

В.Ф.Селеменев // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т.78, №6. – С. 1003 – 1005.

5. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. и др. Практикум по ионному обмену. – Воронеж: Изд-во Воронеж.гос. у-та, 2004. – 160 с.

6.Марченко З. Фотометрическое определение элементов. / З. Марченко; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Мир. 1971. –504 с.

7.M. Krzechowska, H. Urbanek Isolation and some properties of glucoamylase from *Cophalosporus charticola* Lindau. Appl. Microbiol. – 1975. – V. 30, №2. – p. 163 – 166.

Шкутина Ирина Викторовна – доцент, к.б.н.; кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Стоянова Ольга Федоровна – доцент, к.х.н.; кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

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

Shkutina Irina V. – Assistant Professor, Candidate of Biological Science, Department of analytic chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Stoyanova Olga F. - Assistant Professor, Candidate of Chemical Science, Department of analytic chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Selemenov Vladimir F. - Professor, Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

УДК 628.543

Кинетика сорбции ионного ПАВ анионитами на эпихлоргидриновой матрице

Куренкова О.В., Славинская Г.В.

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

Поступила в редакцию 1.07.2010 г.

Аннотация

Выявлена зависимость константы скорости адсорбции анионного ПАВ низкоосновными анионитами от внешних условий эксперимента. Ее увеличению способствуют повышение температуры, увеличение степени дисперсности, перевод в солевую форму.

Ключевые слова: ПАВ, сорбция, анионит, константа скорости

The dependence of the rate constants of adsorption of anionic surfactants nizkoosnovnymi anion exchangers on the external conditions of the experiment. It contributed to an increase in temperature rise, the increase in the degree of dispersion, conversion to salt form.

Keywords: nekal, sorption, anionits, speed constants of sorption process

Введение

Выявление кинетических закономерностей в сорбционных технологиях является важнейшим этапом исследований. Эффективность применения ионитов

тем выше, чем выше скорость адсорбции. Чтобы анионит был эффективным, нужно выявить условия, при которых она максимальна. Для обоснования оптимального режима адсорбции исследована зависимость кинетики поглощения АПАВ от ряда факторов. Известно, что среди таковых химический состав и структура ионита, природа поглощаемого иона: его размер, знак и величина заряда, степень гидратированности, а также температура, реакция среды, гранулометрический состав [1] и т.д.

Нами в качестве количественной характеристики кинетических свойств использована константа скорости процесса.

Эксперимент

Наиболее важными свойствами сорбентов являются: тип функциональных групп, степень их диссоциации, количественное соотношение групп разной основности, способность к набуханию, полная обменная емкость по минеральным ионам и органическим веществам, кинетические свойства. В данной работе изучались свойства анионитов, использовать которые предполагается для удаления АПАВ из водных растворов.

С целью выбора марки сорбента, пригодного для удаления из воды анионного ПАВ – дибутилнафталинсульфоната натрия (некаля) испытаны выпускаемые промышленностью аниониты поликонденсационного типа, синтезированные на основе эпихлоргидрина и полиэтиленполиаминов. Анионит ЭДЭ-10П - слабоосновный полифункциональный, имеет вторичные и третичные аминогруппы в алифатическом радикале, а также группы четвертичных аммониевых оснований. Согласно литературным данным содержит 12÷20 % групп высокой основности [2]. Анионит АН-31- слабоосновный, содержит первичные и вторичные аминогруппы [3].

Перед изучением кинетических свойств анионитов определены их некоторые характеристики: полная обменная емкость (ПОЕ), влагоемкость и коэффициент эквивалентной влагоемкости (табл. 1). В ГОСТах на иониты обычно дается величина, меньше которой ПОЕ быть не должна [2].

Таблица 1. Физико-химические свойства анионитов

Марка анионита	Тип функциональных групп	Обменная емкость, ($\pm 0,03$) ммоль-экв·г ⁻¹ абс. сух.		Доля низкоосновных групп, %	Влагоемкость, г H ₂ O/г ионита ($\pm 0,01$)		K ^{экв. вл.} , ммоль H ₂ O/ммоль экв ПОЕ*
		по NaCl	по HCl		ОН-форма	Cl-форма	
АН-31	=NH, -NH ₂	0.28	10	97.2	1.21	1.15	6.72
ЭДЭ-10П	R=N-H, R≡N, R-N ⁺ (CH ₃) ₃	1.00	7.72	86.9	1.32	0.87	9.52

Из данных табл. 1 следует, что анионит ЭДЭ-10П содержит 13 % высокоосновных групп, что укладывается в интервал, известный из литературных источников [2].

Разный гранулометрический состав фракций обеспечивался мокрым рассевом ионитов: $0,25 \div 0,50$; $0,63 \div 1,25$ и $1,25 \div 1,5$ мм, то есть средний радиус гранул принят равным 0,19; 0,47 и 0,69 мм. Аниониты использовали в OH^- - и Cl^- - ионной формах. Для выявления температурной зависимости сорбции кинетические кривые получены при температурах: 283, 294 и 308 К.

Эксперименты проводились в статических условиях при постоянном перемешивании с фиксированным числом колебаний платформы орбитального шейкера. Концентрацию некаля в исходном растворе и в фильтрате после разделения фаз определяли методом спектрофотометрии по градуировочным графикам, построенным по значениям оптической плотности. Кроме того, для анализа растворов с высокой концентрацией сорбтива использовали потенциометрический метод с применением ионоселективного в отношении АПАВ электрода марки «Вольта» (электрод сравнения - хлоридсеребряный, иономер марки «Эксперт-001»).

Аниониты после предварительного кондиционирования (троекратная попеременная обработка растворами 0,5 моль/л HCl и NaOH) высушивали на воздухе. К навескам воздушно-сухого анионита массой $0,03 \pm 0,0002$ г. приливали 1 см³ дистиллированной воды, закрывали колбы пробками и выдерживали в течение 1 ч для набухания. Набухшие навески заливали 50,0 мл раствора некаля с концентрацией $(5,89 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$ моль/л (200-203 мг/л). Время контакта фаз - от 15 мин до 4-х часов при постоянном и еще 48 ч - при периодическом перемешивании.

Количество поглощенного некаля рассчитывали по разности концентраций (моль/л) исходного раствора (C_0) и фильтрата (C_i) с учетом влагосодержания воздушно-сухой навески анионита (B , массовая доля) по уравнению:

$$a = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{g(1 - B)} \quad (\text{моль/г}), \text{ где } V - \text{объем раствора, мл; } g - \text{навеска воздушно-сухого анионита, г.}$$

Кинетические кривые сорбции некаля на примере анионита ЭДЭ-10П представлены на рис 1.

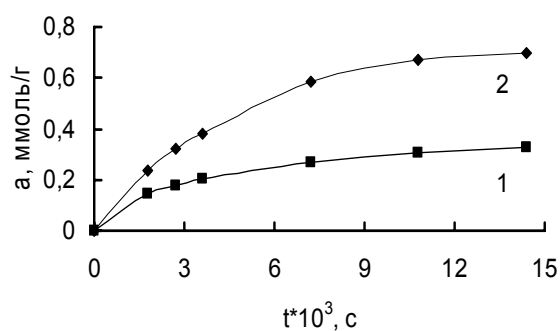


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции некаля анионитом ЭДЭ-10П в OH^- -форме при температуре 294 (1) и 308 (2) К

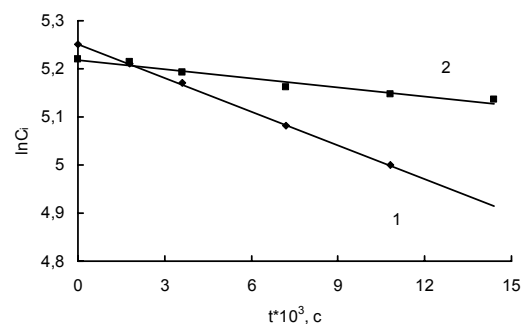


Рис. 2. Графическое определение константы скорости реакции сорбции некаля анионитом АН-31-ОН при температуре 308 (1) и 293 (2) К

То есть повышение температуры приводит к увеличению поглощения некаля. Аналогичная зависимость обнаружена и для анионита АН-31.

В качестве кинетической характеристики выбрана константа скорости реакции сорбции (k). Так как формула для расчета значений k определяется порядком реакции, находили его графическим методом путем построения зависимостей в координатах: $\ln C_i - t$ для реакций первого порядка (рис. 2).

Влияние гранулометрического состава на константу скорости отражает рис. 3: она возрастает с увеличением степени дисперсности анионита.

Константы скорости сорбции некаля анионитами в зависимости от температуры, ионной формы и размера радиуса зерна сведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы скорости и величины адсорбции* (а) некаля анионитами

Марка ионита	Ионная форма	$r_{\text{сред.}}$, мм	T=294 К		T=308 К	
			$k \cdot 10^{-5}$, с ⁻¹	$a \pm 10$ мг/г	$k \cdot 10^{-5}$, с ⁻¹	$a \pm 10$, мг/г
АН-31	ОН ⁻	0,69	1,2	220	2,8	360
ЭДЭ-10П	ОН ⁻	0,72	0,4	240	-	-
ЭДЭ-10П	ОН ⁻	0,47	1,7	310	-	-
ЭДЭ-10П	ОН ⁻	0,19	3,3	370	9,8	370

*Найдены по изотермам адсорбции для $C_0 = 200$ мг/л.

Из данных табл. 2 следует, что значения константы скорости укладываются в интервал значений $10^{-6} \div 10^{-5}$ с⁻¹. Причем скорость сорбции увеличивается с уменьшением размера гранул анионита, а также с повышением температуры. На рис. 4 показана линейная зависимость параметра Vt от t при разной температуре для кинетических кривых сорбции некаля, что подтверждает внутридиффузионный механизм кинетики, то есть дает основание для расчета коэффициента внутренней диффузии \bar{D} сорбтива в анионитах по уравнению Бойда [4].

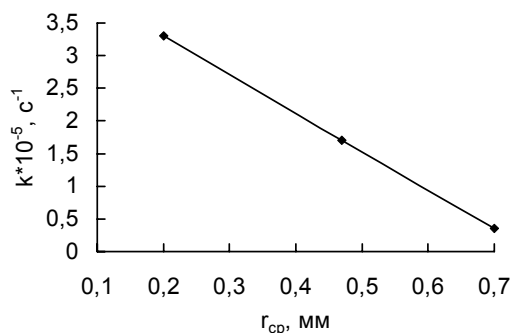


Рис. 3. Зависимость константы скорости сорбции некаля анионитом ЭДЭ-10П в ОН⁻ - форме от среднего радиуса гранулы. $C_0 = 5,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

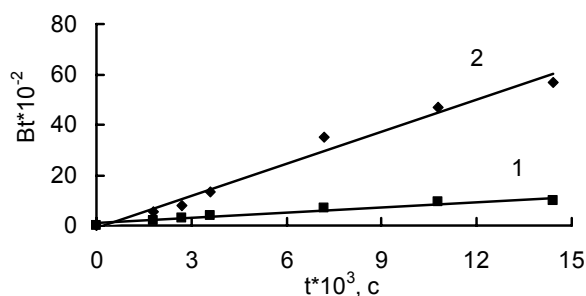


Рис. 4. Кинетические кривые адсорбции некаля анионитами АН-31 (1) и ЭДЭ-10П (2) в ОН-форме в функциональных координатах при температуре 308 К

Оказалось, что величина \bar{D} при сорбции некаля анионитом ЭДЭ-10П-ОН в зависимости от условий опыта принимает значения $2,5 \cdot 10^{-9} \div 0,5 \cdot 10^{-9}$ см²·с⁻¹, что согласуется с порядком величин коэффициентов диффузии органических веществ в ионитах [5].

Заключение

Исследованные образцы промышленно выпускаемых ионитов имеют близкие кинетические характеристики, но предпочтительнее использование анионита ЭДЭ-10П, который при низких температурах обнаружил более высокую

константу скорости сорбции и имеет значительно большую сорбционную емкость в отношении некаля.

Список литературы

1. Гельферих Ф. Иониты. М.: ИИЛ, 1962. 490 с.
2. Иониты. Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1975. 36 с.
3. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. - 295 с.
4. Бойд Д.Е., Адамсон А.В., Майерс Л.С. Хроматография. Метод разделения ионов. М.: ИИЛ, 1949. 333 с.
5. Демин А.А. Ионообменная сорбция биологически активных веществ. С.-ПБ.: Изд-во С.-Петербургского ун-та, 2008. 154 с.

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

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

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

Kurenkova Olga V. - post graduate of the chair of chemistry department of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, Voronezh

УДК 54-386:577.125.53

Определение жирнокислотного состава фосфолипидов методом газожидкостной хроматографии

Санина Г.С., Назарова А.А., Селеменев В.Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 10.06.2010 г.

Аннотация

Проанализирован качественный и количественный жирнокислотный состав фосфолипидных комплексов (ФЛК) выделенных из масел льна и чумы методом газожидкостной хроматографии.

Ключевые слова: жирные кислоты, масло льна и чумы, фосфолипиды, газожидкостная хроматография

The qualitative and quantitative fatty acid composition of phospholipid complexes of oils, extracted from *Linum usitatissimum* and *Cyperus esculentus* by the gas-liquid chromatography (GLC) method, is analyzed.

Keywords: Fatty acids, oils of *Linum usitatissimum* and *Cyperus esculentus*, phospholipids, gas-liquid chromatography (GLC) method