



Краткие сообщения

УДК 669.054.8

Сорбционная очистка растворов медно-никелевого производства с использованием ионитов «Purolite»

Касиков А.Г.¹, Арешина Н.С.¹, Мальц И.Э.²,
Зинкевич Т.Р.², Михайленко М.А.³

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева,
Апатиты

²ОАО «Кольская ГМК»

³Purolite International Limited.

Поступила в редакцию 8.09.2010 г.

Аннотация

Исследована возможность извлечения цинка, меди и железа из технологических растворов медно-никелевого производства с использованием ряда ионитов, производимых компанией Purolite International Limited. Установлено, что высокоосновные аниониты PFA460/4783 и PFA600/4740 способны эффективно сорбировать цинк из некондиционных растворов газоочистки медно-никелевого производства. Для очистки растворов медного производства от катионов трехвалентного железа рекомендован хелатный комплексообразующий катионит S957. Показана перспективность применения сорбционного способа очистки для хлоридных никелевых растворов.

Ключевые слова: технологические растворы, иониты, цинк, медь, железо, сорбция

Methods of sorption using ionites produced by «Purolite International limited» as applied to recovering of zinc, copper and iron from technological solutions produced in copper- nickel production are studied. It is determined, that highbasic anionites PFA460/4783 and PFA600/4740 able to sorption of zinc from gas-purification solutions of copper- nickel production. Chelate complexing cationite S957 is recommended for the purpose of copper production solutions purification from trivalent iron ions. Future trends of application of sorptive method of purification of chloride nickel solutions are showed.

Keywords: technological solutions, ionites, zinc, copper, iron, sorption

Введение

Сорбционный способ очистки промышленных растворов в ряде случаев является наиболее технологически и экономически предпочтительным, в частности, при их значительных объемах и низких содержаниях целевых компонентов. Однако на комбинате «Североникель» применение сорбции в настоящее время ограничивается ее использованием для очистки некондиционных серноокислых растворов от цинка с помощью анионообменной смолы АМП [1]. Развитие синтеза новых ионообменных материалов, отличающихся высокой обменной емкостью и селективностью, делает целесообразным более широкое применение сорбции при

переработке растворов медно-никелевой технологии. В связи с этим в работе исследована возможность извлечения цинка, меди и железа из технологических растворов медно-никелевого производства с использованием ряда ионитов, производимых компанией Purolite International Limited.

Исследования проводили с использованием модельных растворов, содержащих заданные количества цветных металлов, а также реальных растворов комбината «Североникель» ОАО «Кольская ГМК» - промывной серной кислоты сернокислотного отделения (ПК), фильтратов выщелачивания меди (МФ), электролитов медного цеха (МЭ) и растворов хлорирования никелевого файнштейна (ХР).

Для извлечения цинка из растворов ПК опробованы пористые и гелевые аниониты с различной основностью и функциональными группами: А100/2412, А500/4994, А501Р, А510, А530, РФА460/4783, РФА600/4740.

В статических условиях установлено, что наиболее эффективно применение гелевых высокоосновных анионитов РФА600/4740 и РФА460/4783, при этом рост содержания Cl^- способствует сорбции цинка на смоле (табл.1).

Таблица 1. Влияние содержания Cl^- на извлечение Zn из модельных и реальных растворов различной кислотности ($t=25^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ час, Т:Ж = 1:10, ионит РФА460/4783)

| Введение Cl^- , г/л | Извлечение Zn, в %, из модельных растворов при CH_2SO_4 , г/л | | | | | | | Извлечение Zn, в %, из ПК при CH_2SO_4 , г/л* | |
|------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---|-------|
| | 100.0 | 200.0 | 300.0 | 400.0 | 500.0 | 600.0 | 700.0 | 406.0 | 642.2 |
| 0.0 | 7.7 | 15.4 | 17.3 | 30.8 | 49.2 | 69.6 | 83.85 | 74.3 | 78.1 |
| 18.0 | 84.8 | 87.0 | 88.5 | 92.4 | 93.5 | 92.4 | 93.8 | 95.9 | 94.0 |
| 36.0 | 96.8 | 96.0 | 96.0 | 95.6 | 93.9 | 94.2 | 94.6 | 97.3 | 97.1 |

*- содержание Cl^- в реальных растворах составляло 0.4-0.8 г/л.

Полученные данные свидетельствуют о том, что, влияние концентрации серной кислоты на извлечение цинка наиболее заметно при низких содержаниях Cl^- , в то время как дополнительное введение хлора делает эту зависимость незначительной. Это очень важно при переработке данного вида растворов, отличающихся широким диапазоном возможных концентраций H_2SO_4 .

Повышение температуры позволяет интенсифицировать процесс сорбции (табл.2), что также является положительным фактором, так как технологические растворы имеют исходную температуру не менее 50°C . Десорбция водой позволила извлечь в элюат 74-99% цинка, экспериментально подтверждена также возможность регенерации анионита и его использования в течение длительного времени.

Таблица 2. Влияние температуры на кинетику извлечения Zn раствора ПК ионитом РФА460/4783 ($\text{CH}_2\text{SO}_4 = 642.2$ г/л, $\text{CCl}^- = 18$ г/л, Т:Ж = 1:10)

| Температура, $^\circ\text{C}$ | Извлечение Zn, в % при продолжительности сорбции, мин | | | | | | | |
|-------------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| | 15 | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 180 | 300 |
| 25 ± 1 | 59.4 | 64.8 | 73.2 | 78.1 | 85.7 | 91.5 | 94.8 | 94.2 |
| 50 ± 1 | 83.2 | 89.0 | 88.4 | 91.9 | 94.7 | 96.2 | 98.4 | 97.9 |

Изучение распределения примесных элементов в процессе сорбции показало, что попутно с цинком сорбируется до 10% меди. Извлекается также до 10-15%

селена, что позволяет несколько снизить концентрацию в растворах этого крайне нежелательного для технологии меди элемента.

Исследована возможность попутного концентрирования осмия, содержащего в растворах газоочистки, и установлено, что аниониты PFA460/4783 и PFA600/4740 также способны извлекать до 80-90% этого элемента из хлоридсодержащих растворов ПК в широком диапазоне концентраций H_2SO_4 и примесей цветных металлов. В элюатах осмий не обнаружен, то есть сорбция протекает необратимо, поэтому очевидны перспективы получения кондиционных осмиевых концентратов при длительном использовании смолы в технологии. Переработку осмийсодержащих концентратов можно осуществлять с получением осмиевых солей по технологиям, реализованным на комбинате «Североникель» ранее [2,3].

Укрупненные лабораторные испытания подтвердили перспективность применения ионитов PFA460/4783 и PFA600/4740 для цинкоочистки промывной серной кислоты медно-никелевого производства (табл.3).

Таблица 3. Результаты укрупненных лабораторных испытаний сорбции цинка из растворов ПК с корректировкой содержания Cl^- ($t = 25 \pm 1$ °C, $CCl^- = 36$ г/л, Т:Ж = 1:10)

| Исходный раствор | Извлечение цинка, % | | | | | |
|---|---------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| | PFA600/4740 | | | PFA460/4783 | | |
| | 1 час | 3 час | 5 час | 1 час | 3 час | 5 час |
| ПК медного производства (С $H_2SO_4 = 406.0$ г/л) | 93.1 | 96.2 | 97.8 | 95.6 | 97.0 | 96.9 |
| ПК медного и никелевого Производства (С $H_2SO_4 = 642.2$ г/л) | 86.7 | 92.8 | 96.2 | 91.9 | 94.7 | 96.2 |

Для очистки растворов медного производства от катионов трехвалентного железа, отрицательно влияющих на осаждение меди и выход по току в процессе электроэкстракции, в статических условиях опробованы иониты D5140 и S957. Результаты экспериментов показали эффективность очистки от трехвалентного железа фильтратов выщелачивания меди и электролитов медного цеха с помощью хелатного комплексобразующего катионита S957 (табл. 4,5).

Таблица 4. Сравнительные испытания по сорбции Fe^{3+} из модельного сернокислого раствора ($CH_2SO_4 = 130.0$ г/л; $C_{Fe} = 1.15$ г/л, $t = 20$ °C)

| Продолжительность, мин. | Изменение концентрации Fe во времени | | | |
|----------------------------|--------------------------------------|------|-------|------|
| | S957 | | D5140 | |
| | Т:Ж | | Т:Ж | |
| | 1:10 | 1:25 | 1:10 | 1:25 |
| 15 | 0.36 | 0.75 | 0.61 | 0.98 |
| 20 | 0.17 | - | 0.61 | - |
| 30 | <0.1 | 0.69 | 0.61 | 0.89 |
| 60 | <0.01 | 0.52 | 0.61 | 0.80 |
| 120 | <0.01 | 0.44 | - | 0.73 |
| 180 | <0.01 | 0.36 | - | 0.67 |

Остаточное содержание железа в растворах соответствовало содержанию его в форме двухвалентного, таким образом, Fe^{3+} сорбировалось практически количественно. Анализ содержания основных примесей позволил сделать вывод, что

исследуемый сорбент очищает растворы и от других трехвалентных примесей, в частности, сурьмы, извлечение которой составило 60-75%. Сорбция цинка, свинца и мышьяка была незначительна или отсутствовала.

Таблица 5. Результаты укрупненных лабораторных испытаний сорбции железа из растворов медного производства ($t = 50 \pm 1$ °С, Т:Ж = 1:10, $\tau = 3$ час)

| Исходный раствор | МЭ, СFe =1.46 г/л | МЭ, СFe =1.46 г/л | МФ, СFe =0.67 г/л |
|--------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Остаточное содержание железа, г/л | 0.37 | 0.31 | 0.37 |
| Извлечение железа, % | 75.2 | 78.8 | 44.8 |

Для удаления железа из фазы сорбента использовали концентрированную соляную кислоту. Повторное использование сорбента после регенерации показало возможность многократного использования данного ионита.

Лабораторные испытания в динамическом режиме подтвердили перспективность использованная катионита S957 для очистки растворов от железа, а также возможность извлечения до 75% сурьмы. Емкость смолы по железу в условиях экспериментов достигала 10 г/л, однако вопрос предельной сорбционной емкости требует дополнительного изучения. Пропускание через один объем регенерируемой смолы одного объема солянокислого раствора позволило извлечь в элюат 79 %, а при объеме, в два раза превышающем объем смолы, извлечение железа составило 92 %.

Иониты Purolite были также опробованы для извлечения меди из растворов хлорирования никелевого фанштейна, что позволило сделать вывод о возможности глубокого извлечения цинка и хлорокомплексов меди из данных растворов сорбционным способом (табл.6).

Таблица 6. Сравнительные испытания по сорбции цинка и меди из модельного раствора хлорирования (Т:Ж = 1:10, $CCu = 1.25$ г/л, $CZn = 12.0$ мг/л)

| | РХ, содержащий окисленные формы меди | | РХ, содержащий восстановленные формы меди | |
|-------------|---|--------------------|--|--------------------|
| | Извлечение Zn,% | Извлечение Cu,% | Извлечение Zn,% | Извлечение Cu,% |
| A100/2412 | ≥ 95.8 | 0 | 96.7 | 65.6 |
| A500/4994 | > 98.3 | 0 | 79.2 | 71.0 |
| A501P | > 98.3 | 0 | > 98.3 | 68.0 |
| A510 | > 98.3 | 0 | > 98.3 | 69.6 |
| A530 | > 98.3 | 47.2 | ~ 98.3 | 79.6 |
| PFA460/4783 | > 98.3 | 70.4 | > 98.3 | 72.0 |

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность применения ионитов Purolite в зависимости от постановки технологической задачи для переработки ряда технологических растворов комбината «Североникель» ОАО «Кольская ГМК». Высокая степень извлечения целевых элементов, преимущества сорбционного способа, как сравнительно малозатратного и простого в аппаратном оформлении, позволяют ожидать расширения областей применения методов сорбции в медно-никелевой технологии.

Список литературы

1. Алексеева Р.К., Хатеева Т.Г. Утилизация промывной серной кислоты сернокислотного цеха комбината «Североникель» // Цветные металлы: 1972. №12. С.61-62.
2. Патент 2044084 РФ 6С 22В 11/00. Способ переработки осмийсодержащих продуктов / Грейвер Т.Н., Кассацьер Э.Л., Вергизова Т.В. и др. Комбинат «Североникель» Российского государственного концерна по производству цветных и драгоценных металлов «Норильский никель». – № 93029490/02; Оpubл. 20.09.95, Бюл. № 26.
3. Патент №2131939 РФ, 6 С 22 В 11/00, 3/24 Способ извлечения осмия из ионообменной смолы/ Касиков А.Г., Арешина Н.С., Громов П.Б.- № 98111992/02; Оpubл. 20.06.00, Бюл. №17.

Касиков Александр Георгиевич - к.х.н., зав. сектором гидрометаллургии института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты

Арешина Наталья Станиславовна - к.т.н., ст. научный сотрудник института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты

Мальц Ирина Эдуардовна - начальник гидрометаллургического отдела ОАО «Кольская ГМК», Мончегорск

Зинкевич Татьяна Роальдовна - инженер ОАО «Кольская ГМК», Мончегорск

Михайленко Михаил Анатольевич - к.х.н., Представитель компании по научным и техническим вопросам Purolite International Limited, Москва

Kasikov Aleksandr G. - Ph.D. (Chem.), Leader of the sector of hydrometallurgy of cobalt, nickel and noble metals, Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of Russian Academy of Sciences, Apatity

Areshina Natalja S. - Ph.D.(Eng.), Senior researcher, Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of Russian Academy of Sciences, Apatity

Malts Irina E. - Head of hydrometallurgical department of KOLA MMC JSC, Monchegorsk

Zinkevich Tatyana R. - Engineer of KOLA MMC JSC, Monchegorsk

Mikhaylenko Michael A. - Ph.D (Chem.), Representative of company on scientific and technical questions, Purolite International Limited, Moscow

УДК 544

Обесцвечивание соргового сахарного сиропа активными углями

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

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 20.04.2010 г.

Аннотация

Изучено поглощение окрашенных веществ сахаросодержащих растворов сорго. Применяли активированные угли различных марок и производителей. Определено количество угля, необходимое для обесцвечивания раствора. Показано, что наибольшей эффективностью при обесцвечивании обладает уголь Carbon GX-100.

Ключевые слова: активированный уголь, обесцвечивание, сахароза, фруктоза, глюкоза, сорго, фотоколориметрия.

Adsorption of colour substances from sweet sorgho solutions was investigated. Different commercial activated carbons were used. The carbon quantity for decolorization of solution necessary was defined. It was demonstrated that Carbon GX-100 is the most effective for sweet sorgho solutions decolorization.

Keywords: activated carbon, decolorization, sucrose, fructose, glucose, sorgho, photocolourimetry

Введение

Сахароза, глюкоза и фруктоза находят широкое применение в пищевой, кондитерской и фармацевтической промышленности. Наибольшее значение для получения сахара имеют сахарная свёкла и сахарный тростник, а также сорго сахарное, столовые сорта кукурузы, земляная груша, или топинамбур, сахарная пальма, винная пальма и др. [1]. Сорго относится к семейству злаков, род одно- и многолетних трав.

Сок из стеблей сорго, выжатый с помощью вальцевого пресса, после предварительной очистки посредством процеживания через фильтровальную ткань подвергают выпариванию до концентрации 50-60% для предотвращения сбраживания, что ухудшает качество получаемого сиропа или меда (патоки) [2].

Сорговый сироп получают при упаривании сока до 50-60% по сахарам. Для получения меда выпаривание продолжают до содержания сахара более 60%.

Сорговый сахар используется так же, как свекловичный или тростниковый. По своему качеству он превосходит эти сахара, так как, кроме сахарозы, содержит большое количество необходимых для человека фруктозы, глюкозы, незаменимых аминокислот и витаминов. Общее содержание сахаров в сиропе составляет 7-18%, из них 2-13% сахарозы, 2-4% глюкозы и 0,2-2% фруктозы [3]. Сахар, полученный из сорго, используют при выпечке сдобных и хлебобулочных изделий, печенья, пряников и т.д. Он полезен диабетикам и облученным людям, т.к. выводит радионуклиды из организма [4]. При упаривании сиропа происходит интенсивное образование окрашенных веществ, снижающих качество целевого продукта.

Целью исследования является осветление сахаросодержащих растворов сорго активированными углями.

Эксперимент

В работе использовали порошкообразные угли, произведённые в России (ОУ-Б), Италии (Carbon GX-100, Carbon DCL-420), Голландии (Norit CG 4, A-4310) [5].

В работе использован сахаросодержащий раствор, полученный из стеблей сорго, предварительно подвергнутый ультрафильтрации с использованием мембраны БТУ с размером пор 20 микрон при 50° С и давлении 1,5 атмосферы и упаренный до содержания сахаров 60% с целью консервации и возможности его длительного использования. В связи с высокой вязкостью исходного раствора для более эффективного проведения процесса осветления произведено его разбавление в 5 раз дистиллированной водой. Растворы выдерживали в контакте с углем в течение 1 часа в статических условиях при перемешивании, затем фазы разделяли с использованием фильтровальной бумаги. Контроль цветности растворов осуществляли фотоколориметрически, на КФК-2 при длине волны 315 нм.

Обсуждение результатов

Первым этапом исследования было сравнение обесцвечивающей способности порошкообразных углей различных марок (рис. 1). Количество добавленного угля составляло 2,5%.

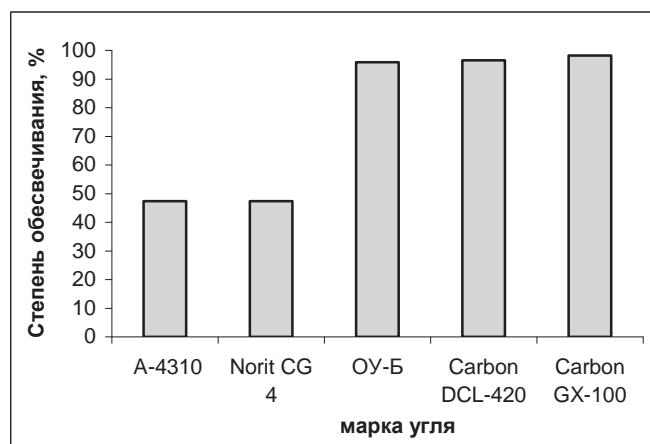


Рис. 1. Сравнение обесцвечивающей способности порошкообразных углей различных марок

Из диаграммы следует, что угли Norit CG 4 и A-4310 не позволяют достигнуть необходимой степени обесцвечивания растворов. Угли ОУ-Б, Carbon GX-100 и Carbon DCL-420 достаточно эффективно осветляют сахаросодержащие растворы сорго. Наилучшие результаты получены с применением угля Carbon GX-100, однако отечественный уголь ОУ-Б также дает достаточно высокую степень осветления, при этом обладает меньшей стоимостью, по сравнению с импортными.

На заключительном этапе исследования была изучена зависимость обесцвечивания сахаросодержащего раствора сорго от количества использованного активированного порошкообразного угля Carbon DCL-420. В связи с высокой вязкостью исходного раствора для более эффективного проведения процесса осветления произведено его разбавление в 5 раз дистиллированной водой. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость степени обесцвечивания сахаросодержащего раствора сорго от количества активированного угля Carbon GX-100

| № опыта | Количество угля, % от массы раствора | Степень обесцвечивания, % |
|---------|--------------------------------------|---------------------------|
| 1 | 0.5 | 87.9 |
| 2 | 1.0 | 91.5 |
| 3 | 2.0 | 95.6 |
| 4 | 3.0 | 95.8 |
| 5 | 4.0 | 96.8 |
| 6 | 5.0 | 96.8 |

Экспериментальные данные свидетельствуют о значительной степени осветления (95,6%) при использовании 2% угля. При последующем увеличении количества угля в 2 раза (до 4%) степень обесцвечивания возрастает незначительно (на 1,2%) – см. таб.1. Дальнейшее увеличение количества угля практически не изменяет степень обесцвечивания.

Заключение

1. Применение активированных углей позволяет эффективно обесцвечивать сахаросодержащие растворы сорго.
2. Угли ОУ-Б, Carbon GX-100 и Carbon DCL-420 достаточно эффективны при осветлении сахаросодержащих растворов сорго. Наилучшие результаты получены с применением угля Carbon GX-100, однако отечественный уголь ОУ-Б также дает достаточно высокую степень осветления, при этом обладает меньшей стоимостью, по сравнению с импортными.
3. Количество угля, достаточное для осветления раствора, составляет 2%(масс.).

Список литературы

1. Белоголовцев В.П. Оптимизация минерального питания сорго сахарного на орошаемой светлокаштановой почве с помощью метода почвенной диагностики. - Агрохимия. 2001. - №4. - С.28-30.
2. Алабушева О.И. Использование искусственно обезвоженной зеленой массы сахарного сорго в рационе коров и овцематок с целью нормализации углеводного обмена. Автореф. Дисс. ...канд. с.-х. наук: 06.02.02. М. 1987
3. Гребенкин А.Д. и др. Получение глюкозо-фруктозных сиропов из сахарного сорго // Хранение и переработка сельхозсырья. 2006. №9. С. 26-28
4. Большаков А.З. Славянское поле. Международный холдинг сорго-соевых компаний. – Ростов-на-Дону, 2005.
5. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. – М.:Химия, 1972, 320 с.

Орос Галина Юрьевна – к.х.н., вед. н. сотр. кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж, тел.: (4732) 208-932

Селемев Владимир Федорович - д.х.н., проф., заведующий кафедрой аналитической химии ВГУ, Воронеж

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

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

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

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

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

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

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

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

Krisilova Elena V. – engineer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: elena.vsu@mail.ru

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

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

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

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

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



УДК 541.1; 544.726; 544.77

Взаимодиффузия противоионов в задаче восстановительной сорбции кислорода наноккомпозитом металл-ионообменник

Киприянова Е.С., Кравченко Т.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 30.06.2010 г.

Аннотация

В предложенной работе процесс восстановительной сорбции растворенного в воде кислорода с помощью металлсодержащих наноккомпозитов рассмотрен с учетом бифункциональной природы сорбента, сочетающего окислительно-восстановительные и ионообменные свойства. Проведен анализ роли стадии взаимодиффузии противоионов водорода и металла в процессе сорбции кислорода сорбентом в водородной ионной форме. На основе физико-химической модели процесса, учитывающей дисперсность металлических частиц, их распределение по порам зерна и специфику химического окисления металла, дана математическая формулировка задачи, включающая стадию взаимодиффузии ионов.

Ключевые слова: наноккомпозит, ионный обмен, математическое моделирование, сорбция кислорода

In the present work the process of the regenerative sorption of oxygen dissolved in water using metallic nanocomposites taking into account the bifunctional nature of the sorbent combining oxidation-reduction and ion-exchange properties is considered. The analysis of the role of the interdiffusion stage of metal and hydrogen counter-ions in the process of the sorption of oxygen by the sorbent in the hydrogen ionic form is carried out. On the basis of the physicochemical model of the process considering the dispersion of metal particles, their distribution in grains and stage of oxidation of a metal, the mathematical formulation of the problem including the interdiffusion stage of ions is given.

Keywords: nanocomposite, ion exchange, mathematical modeling, sorption kinetics of oxygen

Введение

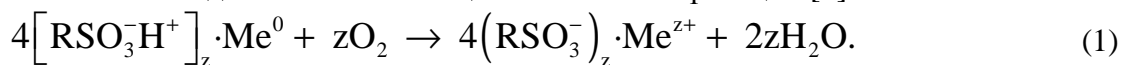
В настоящее время широкое распространение получили наноккомпозитные материалы на основе ионообменных матриц (НК). Интерес к таким системам связан с их бифункциональной природой, представленной с одной стороны ионогенными центрами полимерной основы, с другой - диспергированным компонентом. Изучение и моделирование НК затруднено в связи с их сложной гетерогенной структурой. При моделировании процессов с участием НК обычно принимают приближения, позволяющие рассматривать систему как монофункциональную на базе одного из компонентов. Однако такой подход не всегда позволяет учесть влияние отдельных параметров, проявление которых может быть существенным.

Изучение восстановительной сорбции молекулярного кислорода металлсодержащими нанокompозитами показало, что одной из обязательных стадий является ионный обмен, в котором участвуют ионогенные группы и противоионы матрицы [1, 2]. Отмечается зависимость эффективности процесса от их природы. Однако круг работ, посвященных исследованию роли полимерной матрицы в кинетике гетерогенных химических реакций, в основном ограничен описанием экспериментальных результатов [3]. Как правило, теоретические исследования направлены на изучение параметров диспергированного металла (степень дисперсности, радиальное распределение, распределение по размерам) [4].

В связи с вышесказанным в настоящей работе предпринята попытка рассмотреть металлсодержащие НК в процессе восстановительной сорбции кислорода с учетом их бифункциональности. Цель работы заключается в анализе стадии ионной диффузии, ее влияния на кинетику восстановительной сорбции кислорода наночастицами металл-ионообменник и учете в постановке математической задачи процесса.

Физико-химические представления

Рассмотрим процесс восстановительной сорбции кислорода металлсодержащим нанокompозитом $[\text{RSO}_3^-\text{H}^+]_z \cdot \text{Me}^0$ в водородной форме (z – степень окисления металла). При погружении зерна сорбента в водный раствор, содержащий молекулы кислорода, происходит сорбция молекул O_2 в поры с последующим химическим взаимодействием с частицами металла по реакции [1]



В нейтральной или щелочной среде процесс происходит по другому механизму с образованием твердофазных продуктов окисления:

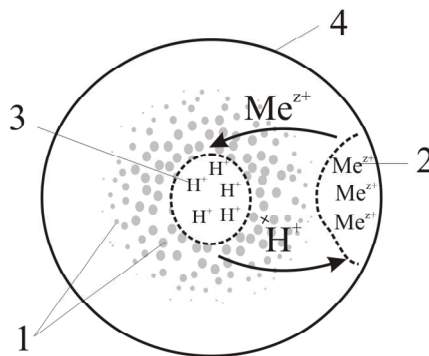
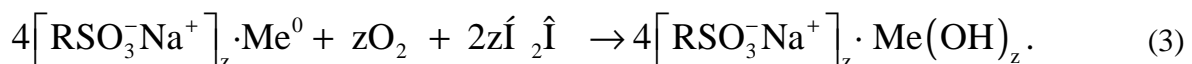


Рис. 1. Схема взаимодиффузии противоионов водорода и металла между центром и периферией зерна НК в ходе восстановительной сорбции кислорода:
1 - частицы металла, 2 - противоионы металла, 3 - противоионы водорода, 4 - зерно

Учитывая, что одной из лимитирующих стадий процесса является внутренняя диффузия кислорода, в начальный период времени в реакцию вступает поверхность

зерна НК, и лишь по мере протекания процесса кислород проникает внутрь зерна. В связи с этим поверхность зерна успевает перейти в новую ионную форму по реакции (1), в то время как внутренняя часть зерна остается в водородной форме матрицы. Возникает градиент концентрации противоионов H^+ и Me^{z+} между центральным и внешним участками зерна. Следующей стадией процесса является взаимодиффузия противоионов внутри зерна (рис. 1), скорость которой определяет рН среды в зоне реакции, а значит, влияет на скорость и механизм процесса. Исследования кинетики поглощения кислорода медьсодержащим сорбентом в водородной форме с эквивалентной емкостью по ионам водорода и восстановленному металлу выявили образование труднорастворимых продуктов окисления уже при степени окисления 20%, что говорит о смене механизма (1) на (2) или (3). Эти экспериментальные данные позволяют предположить существенную роль стадии взаимодиффузии противоионов внутри матрицы и обуславливают необходимость рассмотрения этой стадии при описании кинетики процесса.

В соответствии с развиваемыми представлениями сорбент будем рассматривать как пористую среду шарообразной формы, по поровому объему которой распределены монодисперсные сферические частицы металла. Внутренняя поверхность пор содержит электростатически связанные с функциональными группами ионообменной основы противоионы H^+ . Характеристиками сорбента являются: радиус пористой среды (зерна), R_0 ; отношение свободного объема пор к объему зерна, ω ; радиус частицы металла, r_0 ; относительная плотность распределения металлических частиц вдоль направления R , нормального к поверхности сорбента, $f(R)$; емкость сорбента по металлу, ϵ_{Me^0} ; емкость сорбента по ионам водорода, ϵ_{H^+} , среднее содержание частиц металла в объеме сорбента, ρ . Значения ϵ_{Me^0} , ϵ_{H^+} и ρ рассчитаны на единицу гранульного объема. На рис. 2 представлено зерно НК на начальном этапе сорбции и в ходе процесса.

Зерно сорбента окружено раствором кислорода с концентрацией $C_{O_2}^0$. Предполагается, что гидродинамические условия обеспечивают постоянство концентрации кислорода на поверхности, а переход кислорода из раствора в сорбент не сопровождается процессами перераспределения, т.е. приповерхностная концентрация кислорода в порах сорбента равна $C_{O_2}^0$. Доля свободного порового объема определяется свойствами ионообменной основы и не меняется в ходе окисления ($\omega \neq \omega(t)$). Характеристиками сорбционной системы являются: концентрация кислорода в растворе, $C_{O_2}^0$; коэффициент диффузии кислорода в порах, D_{O_2} ; эффективная константа скорости химической реакции (1), K .

В соответствии с данными представлениями при взаимодействии частиц металла с кислородом, доставляемым от внешней границы зерна диффузионным переносом с коэффициентом диффузии D_{O_2} , происходит уменьшение их размера r по кинетическому закону:

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{4}{z} V_m K c_{O_2}^m \cdot c_{H^+}^n \quad (4)$$

где V_m – молярный объем металла, m и n – порядки реакции по молекулам кислорода и ионам водорода.

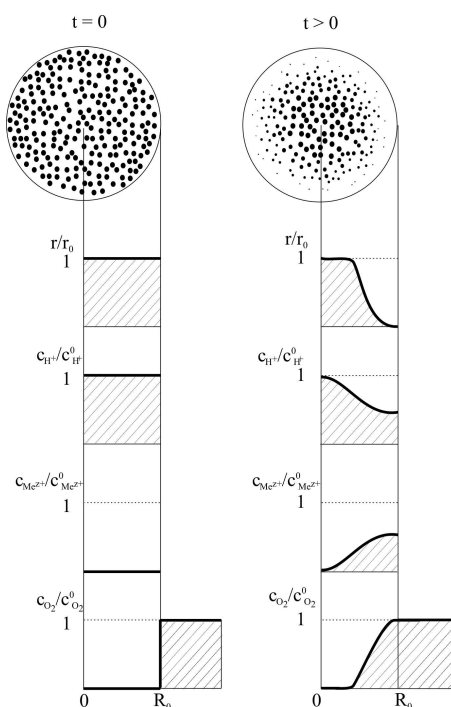


Рис. 2. Зерно НК на начальном этапе сорбции и в ходе процесса

Для учета стадии взаимодействия ионов в ходе поглощения кислорода модель редокс-сорбции была дополнена системой уравнений, принятых в описании ионообменных процессов. За основу взяты наиболее общая модель редокс-сорбции, которая позволяет рассматривать НК как гетерогенную систему с локальными взаимодействиями внутри пор [1], и подход Гельфериха, описывающий внутридиффузионный ионный обмен с позиций электростатического взаимодействия заряженных частиц [5]. Общая система уравнений для процесса редокс-сорбции кислорода с учетом стадии взаимодействия противоионов принимает вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega \frac{\partial c_{O_2}}{\partial t} = D_{O_2} \left(\frac{\partial^2 c_{O_2}}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial c_{O_2}}{\partial R} \right) - 4\pi K r^2 f(R) \rho c_{O_2}^m c_{H^+}^n, \\ \frac{\partial r}{\partial t} = -\frac{4}{z} V_m K c_{O_2}^m c_{H^+}^n, \\ \frac{\partial c_{H^+}}{\partial t} = D_{Me^{z+}} D_{H^+} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left[R^2 \left(\frac{z \varepsilon_{H^+} + c_{H^+} - z c_{H^+}}{D_{Me^{z+}} z \varepsilon_{H^+} + D_{H^+} c_{H^+} - D_{Me^{z+}} z c_{H^+}} \right) \frac{\partial c_{H^+}}{\partial R} \right] - 16\pi k r^2 \rho f(R) c_{O_2}^m c_{H^+}^n. \end{array} \right. \quad (5)$$

Условия однозначности записываются следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{O_2}(R_0, 0) = c_{O_2}^0, \quad c_{O_2}(R, 0) = 0, \quad c_{O_2}(R_0, t) = c_{O_2}^0, \quad \left(\frac{\partial c_{O_2}}{\partial R} \right)_{R=0} = 0, \\ r(R, 0) = r_0, \quad r(R_0, t) = \int_0^t \frac{\partial r}{\partial t} dt, \quad 0 < t < t^*, \quad r(R_0, t) = 0, \quad t > t^*, \\ c_{H^+}(R, 0) = \varepsilon_{H^+}, \quad c_{H^+}(R_0, t) = \int_0^t \frac{\partial c_{H^+}}{\partial t} dt, \quad 0 < t < t^{**}, \quad c_{H^+}(R_0, t) = 0, \quad t > t^{**}, \\ \left(\frac{\partial c_{H^+}}{\partial R} \right)_{R=0} = 0, \quad \left(\frac{\partial c_{H^+}}{\partial R} \right)_{R=R_0} = 0, \end{array} \right. \quad (6)$$

где t^* - соответствует времени полного растворения частицы металла, t^{**} - характеризует время достижения нейтральной среды, в которой происходит смена механизма реакции взаимодействия кислорода с металлом.

Результатом решения системы уравнений (5) с условиями (6) является набор функций $c_{O_2}(R, t)$, $c_{H^+}(R, t)$, $r(R, t)$. Для описания процесса редокс-сорбции кислорода необходимо также получить выражение для концентрации металла $c_{Me^{z+}}(R, t)$, одного из компонентов процесса, и интегральную функцию $\alpha(t)$, характеризующую степень полноты окисления зерна НК к моменту времени t .

Из условия электронейтральности [5] концентрацию ионов металла $c_{Me^{z+}}(R, t)$ возможно представить следующим образом:

$$c_{Me^{z+}}(R, t) = \frac{\varepsilon_{H^+} - c_{H^+}(R, t)}{z}. \quad (7)$$

Значения функции $\alpha(t)$ могут быть найдены в ходе экспериментального исследования процесса. Таким образом, анализ соответствия экспериментальных и расчетных зависимостей возможен с помощью данной функции. Для нахождения $\alpha(t)$ используем соотношение [1]:

$$\alpha(t) = 1 - \frac{3}{r_0^3 R_0^3} \int_0^{R_0} f(R) R^2 \cdot r(R, t)^3 dR. \quad (8)$$

Представленная система (5) с условиями однозначности (6) и уравнениями (7) и (8) описывает кинетику восстановительной сорбции кислорода металлсодержащими НК в водородной ионной форме до момента образования твердофазных продуктов. Модель учитывает стадию взаимодиффузии ионов водорода и металла в ходе процесса и позволяет расчетным путем при известных значениях коэффициентов самодиффузии ионов водорода и металла, а также концентрации ионогенных групп оценить вклад данной стадии.

Работа выполнена при финансировании РФФИ (№ 10-08-00174_a)

Список литературы

1. Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Калиничев А.И., Конев Д.В. Нанокompозиты металл-ионообменник. М.: Наука, 2009. 391 с.
2. Самофалова М.М., Кожевников А.В. К вопросу исследования кинетики поглощения кислорода медьсодержащими ионообменниками в зависимости от ионной формы матрицы ионита // Журн. прикл. хим. 1975. Т.48. №11. С. 2554-2557.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд А.С. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. 288 с.
5. Гельферих Ф. Иониты. М.: Издательство иностранной литературы, 1962. 490 с.

Киприянова Елена Сергеевна – аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (4732) 208-538

Кравченко Тамара Александровна – д.х.н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Kipriyanova Elena S. – post-graduated student of physical chemistry department, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: elenakipr@yandex.ru

Kravchenko Tamara A. – doctor of chemical science, professor of physical chemistry department, Voronezh State University, Voronezh



УДК 544.726; 544.77

Осаждение серебра в ионообменные материалы и электровосстановление молекулярного кислорода на них

Новикова В.В., Стародубова С.П., Чайка М.Ю., Кравченко Т.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 1.07.2010 г.

Аннотация

Изучена реакция электровосстановления молекулярного кислорода на серебросодержащем нанокompозите на основе сульфокатионообменника КУ-23, сульфокатионообменной мембраны МК-40 и на компактном серебряном электроде с осажденными частицами серебра. Обнаружено, что при содержании количества осажденного металла $\varepsilon_{\text{Ag}}^0 = 1.87$ ммоль/см³ для Ag⁰·КУ-23 и $\varepsilon_{\text{Ag}}^0 = 3.03$ ммоль/см³ для Ag⁰·МК-40 происходит формирование сопряженной металлической системы. Спецификой протекания реакции электровосстановления кислорода на дисперсном серебре в отличие от его компактного состояния является участие протонов H⁺ в стадии присоединения первого электрона к молекуле кислорода.

Ключевые слова: Электровосстановление, кислород, электронная проводимость, серебросодержащий нанокompозит, ионообменная матрица.

The electroreduction reaction of molecular oxygen on the silver-nanocomposite based on sulpho-cation exchanger CU-23, sulpho-cation exchange membrane MC-40 and a bulk silver electrode with deposited particles of silver was studied. It was found that at the amount of the deposited metal were $\varepsilon_{\text{Ag}}^0 = 1.87$ mmol/cm³ for Ag⁰·CU-23 and $\varepsilon_{\text{Ag}}^0 = 3.03$ mmol/cm³ for Ag⁰·MC-40 the formation of the conjugated metal system was observed. The specificity of the oxygen electroreduction reaction on dispersed silver in contrast to its bulk state is the participation of protons H⁺ in the stage when the first electron connects to the oxygen molecule.

Keywords: electroreduction, oxygen, electron conductivity, silver-containing nanocomposite, ion-exchange matrix

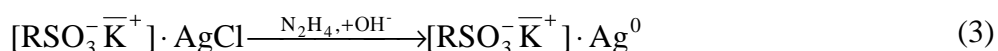
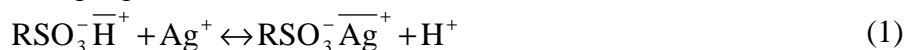
Введение

Реакция электровосстановления молекулярного кислорода привлекает большое внимание в связи с широкой распространенностью и применением данной реакции для решения многих практических задач, таких как разработка эффективных электрокатализаторов для кислородно-водородных топливных элементов, амперометрических сенсоров, создания фильтров глубокого удаления кислорода и т.д. [1-3]. В настоящее время возрос интерес к наноструктурным электродам, связанный с наличием многочисленных дефектных поверхностей раздела, позволяющих интенсифицировать электрохимические процессы. Одним из путей создания таких электродных материалов является внедрение наночастиц металлов в

ионообменные матрицы (мембраны, гранулы, волокна). Данные композиты обладают нанопористой структурой, высокой электронной проводимостью и стабильны в присутствии растворенного кислорода.

Эксперимент

При изучении реакции электровосстановления молекулярного кислорода использовали серебросодержащий нанокompозит на основе сульфокатионообменника КУ-23, сульфокатионообменной мембраны МК-40 и компактный серебряный электрод с осажденными дисперсными частицами серебра. Химическое осаждение серебра в ионообменные носители заключалось в чередовании циклов ионообменного насыщения-восстановления, включая промежуточную стадию формирования хлорида серебра:



Наличие промежуточной стадии (2) – образование труднорастворимой соли AgCl обусловлено более полным восстановлением ионов серебра гидразином из соли, чем из свободного состояния.

Так же в работе электрохимическим методом проводилось осаждение дисперсных частиц серебра на компактный серебряный электрод с помощью восстановления анодно-сформированной оксидной пленки Ag₂O различной толщины (25 нм и 100 нм).

Измерения электронной проводимости серебросодержащего нанокompозита на основе сульфокатионообменника КУ-23 и сульфокатионообменной мембраны МК-40 проводили при комнатной температуре с использованием прижимных медных дисков согласно методике [4]. Образцы композита серебро-ионообменная матрица высушивали под вакуумом до остаточного давления $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. для максимального снижения ионной проводимости.

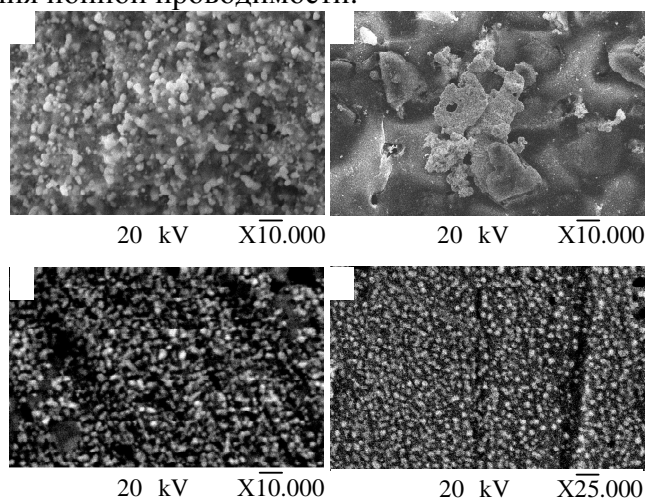


Рис. 1. Электронные микрофотографии исследуемых образцов: а – срез гранулы композита Ag⁰·КУ-23, ε_{Ag⁰} = 3.70 ммоль/см³; б – поверхность Ag⁰·МК-40, ε_{Ag⁰} = 8.40 ммоль/см³; дисперсные серебряные электроды, полученные восстановлением пленки Ag₂O толщиной 25 нм (в) и 100 нм (г)

Данные сканирующей электронной микроскопии (рис. 1 и табл. 1) показывают, что размер частиц серебра составил 650 нм для $\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$ и 4.8 мкм для $\text{Ag}^0\cdot\text{МК-40}$. Согласно рентгенографическим исследованиям размер частиц серебра составил более 100 нм. На серебряном электроде, полученном восстановлением оксидной пленки толщиной 100 нм и 25 нм, преобладают частицы серебра размером 220 нм и 110 нм соответственно.

Таблица 1. Зависимость размера частиц на исследуемых материалах, где $d_{\text{Ag}}^{\text{СЭМ}}$ и $d_{\text{Ag}}^{\text{РГ}}$ - размер частиц серебра, определенный методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенографического анализа

| Исследуемый материал | $d_{\text{Ag}}^{\text{СЭМ}}$ | $d_{\text{Ag}}^{\text{РГ}}$ |
|---|------------------------------|-----------------------------|
| $\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$ | 650 нм | >100 нм |
| $\text{Ag}^0\cdot\text{МК-40}$ | 4.8 мкм | >100 нм |
| Ag^0 частицы, полученные восстановлением Ag_2O толщиной 100 нм | 220 нм | — |
| Ag^0 частицы, полученные восстановлением Ag_2O толщиной 25 нм | 110 нм | — |

Результаты и обсуждения

Полимерная цепь ионообменной матрицы (КУ-23 и МК-40) не обладает электронной проводимостью из-за отсутствия сопряженных π -связей. Поэтому внедрение серебра в сульфокатионообменные материалы (мембрана, зернистый ионообменник) позволяет создать композиты, обладающие не только ионной, но и электронной проводимостью. Зависимость электронной проводимости композитов σ от количества внедренного металла $\varepsilon_{\text{Ag}^0}$ представлена на рис.2.

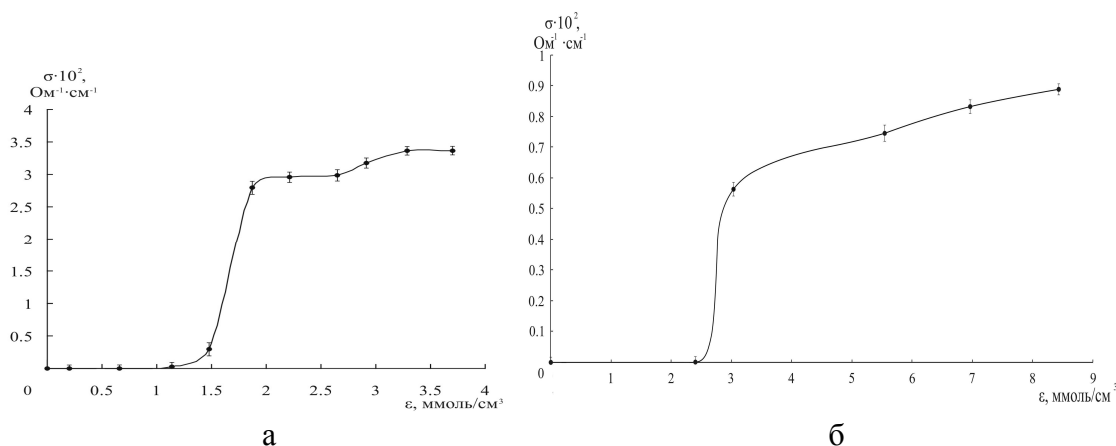


Рис. 2. Зависимость электронной проводимости композита серебро – ионообменная матрица от количества осажденного металла:
а – $\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$; б – $\text{Ag}^0\cdot\text{МК-40}$

Вначале серебросодержащие композиты оказываются практически непроводящими, что указывает на разобщенность металлических частиц и отсутствие электронного обмена между ними. При достижении количества осажденного металла $\varepsilon_{\text{Ag}^0} = 1.87$ ммоль/см³ для $\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$ и $\varepsilon_{\text{Ag}^0} = 3.03$ ммоль/см³ для $\text{Ag}^0\cdot\text{МК-40}$

происходит резкое увеличение электронной проводимости, соответствующее формированию сопряженной металлической системы и возникновению электронной проводимости.

Осажденные частицы серебра объединяются в объемные образования внутри непроводящей полимерной матрицы и формируют единый перколяционный кластер проводящих частиц [5].

Различное состояние электрода при положительном и отрицательном направлении сканирования потенциала приводит к появлению гистерезиса на поляризационных кривых. В случае компактного серебряного электрода и для дисперсных частиц серебра, осажденных на компактном электроде (рис. 3 а, б), ток обратной кривой выше (положительный гистерезис), так как поверхность, освобожденная от оксидов, обладает большей катодной эффективностью. Для композитов (рис. 3 в-е) наблюдается наличие отрицательного гистерезиса, что связано с уменьшением концентрации кислорода в приповерхностном слое, вследствие его частичного стока в поры.

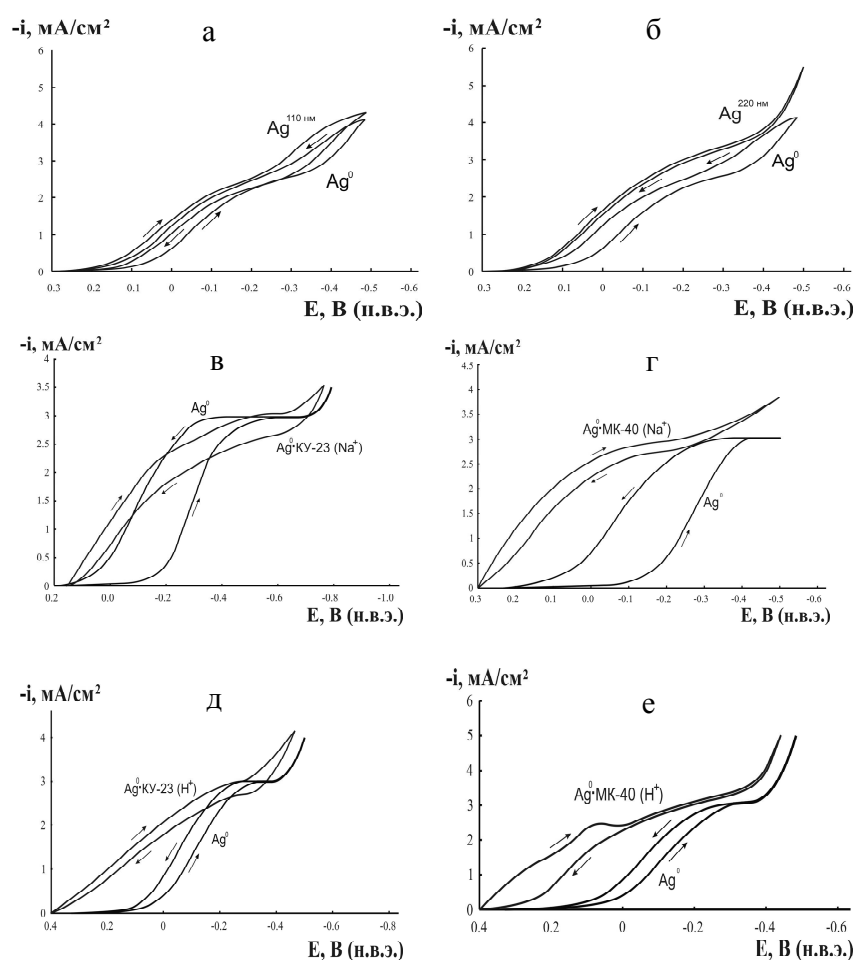
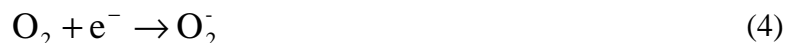


Рис. 3. Поляризационные кривые электровосстановления молекулярного кислорода на компактном серебряном электроде Ag^0 и на композитах: дисперсные серебряные электроды, полученные восстановлением пленки Ag_2O толщиной 25 нм (а) и 100 нм (б); в, д – $\text{Ag}^0\cdot\text{KY-23}$, $\varepsilon_{\text{Ag}^0} = 3.70$ ммоль/ cm^3 ; г, е – $\text{Ag}^0\cdot\text{МК-40}$, $\varepsilon_{\text{Ag}^0} = 8.40$ ммоль/ cm^3 ; а, б – $0.56 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.44 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, pH 1; в, г – $0.10 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$; д, е – $0.10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

Приведенные значения тафелевских наклонов на исследуемых материалах (табл. 2) соответствуют замедленной стадии присоединения первого электрона к молекуле кислорода:



Высокая концентрация противоионов H^+ в серебросодержащей матрице ($c_{\text{H}^+} = 1.2 \text{ ммоль/см}^3$), приводит к увеличению потенциала полуволны электровосстановления кислорода в сравнении с Na^+ -формой от $\sim 0.106 \text{ В}$ до $\sim 0.232 \text{ В}$, свидетельствующему об участии противоионов H^+ в стадии присоединения первого электрона к молекуле кислорода (табл. 3). При восстановлении кислорода на дисперсном серебре с размером частиц 220 нм в стадии присоединения первого электрона к молекуле кислорода также участвует ион водорода, на это указывает порядок реакции по H^+ , равный 0.50 ± 0.02 :



Порядок исследуемой реакции по молекулярному кислороду на изучаемых материалах, также как и на компактном серебряном электроде, близок к 1, что подтверждает отсутствие диссоциативного механизма.

Линейная зависимость предельного диффузионного тока по кислороду i_{lim} от корня квадратного из скорости вращения ω электрода указывает, что процесс лимитируется внешней диффузией (рис. 4).

Таблица 2. Тафелевские наклоны поляризационных кривых электровосстановления молекулярного кислорода на дисперсном и компактном серебре

| Исследуемый материал | dE/dlgi, В | |
|--|----------------------|---------------------|
| | Na^+ -форма | H^+ -форма |
| Ag^0 | 0.13 | 0.17 |
| $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}$ | 0.13 | 0.32 |
| $\text{Ag}^0 \cdot \text{МК-40}$ | 0.18 | 0.16 |
| Ag^0 с частицами серебра, $d(\text{Ag})=220 \text{ нм}$ | – | 0.12 |
| Ag^0 с частицами серебра, $d(\text{Ag})=110 \text{ нм}$ | – | 0.12 |

Таблица 3. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ и разность $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(\text{H}^+) - E_{1/2}(\text{Na}^+)$ в реакции электровосстановления молекулярного кислорода на композитах в H^+ -форме и Na^+ -форме. Обратный ход поляризационной кривой

| Исследуемый материал | $E_{1/2}, \text{ В}$ | | $\Delta E_{1/2}, \text{ В}$ |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|
| | H^+ -форма | Na^+ -форма | |
| $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}$ | 0.136 | -0.096 | 0.232 |
| $\text{Ag}^0 \cdot \text{МК-40}$ | 0 | 0.106 | 0.106 |

Для компактного серебряного электрода зависимость $i_{\text{lim}} - \omega^{0.5}$ экстраполируется строго в ноль, в то время как для серебросодержащего нанокompозита на основе сульфокатионообменника КУ-23, сульфокатионообменной мембраны МК-40 и для компактного серебряного электрода с осажденными дисперсными частицами серебра размером 220 нм и 110 нм данная зависимость отсутствует, что указывает на существование иных стадий (внутренняя диффузия, адсорбция), кроме внешней диффузии.

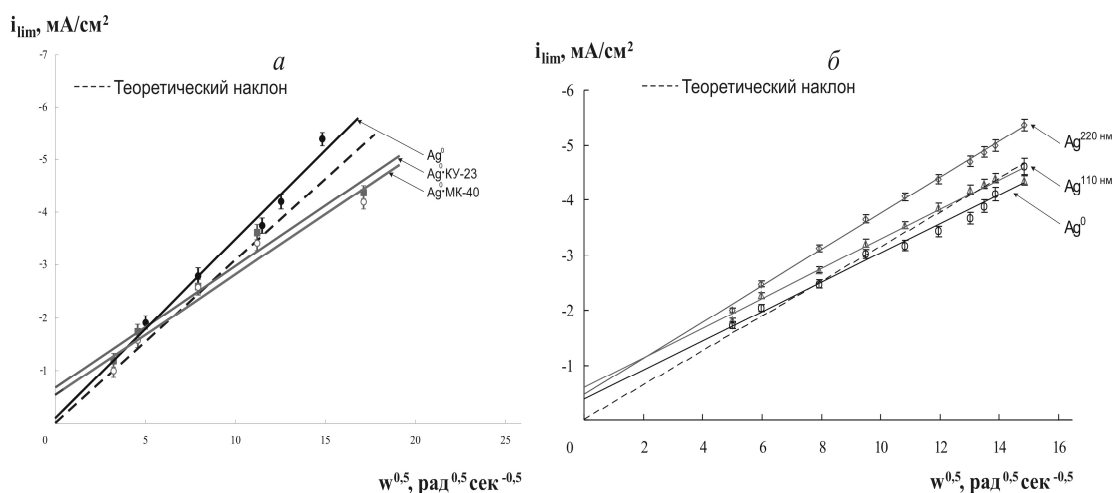


Рис. 4. Зависимость предельного тока i_{lim} электровосстановления молекулярного кислорода от корня квадратного из скорости вращения ω дискового электрода: а – 0.10 М Na_2SO_4 ; б – 0.56 М H_2SO_4 +0.44 М Na_2SO_4 , рН 1

Заключение

Химическим осаждением серебра в ионообменные матрицы созданы серебрясодержащие наноконпозиты на основе сульфокатионообменника КУ-23 и сульфокатионообменной мембраны МК-40. Так же в работе электрохимическим методом проводилось осаждение дисперсных частиц серебра на компактный серебряный электрод с помощью восстановления анодно-сформированной оксидной пленки Ag_2O различной толщины (25 нм и 100 нм). Согласно рентгенографическим исследованиям и сканирующей электронной микроскопии размер частиц серебра осажденных на исследуемые материалы находится в нанометровом масштабе. Установлено, что спецификой протекания реакции электровосстановления кислорода на дисперсном серебре в отличие от его компактного состояния является участие протонов H^+ в стадии присоединения электрона к молекуле кислорода, что приводит к уменьшению перенапряжения кислородной реакции на серебрясодержащих ионообменных матрицах (КУ-23, МК-40).

*Работа выполнена при финансировании РФФИ
(грант № 10-08-91331-НННО_а)*

Список литературы

1. Багоцкий В.С., Некрасов Л.Н., Шумилова Н. А. Электрохимическое восстановление кислорода // Успехи химии. 1965. Т.34. № 10. С. 1697-1719.
2. Гринберг В.А. и др. Наноструктурные катодные катализаторы для кислородно-водородных топливных элементов // Электрохимия. 2007. Т.43. № 1. С. 77-86.
3. Ван М., Ксу Кс., Гао Ж., Жиан Н., Чен Я. Электрокаталитическое восстановление O_2 на электроде из пиролитического графита, модифицированном новым комплексом меди (II) с лигандами: 2-[бис(2-аминоэтил) амино] этанолом и имидазолом // Электрохимия. 2006. Т.42. № 8. С. 975-979.
4. Пак В.Н., Соломатина О.Ю., Буркат Т.М., Тихомирова И.Ю. Формирование структуры и электрическая проводимость наноразмерного оксида никеля в пористом стекле // Журн. прикл. химии. 2004. Т.77. № 1. С. 1-3.

5. Шиловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416с.

Новикова Виктория Васильевна - аспирант 1 года обучения, ВГУ, Воронеж

Стародубова Светлана Павловна - Магистрант 1 года обучения, ВГУ, Воронеж

Чайка Михаил Юрьевич - Старший научный сотрудник кафедры физической химии, ВГУ, Воронеж

Кравченко Тамара Александровна - д.х.н., профессор. ВГУ, Воронеж

Novikova Viktoria V. - year post-graduate courses, Voronezh State University, Voronezh

Starodubova Svetlana P. - Master student 1 year, Voronezh State University, Voronezh

Chayka Mikhail Ju. - Senior member of staff of physical chemistry department, Voronezh State University, Voronezh

Kravchenko Tamara A. - Doctor of chemical sciences, professor, Voronezh State University, Voronezh



УДК 582:615.322

Ключевые биологически активные вещества фитопрепаратов на основе растений рода Копеечник

Федорова Ю.С., Сухих А.С., Кузнецов П.В.

Кемеровская государственная медицинская академия, Кемерово

Поступила в редакцию 8.09.2010 г.

Аннотация

Комплексом хроматографических методов с использованием высоко эффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и газожидкостной хроматографией с масс-спектрометрической детекцией (ГЖХ-МС), определены основные типы биологически активных веществ содержащиеся в фитопрепаратах приготовленных на основе некоторых видов Копеечников (К. забытый, К. чайный, К. альпийский).

Ключевые слова: биологически активные вещества, растения рода Копеечник

The complex chromatography methods with use of highly effective liquid chromatography (HPLC) and газожидкостной a chromatography with mass spectrometer детекцией (GLC-MS), defines the basic types of biologically active substances containing in phytopreparations prepared on the basis of some kinds Hedysarum (*H. neglectum*, *H. theinum*, *H. alpinum*).

Keywords: biologically active substances, plants of a sort of Hedysarum

Введение

Сегодня в мировой практике лекарственное растительное сырье и фитопрепараты из различных видов Копеечника (род *Hedysarum* сем. *Fabaceae*) содержат уникальный компонентный состав различных типов растительных БАВ. Среди них, по данным [1], среди первичных метаболитов определены: аминокислоты, углеводы, липиды, жирные кислоты. Среди вторичных метаболитов найдены:

терпены, флавоноиды, изофлавоноиды, ксантоны и их аналоги, дубильные вещества, фитостероиды, серу – и азот- содержащие органические вещества. Однако, ввиду большого видового разнообразия рода Копеечник, стандартизация по ключевым компонентам БАВ, типа используемого сырья для получения фитопрепаратов затруднена. В последние годы в аптечной сети России присутствуют фитопрепараты, содержащие не только цельное лекарственное растительное сырьё (корни, корневища и др.), и индивидуальные вещества (препарат «Алпизарин» на основе К. альпийского), а так же суммарные и комбинированные. Большая часть фитопрепаратов из растений копеечника рекомендована пока только для использования в виде биологически активных добавок. Это обусловлено отсутствием расширенных исследований о качественном и количественном составе ключевых компонентов в различных видах растений рода Копеечник. Такая ситуация делает невозможным проведение расширенных фармакологических исследований. Поэтому целью работы является исследование комплексом хроматографических методов компонентного состава фитопрепаратов полученных на основе различных видов Копеечника (К. забытый (*H. neglectum*), К. чайный (*H. theinum*), К. альпийский (*H. alpinum*)).

Эксперимент

Исследуемые ФП получены по оригинальной авторской технологии (решение о выдаче патента РФ на изобретение от 24.05.2010г.) из аптечных образцов корней копеечника чайного (*H. theinum*), копеечника забытого (*H. neglectum*) и травы копеечника альпийского (*H. alpinum*).

Фитопрепараты были изучены методом ГЖХ-МС на приборе: хромато-масс-спектрометр Finnigan Trace DSQ (США), колонка TR-ms, газ-носитель гелий (скорость потока 5м/мин.). Термические параметры хроматографирования: начальная температура - 50⁰С (выдержка 5 мин.), конечная – 340⁰С (выдержка 10 мин.), скорость нагрева 10⁰С в минуту. Объем пробы ФП, вводимый в хроматограф – 10мк/л. Подготовка пробы: раствор образца разбавляли в ацетонитриле 2:5. Анализ ВЭЖХ проводили на приборе системы Альянс («Waters») с детектором с фотодиодной матрицей на колонке Alliance C18 (4,6 x 150), 5 мкм в режиме элюирования: 0,1% об ортофосфорная кислота: ацетонитрил (78:22). Скорость потока – 1мл/мин., объем инъекции – 20 мкл, температура колонки – 30⁰С. Подготовка пробы: раствор образца разбавляли в 5 раз 50% этиловым спиртом. Хроматографическая идентификация найденных БАВ проводилась с образцами свидетелей.

Результаты и обсуждение

Ранее нами показано [2], что по данным фитохимического скрининга основной ключевой компонент изученных ФП *H. theinum* и *H. neglectum* – олигомерные танины (осаждение 1% раствором желатина, чёрно-зелено-синие окраски с Fe(III) и др.). Их выделение и очистка проводилась нами методом жидкостной колоночной хроматографии на гелях: сефадекс LH-20 и его химически модифицированном аналоге [3]. Известно, что ГЖХ-МС - современный метод исследования летучих компонентов разнообразных растительных экстрактов, настоек. С помощью данного метода из гексанового экстракта корней *H. theinum* были идентифицированы жирные кислоты, изофлавоноиды – медикарпин, веститол, формонетин; тритерпеновые соединения,

основными из которых являются β -ситостерол и стигмаст-4-ен-3-он; фенольные соединения ряда бутилфенола [4]. По данным обзора [1] растительные биологически активные вещества (рБАВ) следующих видов копеечника - *H. neglectum*, *H. theinum*, *H. alpinum*, изучены не достаточно. Уже первичное изучение наших ФП из *H. neglectum* и *H. theinum* методом ГЖХ-МС показало высокую актуальность его применения для обнаружения ключевых рБАВ в летучих фракциях.

В настоящей работе в условиях ГЖХ-МС анализа определены следующие летучие фракции ФП: в копеечнике забытом из 34 значимых хроматографических фракций определено 17; в копеечнике чайном из 26 значимых фракций – также 17 фракций. Среди идентифицированных в обнаруженных в ФП БАВ на основе Копеечника забытого: 2-фенил-1,3-диоксолан-4-ил) метиловый эфир (9E)-9-октадеценат (14,48мин/сек); эстра-1,3,5(10)-триен-17- β –ол (15,12 мин/сек); 1-гептатриакотанол (16,44 мин/сек); 4-(4-гидроксифенил)-2-бутанон (17.45 мин/сек); 4-гидрокси- α – метил – бензенпропанол(17.73 мин/сек); дифенилкетон(19.15 мин/сек); этил α -d-глюкопиранозид(19.43 мин/сек); D-манноза (20.75 мин/сек); Бутилундециловый эфир фталевой кислоты(24.02 мин/сек); 2-гексадеканол (24.38 мин/сек); Эстра-1,3,5(10)-триен-17- β -ол(26.08 мин/сек); Этиловый эфир пальмитиновой кислоты(26.54 мин/сек); Этанол-2(9,12)-октадекадиениокси (ZZ) (27.86 мин/сек); 9,12-октадекадиеновая кислота (ZZ) (29.45 мин/сек); Этиловый эфир 9,12-октадекадиеновой кислоты(29.8 мин/сек);12-моно-олеин(29.9 мин/сек); 4,10-дигидрокси-5,7-диметокси-2,3-диметил-1,4-антрацинидион (30.39 мин/сек).

Исходя из полученных данных на перспективу можно рекомендовать дальнейшее изучение разнообразных производных эстра-1,3,5(10)-триен-17- β -ола, как новых производных обнаруженных нами фитостероидов. Данная группа рБАВ также обнаружена в ФП Копеечника чайного. Среди определенных: 6-[7-нитробензофуразан-4-ил] аминок-морфинан-4,5-эпокси-3,6-ди-ола (как сумма минорных компонентов) (4.00-16.00 мин/сек); 2-бромтетрадекановой кислоты (как сумма минорных производных 4.00-16.00 мин/сек); 4-(4-гидроксифенил)-2-бутанон (17.45 мин/сек); 4-(p-гидроксифенил)-2-бутанол (17.76 мин/сек); Этил- α -d-глюкопиранозид(19.20 мин/сек); 2,6-диизопропилнафталин (19.74 мин/сек); 2,6-диизопропилнафталин (19.91 мин/сек); эстра-1,3,5(10)-триен-17- β -ол (20.45 мин/сек); эстра-1,3,5(10)-триен-17- β –ол(20.50 мин/сек); 3-О-метил- d-глюкоза (20.50 мин/сек); 2,6-диизопропилнафталин(20.95 мин/сек); тетрадекановая кислота(21.84 мин/сек); n-гексадекановая кислота (25.98 мин/сек); нитрил олеиновой кислоты(26.54 мин/сек); 3-этил-5-(2-этилбутил)-октадекан(31.54 мин/сек); 3-этил-5-(2-этилбутил)-октадекан (34.81мин/сек); производное сквалена: 2,6,10,15,19,23-гексаметил-(ол-E)-2,6,10,14,18,22-тетракозагексан (37.53 мин/сек). Интересно, что в копеечнике альпийском не обнаружены рБАВ из группы фитостероидов. Однако в нем, по нашим данным, содержится наибольшее количество эфиров карбоновых кислот. Определяемые летучие компоненты, содержащиеся в ФП на основе К. альпийского представлены следующими веществами: 3-метилбутиловый эфир муравьиной кислоты (5.27 мин/сек); 3-(3-аминобензамидо)-1-(2,4,6-трихлорфенил)-2-пиразолин-5-он(8.29 мин/сек); 2,4-диметоксифенол (11.87 мин/сек); D-манноза (20.83 мин/сек); этил α -d-глюкопиранозид(21.71 мин/сек); 3-О-метил- d-глюкоза (24.00 мин/сек); 4,4-этилендиокси-1-пентиламин (25.37 мин/сек); n-гексадекановая кислота (26.46 мин/сек); этиловый эфир пальмитиновой кислоты (26.92 мин/сек); линоленовая кислота (29.99 мин/сек); этил [9E,12E]-9,12октадека-диенат (30.19 мин/сек); этиловый эфир линоленовой кислоты (30.34 мин/сек); этил-15-метилгептадеканат (30.77 мин/сек).

Наибольшее совпадение найденных соединений (этил α -D-глюкопиранозид, D-манноза, этиловый эфир пальмитиновой кислоты, этиловый эфир 9,12-октадекадиеновой кислоты) обнаружено в ФП *H. neglectum* и ФП *H. alpinum*; наименьшее – в ФП *H. alpinum* и *H. theinum* (3-O-метил-D-глюкоза, н-гексадекановая кислота).

В составе полученных нами ФП копеечников чайного, забытого и альпийского методом ВЭЖХ обнаружены следующие типы БАВ: жирные и оксикоричные кислоты, ксантоны, флавоноиды и дубильные вещества. Полученные экспериментальные данные приведены в таблицах 1 и 2. Так, в ФП 1 отмечено отсутствие капроновой и лауриновой кислот, в ФП 2 – каприновой и γ -линоленовой кислот, в ФП 3 найдено наименьшее количество жирных кислот, при этом отсутствуют: капроновая, лауриновая, гадолеиновая и пальмитолеиновая кислоты (см. табл. №1).

Таблица 1. Состав жирных кислот в исследуемых фитопрепаратах *H. theinum*, *H. neglectum*, *H. alpinum*.

| | идентифицированные соединения | ФП 1 | ФП 2 | ФП 3 |
|-----|-------------------------------|------|------|------|
| 1. | капроновая кислота | — | + | — |
| 2. | каприловая кислота | + | + | + |
| 3. | каприновая кислота | + | — | + |
| 4. | лауриновая кислота | — | + | — |
| 5. | миристиновая кислота | + | + | + |
| 6. | пальмитиновая кислота | + | + | + |
| 7. | пальмитолеиновая кислота | + | + | — |
| 8. | стеариновая кислота | + | + | + |
| 9. | олеиновая кислота | + | + | + |
| 10. | линолевая кислота | + | + | + |
| 11. | γ -линоленовая кислота | + | — | + |
| 12. | α -линоленовая кислота | + | + | + |
| 13. | гадолеиновая кислота | + | + | — |

Поэтому вполне можно считать, что отсутствие вышеуказанных жирных кислот у ФП 3 и наличие их в ФП 1 и ФП 2 является их дифференцирующим признаком, а данные кислоты, на наш взгляд, можно отнести к реперным БАВ (рБАВ). Интересно, что только у ФП 2 (см. табл. 2) содержится одна реперная оксикислота – хлорогеновая. Отсутствие флавоноидов рутина и кверцетина характерно только для ФП 1 и ФП 2, а в ФП 3 – практически не содержатся дубильные вещества. Интересно, что разделение на виды *H. theinum* и *H. neglectum* на сегодня затруднено, из-за отсутствия четких систематических морфологических признаков, так как в природных популяциях одновременно встречаются особи с бурым (красным), белым и розовым корнями. По данным литературы считается, что бурый корень – это основной диагностический признак, характерный для представителей вида *H. theinum* [5]. Поэтому, для определения вида данных растений до настоящего времени применяется трудоемкий метод SDS-электрофореза [5].

Таблица 2. Содержание вторичных метоболитов в фитопрепаратах

| Идентифицированные соединения | ФП 1 | ФП 2 | ФП 3 |
|-------------------------------|------|------|------|
| Дубильные вещества | | | |
| Галловая кислота | + | + | + |
| Эпигаллокатехин | + | + | — |
| Катехин | + | + | — |
| Эпикатехин | + | + | — |
| Флавоноиды | | | |
| Дандзин | + | — | + |
| Гиперозид | + | + | + |
| Рутин | — | — | + |
| Кверцетин | + | — | + |
| Ксантоны | | | |
| Мангиферин | + | + | + |
| Изомангиферин | + | + | + |
| Оксикоричные кислоты | | | |
| Цикоревая кислота | + | — | + |
| Кофейная кислота | + | — | + |
| Хлорогеновая кислота | + | + | + |
| Неохлорогеновая кислота | + | — | — |

Заключение

В заключении отметим, что полученные данные, к сожалению, могут варьировать из-за отсутствия стандартизованного аптечного сырья копеечников чайного и забытого, однако известно, что эти два вида успешно культивируются [6]. Известно также, что для получения природных лекарственных веществ из копеечников (*H. alpinum*, *H. neglectum*, *H. theinum*) применяется метод культивирования тканей *in vitro* [7].

Таким образом, найденные отличия химического состава изученных нами ФП могут быть рекомендованы для видовой дифференциации *H. theinum* и *H. neglectum*.

Так, наличие неохлорогеновой, хлорогеновой, цикоревой и кофейной, оксикоричных кислот, а также флавоноидов: дандзина и гиперозида и ряда жирных кислот (кроме капроновой и лауриновой), свойственно только для копеечника чайного. Копеечник забытый, напротив, характеризуется присутствием только одной хлорогеновой кислоты, флавоноидом гиперозидом, и отсутствием жирных кислот - каприновой и γ -линоленовой.

Список литературы

- 1.Неретина О.В., Громова А.С., Луцкий В.И. Семенов А.А. Компонентный состав видов рода *Hedysarum* (*Fabaceae*).// Растит. Ресурсы . 2004. Т.40. Вып. 4. С. 111-137.
- 2.Федорова Ю.С., Сухих А.С., Кузнецов П.В. Сравнительный фитохимический анализ биологически активных веществ некоторых фитопрепаратов рода *Hedysarum* / Вестник РАЕН (ЗСО). 2010.- С.183-186.
- 3.Кузнецов П.В., Фёдорова Ю.С. Полимерные адсорбенты аффинного типа в исследовании физиологически активных веществ. XXVII. К феномену

хроматографического разделения фитопрепаратов копеечника забытого на сефадексе LH-20 и его химически модифицированном аналоге. // Ползуновский вестник. № 3. 2009. С. 338-340.

4. Сальникова О.И., Покровский Л.М., Нечепуренко И.В., и соавт. Изучение химического состава корней копеечника чайного с помощью хромато-масс-спектрометрии // Материалы II Всероссийской конф. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул. 2005. С. 452- 455.

5. Конарев В. Г., Гаврилюк И. П., Губарева Н. К. Молекулярно-биологические аспекты прикладной ботаники, генетики и селекции. // М.:, Колос. 1993. 250с.

6. Карнаухова Н.А. Особенности развития *Hedysarum teinum* (Fabaceae) в природных условиях и при интродукции в центральный сибирский ботанический сад (г. Новосибирск) // Раст. ресурсы. 2007. Вып. 3. С. 14-24.

7. Н.С.Ляпкина, Н.В.Хадеева, С.С.Шаин, А.Н.Майсурян Разработка методов культивирования тканей копеечника in vitro / Биотехнология. 1999. №1. С. 55-61.

Федорова Юлия Сергеевна - аспирант кафедры фармацевтической и токсикологической химии ГОУ ВПО «Кемеровская государственная медицинская академия», Кемерово

Сухих Андрей Сергеевич - к.фарм.н., ст. научный сотрудник Центральной научно-исследовательской лаборатории (ЦНИЛ) ГОУ ВПО «Кемеровская государственная медицинская академия» Кемерово

Кузнецов Петр Васильевич - д.фарм.н., проф. зав. кафедрой фармацевтической и токсикологической химии ГОУ ВПО КемГМА, Кемерово

Fedorova Julia S. – Postgraduate student, faculty of pharmaceutical and toxicological chemistry state medical academy Kemerovo, Kemerovo

Sukhikh Andrey S. - The candidate of pharmaceutical sciences, the senior scientific employee of Central Scientifically research laboratory state medical academy Kemerovo, Kemerovo

Kuznetsov Petr V. - The doctor of pharmaceutical sciences, the professor managing faculty of pharmaceutical and toxicological chemistry state medical academy Kemerovo, Kemerovo



УДК 544

Повышение эффективности электродиализной деминерализации молочной сыворотки

Кулинцов П.И.¹, Бобринская Г.А.¹, Селеменев В.Ф.¹,
Гаршина Т.И.², Агупова М.В.¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж

²ООО «Инновационное предприятие «Щекиноазот», Щекино

Поступила в редакцию 2.07.2010 г.

Аннотация

Осуществлена попытка электродиализной деминерализации молочной сыворотки при интенсивных токовых режимах. В состав электродиализатора была включена экспериментальная анионообменная мембрана (с заранее заданной оптимальной селективностью) (АК-70), что привело к более интенсивному процессу деминерализации, чем при использовании промышленной мембраны МА-41.

Ключевые слова: молочная сыворотка, электродиализ, ионообменные мембраны

Attempt of demineralization of whey is carried out at intensive current modes. The experimental anion-exchange membranes (with in advance set optimum selectivity) (AC-70) has been included in structure electro dialyzer that has led to more intensive demineralization process, than at use of industrial membrane MA-41.

Keywords: whey, electro dialysis, ion-exchange membranes

Введение

В настоящее время для большинства российских предприятий молочная сыворотка (МС) — побочный продукт, приносящий одни только проблемы. Это сильнейший загрязнитель окружающей среды: при разложении сывороточного белка происходит поглощение кислорода, при этом нарушается экологический баланс [1]. Электродиализ является одной из наиболее экологически чистой и экономически целесообразной мембранной технологией переработки МС [2]. Однако электродиализное обессоливание сыворотки сопряжено с образованием осадков на поверхностях анионитовых мембран.

Ранее нами были проведены ресурсные испытания по деминерализации МС на полупромышленной электродиализной установке на ООО «Инновационном предприятии «Щекиноазот», в ходе которых наблюдали белково-жировые отложения на поверхности анионообменной мембраны в тракте молочной сыворотки. Причиной образования такого рода отложений может быть недостаточно высокая скорость потока, не качественное сепарирование МС в процессе предподготовки, концентрационная поляризация и т.д. Кроме того, в запредельном токовом режиме подщелачивание рассола приводит к образованию на анионитовой мембране труднорастворимого осадка соли фосфата кальция. Концентрационная поляризация у поверхности анионитовой мембраны при электродиализной деминерализации МС не только ограничивает интенсивность процесса, но и может привести к аварийным ситуациям в результате полной закупорки белковыми и минеральными осадками хотя бы одной из камер обессоливания.

Для предупреждения загрязнения анионитовых мембран белками в процессе деминерализации МС существует множество методов, таких как реверсивный режим электродиализа, нанесение на анионообменные мембраны слоя из ацетилцеллюлозы, внесение в конструкцию электродиализного аппарата дополнительной (кроме анионитовой и катионитовой) инертной мембраны и т.д. [2, 3].

Нами предпринята попытка модифицировать анионообменную мембрану таким образом, чтобы сохранить ее селективные свойства и вместе с тем получить достаточно высокие предельные плотности токов в процессе деминерализации МС.

Эксперимент

Объекты исследования. Объектом исследования являлась товарная сыворотка пастеризованная молочная ТУ 9229-110-04610209-2002 ОАО "Каменкамолоко". Начальная электропроводность сыворотки составляла 7470 мкСм/см.

В работе использовались гетерогенные ионообменные мембраны, предоставленные ООО «Инновационное Предприятие «Щекиноазот» как серийного производства марок МК-40 и МА-41, так и экспериментальные модифицированные мембраны АК-70 с заранее заданной оптимальной селективностью.

Методика эксперимента. Электродиализную деминерализацию МС проводили с использованием лабораторной пятикамерной электродиализной ячейки с мембранами МК-40/МА-41 (вариант 1) и МК-40/АК-70 (вариант 2) (рис. 1). Перемешивание проходило в камерах № 2 и 3. Рабочая площадь мембран 30 см². Процесс обессоливания вели при постоянном напряжении на испытываемой мембране МА-41 (АК-70) 1,5 В.

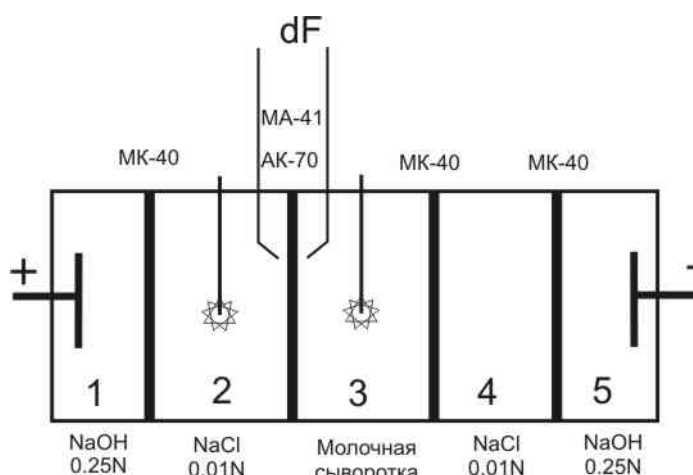


Рис. 1. Схема электродиализной ячейки для деминерализации МС.
dF – падение напряжения на испытываемой мембране (МА-41, АК-70)

Результаты и их обсуждение

За основные характеристики, описывающие процесс электродиализа, были взяты степень деминерализации растворов МС и солесъем при прочих равных условиях.

В первом варианте электродиализа (МК-40/МА-41) степень обессоливания 60% достигается за 1,7 ч, при этом солесъем составил 0,08 кг/(м²·ч). В ходе электродиализа наблюдали образование осадка на исследуемой мембране МА-41, что нашло свое отражение в повышении удельного сопротивления до 8 Ом·см².

Одним из главных факторов, которых влияют на интенсивность переноса ионов при электродиализе, является величина плотности электрического тока. Однако возможность ее увеличения ограничена предельным значением, при котором вследствие различия чисел переноса ионов в мембранах и в растворе на границе раздела фаз возникает концентрационная поляризация. В результате чего происходит подкисление сыворотки в камере обессоливания и подщелачивание рассола. Сывороточные белки при значении рН, характерном для лактозосодержащего сырья, имеют отрицательный заряд. Под действием приложенного напряжения они перемещаются в сторону положительно заряженной анионитовой мембраны МА-41, поэтому на её поверхности образуется белковый осадок. При этом поверхностный

слой анионитовой мембраны приобретает отрицательный заряд, вследствие чего она начинает вести себя как биполярная мембрана. При завышенных токовых режимах снижение величины рН в пограничном слое анионитовой мембраны МА-41 со стороны камеры обессоливания приводит к подкислению сыворотки и нарушению устойчивости сывороточных белков. В результате денатурации белка наблюдается интенсивный перенос аминокислот через анионитовую мембрану МА-41 в рассольную камеру.

Показано, что при втором варианте эксперимента (МК-40/АК-70) процесс электродиализа МС при прочих равных условиях прошел более интенсивно: аналогичная степень обессоливания была достигнута в 1,4 раза быстрее, во столько же раз увеличился и солейем. Образование белкового осадка на исследуемой мембране АК-70 не наблюдалось, удельное сопротивление оказалось ниже чем при использовании мембраны МА-41 и составило 5,2 Ом·см².

Заключение

Использование в ЭДА для деминерализации МС модифицированных мембран с заранее заданной селективностью, таких как АК-70, позволяет снизить белковые отложения на мембранах, ускорить процесс ее обессоливания почти в 1,4 раза при прочих равных условиях.

Список литературы

1. http://www.expert.ru/printissues/ural/2007/22/molochnaya_promyshlennost/
2. Храмов А.Г., Евдокимов И.А., Варданян Г.С., Терновой А.И. Деминерализация лактозосодержащего сырья методом электродиализа. Обзорная информация. – М.: АгроНИИТЭИММП. 1992.-32с.
3. Richard M. Ahlgren. Ultrafiltration and electro dialysis apparatus. Patent US, 4 123 342, Oct. 31.1978.

Кулинцов Петр Иванович - ведущий научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Бобринская Галина Алексеевна - старший научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Селеменов Владимир Федорович - заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Гаршина Татьяна Ивановна - генеральный директор ООО «Инновационное предприятие «Щекиноазот»

Агупова Мария Владимировна - младший научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Kulincov Petr I. - chief scientist of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

Bobrinskaya Galina A. - senior staff scientist of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

Selemenev Vladimir F. - manager of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

Garshina Tat'yana I. - general director of UCC «Innovative enterprise «Shchekinoazot»

Agupova Maria V. - junior researcher of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh, e-mail: mariaagupova@yandex.ru



УДК 541.(64+183.12)

Равновесие и кинетика сорбции мочевой кислоты молекулярно импринтированным полимерным сорбентом

Лещинская А.П., Грошикова А.Р., Полякова И.В.,
Писарев О.А., Панарин Е.Ф.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 8.09.2010 г.

Аннотация

Разработан способ синтеза молекулярно импринтированного сорбента МК-МИП-16 для извлечения уремического токсина мочевой кислоты (МК) из плазмы крови. Изучены равновесие и термодинамические функции сорбции МК и ксантина на МК-МИП-16 и соответствующим контрольным полимером (КП). Проведено экспериментальное изучение кинетики сорбции, проведен анализ и выбор моделей кинетики сорбции для адекватной обработки экспериментальных данных. Равновесно-кинетические параметры сорбции использованы для оптимизации режимов селективной сорбции МК синтезированными сорбентами в динамических условиях.

Ключевые слова: мочевая кислота, сорбенты с молекулярными отпечатками, плазмасорбция, гиперурикемия, подагра

To elaborate the efferent methods of eliminating the uric acid (UA) directly from human organisms, the UA-MIP-16 was synthesized. The authors have realized study of the specific and non-specific sorption of the UA by UA-MIP-16. The equilibrium adsorption of uric acid and its closest structural analogue xantine from the model aqua solutions was investigated. The main thermodynamic functions of uric acid and xantine adsorption on UA-MIP-16 and on the NIP (non-imprinted polymeric sorbent) demonstrated the prevalence of specific binding uric acid with imprinted sorbent. Kinetic and parameters of sorption uric acid by UA-MIP-16 from model aqua solutions and peritoneal liquid was studying.

Keywords: uric acid, molecularly imprinted polymer, plasmadsorption, hyperuricemia, gout

Введение

Мочевая кислота – конечный продукт пуринового метаболизма в организме человека. Высокие концентрации МК (свыше 420 мкмоль/л) могут вызывать значительные дисфункции организма, такие как артериальная гипертензия, атеросклероз и их осложнения, сердечная и почечная недостаточность, гиперурикемия, подагра. Для коррекции гиперурикемии и подагры можно использовать два подхода. Во-первых, специальная диета (прежде всего, ограничивается употреблением богатой пуринами пищи). К сожалению, это трудно

реализуемое и малоэффективное лечение. Во-вторых, используются лекарства двойкой направленности: ограничивающие образование мочевой кислоты или способствующие выведению ее почками. Эффективность такой фармакотерапии умеренная, существуют ограничения, поскольку возможны побочные эффекты [1,2].

Все большее внимание уделяется развитию и внедрению в клиники современных эфферентных методов лечения, в основе которых лежат сорбционные механизмы связывания токсинов. С этой точки зрения представляются перспективными сорбционные методы удаления МК непосредственно из крови больных [3]. Синтез новых сорбентов, способных селективно поглощать уремические токсины из плазмы крови является актуальным и может явиться основой для создания экстракорпоральной установки многократного использования.

Для извлечения избыточного количества МК из плазмы крови больных гемосорбционным методом был разработан и модифицирован способ синтеза сорбента с молекулярными отпечатками МК [4,5]. Сорбент с молекулярными отпечатками МК – МК-МИП-16 был синтезирован методом радикальной полимеризации на основе диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) [6].

Обсуждение результатов

В ходе выполнения работы было изучено равновесие межмолекулярного взаимодействия МК с импринтированной матрицей сорбента МК-МИП-16 и соответствующем КП. Равновесная емкость сорбции МК на МК-МИП-16 превышала сорбцию на КП (контрольный полимер на основе ДМЭГа при синтезе которого не вводились молекулы МК в полимеризационную среду). Сорбция МК на полимерах превышала более чем в двадцать раз сорбцию наиболее близкого структурного аналога ксантина, что свидетельствовало о доминировании специфичного связывания МК с сорбентом, и указывало на молекулярную настройку на функциональные группы МК в комплементарных полостях в матрице МК-МИП-16 [7].

Детальная интерпретация природы межмолекулярных взаимодействий МК с импринтированным и неимпринтированным сорбентами была осуществлена на основании анализа термодинамических функций сорбции. Анализ термодинамических функций при сорбции МК и ксантина на МК-МИП-16 и КП позволил определить соотношение вкладов специфичной и неспецифичной сорбции в величину общего равновесного коэффициента распределения мочевой кислоты.

Проведено экспериментальное изучение кинетики сорбции МК на МК-МИП-16. Рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии и средние времена сорбции. Прямолинейный участок кинетических кривых свидетельствовало о внутридиффузионном механизме массопереноса МК в матрицу сорбента. Кинетика сорбции МК импринтированным сорбентом из многокомпонентной перитонеальной жидкости незначительно зависела от размера частиц сорбента (рис. 1). Данные по кинетике сорбции МК на МК-МИП-16 были обработаны с помощью двух кинетических моделей: модели Бойда и модели «оболочка-ядро». Были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии, близкие величины которых свидетельствовали о узком распределении комплементарных к МК полостей в матрице МК-МИП-16.

Показана эффективность созданных сорбентов в клинических условиях Всероссийского центра экстренной и радиационной медицины им. А.М. Никифорова при удалении МК из перитонеальной жидкости и плазмы крови больных гиперурикемией и подагрой.

Таблица 1. Термодинамические параметры сорбции мочевиной кислоты и ксантина контрольным и импринтированным сорбентами.

| | 293 °К | | | | 310 °К | | | |
|------------------------------------|------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------|------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| | Γ_1 | ΔG , кДж/моль | ΔH кДж/моль | $T\Delta S$ кДж/ моль | Γ_2 | ΔG кДж/моль | ΔH кДж/моль | $T\Delta S$ кДж/моль |
| МОЧЕВАЯ КИСЛОТА | | | | | | | | |
| Однокомпонентный водный раствор | | | | | | | | |
| КП | 37.3 | - 8.8 | 30.2 | 38.9 | 73.4 | - 10.4 | 30.2 | 40.6 |
| МК- МИП- 16 | 72.4 | - 10.4 | - 18.2 | - 7.8 | 47.8 | - 9.9 | - 18. | - 8.2 |
| Изотонический раствор (0,9 % NaCl) | | | | | | | | |
| КП | 15.6 | - 6.7 | 108.7 | 115.4 | 187.9 | - 12.7 | 108.7 | 121.5 |
| МК- МИП- 16 | 36.5 | - 8.7 | 176.2 | 184.9 | 1940.4 | - 18.4 | 176.2 | 194.6 |
| Перитонеальный диализный раствор | | | | | | | | |
| КП | - | - | - | - | 10 | - 5.9 | 102.1 | 108 |
| МК- МИП- 16 | 30 | - 8.3 | - 62.6 | - 54.3 | 7.3 | - 5.1 | - 62.6 | - 57.4 |
| КСАНТИН | | | | | | | | |
| Однокомпонентный водный раствор | | | | | | | | |
| КП | 39.68 | - 8.9 | - 28.3 | -19.3 | 21 | - 7.8 | -28.3 | - 20.5 |
| МК- МИП- 16 | 1.43 | -2.05 | -8.6 | -6.6 | 12 | - 6.4 | 45.3 | 51.6 |
| Изотонический раствор (0,9 % NaCl) | | | | | | | | |
| КП | 13.67 | -3.4 | 22.7 | 29.1 | 22.9 | - 8.1 | 22.7 | 30.8 |
| МК- МИП- 16 | 4.35 | - 3.6 | 45.3 | 48.8 | 11.5 | - 6.3 | 108.4 | 114.7 |

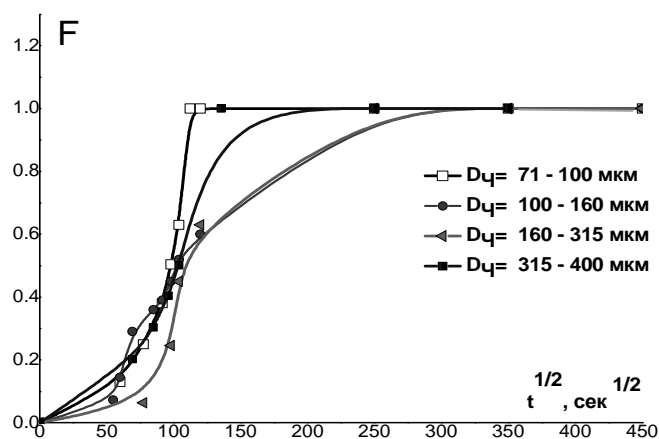


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции МК на импринтированном сорбенте МК-МИП-16 с различным размером зерен. Сорбция из многокомпонентной перитонеальной жидкости

Заключение

Исследование равновесных и термодинамических параметров сорбции МК на импринтированном МК-МИП-16 и КП показало наличие в структуре МК-МИП-16 специфических полостей, комплементарных к молекуле МК. Исследование кинетики сорбции МК на МК-МИП-16 позволило оптимизировать режимы селективной сорбции МК из сыворотки крови в динамических условиях.

Работа осуществлялась при поддержке гранта РФФИ 10-03-00738

Список литературы

1. Robert L. Wortmann. Gout and other disorders of purine metabolism. Harrison's Principles of Internal Medicine. // Eds. A.S. Fauci et al. Mc. Graw – Hill Health Professions Division, N.Y. – Toronto, 14th edit. 1996. p. 2158 – 2165.
2. Ryabov S.I., Shostka G.D., Lukichev B.G., Strelko V.V., Spiridonov V.N., Kartel N.T., Scherbitsky A.B. Haemoperfusion in the Treatment of Chronic Renal Failure in Patients on Haemodialysis. // International Urology and nephrology. №16, v.4., p. 345-360.
3. Лопухин Ю.М., Молоденков М.Н. Гемосорбция. 2-е изд. —// М.: Медицина, 1985. - 287с.
4. Лещинская А.П., Полякова И.В., Грошикова А.Р., Писарев О.А., Панарин Е.Ф. Синтез и сорбционные свойства шитых полимерных сорбентов на основе диметиламиноэтилметакрилата и диметакрилата этиленгликоля. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. № 4. С.694-705.
5. Полякова И.В., Лещинская А.П., Писарев О.А. Сорбция мочевой кислоты природными и синтетическими сорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. № 6. С.654-659.
6. Лещинская А.П., Грошикова А.Р., Полякова И.В., Панарин Е.Ф., Писарев О.А., Хирманов В.Н. Создание высокоселективных молекулярно импринтированных полимных сорбентов для эфферентных методов лечения гиперурикемии и подагры. Фундаментальные науки- медицине. // Тезисы докладов на конференциях и семинарах по направлениям Программы в 2009 году. М.: Слово. с. 220-221.
7. Panarin E.F., Pisarev O.A., Polyakova I.V., Groshikova A.R., Leschinskaya A.P. Study of the correlation of the specific and non-specific binding contribution to the uric acid sorption by the crosslinked molecularly imprinted polymers. // Modern Problems of Polymer Science. Program and Abstract Book. Saint-Petersburg. 2009. p.40.

Полякова Ирина Валериевна - старший научный сотрудник лаборатории полимерных наносистем и биотехнологических продуктов, Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург, тел.: (812) 3283302

Грошикова Анна Родионовна - научный сотрудник лаборатории биологически активных полимеров, Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург

Polyakova Irina V. - senior research worker, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, e-mail: pol_irina_val@list.ru

Leschinskaya Anastasia P. - junior research worker, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences

Лещинская Анастасия Петровна - младший научный сотрудник лаборатории полимерных наносистем и биотехнологических продуктов, Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург

Писарев Олег Александрович - зав. лаб. полимерных наносистем и биотехнологических продуктов, Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург

Панарин Евгений Фёдорович - директор института, зав. лаборатории биологически активных полимеров, Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург

Groshikova Anna R. - research worker, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences

Pisarev Oleg A. - laboratory chief, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences

Panarin Eugenie F. - institute director, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences



УДК 541.(64+183.12)

Взаимодействие бычьего сывороточного альбумина с катионными растворимыми полиэлектролитами

Плотникова П.В.¹, Власова О.Л.¹, Грошикова А.Р.²,
Писарев О.А.², Е.Ф.Панарин²

¹ Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет, Санкт-Петербург

² Учреждение Российской Академии наук Институт Высокомолекулярных Соединений РАН

Поступила в редакцию 8.09.2010 г.

Аннотация

Для изучения размеров и кинетики образования дисперсных частиц в растворах, содержащих бычий сывороточный альбумин и синтетические катионные растворимые полимеры, применена комплексная on-line методика, основанная на совместном применении методов интегрального (спектротурбидиметрия) и дифференциального (нефелориметрия) светорассеяния. Оценено влияние pH среды, молекулярной массы и структурной организации полимеров на размер флокул и кинетику флокуляции.

Ключевые слова: примесные белки, дисперсные частицы, катионные полимеры.

For studying of disperse particles sizes and kinetics formations in the solutions containing bovine serum albumin and the soluble synthetic cationic polymers, the complex on-line technique based on joint application of methods integral (spectroturbidimetry) and differential (nephelometry) light scattering is applied. The influence of medium pH, molecular weight and the structural organization of polymers on the size of flocculus and kinetics of flocculation is estimated.

Keywords: proteins impurities, disperse particles, cationic polymers

Введение

Нативные растворы целевых биологически активных веществ (БАВ), получаемые после отделения мицелия от культуральной жидкости представляют собой сложные системы, включающие примесные растворенные органические и неорганические вещества, коллоидные частицы и взвеси. В связи с этим получение целевых продуктов микробиологического синтеза связано с необходимостью концентрирования и очистки нативных растворов. Используемые для этих целей методы экстракции большими объемами органических растворителей (ацетон, хлористый метилен, бутилацетат) экологически небезопасны, а также приводят к значительным потерям целевых продуктов [1].

В последнее время, процессы регулирования устойчивости биологических жидкостей осуществляются с применением водорастворимых полимеров различной структуры, очень малые добавки которых радикально изменяют её стабильность. Для решения такой задачи чаще всего используется метод флокуляции [2]. Развитие эффективных способов применения флокуляции в биотехнологии требует разработки методов синтеза и изучения свойств новых растворимых полимеров, а также исследования молекулярных механизмов их взаимодействия с БАВ.

Цель данной работы состояла в изучении влияния молекулярной массы и структурной организации новых катионных растворимых полиэлектролитов на основе метилсульфата поли - N, N, N, N – триметилметакрилоилоксиэтиламмония (СМС) на размер флокул и кинетику флокуляции бычьего сывороточного альбумина (БСА, ММ – 65000 Да, рI = 4,8). Катионные полиэлектролиты синтезированы в ИВС РАН (табл.1). БСА использовался в качестве модели примесных белков, содержащихся в нативных растворах целевых БАВ. Это связано с тем, что большинство примесных белков, содержащиеся в нативных растворах противоопухолевых и антибактериальных антибиотиков, обладают молекулярными массами ≥ 25000 Да и изоэлектрическими точками ≤ 5.5 [3]. Комплексная on-line методика, основанная на совместном применении методов интегрального (спектрофурбидиметрия) и дифференциального (нефелориметрия) светорассеяния описана в [4].

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные по изучению флокуляции БСА катионными полиэлектролитами при рН=3,56 (в условиях, когда подавлена ионизация карбоксильных групп белка и молекула БСА несет положительный заряд) показали, что для всех исследованных полимеров эффективные размеры частиц дисперсной системы оставались постоянными и составляли ~310 нм. Образование флокул не наблюдалось [4]. Следовательно, ион - ионное отталкивание положительно заряженных аминокислотных групп полиэлектролитов и положительно заряженного БСА приводило к невозможности образования и роста размеров дисперсных частиц.

Этот вывод подтверждают данные, полученные при рН=6,9, когда возрастала степень диссоциации карбоксильных групп молекул БСА и белок становился отрицательно заряженным, в то время как аминокислотные группы полиэлектролитов сохраняли положительный заряд (рис.1).

При этом значении рН линейные образцы СМС с молекулярной массой 25,5 млн. Да вызывали флокуляцию дисперсных частиц уже при концентрациях - 2,5 мг/л и 5 мг/л (рис. 2а). Для достижения аналогичного эффекта с использованием образцов

более низкой молекулярной массы необходимы концентрации – 5 мг/л и 6 мг/л (рис. 2б), при этом для более высокомолекулярного образца характерна более быстрая кинетика образования флокул. Максимальный размер флокул в обоих случаях находился в интервале значений ~240 - 250 нм. Это позволяет сделать вывод о том, что молекулярная масса линейного полиэлектролита не влияла на размер образовавшихся дисперсных частиц.

Разветвленный полимер СМС с молекулярной массой 14,0 млн. вызывал агрегирование частиц начиная с концентрации 2,5 мг/л, при этом эффективный диаметр флокул достигал ~490 - 600 нм, а область дестабилизации раствора составляла ~ 40 - 200 мин. (рис. 2в). Увеличение концентрации полимера до 5 мг/л и 6 мг/л способствовало улучшению кинетики флокуляции.

Таблица 1. Характеристики катионных полимеров

| № образца | Наименование полимерного звена (тип полимера) | Молекулярная масса полимера, млн. Да | Катионный заряд, мг – экв/г |
|-----------|---|--------------------------------------|-----------------------------|
| 1 | Гомополимер метилсульфатной соли N, N, N, N – триметилметакрилоил-оксиэтиламмония (СМС,линейный) | 25.5 | 3.5 |
| 2 | Гомополимер метилсульфатной соли N, N, N, N – триметилметакрилоил-оксиэтиламмония (СМС, линейный) | 3.1 | 3.5 |
| 3 | Гомополимер метилсульфатной соли N, N, N, N – триметилметакрилоил-оксиэтиламмония (СМС,разветвленный) | 14.0 | 3.5 |

Следует отметить, что начальный эффективный диаметр дисперсных мицелл БСА при рН=6.9 уменьшался и составлял ~147 нм. Это вероятно, связано с тем, что при $8.0 > \text{pH} > 4.3$ субъединицы молекулы БСА находятся в N – форме и представляют компактную структуру за счет гидрофобных взаимодействий, солевых мостиков и водородных связей. Однако, при $\text{pH} < 4,3$ и $\text{pH} > 8,0$ N – форма альбумина подвергается конформационной перестройке (в кислой области - N – F1 конформационный переход; в щелочной области - N – В конформационный переход), из-за чего в этих диапазонах рН наблюдалось увеличение эффективного диаметра дисперсных частиц за счет нарушения взаимодействий между их субъединицами [7].

Таким образом, чем выше молекулярная масса линейного катионного полиэлектролита, тем меньшая концентрация этого полимера необходима для осуществления процесса флокуляции. По всей видимости, чем выше молекулярная масса катионного полимера, тем выше вероятность контакта периферических звеньев адсорбированной макромолекулы с соседними дисперсными частицами.

Вместе с тем, структурная организация полиэлектролитов определяет размер образовавшихся дисперсных частиц и кинетику процесса флокуляции. Линейная макромолекула может одновременно присоединиться к двум частицам, связывая их через полимерные мостики, так как имеет два места присоединения. Разветвленная макромолекула из-за того что обладает несколькими ветвями может одновременно

присоединиться к нескольким частицам. Это объясняет больший эффективный диаметр флокул, начало флокуляции при меньших значениях концентрации и более быструю кинетику процесса при использовании разветвленного полимера.

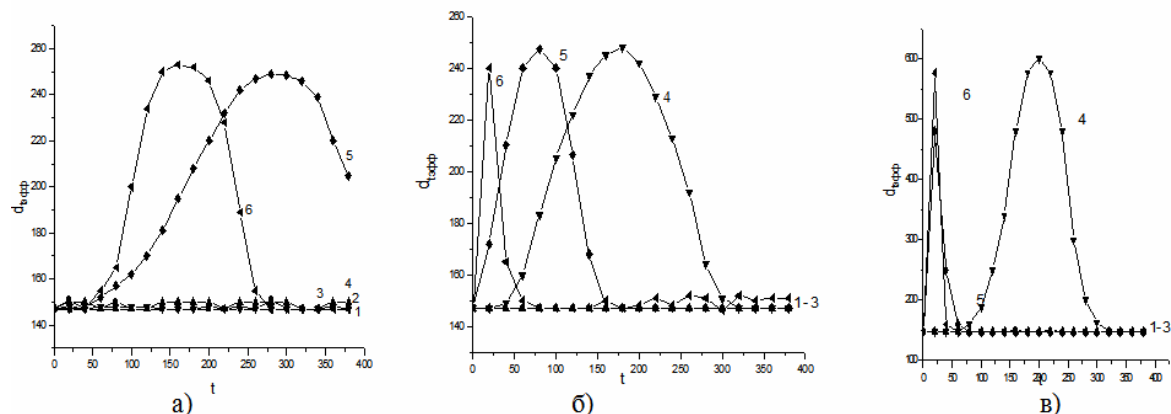


Рис.1. Зависимость эффективного диаметра частиц, $d_{\text{эфф}}$ (нм), от времени эксперимента, t (мин), $\text{pH} = 6,9$. C (мг/л) - концентрация полимеров.

а) 1– раствор БСА, 2-6 - раствор БСА + полимер №1. б) 1– раствор БСА, 2-6 - раствор БСА + полимер №2. в) 1– раствор БСА, 2-6 - раствор БСА + полимер №3. 2. $C = 0,5$; 3. $C = 1$; 4. $C = 2,5$; 5. $C = 5$; 6. $C = 6$.

Заключение

При взаимодействии катионных полиэлектролитов с БСА образование флокул в основном определяется ион - ионным притяжением ионизованных карбоксильных групп белка и аммониевых групп полимеров. Увеличение молекулярной массы линейного полиэлектролита способствует уменьшению концентрации полимера, необходимой для начала процесса флокуляции БСА. Рост числа контактов полимерной макромолекулы с белком приводит к уменьшению времени, необходимого для установления равновесного состояния в дисперсной системе. При постоянном значении pH эффективный диаметр образовавшихся флокул определяется степенью разветвленности полиэлектролита и не зависит от молекулярной массы линейных полимеров. Полученные в работе результаты являются основой для разработки эффективных методов флорочистки нативных растворов целевых БАВ от примесных белков.

Работа осуществлялась при поддержке гранта РФФИ 10-03-00738.

Список литературы

1. Ahuja S. Handbook of bioseparation. Academic Press, San Diego, CA, 2000. 354p.
2. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты. Л.: Химия, 1987. 204с.
3. Flickinger M.C., Drew W.C. Encyclohedia of bioprocess technology. New York.Wiley. 1999. 654p.
4. Плотникова П.В., Власова О.Л., Грошикова А.Р., Писарев О.А., Панарин Е.Ф. Влияние молекулярной массы и структурной организации катионных полиэлектролитов на флокуляцию белка. ЖПХ. Т.81. 2008. №9. С.1533-1536.

5. Власова О.Л., Плотникова П.В., Писарев О.А., Панарин Е.Ф.//Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2007. Т5. №2. С.32-39.
6. Власова О.Л., Плотникова П.В., Groшикова А.Р., Писарев О.А., Панарин Е.Ф. // Материалы Международной конференции Медбиотек-3 . Москва, Авиаиздат, 2006. с.22.
7. Peters T. All about albumin: Biochemistry, Genetics and Medical Applications. Academic Press, San Diego, CA, 1996. 456p.

Грошикова Анна Родионовна - научный сотрудник лаборатории биологически активных полимеров, Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург

Писарев Олег Александрович - зав. лаб. полимерных наносистем и биотехнологических продуктов, Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург

Панарин Евгений Фёдорович - директор института, зав. лаборатории биологически активных полимеров, Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург

Leschinskaya Anastasia P. - junior research worker, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences

Pisarev Oleg A. - laboratory chief, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences

Panarin Eugenie F. - institute director, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences



УДК 543.544.5

Сорбция производных изатина сверхсшитыми полистиролами из водно-органических растворов

Власова Ю.В., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.,
Пурыгин П.П., Туманин А.Н.

Самарский государственный университет, Самара

Поступила в редакцию 26.11.2010 г.

Аннотация

Исследованы особенности сорбции производных изатина на сверхсшитом полистироле (ССПС) из водно-цетонитрильного раствора. Показано, что их сорбция обусловлена дисперсионными и π - π -взаимодействиями сорбатов с неполярным ССПС.

Ключевые слова: высокоэффективная жидкостная хроматография, изатины, сверхсшитый полистирол

Sorption of synthesized derivatives of isatin on the hypercrosslinked polystyrene was investigated. It was shown that their sorption is caused by dispersive and specific interaction.

Keywords: high performance liquid chromatography, isatins, hypercrosslinked polystyrene

Введение

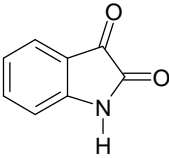
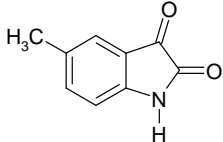
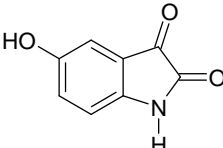
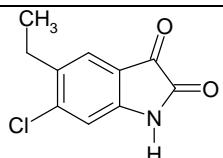
В настоящее время обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ ВЭЖХ) является мощным аналитическим методом анализа сложных смесей соединений, а также широко применяется для изучения физико-химических исследований механизмов сорбции различных типов соединений на неполярных поверхностях из полярных растворов. В качестве неподвижных фаз в ОФ ВЭЖХ обычно применяют модифицированные силикагели (Sil-C18, Sil-C16 и т.д.), которые отлично подходят для этих целей [1-4]. Однако химическая и энергетическая неоднородность этих сорбентов несколько сужает область их применения или доставляет экспериментатору дополнительные сложности. Применение сверхшитых полистиролов (ССПС) позволяет решить некоторые задачи гораздо быстрее и легче чем на классических модифицированных силикагелях. Сверхшитые полистиролы обладают механической прочностью и химической инертностью [6]. Дополнительный вклад в энергию сорбции π - π -взаимодействий позволяет достичь высокой селективности в анализе ароматических соединений различной структуры [7]. Изучение закономерностей сорбции впервые синтезированных соединений на ССПС поможет в дальнейшем в выборе методик хроматографического разделения сложных смесей соединений на ССПС из полярных элюентов.

Целью настоящей работы – изучение сорбции изатинов из водно-ацетонитрильного элюента на нейтральном сверхшитом полистироле методом ВЭЖХ.

Эксперимент

В настоящей работе объектами исследования явились производные изатина, синтезированные на кафедре органической химии Самарского государственного университета. Структура и чистота соединений подтверждены ИК- и ЯМР-методами. Название и структуры исследуемых изатинов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурные формулы исследованных изатинов

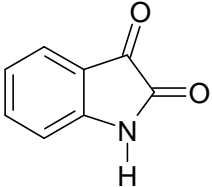
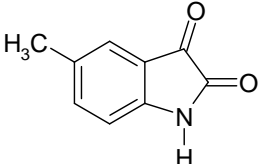
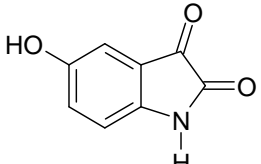
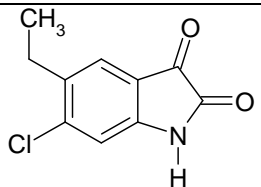
| № | Название | Структура |
|---|---------------------------------|--|
| 1 | 1Н-индол-2,3-дион |  |
| 2 | 5-метил-1Н-индол-2,3-дион |  |
| 3 | 5-гидрокси-1Н-индол-2,3-дион |  |
| 4 | 6-хлор-5-этил-1Н-индол-2,3-дион |  |

Эксперимент выполнен на жидкостном хроматографе «ЦветЯуза» (НПО Химавтоматика, г. Москва, Россия), укомплектованном изократическим насосом фирмы Стайер и УФ-спектрофотометрическим детектором ЯУЗА-4Ф с диапазоном длин волн 220-280 нм. Объем петли 10 мкл. Применяли хроматографическую колонку со сверхсшитым полистиролом (ССПС) марки MMN1 PUROLITE (150*4.6 мм, диаметр частиц 5 мкм). Хроматографический эксперимент проводили в обращенно-фазовом режиме ВЭЖХ (элюент: ацетонитрил/вода (40/60, об. %)). Дегазирование элюента проводили с помощью ультразвука. Объемная скорость элюента 500 мкл/мин. Объем вводимых проб составлял 10 мкл. Обработку хроматографических данных проводили в программе «Zlab».

На основании хроматографического эксперимента определяли факторы удерживания k и изменение свободной энергии адсорбции Гиббса ($\delta(\Delta G)_{i,st}$).

Для расчета физико-химических параметров молекул сорбатов применяли программу *HyperChem 7.0 Professional* в рамках метода РМЗ с полной оптимизацией геометрии молекул. Результаты расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-химические и энергетические параметры изатиннов

| | MR, Å ³ | α , Å ³ | μ , D | V, Å ³ | - Егидр, ккал/моль |
|---|--------------------|---------------------------|-----------|-------------------|--------------------|
|  | 38.69 | 14.85 | 4.61 | 442.87 | 3.27 |
|  | 43.74 | 16.69 | 4.80 | 495.58 | 2.15 |
|  | 40.39 | 15.49 | 5.55 | 464.20 | 10.10 |
|  | 53.14 | 20.45 | 3.92 | 581.05 | 1.68 |

Обсуждение результатов

Для изучения механизмов сорбции различных соединений на сверхсшитом полистироле (ССПС) целесообразно рассмотреть корреляционные модели «хроматографическое удерживание – физико-химическое свойство». Эти корреляционные модели достаточно хорошо показывают сущность удерживания различных соединений, обладающих разными заместителями.

В таблице 3 представлены структура и факторы удерживания соединений. На рис. 1 представлена корреляционная зависимость $\lg k$ от поляризуемости (α).

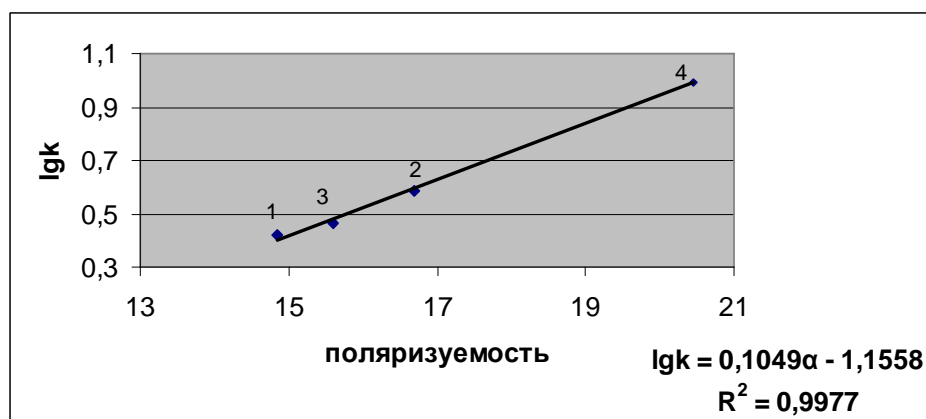


Рис. 1. Зависимость логарифма фактора удерживания изатинов от поляризуемости

Таблица 3. Структура и факторы удерживания соединений (подвижная фаза ацетонитрил/вода (40/60, об. %))

| № соединений | Структура соединений | Фактор удерживания (k) |
|--------------|----------------------|----------------------------|
| 1 | | 2.618 |
| 2 | | 3.866 |
| 3 | | 2.937 |
| 4 | | 9.854 |

Анализируя эту зависимость можно сделать выводы о том, что в системе «изатин-ССПС-водно-ацетонитрильный раствор» основной вклад в хроматографическое удерживание сорбатов вносят дисперсионные взаимодействия их с сорбентом. Введение в молекулы сорбатов гидрофобных заместителей и заместителей с большой поляризуемостью (соединения № 2 и №4) значительно увеличивает их удерживание на ССПС из водно-ацетонитрильного элюента. Это связано с тем, что увеличиваются поляризуемости сорбатов и, следовательно, усиливаются дисперсионные взаимодействия их с неполярным ССПС.

При введение в молекулу изатина гидроксильной группы (соединение №3, $\mu=4,61$ D, $E_{\text{гидр}} = -3,27$ ккал/моль) следовало бы ожидать уменьшения хроматографического удерживания относительно изатина (соединение № 1, $\mu=5,55$ D, $E_{\text{гидр}} = -10,10$ ккал/моль), так как, оно склонно к сильным специфическим взаимодействиям с компонентами элюента. Однако соединение № 3 удерживается сильнее соединения № 1. Очевидно, сорбция исследуемых изатинов на ССПС обусловлена несколькими типами взаимодействий сорбат-сорбент. Во-первых, дисперсионными взаимодействиями сорбатов с неполярной ажурной сеткой сорбента, во – вторых, π - π - взаимодействиями бензольных колец сорбатов с π -системами сверхсшитого полистирола, а, в третьих образованием специфической водородной связи гидроксильной группы с π -электронами ароматических колец ССПС. Вследствие совокупности этих взаимодействий более полярное соединение № 3 сорбируется сильнее соединения № 1 на сверхсшитом полистироле.

Факторы удерживания сорбатов хорошо коррелируют и с другими физико-химическими параметрами молекул исследуемых соединений. Так, на рис. 2 представлены зависимости фактора удерживания от объема молекул и их молекулярной рефракции.

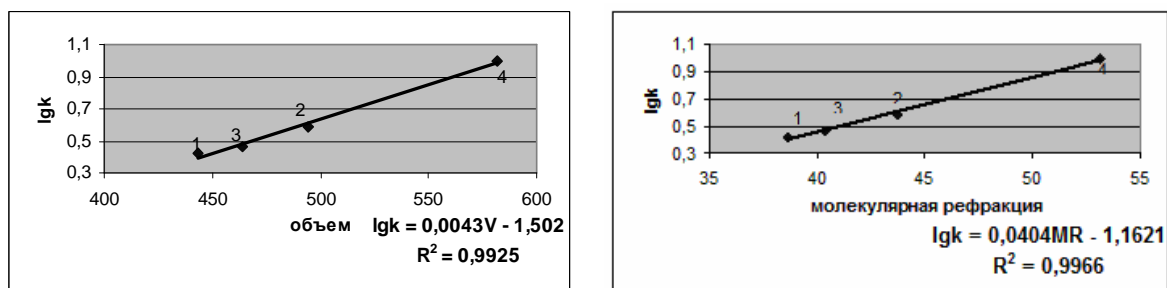


Рис. 2. Корреляционные зависимости факторов удерживания от некоторых физико-химических параметров изатинов

Коэффициенты корреляции этих зависимостей высокие, что позволяет использовать эти модели для описания удерживания исследуемых изатинов, и, соответственно, веществ, принадлежащих этому классу соединений.

На рис.3 представлена зависимость теоретически рассчитанных факторов удерживания от полученных по экспериментальным данным. Видно, что эти значения коррелируют с высоким коэффициентом корреляции.

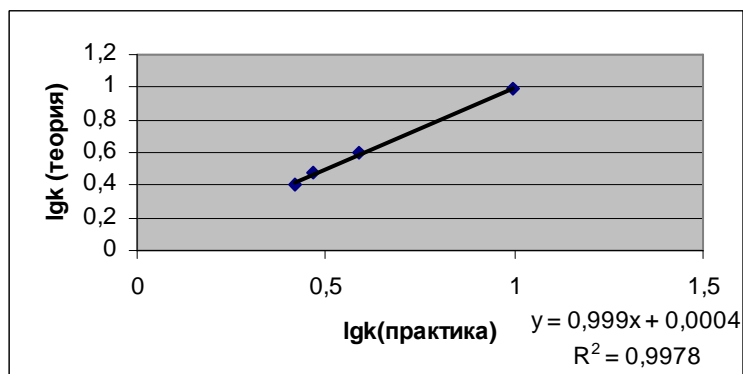


Рис. 3. Зависимость теоретически рассчитанных по уравнению $lgk = 0,1049\alpha - 1,1558$ от полученных из экспериментальных данных

Для изучения сорбции соединений на различных поверхностях рассчитывают энергетические вклады различных заместителей в молекуле, что позволяет предсказывать хроматографическое удерживания сложных по структуре сорбатов. Так, в таблице № 4 приведены разности свободных энергий сорбции производных изатина (стандарт – соединение №1).

Видно, что метильная группа (соединение № 2) вносит больший энергетический вклад в сорбцию, чем гидроксильная группа (соединение № 3). Введение гидрофобной этильной группы и заместителя с большой поляризуемостью (атома хлора) в молекулу сорбата (соединение № 4) приводит к значительному увеличению энергии сорбции на неполярном ССПС.

Таким образом, на сорбцию изатинов на нейтральном сверхсшитом полистироле из водно-ацетонитрильного элюента сильно влияют дисперсионные взаимодействия, а также специфические π - взаимодействия ароматических колец ССПС с молекулами сорбатов.

Таблица 4. Разность дифференциальных мольных свободных энергий сорбции Гиббса ($\delta(\Delta G)_{i,st}$)

| № | Структура | $-(\delta(\Delta G)_{i,st})$, Дж/моль |
|---|-----------|---|
| 1 | | 0 |
| 2 | | 965 |
| 3 | | 284 |
| 4 | | 3283 |

Данная работа выполнена при поддержке проекта 02.740.11.0650 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Список литературы

1. Шафигулин Р.В., Егорова К.В., Буланова А.В. Сорбция катехинов в условиях обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. физ. химии. 2010. Т.84. № 8. С. 1561-1567.

2. Шафигулин Р.В., Буланова А.В., Туманин А.Н., Пурыгин П.П. Удерживание некоторых производных индола в условиях обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т.9. Вып.1. С.99-103.

3. Сайфутдинов Б.Р., Курбатова С.В., Емельянова Н.С. Термодинамика сорбции производных 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4,5-тетразина в обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. физ. химии. 2010. Т.84. №4. С.760-766.

4. Курбатова С.В., Сайфутдинов Б.Р., Ларионов О.Г., Мешковая В.В. Зависимость удерживания от строения производных некоторых ароматических гетероциклов в обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. физ. химии. 2009. Т.83. №3. С.557-564.

5. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.

6. Сакодынский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука. 1977. 235 с.

7. Сайфутдинов Б.Р., Даванков В.А., Ильин М.М., Курбатова С.В. Закономерности сорбции некоторых ароматических гетероциклов из растворов на нанопористом сверхсшитом полистироле // Журн. физ. химии. 2010. Т.84. №9. С.1750-1756.

Власова Юлия Владимировна – магистр кафедры физической химии и хроматографии, Самарский государственный университет, тел. (846)334-54-47, факс (846)334-54-17

Шафигулин Роман Владимирович - к.х.н., кафедры общей химии и хроматографии, Самарский государственный университет, тел. (846)334-54-47, факс (846)334-54-17

Буланова Анджела Владимировна – д.х.н., профессор кафедры общей химии и хроматографии, Самарский государственный университет, г. Самара

Пурегин Петр Петрович – д.х.н., профессор кафедры органической химии Самарский государственный университет, Самара

Туманин Александр Николаевич - ассистент кафедры органической химии, Самарский государственный университет, г. Самара

Vlasova Yuliy V. – magistr of department physical chemistry and chromatography, Samara State University, Samara

Shafigulin Roman V. - Candidate of science Chemistry, assistant of department physical chemistry and chromatography, Samara State University, E-mail: shafiro@mail.ru

Bulanova Andgela V. - doctor of science Chemistry, professor of department physical chemistry and chromatography, Samara State University, Samara

Purigin Petr P. - doctor of science Chemistry, professor of department organic chemistry, Samara State University, Samara

Tumanin Alexander N. - assistant of department organic chemistry, Samara State University, Samara