

Показано, что увеличение полярности функциональной группы приводит к существенному снижению неионообменных взаимодействий поляризуемых нитрат- и бромид-ионов с матрицей сорбента. В связи с этим, алкилирующие агенты из класса оксиранов являются наиболее предпочтительными и перспективными, так как они позволяют получать гидрофильные четвертичные аммониевые группы с удлиненным алкильным радикалом за минимальное время синтеза. При увеличении количества гидроксильных групп в алкильном радикале при атоме азота помимо возрастания селективности улучшается форма пика и повышается эффективность.

Список литературы

1. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Подвижные фазы для определения поляризуемых анионов на полистирол-дивинилбензолных анионообменниках. // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2007. Т.48. №5. С.352.
2. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Влияние ацилирующего агента на селективность анионообменников и эффективность разделения. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2007. Т.48. №5. С.347.
3. Боголицына А.К., Пирогов А.В., Шпигун О.А., Бухбергер В. Синтез и изучение ионохроматографических свойств новых анионообменников с конформационно-подвижными функциональными группами. // Сорбцион. хроматогр. процессы. 2006. Вып.6. №5. С.827.
4. Penner N.A., Nesterenko P.N., Anion exchange ability of neutral hydrophobic hypercrosslinked polystyrene. // Anal. Commun. 1999. V.36. P.199.
5. Nowak M., Seubert A. Spacer-modified stationary phases for anion chromatography: Alkyl- and carbonylalkylspacers - A comparison. // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V.366. P.341.
6. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Синтез и сравнение хроматографических свойств полимерных анионообменников с диметилгидразиниевыми и алкиламмониевыми функциональными группами. // Журн. аналит. химии. 2008. Т.63. С. 47.
7. Vlácil F., Vins I. Modified hydroxyethyl methacrylate copolymers as sorbents for ion chromatography. II. Influence of the functional group on sorbent selectivity. // J. Chromatogr. 1987. V.391. P.133.
8. Barron R.E., Fritz J.S. Effect of functional group structure on the selectivity of low-capacity anion exchangers for monovalent anions. // J. Chromatogr. 1984. V.284. P.13.
9. Xu H., Hu X. A novel way to prepare anion exchangers based on crosslinked polystyrene. // Polym. Bulletin. 1998. V.40. P.47.
10. Xu H., Hu X. Preparation of anion exchangers by reductive amination of acetylated crosslinked polystyrene. // Reactive and Functional Polymers. 1999. V.42. P.235.

Затираха Александра Валерьевна - аспирантка, МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, Москва

Смоленков Александр Дмитриевич - к.х.н., доцент, МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва

Шпигун Олег Алексеевич - член-корр. РАН, д.х.н., профессор, МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

Zatirakha Alexandra V. - PhD student, M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, e-mail: sashaz2006@yandex.ru

Smolenkov Alexander D. - professor, PhD, associate, M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow

Shpigun Oleg A. - PhD, professor, corresponding member of Russian Academy of Science, M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow

Разделение на гидрогелях

Ферапонтов Н.Б., Струсовская Н.Л., Каверина С.С., Кавалерская Н.Е.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в реакцию 12.05.2010 г.

Аннотация

Описан способ разделения растворенных веществ на гидрофильных полимерах с недиссоциирующими полярными группами (гидрогелях). Представлен алгоритм расчета эффективности способа. Приведены примеры разделения конкретных систем.

Ключевые слова: гель полимера, набухание, разделение, сорбция.

Separation method of dissolved substances by hydrophilic polymers with nondissociated polar groups (hydrogels) is described. Algorithm of the method efficiency calculation is submitted. Examples of separation of some systems are given.

Keywords: polymer gel, swelling, separation, sorption

Введение

Безреагентный способ разделения растворенных веществ [1] по причине своей простоты, а также экономической и экологической эффективности является перспективным при решении задач, связанных с выделением веществ из концентрированных растворов. Это объясняет важность поиска полимеров, которые могут быть использованы в этом методе. В настоящее время в нем в качестве полимерных носителей применяются только иониты, однако, как показано в работе [2], для разделения могут быть использованы и сшитые полимеры с недиссоциирующими полярными группами. С этой целью в работах [3,4] исследованы свойства сшитого поливинилового спирта (ПВС) и сшитого полиакриламида (ПААм). Установлено, что оба эти полимера, полярные группы которых неспособны к диссоциации и, соответственно, к ионному обмену, взаимодействуют с растворенными низкомолекулярными соединениями (НМС) образуя с ними координационные связи. Количество таких связей между полярными группами полимера и растворенными НМС зависит от природы полимера, природы НМС и его концентрации. В экспериментах было установлено, что концентрация НМС в набухшем полимере (геле) часто превосходит концентрацию этого вещества во внешнем равновесном растворе. Аналогичные результаты были получены и при работе с некоторыми ионитами, что является хорошим подтверждением возможности использования полимеров с недиссоциирующими полярными группами для разделения растворенных веществ. Использование полимеров такого типа представляет интерес по двум причинам. Во-первых, такие полимеры отличаются большим разнообразием полярных групп, что значительно расширяет круг поиска селективных полимеров, во-вторых, в силу того, что полярные группы в них неспособны к диссоциации на ионы, при разделении не возникает ограничений для разделения смесей, в которых различаются как природа катиона, так и природа

аниона. При работе с ионитами в этом случае возникают проблемы, связанные с выбором ионной формы полимера.

В предлагаемой работе исследованы сорбционные свойства ПВС и ПААм. Показано как природа полярных групп влияет на сорбционные свойства полимеров. Приведены некоторые удельные характеристики этих полимеров. Проиллюстрирована возможность разделения.

Эксперимент

Удельная сорбция НМС гелями ПВС и ПААм была определена по методикам, опубликованным в [5,6]. В ионообменную колонку известного объема V_k помещали навеску полимера M_r на основании которой вычисляли объем полимера V_r и количество полярных групп E (моль). Колонку с полимером полностью заполняли водой, а затем пропускали через нее избыток раствора НМС известной концентрации. После приведения колонки в равновесие с исследуемым раствором ее промывали водой, собирая фильтрат в мерную колбу. Определив концентрацию раствора в колбе, по (1) вычисляли количество электролита в колонке Q

$$Q = c_j V \quad (1)$$

где: c_j – концентрация в колбе; V – объем колбы.

Объем, занимаемый в колонке набухшим полимером (гелем) V_g , вычисляли на основании данных, полученных оптическим методом [7,8]. По уравнению (2) он позволяет точно рассчитать объем геля в колонке при равновесии с раствором известного состава

$$V_g = \frac{V_i}{V_o} \frac{M_r}{M_r^o} V_g^o \quad (2)$$

где: V_i – объем геля в исследуемом растворе; V_o – объем геля в воде; V_g^o – объем в воде геля, содержащего один моль полярных групп; M_r – масса полимера в колонке; M_r^o – масса полимера, содержащего один моль полярных групп.

Если объем геля известен, то по (3,4) нетрудно вычислить количество Q_g и концентрацию электролита c_g в нем:

$$Q_g = Q - (V_k - V_g) c_i \quad (3)$$

$$c_g = \frac{Q_g}{V_g} \quad (4)$$

где: c_i – концентрация электролита во внешнем растворе; V_k – объем колонки.

Для того, чтобы получить зависимость количества электролита в геле от концентрации внешнего раствора проводили несколько опытов с растворами этого электролита разных концентраций и по уравнению (5) вычисляли удельную сорбцию электролита гелем Q_g^o (моль эл./моль пол. гр.)

$$Q_g^o = Q_g \frac{M_r^o}{M_r} \quad (5)$$

Некоторые из полученных результатов представлены на рис. 1-3. Из зависимостей, приведенных на рисунках установлено, что при одинаковых условиях

количества растворенных веществ, проникших в гели, зависят от их природы, а концентрации превышают концентрации во внешнем растворе. Причем и на количество и на концентрацию оказывает влияние не только природа полимера, но и природа каждого из ионов растворенного вещества.

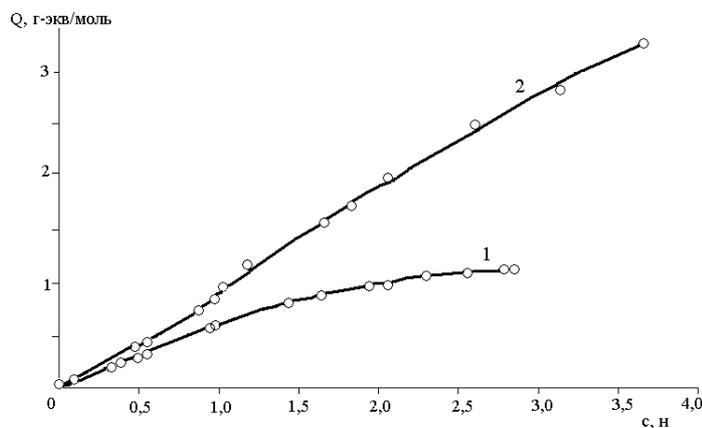


Рис. 1. Зависимость количества электролита в геле от концентрации раствора: KCl (1) и HCl (2)

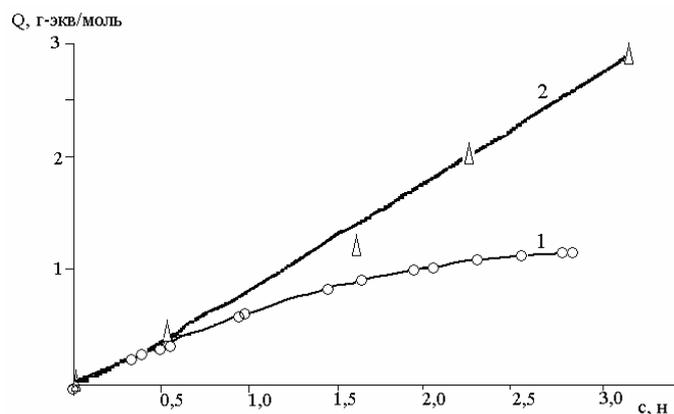


Рис. 2. Зависимость количества электролита в геле от концентрации раствора KCl (1) и CaCl_2 (2)

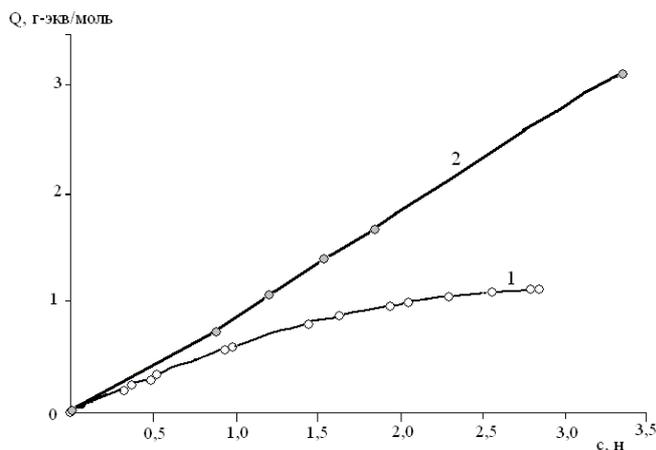


Рис. 3. Зависимость количества электролита в геле от концентрации раствора KCl (1) и NaJ (2)

В работе [9] показано, что в тех случаях, когда полимер находится в растворе смеси НМС, степень набухания геля зависит как от суммарной концентрации раствора, точнее от активности воды в этом растворе, так и от долей каждого из растворенных веществ. На этом основании количества разделенных веществ, которые можно получить при пропускании раствора через один моль полимера можно рассчитать следующим образом: если смесь состоит из двух электролитов АХ и ВХ, то сначала по индивидуальным изотермам находят удельные сорбции этих электролитов при суммарной концентрации раствора Q_{AX} и Q_{BX} . Затем, зная доли этих веществ в растворе, вычисляют их истинные количества в геле:

$$q_{AX} = Q_{AX} N_{AX} \quad (6)$$

$$q_{BX} = Q_{BX} N_{BX} \quad (7)$$

где: N_{AX} и N_{BX} доли электролитов в растворе.

Если сорбция электролита АХ гелем больше, чем электролита ВХ, то при пропускании раствора разделяемой смеси через колонку, электролит АХ будет в большей степени переходить из раствора в гель, чем ВХ. В результате концентрация АХ в растворе будет снижаться быстрее, и в передней части объема пропускаемого раствора появится зона, содержащая только электролит ВХ. Этот раствор отбирают на выходе из колонки. Количество электролита ВХ, выделенного из смеси будет равно:

$$q_{BX}^s = (V_{AX} - V_{BX}) c_{BX} \quad (8)$$

где: q_{BX}^s - количество выделенного ВХ; V_{AX} - объем пропускаемого раствора, необходимый для заполнения геля электролитом АХ; V_{BX} - объем пропускаемого раствора, содержащего q_{BX} моль электролита ВХ; c_{BX} - концентрация ВХ в исходном растворе.

Выделение электролита АХ осуществляется при вытеснении раствора смеси водой. Его количество при этом будет:

$$q_{AX}^s = (V_{AX} - V_{BX}) c_{AX} \quad (9)$$

где: c_{AX} - концентрация АХ в исходном растворе. Пример такого разделения приведен на рис. 4, а в таблице 1 приведены результаты разделения конкретных систем на ПААм.

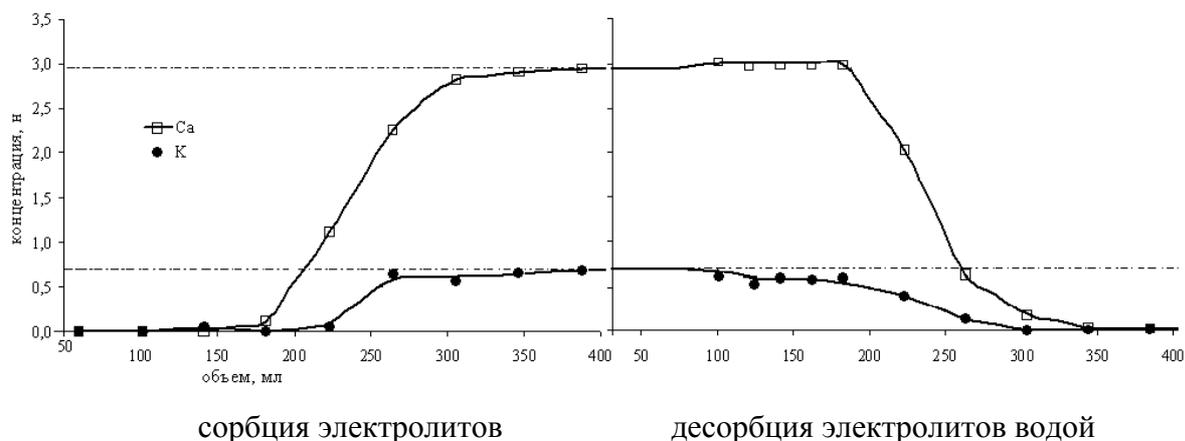


Рис. 4. Разделение KCl и CaCl₂ на ПВС.

Таблица 1. Эффективность разделения смесей электролитов на ПААМ (1 моль пол. гр.).

Смесь C_1 - C_2	C_{Σ} , н	C_1 , н	C_2 , н	q_1 , Г-экв.	q_2 , Г-экв.
HCl-NaCl	2.80	1.40	1.40	0.046	0.046
CaCl ₂ -NaCl	3.00	1.60	1.40	0.091	0.080
NH ₄ Cl-(NH ₄) ₂ SO ₄	2.85	1.50	1.35	0.150	0.135

Таким образом, используя данные об индивидуальной сорбции электролитов гелями можно проводить априорный расчет предполагаемого разделительного эффекта.

Список литературы

1. Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Парбузина Л.Р., Гавлина О.Т., Струсовская Н.Л., Трбов Х.Т.// Теория и практика сорбционных процессов: Сб. статей / Под ред. Г.А.Чикина. Воронеж. 1998. Вып.23. С.10-24
2. Груздева А.Н., Горшков В.и., Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б. Сорбционное разделение электролитов на поперечносшитом поливиниловом спирте. //Журн. физ. Химии. 2005. Т.79. №7. С.1325-1327.
3. Ковалева С.С., Струсовская Н.Л., Ферапонтов Н.Б. Особенности поведения сшитого поливинилового спирта в водных растворах низкомолекулярных электролитов// Сорбционн. и хроматогр. процессы. – 2006. – Т.6, вып.2. – С.198 - 210.
4. Кавалерская Н.В. Ферапонтов Н.Б. «Поведение сшитого полиакриламида в растворах низкомолекулярных электролитов». Сорб. и хром. процессы 2009 т.9 вып.3., с. 433-440.
5. Ferapontov N. B., Gorshkov V. I., Parbuzina L. R., Trobov H. T., Strusovskaya N. L. Heterophase model of swollen cross-linked polyelectrolyte.// React. Funct. Polym. – 1999. – V.41. – P.213-225.
6. Ferapontov N. B., Gorshkov V. I., Parbuzina L. R., Strusovskaya N. L., Gagarin A. N. Thermodynamics of Interphase Equilibrium in System Ion Exchanger-Solution of Low Molecular Weight Electrolyte.// Reactive & Functional Polymers. – 2006. – V.66. – P.1749 – 1756.
7. Ферапонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С. Безреагентный способ определения содержания компонентов в растворе и устройство для его осуществления.// Патент РФ № 228250 от 29 апреля 2005 г. БИ № 24 от 27 августа 2006 г. (Заявка № 2005112942/04(014936) от 29 апреля 2005 г.).
8. Ферапонтов Н.Б., Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф. Определение природы и концентрации растворенных веществ методом набухающей гранулы// Журн. аналит. химии. 2007. Т.62, №10, с.1028-1033.
9. Ковалева С.С., Ферапонтов Н.Б. Влияние природы растворенного вещества на набухание геля поливинилового спирта// Сорбционн. и хроматогр. процессы. 2007. Т.7 Вып.6. С. 883-894.

Ферапонтов Николай Борисович - д.х.н., вед. научн. сотр., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, Москва,

Ferapontov Nikolay B. - Doctor of Sciences, Chief Researcher, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry, Moscow State University,

тел. (495) 939 40

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

Каверина Софья Сергеевна - мл. научн. сотр., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, Москва

Кавалерская Наталья Евгеньевна - аспирант, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, Москва

119991, Moscow, e-mail:
n.ferapontov@phys.chem.msu.ru

Strusovskaya Nadezhda L. - PHD, Senior Researcher, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry. Postal address: Chemistry Department, Moscow State University, Moscow

Kaverina Sofia S. - junior researcher, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, [Division of Physical Chemistry](#). Postal address: Chemistry Department, Moscow State University, Moscow

Kavalerskaya Natalia E. - post-graduate student, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, [Division of Physical Chemistry](#). Postal address: Chemistry Department, Moscow State University, Moscow

УДК 543.38: 543.9

Определение сульфаметазина с помощью пьезокварцевого иммуноаффинного сенсора, усиленного наночастицами золота

Мелихова Е.В., Шашканова О.Ю., Ермолаева Т.Н.

Липецкий государственный технический университет, Липецк

Поступила в редакцию 8.06.2010

Аннотация

Изучена гетерогенная иммунохимическая реакция сульфаметазин - антитело, протекающая на поверхности электрода пьезокварцевого иммуносенсора для проточно-инжекционного определения сульфаметазина. Рассмотрена возможность усиления аналитического сигнала (Δf) иммуносенсора с помощью наночастиц золота различного диаметра. Показано, что использование частиц, диаметром 5 нм, приводит к увеличению Δf более чем в 4 раза, снижению предела обнаружения сульфаметазина с 1,9 до 0,6 мкг/мл. Иммуноаффинный сенсор апробирован при определении сульфаметазина в пищевых продуктах.

Ключевые слова: иммуносенсор, сульфаметазин

Heterogenetic reaction of Sulfamethazine – antibody, proceeding on an electrode surface of quartz crystal piezosensor for flow injection definition of Sulfamethazine is studied. Possibility of strengthening of an analytical immunosensor signal (Δf) with the help gold nanoparticle of various diameter is considered. Shown, that use of particles, diameter 5 nanometers, leads to increase in an analytical signal more than in 4 times, to decrease in a limit of detection of Sulfamethazine with 1,9 to 0,6 mkg/ml. The immunosensor is approved at definition of Sulfamethazine in foods.

Keywords: immunosensor, Sulfamethazine

Введение

Пьезокварцевые гравиметрические иммуносенсоры (ПКИ) находят применение для определения физиологически активных веществ в объектах