрического титрования для анализа моющих средств на основе алкенсульфонатов // Вестник Харьковского политехнического института. – 1973. - №71, вып. 5. - С. 56 – 60.
6. Вейганд – Хильгетаг Методы эксперимента в органической химии / Пер. с нем. - М.: Химия, 1968. - 944 с.
7. Перистый В.А., Семенов А.А., Гаевой Г.М., Бухштаб З.И. Определение алкенсульфонатов // Научно – технический сборник. Серия «Нефтепереработка и нефтехимия». - М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1972. - С. 30 – 31.
8. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. – М., 1960. – 335 с.
9. Ионообменные методы очистки веществ. Учебное пособие / Под ред. Г.А. Чикина, О.Н. Мягкого. – Воронеж.: Изд. ВГУ, 1984. – 372 с.

Перистый Владимир Александрович – к.т.н., доцент кафедры общей химии Белгородского государственного университета, Белгород, тел. (4722) 30-11-50

Перистая Лидия Федотовна – Доцент кафедры общей химии Белгородского государственного университета, Белгород

Peristy Vladimir A. – Cand. of Science (Engeneering), docent of the chair of general chemistry, Belgorod State University, Belgorod, e-mail: ekolesnikova@bsu.edu.ru

Peristaya Lidiya Ph. – docent of the chair of general chemistry, Belgorod State University, Belgorod, e-mail: peristaya@bsu.edu.ru

УДК 577.121

Применение ионообменной хроматографии для получения высокоочищенных препаратов аконитатгидратазы

Альнассер А., Зайчикова М.В., Стольников Ю.А., Епринцев А.Т.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 10.07.2010 г.

Аннотация

Изучена динамика активности аконитазы из щитков кукурузы и печени крыс с аллоксановым диабетом. Использование гель-хроматографии на колонках с ДЭАЭ-целлюлозой и ДЭАЭ-сефарозой позволило получить цитоплазматическую форму фермента в высокоочищенном электрофоретически гомогенном состоянии с удельной активностью 2,4 Е/мг белка (для растительного объекта) и 2,06 Е/мг (для животного). Исследованы кинетические и физико-химические свойства аконитазы.

Ключевые слова: аконитатгидратаза, аконитаза, изоформы, ионообменная хроматография, электрофорез, щитки кукурузы, гепатоциты.

The dynamic of aconitase activity from maize scutellum and rat liver was studied. Using gel-chromatography on DEAE-cellulose and DEAE-sepharose let to obtain cytoplasmic form of enzyme in highly purified electrophoretically homogeneous condition with specific activity of 2,4 units/mg protein (for plant object) and 2,06 units/mg protein (for animal object). Kinetic and physico-chemical properties of aconitase were investigated.

Keywords: aconitate hydratase, aconitase, isoforms, ion-exchange chromatography, electrophoresis, maize scutellum, hepatocytes

Введение

В последние годы биохимии достигли больших успехов в выделении и получении высокоочищенных препаратов ферментов разных метаболических путей. Большую роль в этих исследованиях играет использование хроматографических и ионообменных методов очистки белков из гомогенатов клеток растений и животных. В наших работах изучаются ферменты цикла трикарбоновых кислот, глиоксилатного шунта и других центральных метаболических путей [5,6,7].

Аконитатгидратаза (аконитаза, АГ, КФ 4.2.1.3) представляет значительный интерес для изучения физико-химических и кинетических свойств, являясь полифункциональной ферментной системой, обеспечивающей протекание катаболических и анаболических процессов [6].

К невыясненным вопросам относится индукция аконитазной активности у организмов при изменении факторов внешней и внутренней среды. В частности, известно, что при экспериментальном диабете резко возрастает активность ферментов ГЦ в гепатоцитах крыс [10]. Кроме того, резкое усиление функционирования глюконеогенеза характерно для прорастающих семян масличных растений [3].

Целью нашей работы являлось получение в высокоочищенном состоянии цитоплазматической изоформы АГ из печени крыс и щитков кукурузы с помощью ионообменной хроматографии и исследование физико-химических и регуляторных характеристик данной ферментной системы.

Эксперимент

В качестве объектов исследования использовались щитки кукурузы (*Zea mays* L.), выращенные гидропнным способом при 25⁰С, а также самцы беспородных лабораторных крыс (*Rattus rattus* L.) массой 200-300г. Животные выращивались при обычных условиях питания, а затем были инъектированы подкожно 5% аллоксаном (100 мг/кг веса, раствор в 0,9% NaCl). Контрольные крысы выращивались при обычном пищевом режиме; без введения аллоксана.

Индукция диабета контролировалась изменением концентрации глюкозы в крови животных. Кровь брали из хвостовой вены крысы. Определение глюкозы производили с помощью глюкометра “Сателлит плюс”.

Активность ферментов определяли спектрофотометрически на СФ-2000 при длине волны равной 240 нм[8]. Содержание белка измеряли по методу Лоури[8]. Электрофоретические исследования осуществляли по методу Дэвиса[4] в 7,5% ПААГ. Универсальное окрашивание белков осуществляли кумасси[4], специфическое проявление – с помощью тетразолиевого метода[4].

Для получения высокоочищенных препаратов аконитатгидратазы из гепатоцитов крыс в условиях аллоксанового диабета использовали 5-ти стадийную схему очистки: 1) гомогенизация 2 г печени в 10 мл среды выделения; 2) фракционирование белков сульфатом аммония - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ осуществляли путем ступенчатого повышения его концентрации в границах 0-65% насыщения; 3) гель-фильтрация гомогената на сефадексе G-25 (Pharmacia, Швеция) для освобождения от низкомолекулярных примесей. Для элюции использовался 50 мМ Трис-НСl буфер, рН 8,0; 4) ионообменная хроматография на DEAE-Sepharose Fast Flow (Amersham, США). Белковую фракцию наносили на колонку, уравновешенную 50 мМ Tris-буфером, рН 8,0. Элюцию проводили ступенчатым градиентом КСl от 50 до 110 мМ в той же буферной системе; 5) для окончательного разделения активные фракции после DEAE-Sepharose наносили на Toyopearl HW-65 (Toyosoda, Япония), уравновешенную 50 мМ трис-НСl буфером [3].

Экстракт фермента из щитков кукурузы наносили на колонку с DEAE-целлюлозой (1,7*15 см). Элюцию белков проводили линейным градиентом КСl концентрациями от 60 до 90мМ в 50мМ tris-HCL-буфере, рН 8,0.

Обсуждение результатов

Как известно, в клетке существует две формы АГ – митохондриальная и цитоплазматическая [2, 9], которые имеют различия в функциональных значениях. В представленной работе проведено исследование цитоплазматической формы АГ из животных и растительных объектов. С помощью дифференциального центрифугирования было осуществлено разделение цитоплазматической и митохондриальной форм АГ.

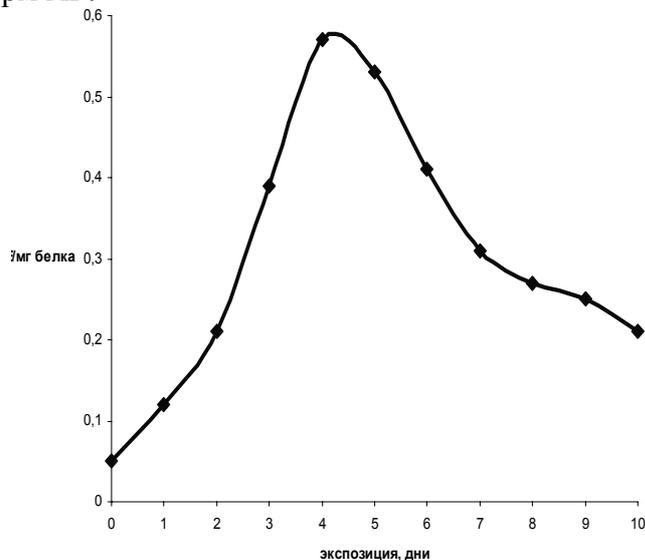


Рис. 1. Динамика активности аконитазы в щитках кукурузы (n=3, P<0,05)

В ходе исследования динамики активности аконитазы в щитках кукурузы было обнаружено резкое возрастание ферментной активности на 4 сутки. Это связано с активизацией глиоксилатного цикла при прорастании семян, а также гидролизом запасных веществ [6, 5]. Однако к 10 суткам, когда запас питательных веществ уменьшался, величина активности АГ снижалась (рис.1).

У опытных животных, подвергшихся воздействию аллоксана, наблюдается более чем двукратное увеличение активности цитоплазматической АГ из гепатоцитов крыс. В норме активность цитоплазматической АГ составила 1,6 Е/г сырой массы печени, на 10 день после инъекции аллоксана это значение было максимально и составило для гомогената тканей печени 4,0 Е/г сырой массы. На 14 день экспозиции активность фермента снижалась, и эксперимент прекращали (рис. 2).

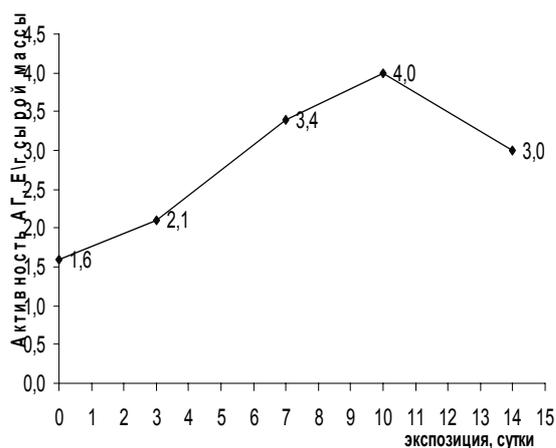


Рис. 2. Динамика активности аконитазы в гепатоцитах крыс в условиях аллоксанового диабета

Обнаруженное увеличение активности цитоплазматической аконитатгидратазы свидетельствует об ускорении метаболических процессов, связанных с этим ферментом [1, 7].

Таблица 1. Этапы очистки аконитазы из щитков кукурузы (n=3, P<0,05).

Стадия очистки	Объём, мл	Общая активность, Е	Общий белок, мг	Удельная активность, Е/мг белка	Выход, %	Степень очистки
Гомогенат	19	13	191	0.068	100	1
Фракционирование сульфатом аммония	2.5	8.7	24	0.36	67	5.4
Гель-фильтрация на G-25	3	8.1	21	0.39	62	5.8
Ионообменная хроматография на ДЭАЭ-целлюлозе	2	2.3	0.96	2.4	18	36

Для получения гомогенного препарата аконитатгидратазы из щитков кукурузы была проведена 4-х стадийная очистка, результаты которой представлены

в табл. 1. Применение данной схемы очистки позволило получить цитоплазматическую форму аконитазы в гомогенном состоянии. Для аконитазы удельная активность составила 2,4т Е/мг белка; степень очистки составила 36 раз; выход 18 %.

Важнейшим этапом очистки является ионообменная хроматография на ДЭАЭ-целлюлозе, позволившая получить АГ в высокоочищенном или гомогенном состояниях. Использование в наших исследованиях разных по своей природе ионообменников показало высокую их эффективность. DEAE-целлюлоза позволяла получить электрофоретически гомогенный препарат АГ из щитков кукурузы с очень высоким выходом фермента (18%). Проведение ионообменной хроматографии на DEAE-сефарозе резко усиливало эффективность многостадийной схемы очистки фермента из гепатоцитов крыс.

Таблица 2. Этапы очистки аконитазы из печени крыс с аллоксановым диабетом (n=3, P<0,05)

Стадия	Объём мл	Актив- ность, Е	Общий белок, мг	Удельная активность, Е/мг белка	Выход %	Степень очистки
Гомогенат	8	10.5	384.8	0.0272	100	1
Фракционирование (NH ₄) ₂ SO ₄ , 35-65%	1.5	7.6	68.82	0.110	72.4	4
Гель-фильтрация на G-25	1.5	3.5	26.6	0.131	33.3	5
Хроматография на ДЭАЭ-Sepharose	2	0.8	0.7	1.14	7.6	42
Гель-фильтрация на Toyopearl HW-65	2	0.3	0.145	2.06	3	76

Применение 5-ти стадийной схемы очистки позволило получить препараты цитоплазматической формы АГ в гомогенном состоянии в норме и в условиях экспериментального диабета (табл. 2 и 3). Для аконитазы из крыс с аллоксановым диабетом удельная активность составила 2,06 Е/мг белка, что соответствует очистке в 76 раз и выходу - 3%, а для АГ, выделенной из печени контрольных животных – 0,714 Е/мг белка, что соответствует очистке в 69 раз и выходу – 4%.

Таблица 3. Этапы очистки аконитазы из печени контрольных животных (n=3, P<0,05)

Стадия	Объём мл	Актив- ность, Е	Общий белок, мг	Удельная активность, Е/мг белка	Выход %	Степень очистки
Гомогенат	7	3.5	338.6	0.0103	100	1
Фракционирование (NH ₄) ₂ SO ₄ , 35-65%	1	2.55	65.5	0.039	72.8	3.8
Гель-фильтрация на G-25	1.5	1.56	33.4	0.047	44.5	4.6
Хроматография на ДЭАЭ-Sepharose	2	0.28	0.75	0.373	8	36
Гель-фильтрация на Toyopearl HW-65	2	0.15	0.21	0.714	4	69

Проведенный электрофоретический анализ очищенных препаратов АГ показал, что в полиакриламидном геле, окрашенном кумасси, проявилось по одной белковой полосе в каждой пробе (рис.3, 4).

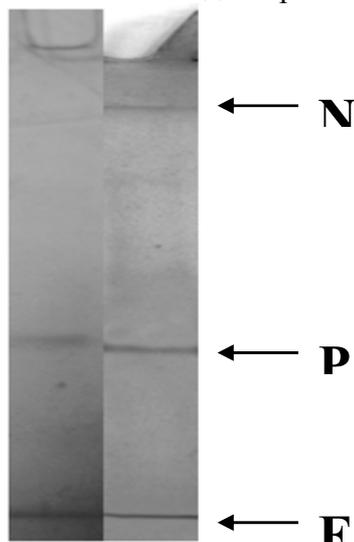


Рис. 3. Электрофореграммы препаратов аконитазы из щитков кукурузы. N – начало разделяющего геля; P – белковая полоса; F – фронт красителя

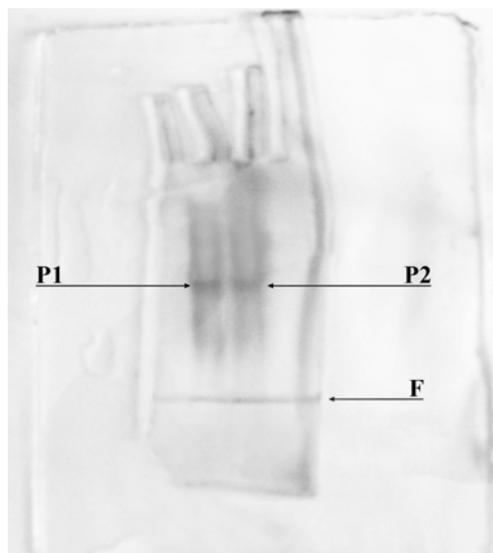


Рис. 4. Электрофореграмма препаратов аконитазы из печени крыс с аллоксановым диабетом и печени контрольного животного. P1 – опыт; P2 – контроль; F - фронт красителя

Получение препаратов АГ в высокоочищенном гомогенном состоянии позволило исследовать кинетические и физико-химические свойства фермента из различных объектов (табл. 4).

Исследование K_m показало, что АГ из растительных и животных объектов имеет большее сродство к изоцитрату, чем к цитрату. Оптимальное для работы фермента значение рН различалось незначительно.

Таблица 4. Кинетические и физико-химические характеристики аконитазы из исследуемых объектов

Свойства	АГ из щитков кукурузы	АГ из печени крыс с аллоксановым диабетом	АГ из печени контрольных крыс
K_m по изоцитрату (мМ)	1.8	0.21	0.37
K_m по цитрату (мМ)	9.6	0.65	0.68
рН оптимум	8.0	7.5	7.5

Таким образом, с помощью многостадийной очистки, включающей ионообменную хроматографию, получены в гомогенном состоянии цитоплазматические формы АГ из разных объектов и исследованы их физико-химические и каталитические характеристики.

Список литературы

1. Андреещева А.Т., Попова Т.Н., Матасова Л.В. Оксидативный статус и активности аконитатгидратазы и NADP-изоцитратдегидрогеназы в гепатоцитах крыс в норме и при токсическом гепатите // Вестник ВГУ. – 2001. №2. – С. 74-77.
2. Волвенкин С.В., Попов В.Н., Епринцев А.Т. Субклеточная локализация и свойства ферментов глиоксилатного цикла в печени крыс с аллоксановым диабетом// Биохимия. – 1999. – Т.64, №. 9. – С. 1185-1191.
3. Епринцев А.Т., Землянухин Л.А., Алексюк М.П. Очистка и некоторые свойства аконитатгидратазы из щитка кукурузы // Биохимия. – 1995.Т.60.- №8, с.1244-1250.
4. Епринцев А. Т., Климова М. А.Очистка ферментов и методы исследования их каталитических свойств - Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2008. – 36 с.
5. Епринцев А.Т., Попов В.Н. Ферментативная регуляция метаболизма ди- и трикарбоновых кислот в растениях. Воронеж: ВГУ, 1999. – 192с.
6. Епринцев А.Т., Попов В.Н., Шевченко М.Ю. Глиоксилатный цикл: универсальный механизм адаптации? М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 228с.
7. Епринцев А.Т., Семёнова Е.В., Попов В.Н. Индукция аконитатгидратазы в гепатоцитах голодающих крыс // Биохимия. – 2002. – Т.67, №7. – С. 956-966.
8. Землянухин А.А., Землянухин Л.А. Большой практикум по физиологии и биохимии растений // ВГУ.–Воронеж,1996.– С.38-39, 67-68, 87-89.
9. Courtois-Verniquet F., Douce R. Lack of aconitase in glyoxysomes and peroxisomes // Biochem. J. – 1993. - № 294. – P. 103-107.
10. Popov V.N., Igamberdiev A.U., Schnarrenberger C. Induction of glyoxylate cycle enzymes in rat liver upon food starvation // FEBS Lett. – 1996. – Vol. 390. – P. 258-260.

Альнассер Амин – аспирант, кафедра биохимии и физиологии клетки, Воронежский государственный университет, Воронеж

Зайчикова Марина Викторовна – аспирант, кафедра биохимии и физиологии клетки, Воронежский государственный университет, Воронеж

Стольниковая Юлия Александровна – студент, кафедра биохимии и физиологии клетки, Воронежский государственный университет, Воронеж

Епринцев Александр Трофимович – д.б.н., кафедра биохимии и физиологии клетки, Воронежский государственный университет, Воронеж

Alnasser Amin – graduate student, Department of Biochemistry and Cell Physiology, Voronezh State University, Voronezh

Zajchikova Marina V. - graduate student, Department of Biochemistry and Cell Physiology, Voronezh State University, Voronezh

Stolnikova Julia A. - student, Department of Biochemistry and Cell Physiology, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: marinazajchikova@yandex.ru

Eprintsev Alexander T. – Doctor of Biology, Department of Biochemistry and Cell Physiology, Voronezh State University, Voronezh

УДК 541.183

Геохимические барьеры на основе клиноптилолитсодержащих туфов для решения экологических задач

Никашина В.А., Серова И.Б., Кац Э.М.

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

Тихонов Н.А., Токмачев М.Г

Московский государственный университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Новгородов П.Г.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск

Поступила в редакцию 15.09.2010 г.

Аннотация

Многочисленные техногенные аварии (в том числе и в Якутии, «Кратон»), приведшие к значительному загрязнению окружающей среды радиоактивными продуктами распада, создали серьезную экологическую проблему в мире, которую пытаются решать различными способами, в том числе созданием проницаемых геохимических барьеров. Высокая селективность клиноптилолитсодержащих туфов (КЛТ) к радионуклидам Cs^+ , Sr^{2+} , а также доступность и невысокая стоимость делает целесообразным их использование в указанных целях. Масштабы процессов, протекающих в геохимических барьерах, диктуют необходимость их математического моделирования для прогнозирования конечного результата. В этой связи была изучена ионообменная сорбция Cs^+ и Sr^{2+} на КЛТ Хонгуруу (Якутия) из растворов различной минерализации в равновесных и неравновесных условиях. Получены необходимые базовые равновесные и кинетические характеристики КЛТ, на основе которых разработаны физическая и математическая модели динамического ионообменного процесса с учетом двухстадийной внутридиффузионной кинетики процесса, а также возможных в природных условиях перерывов в фильтровании. Создана компьютерная программа расчета процесса. По разработанной программе рассчитано время защитного действия геохимического барьера из КЛТ в зависимости от условий.

Ключевые слова: окружающая среда, радионуклиды, клиноптилолитсодержащие туфы, геохимические барьеры, равновесные и кинетические характеристики, математическая модель

The anthropogenic accidents in the world (including underground emergency nuclear explosion at the site «Kraton-3» (Yakutiya) resulted in significant environmental pollution by the radionuclides. One of ways to solve this problems is the creation of "permeable reactive barriers" (PRBs). High selectivity of the clinoptilolite-containing tuffs (CLT) towards Sr^{2+} and Cs^+ radionuclides, the availability and reasonable cost make conditional the advisability their use as PRBs. The scales of the ion-exchange processes taking place on geochemical barriers dictate necessity of their mathematical modeling. In this connection Sr^{2+} and Cs^+ ion-exchange sorption on Khonguruu CLT (Yakutiya) from solutions of various mineralization was studied in equilibrium and non-equilibrium conditions. The physical and mathematical models of the dynamic ion-exchange process and also the computer program considering both structural features of CLT (two- stages particle diffusion kinetics) and possible periodic interruptions of the process were developed. It was calculated the breakthrough time of CLT as a geochemical barrier.

Key words: environment, radionuclides, clinoptilolite-containing tuffs, geochemical barriers, equilibrium and kinetic characteristics, mathematical model

Введение

В связи с нарастающей опасностью крупномасштабных техногенных загрязнений окружающей среды, в том числе, поверхностных и грунтовых природных вод, в последние годы в ряде стран начаты разработки новой технологии - создания искусственных геохимических барьеров (в иностранной литературе - "permeable reactive barriers")[1-5]. Искусственные геохимические барьеры – это специально созданные участки, окружающие либо масштабный источник загрязнения, либо охраняемый природный объект, в которых происходит резкое уменьшение интенсивности миграции токсичных или радиоактивных компонентов. При этом, такие барьеры остаются проницаемыми для воды и ее природных

компонентов, т.е. в них искусственным образом воспроизводятся или дополняются природные защитные процессы.

Отличительными особенностями геохимических барьеров являются: а) возможность реализации крупномасштабных процессов, б) отсутствие необходимости в специальном оборудовании, например, перекачивающих устройств, с) отсутствие необходимости постоянного обслуживания.

Главным условием, обеспечивающим возможность создания искусственных геохимических барьеров, является наличие широкодоступных и дешевых фильтрующих сорбционных материалов, обладающих двумя основными свойствами: а) высокой селективностью к удаляемым токсичным компонентам; б) отсутствием загрязняющего эффекта у самого материала.

В литературе описаны различные типы реактивных материалов, используемых в барьерах, в том числе природные и модифицированные цеолиты для удаления загрязнителей различной природы [5-6].

Геохимические барьеры в России - это прежде всего противомиграционные и противофильтрационные барьеры. Проницаемые геохимические барьеры в России только начинают разрабатывать и создавать [7]. Однако большие запасы цеолитсодержащих пород в России, удовлетворительные физико-химические характеристики, низкая себестоимость и нетоксичность делают целесообразным их исследование и применение в качестве сорбентов для проницаемых геохимических барьеров.

Как известно, в 1978 г. в Якутии в технологической скважине объекта «Кратон» был осуществлен подземный ядерный взрыв с целью глубинного сейсмического зондирования земной коры. При взрыве произошел аварийный выброс радиоактивных продуктов. Экологическая ситуация, создавшаяся в Якутии, существует во многих регионах мира. Все это обязывает рассмотреть конкретные пути решения этой проблемы с использованием клиноптилолитсодержащего туфа (КЛТ) в качестве проницаемого геохимического барьера более широко.

Процессы ионообменной сорбции стронция и цезия на КЛТ различных месторождений хорошо изучены. Показано, что в зависимости от месторождения (условий образования КЛТ в природе), его содержания в породе и сопутствующих примесей, состава исследуемых растворов (природной воды), ионообменные характеристики КЛТ могут заметно различаться. Поэтому в каждом случае при использовании природного КЛТ конкретного месторождения необходимо его предварительное исследование на исходном растворе известного состава с целью получения основных характеристик КЛТ- равновесных и кинетических.

Масштабы процессов, протекающих на геохимических барьерах, диктуют необходимость их математического моделирования для прогнозирования конечного результата. Как известно, отличительной особенностью ионного обмена на КЛТ, наиболее заметной в разбавленных растворах, является существование 2-х внутридиффузионных кинетических стадий, многократно отмеченное различными исследователями [8-12]. Эта особенность природных КЛТ напрямую связана с особенностями их структуры. Известны работы по моделированию динамических ионообменных процессов на природных КЛТ [12]. Однако в этих работах была использована более простая модель и получены лишь эффективные равновесные и кинетические коэффициенты. В природных условиях при малых скоростях фильтрации почвенного раствора или при полном прекращении фильтрации (погодные, сезонные причины) время контакта раствора и сорбента заметно увеличивается и 2-я наиболее медленная внутридиффузионная кинетическая стадия начинает играть существенную роль. Однако математическая модель динамики

сорбции, учитывающая эти кинетические особенности и описывающая ионообменный процесс на КЛТ из разбавленных растворов в условиях прерывания фильтрации, а затем ее возобновления, пока реально не существует.

Цель исследования: изучить равновесные и кинетические свойства КЛТ месторождения Хонгуруу. На основе полученных данных создать математическую модель, учитывающую особенности динамического ионообменного процесса в условиях его периодического прерывания и последующего возобновления, и осуществить математическое моделирование динамического ионообменного процесса и его прогноз для различных условий реализации.

Эксперимент

Для решения поставленной задачи использовали КЛТ месторождения Хонгуруу, Якутия, с размером зерен $-0,6+0,2$ мм и $-1,4+1,2$ мм. Химический состав КЛТ был определен методом рентгено-флюоресцентной спектрометрии (PW-1600 system, Rh-anode, 50 kV, 40 μ A). Фазовый состав – методом порошковой диффрактометрии на приборе “Dron -4” (CoK α излучение). По этим данным среднее содержание КЛТ в туфе составляло 83- 91 % в зависимости от фракционного состава. Примеси – кварц, глина, фельдшпат. Химический состав КЛТ Хонгуруу, (%): SiO₂-67.27; Al₂O₃ -10.69; TiO₂ -0.18; Fe₂O₃ -0.90; MnO- 0.006; MgO -0.95; CaO - 0.99; Na₂O – 3.98; K₂O – 0.91; потери при прокаливании (ППП) – 13.57; сумма – 99.44;

Для исследования сорбции радионуклидов Sr²⁺ и Cs⁺ на КЛТ Хонгуруу с учетом реальной ситуации в Якутии были выбраны 4 состава вод, характерных для поверхностных и подземных вод Якутии, расположенных в непосредственной близости от места аварии:

- Вода р. Марха, мгэкв/л: 2,0 Ca²⁺ + 1,0 Mg²⁺ pH=5,85 (Σ Co=0,003 н, раствор 1),
- ручей Безымянный, мгэкв/л: 2,66 Ca²⁺ + 2,19 Mg²⁺ (Σ Co=0,0049 н, раствор 2),
- скважина №8, мгэкв/л: 0,8Ca²⁺ + 0,6Mg²⁺ + 6,0 Na⁺ + 0,1 K⁺ (Σ Co=0.0087 н, раствор 3),
- трубка Айхал, мгэкв/л: 13,0 Ca²⁺ + 9,6 Mg²⁺ + 860,0 Na⁺ + 0,72 K⁺ (Σ Co=0,88 н, раствор 4). К каждому из этих растворов были добавлены Sr²⁺ и Cs⁺ в таких количествах, чтобы их концентрация в указанных растворах составляла 6-20 мг/л и 10-30 мг/л соответственно.

- *Определение полной катионообменной емкости (ПКОЕ).* ПКОЕ КЛТ определяли по методике, описанной в [13].

- *Определение равновесных характеристик.* По известным методикам [14] из растворов вышеуказанного состава были получены изотермы обмена Cs⁺ и Sr²⁺ на КЛТ Хонгуруу и рассчитаны их коэффициенты распределения. Результаты исследования приведены на рис. 1 и 2.

- *Определение кинетических характеристик.* Для оценки кинетических характеристик динамического ионообменного процесса получена серия выходных кривых Sr²⁺ на КЛТ в зависимости от скорости фильтрования, зернения, высоты слоя сорбента, а также перерывов в фильтрации, различных по длительности (от дней до нескольких месяцев) по методикам, описанным в [14]. Эти экспериментальные данные (некоторые из них представлены на рис. 3-7) и послужили основой физической и математической модели, описывающей динамику сорбции Sr²⁺ на КЛТ с учетом двух внутридиффузионных кинетических стадий и возможных перерывов.

Для определения концентрации Cs^+ и Sr^{2+} в растворах использовали атомно-абсорбционную спектроскопию.

Результаты и обсуждение

- равновесные характеристики

ПКОЕ Хонгуруу составила 1,87 мгэкв/г. На рис.1 и 2 представлены изотермы сорбции Cs^+ и Sr^{2+} из вод различного состава на природной форме КЛТ Хонгуруу. Как видно из рис 1и 2, коэффициент распределения Cs^+ (Kd_{Cs}) из раствора **1** составляет на линейном участке $5,5 \cdot 10^4$ [мл/г], а Kd_{Sr} - $1,7 \cdot 10^4$ [мл/г]. Из р-ра **2** - Kd_{Cs} - $2 \cdot 10^4$ [мл/г]; Kd_{Sr} - $7,2 \cdot 10^3$ [мл/г]. Из раствора **3** - $Kd_{Cs} = 1,3 \cdot 10^4$ [мл/г], $Kd_{Sr} = 1,3 \cdot 10^4$ [мл/г]. Из рассола трубки Айхал (раствор 4) Sr^{2+} на КЛТ не сорбируется, Kd_{Cs} составляет 270 [мл/г]. Таким образом, как и на других изученных КЛТ в паре Cs^+ и Sr^{2+} стронций является наименее сорбируемым ионом. Поэтому дальнейшие исследования по динамике сорбции проводили на растворе 1 по менее сорбируемому иону стронция.

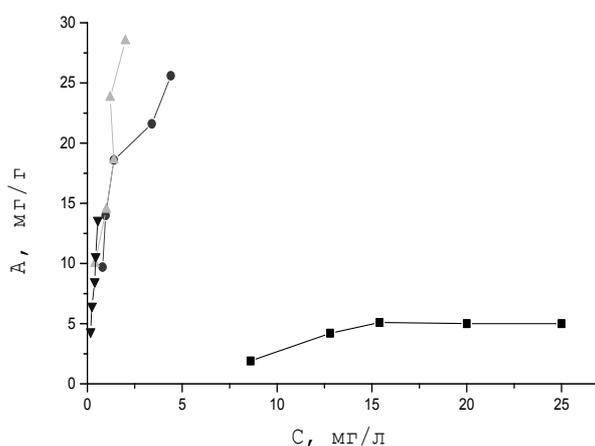


Рис.1. Изотермы сорбции Cs^+ на КЛТ Хонгуруу из растворов различного состава. - ∇ - ∇ - р.Марха. \blacksquare - \blacksquare -рассол трубки Айхал. - \blacklozenge - \blacklozenge - скважина № 8. \blacktriangle - \blacktriangle - ручей Безымянный

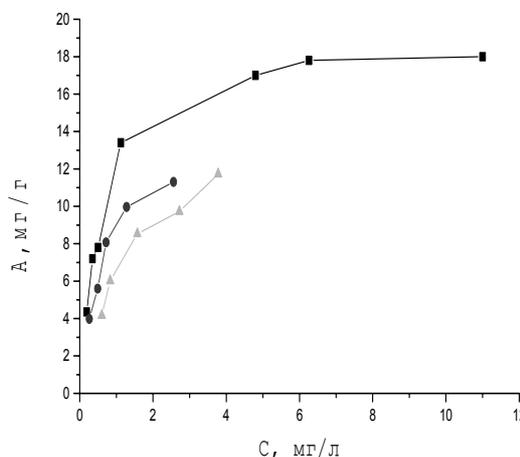


Рис.2. Изотермы сорбции Sr^{2+} на КЛТ Хонгуруу из растворов различного состава. - \blacksquare - \blacksquare - р. Марха. - \blacktriangle - \blacktriangle - ручей Безымянный. - \blacklozenge - \blacklozenge - скважина № 8. Из рассола трубки Айхал стронций не сорбируется

1. - динамика сорбции ионов стронция на природном КЛТ Хонгуруу из раствора

На рис.3-7 представлены некоторые из выходных кривых, полученные в зависимости от условий эксперимента: скорости фильтрования, зернения сорбента, массы сорбента, перерывов в фильтровании и т.д.

- создание математической модели и программы расчета ионообменного процесса на КЛТ с учетом его реализации в природных условиях в качестве геохимического барьера.

Основой физической и математической моделей процесса служили полученные нами многочисленные экспериментальные данные (изотермы обмена и выходных кривые), для различных составов вод, режимов фильтрования, зернений

и загрузки сорбента которые затем были использованы для определения основных коэффициентов динамики сорбции ионов и создания программы расчета.

– физическая модель ионного обмена в зерне КЛТ.

Для учета 2-х внутридиффузионных кинетических стадий, имеющих место при реализации ионного обмена на КЛТ, гранулу сорбента с учетом его структурных особенностей условно представляем состоящей из мезопор (доля объема 0,3) и микропор (доля объема 0,7). Процесс проникновения вещества в мезопоры (1-ая внутридиффузионная кинетическая стадия) описывается коэффициентом внутренней диффузии D , см²/сек. Диффузия в микропоры (2-я внутридиффузионная кинетическая стадия) описывается внутридиффузионным коэффициентом γ , 1/сек. Если процесс фильтрования раствора через сорбент прекратить (т.е. скорость прохождения потока раствора через сорбент положить равной нулю), то произойдет распределение концентрации целевого компонента по всему объему сорбента. При этом, значительная часть вещества из мезопор переходит в микропоры. Таким образом, если запустить процесс повторно после остановки, то на первых порах снова определяющей станет 1-ая кинетическая стадия, т.е. внутридиффузионный процесс в мезопорах цеолита. Такое представление о структуре зерна сорбента позволяет на качественном и количественном уровне описать имеющиеся эксперименты.

Математическая модель динамического сорбционного процесса описывается следующей системой уравнений (1)-(4):

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} = \beta \cdot (\phi(\bar{a}) - c) \quad \text{уравнение баланса} \quad (1)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D \cdot \Delta a + \frac{\gamma}{F_a} \cdot (b - a) \quad \text{уравнение кинетики в мезопоры сорбента}^* \quad (2)$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} = \frac{\gamma}{F_b} \cdot (a - b) \quad \text{уравнение кинетики в микропоры сорбента} \quad (3)$$

$$\bar{c} = \phi(\bar{a}) = \frac{\bar{a}}{K \cdot (a_\Sigma - \bar{a})} \quad \text{уравнение изотермы} \quad (4)$$

Граничные условия для зерна сорбента:

$$\beta \cdot (c - \phi(\bar{a})) = 3 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \frac{D}{R} \cdot \frac{\partial \bar{a}}{\partial r} \quad \text{при } r=R \quad (5)$$

$$\frac{\partial a}{\partial r} = \frac{\partial b}{\partial r} = 0 \quad \text{при } r=0$$

Начальные и граничные условия для колонны с сорбентом:

$$c_i(0, t) = c_{oi}; \quad a_i(x, 0) = 0 \quad (6)$$

$$a=b=c=0 \quad \text{при } t=0, \quad c=c_0, \quad x=0 \quad (7)$$

Внешнедиффузионный коэффициент β_{Sr} определяли по формуле:

$$\beta = 4.86 \cdot 10^{-4} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right)^{1.53} \frac{1}{\left(\frac{V_1}{\lambda_1} + \frac{V_2}{\lambda_2} \right)^{2/3}} \frac{V^{0.47}}{d^{1.53}} \quad (8)$$

где *) $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{\partial}{\partial R}$ оператор Лапласа; λ - коэффициент электропроводности обмениваемого иона, см²/ом; v - заряд обмениваемого иона; ε – порозность сорбента;

V – линейная скорость раствора в колонне, см/сек; β – внешнедиффузионный кинетический коэффициент исследуемого иона, характеризующий диффузию иона к поверхности сорбента, 1/сек; a – концентрация исследуемого иона в мезопорах сорбента, мг/см³; \bar{a} – концентрация исследуемого иона на поверхности зерна, мг/см³; a_s – равновесная обменная емкость сорбента по исследуемому иону, мг/см³; b – концентрация исследуемого иона в микропорах сорбента, мг/см³; c – концентрация исследуемого иона в колонне, мг/л; d – диаметр зерна сорбента, см; $d=2R$; R – радиус зерна сорбента, см; D – коэффициент диффузии исследуемого иона в мезопорах сорбента, см²/сек; e_p – доля мезопор в грануле сорбента;

$$F_a = (1 - \varepsilon) \cdot e_p - \text{доля мезопор в общем объеме сорбента в колонне};$$

$F_b = (1 - \varepsilon) \cdot (1 - e_p)$ – доля микропор сорбента в общем объеме сорбента в колонне;

$$K - \text{коэффициент равновесия в изотерме Ленгмюра, см}^3/\text{мг}; t - \text{время, сек};$$

Экспериментально определенная порозность (ε) КЛТ Хонгуруу фракции - 0,6+0,3 мм составляла 0,4; -1,4+1,0 мм -0,45[14].

Экспериментальные выходные кривые и расчетные, полученные с помощью подобранных коэффициентов и созданной программы, представлены на рис.3- 7.

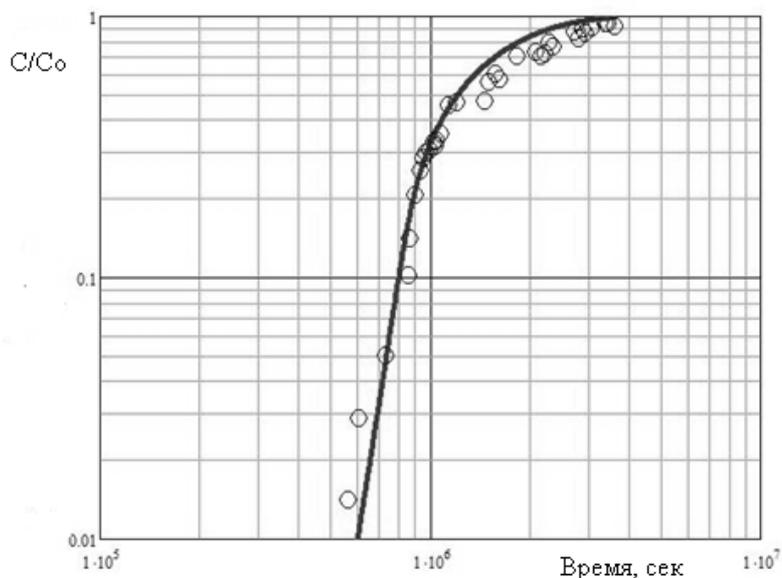


Рис. 3. Расчетная (—) и экспериментальная (○-○) выходные кривые Sr^{2+} на КЛТ Хогуруу из р. Марха при непрерывном фильтровании. Масса сорбента 10 г; $h=5$ см; $S=2,23$ см²; $V=0,0037$ см/сек; зернение 1,0-1,4 мм

Как видно из представленных экспериментальных результатов, имеет место удовлетворительное соответствие расчета и эксперимента для самых различных условий ионообменного процесса, в том числе и с перерывами. Удовлетворительное соответствие расчета и эксперимента достигнуто 1) при использовании изотермы Ленгмюра для описания равновесного процесса на КЛТ во всем интервале исследованных концентраций, в том числе и в линейной области 2) рассчитанные из всех рассмотренных экспериментальных выходных кривых кинетические внутридиффузионные коэффициенты стронция составляли в среднем - $D=1-2 \cdot 10^{-10}$ см²/сек (мезопоры), $\gamma=10^{-9}$ 1/сек (микропоры). Их малые колебания свидетельствуют об адекватности выбранной модели рассматриваемому процессу. Именно эти

характеристики процесса и были использованы ниже при расчете времени защитного действия барьера.

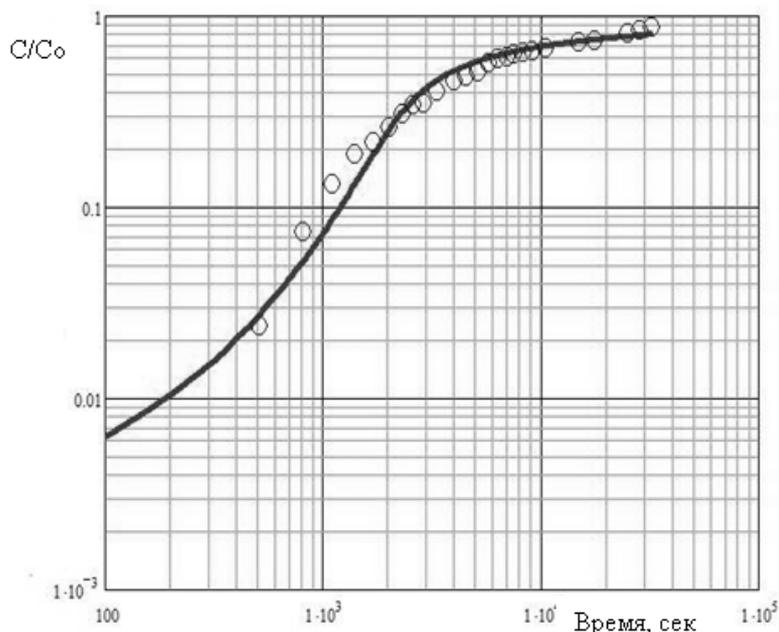


Рис. 4. Расчетная (—) и экспериментальная (○-○) выходные кривые Sr^{2+} на КЛТ Хогуруу из р. Марха при непрерывном фильтровании. $M=2$ г; $V=0,106$ см/сек; $h=3,36$ см; зернение - 0,3-0,6 мм

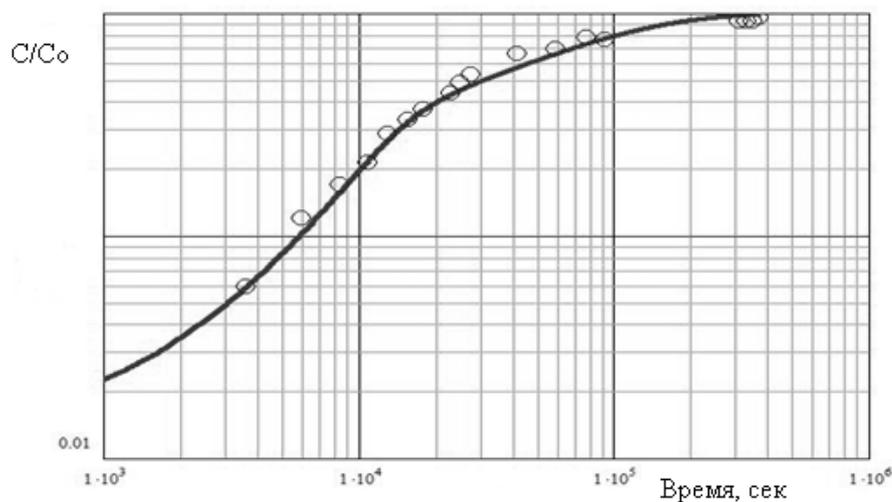


Рис. 5. Расчетные (—) и экспериментальные (○-○) выходные кривые Sr^{2+} из р.Марха на КЛТ Хонгуруу, зернение 0,3-0,6 мм. $M=1$ г, $S=0,7$ см², $h=1,68$ см, $V=0,021$ см/сек (эксперимент без перерывов)

Созданная программа расчета ионообменного процесса на КЛТ позволила определить время защитного действия геохимического барьера по ионам Cs, Sr в зависимости от различных условий (скорости фильтрования, зернения сорбента, ширины барьера и др.), в том числе и перерывов в фильтровании.

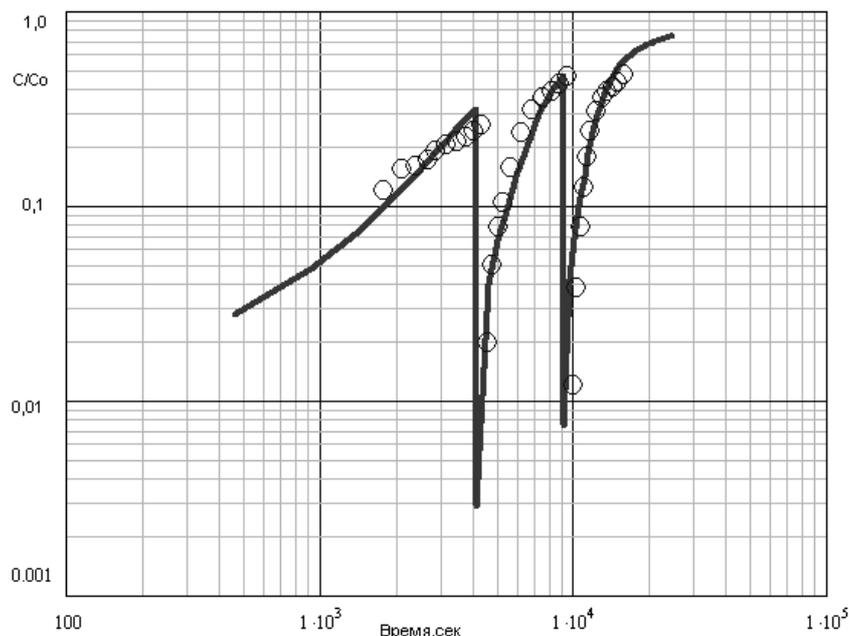


Рис. 6 Экспериментальные (○-○) и расчетные (—) выходные кривые Sr^{2+} из р. Марха на КЛТ Хонгуруу с двумя последовательными перерывами - 11 дней и 9 дней. $Co_{Sr}=7,75$ мг/л

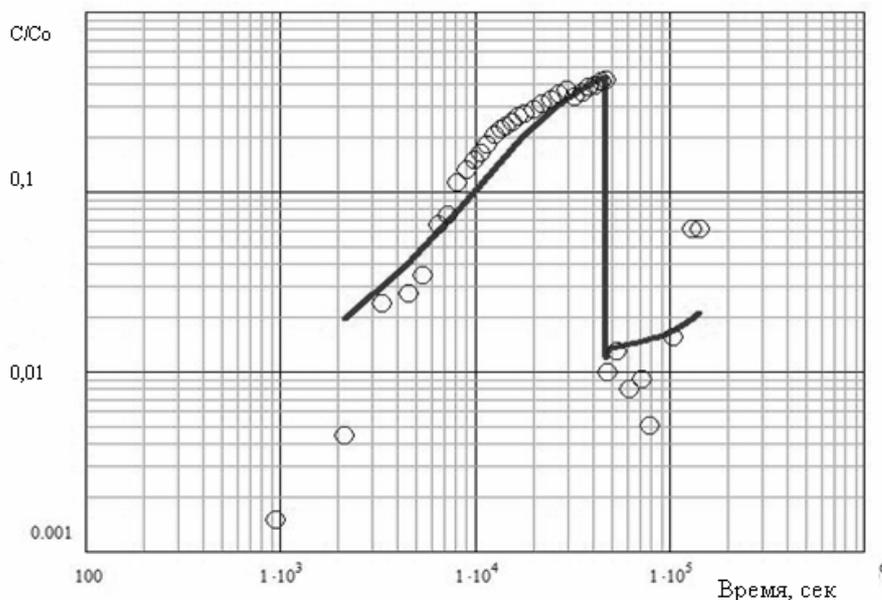


Рис. 7. Расчетные (—) и экспериментальные (○-○) выходные кривые Sr^{2+} из р. Марха на КЛТ Хонгуруу . $Co_{Sr}=9,99$ мг/л; $h=4,1$ см; $S=2,77$ см². $M=10$ г. $V=6,5$ мл/мин= $0,039$ см/сек. Перерыв в фильтровании составлял 50 дней

Как видно из таблицы, при среднем зернении цеолита 1,0 мм барьер в зависимости от скорости фильтрования работает до проскока $C/Co=0,2$ от 62 суток (при скорости фильтрования $V=0,2$ см/сек) до 58 лет ($V=0,002$ см/сек), а при среднем зернении 5 мм- от 10 суток ($V=0,2$ см/сек) до 55 лет ($V=0,002$ см/сек). Если в процессе фильтрации имеет место прерывание (3 мес.), то при возобновлении процесса происходит улучшение качества очистки воды, но в течение более короткого времени. После повторной остановки процесса сроком на 9 мес. (при

достижении $C/C_0=0,2$) при возобновлении фильтрации степень очистки также улучшается, но, как видно из таблицы, время улучшения качества воды еще меньше.

Таблица 1. Время защитного действия геохимического барьера на основе КЛТ Хонгуруу в зависимости от скорости фильтрования раствора, размера зерен КЛТ ($d, \text{мм}$) и перерывов в фильтрации, рассчитанное по разработанной программе в соответствии с выбранной моделью. *Проскоковая концентрация Sr^{2+} перед прерыванием фильтрации $C/C_0=0,2$; ширина барьера $L=2\text{ м}$*

$d, \text{мм}$	Скорость фильтрования, см/сек								
	Непрерывное фильтрование			После перерыва, 3 месяца			После перерыва, 9 месяцев		
	0.002	0.02	0.2	0.002	0.02	0.2	0.002	0.02	0.2
1 мм	58 лет	3,2 года	62 дня	1-2 дня	83 дня	4 дня	1-2 дня	170 дней	13 дней
5 мм	55 лет	2,3 года	10 дней	немного	110 дней	6 дней	немного	190 дней	7 дней

Заключение

1. Изучена сорбция Sr^{2+} и Cs^+ на КЛТ Хонгуруу из растворов различной минерализации в равновесных и неравновесных условиях. Определены коэффициенты распределения Sr^{2+} и Cs^+ . Показано, что Sr^{2+} - менее сорбируемый ион и при общей минерализации 0,88 н (трубка Айхал) сорбция стронция на КЛТ не происходит.

2. Получены серия выходных кривых стронция на КЛТ Хонгуруу в зависимости от зернения и количества сорбента, скорости фильтрования, состава исследуемого раствора, прерывания динамического процесса с последующим его возобновлением и пр. как основа для создания математической модели, описывающей исследуемый процесс.

3. Созданы математическая модель, учитывающая структурные особенности КЛТ- 2-х стадийную внутридиффузионную кинетику. Для этой модели разработана программа расчета динамики сорбции стронция на КЛТ с учетом периодического прерывания процесса.

4. Показано удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных, свидетельствующее о возможности использования модели и программы расчета работы КЛТ в качестве геохимического барьера.

5. С использованием созданной программы и полученных равновесных и кинетических характеристик процесса сорбции Sr^{2+} рассчитано время защитного действия барьера длиной 2 м в зависимости от зернения КЛТ, скорости фильтрования, прерывания процесса на различное время.

Список литературы

1. USEPA, Permeable reactive barriers technologies for contaminant remediation, 1998. U.S. Environmental Protection Agency, 600R98125.
2. Fuhrmann M., Aloysius D. & Zhou H. Permeable subsurface sorbent barrier for ^{90}Sr : Laboratory studies of natural and synthetic materials. //Waste Management .1995. V. 15, 7, P.85-493

3. Park J., Lee S., Lee J. & Lee C. Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite (01-29B) *Journal of Hazardous Materials*. 2002. V. 95, P.1-2, 65-79.
4. Rabideau A.J., Van Benschoten J., Patel A.& Bandilla K. Performance assess of zeolite treatment wall for removing Sr-90 from groundwater // *J. of Contaminant Hydrology* . 2005. V. 79, P.1-2, 1-24.
5. Bowman, R.S. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation.// *Microporous Mesoporous Mat.* 2003.V. 61 P.43-56.
6. Sullivan, E.J., R.S. Bowman, and I.A. Legiec. Sorption of arsenate from soil-washing leachate by surfactant-modified zeolite.//2003. *J. Environ. Qual.*V. 32. P. 2387-2391
7. Сергеев В.И., Степанова Н.Ю. // *Наукоемкие технологии*. 2005. N 1. С.57-64
8. Brown L.M., Sherry H.S., Krambek F.J. Mechanism and kinetics of Isotopic Exchange in Zeolites. Theory.// *J. Phys. Chem.* 1971. V.75, N 25 . P.3846-3855.
9. Thompson P.W., Tassopoulos M.A. Phenomena logical interpretation of two-step uptake behaviour by zeolites. // *Zeolites*. 1986. V.6. N 1. P.12-20.
10. Nikashina, V. A. and Zaitseva, E. V. Modeling and calculating of the ion-exchange processes of excess strontium removal by Tedzami clinoptilolite from underground drinking water. //Program and Abstracts, *Zeolites'91, 3rd Inter. Conf. on the Occurance, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Havana,Cuba, 1991, 169-170.*
11. Беркович С.Е. , Никашина В.А. Особенности ионного обмена стронция на различных катионных формах природного клиноптилолита. // *Неорганические материалы*. 1990. Т. 25. В.5. С.1035-1037.
12. Веницианов Е.В. Метод лимитирующей стадии в динамике сорбционных процессов. Сообщение 3. Динамика сорбции при внутридиффузионной кинетике в сорбенте с бидисперсной структурой. // *Изв. АН СССР. сер. хим.* 1980 . №9. С. 1981 - 1984.
13. Инструкция №24 Определение катионообменной емкости цеолитсодержащей породы по поглощенному аммонию // *Российский комитет геологии*. 1993.Новосибирск, 18 с.
14. Никашина В.А, Галкина Н.К., Сенявин М.М. Расчет сорбции металлов ионообменными фильтрами // *Российский Институт Научной и Технической Информации*, Москва, 1977. №.3668, 44 с.

Никашина Валентина Алексеевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

Серова Инна Борисовна – научный сотрудник лаб. сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

Кац Эсфирь Моисеевна – научный сотрудник лаб. сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

Тихонов Николай Андреевич – д.физ.-мат.н., Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, физический ф-т, Москва

Токмачев Михаил Геннадьевич – к.физ.-мат.наук, Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, физический ф-т, Москва

Nikashina Valentina A. – PhD., senior researcher, Laboratory of sorption methods, GEOKHI RAS, Moscow, e-mail: nikashina@geokhi.ru

Serova Inna B. – scientific associate, Laboratory of sorption methods, GEOKHI RAS, Moscow

Katz Esfir M. – scientific associate, Laboratory of sorption methods, GEOKHI RAS, Moscow

Tikhonov Nikolaj A. – Dr. Sci. M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow

Tokmachev Mikhail G. – PhD , M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow