

УДК 541.183:678.664

СОРБЦИЯ ЦВИТТЕР-ИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ СВЕРХСШИТЫМ ПОЛИСТИРОЛОМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

П.А. Кебец, Ю.В. Леоненко, М.В. Малоземов, П.Н. Нестеренко

(кафедра аналитической химии)

Изучена сорбция цвиттер-ионных красителей метилового оранжевого и патентованного синего из водных растворов сверхсшитым полистиролом (ССПС). Установлено, что добавка сильного электролита в раствор увеличивает их сорбируемость.

Сверхсшитый полистирол (ССПС) является эффективным сорбентом разных полярных органических веществ из водных растворов, таких как фенолы [1, 2], алифатические амины [3], диоксифенолы [4] и органические красители [5]. Благодаря высокому сродству ССПС к ароматическим соединениям [6], ССПС может быть использован в качестве матрицы для получения динамически модифицированных сорбентов, используемых в ионной хроматографии. Ранее путем динамического модифицирования цвиттер-ионным красителем метиловым оранжевым (МО) был получен высокоселективный ионообменник для разделения катионов щелочных и щелочно-земельных металлов, а также для одновременного разделения неорганических катионов и анионов [7].

Таким образом, создание сорбентов путем модифицирования поверхности ССПС цвиттер-ионными молекулами – технически простой и удобный метод получения цвиттер-ионных сорбентов. Предварительные выводы о стабильности и количественных характеристиках адсорбированного слоя и о процессах, протекающих на поверхности сорбента, можно сделать на основании изучения изотерм адсорбции [8]. В данной работе была изучена сорбция двух цвиттер-ионных красителей – метилового оранжевого (МО) и патентованного синего (ПС) на ССПС из водных растворов с добавкой хлорида калия и без нее.

Экспериментальная часть

Исходные растворы красителей с концентрацией 10 ммоль/л готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде. Для изменения ионной силы раствора использовали раствор хлорида калия с концентрацией 1 моль/л квалификации “ч.д.а.” (“Реахим”, Москва). В качестве сорбента использовали сверхсшитый полистирол MN-200 (“Purolite Int. Ltd”, Великобритания) с размером частиц 0,3–1,2 мм и удельной поверхностью 800–1000 м²/г.

Методика сорбции в статических условиях. Точные навески сорбента массой 20 мг помещали в пробирки емкостью 10 мл, добавляли необходимое количество раствора хлорида калия, водного раствора красителя и дистиллированной воды. Пробирки герметично закрывали и встряхивали до установления равновесия. После этого декантацией отделяли раствор от сорбента, концентрацию красителей в водной фазе определяли на спектрофотометре “UV-2201” (“Shimadzu”, Япония). Удельную сорбцию красителя рассчитывали по формуле

$$a = (c_0 - c)V/m_c$$

где a – удельная адсорбция красителя, ммоль/г; c_0 и c – соответственно исходная и равновесная концентрации красителя в растворе, ммоль/л; V – объем водного раствора, л; m_c – масса навески сорбента, г.

Обсуждение результатов

Красители МО и ПС представляют собой цвиттер-ионные ароматические молекулы в состав которых входят сульфо- и аминогруппы (рис. 1). Ввиду интенсивного поглощения в видимой области спектра, удобным способом определения концентрации красителя в растворе является спектрофотометрия.



Рис. 1. Структурные формулы красителей

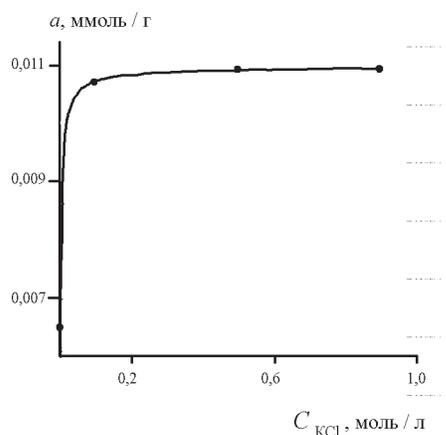


Рис. 2. Зависимость удельной адсорбции ПС на ССПС из водного раствора от концентрации хлорида калия ($c_{\text{ПС}} = 0,5$ ммоль/л; $m_c = 0,020$ г; $V = 5$ мл)

Для количественного определения содержания красителей в растворах использовали максимумы поглощения в спектральных областях при 467 и 630,5 нм в случае МО и ПС соответственно.

Как было показано ранее [2], ССПС отличается высокой скоростью установления сорбционного равновесия. Так, при сорбции цвиттер-ионных красителей из водного раствора равновесие достигается за несколько минут. Обычно хроматографическое разделение ионов на цвиттер-ионообменниках проводят с использованием разбавленных растворов сильных электролитов, поэтому было изучено влияние присутствия сильного электролита в растворе красителя на адсорбцию последнего. Увеличение концентрации хлорида калия в растворе вплоть до 0,1 моль/л приводит к существенному увеличению адсорбции цвиттер-ионных красителей на ССПС (рис. 2). Следует также отметить, что при более высоких концентрациях красителей в растворе увеличение ионной силы раствора может приводить к уменьшению их растворимости за счет высаливающего эффекта.

Известно, что ССПС в водных растворах проявляет анионообменные свойства [9, 10], следовательно,

его поверхность заряжена отрицательно. С одной стороны, с увеличением ионной силы заряды на поверхности экранируются, и их вклад во взаимодействие с заряженными молекулами уменьшается. С другой стороны, с увеличением ионной силы происходит экранирование заряженных групп красителя и наблюдается увеличение адсорбции красителей на гидрофобную поверхность. Таким образом, увеличение концентрации сильного электролита увеличивает адсорбцию цвиттер-ионных красителей на ССПС, поэтому стабильность адсорбированного слоя в условиях ионной хроматографии будет выше при использовании в качестве элюентов растворов электролитов.

Изотермы адсорбции красителей были получены как в присутствии хлорида калия в растворе, так и без него (рис. 3). Как видно из представленных рисунков, изотермы для ПС и МО имеют схожий характер. В области равновесных концентраций красителей в водном растворе изотермы линейны. Основные физико-химические параметры адсорбции (таблица) были рассчитаны методом наименьших квадратов с использованием линейной формы уравнения Ленгмюра:

$$1/a = 1/a_m + 1/Dc,$$

где a – удельная адсорбция красителя, ммоль/г; c – равновесная концентрация красителя в водном растворе, ммоль/л; a_m – сорбционная емкость сорбента, ммоль/г, D – коэффициент распределения, л/г.

По методике [1] определены константы сорбционного равновесия (K_i) и изменения стандартной энергии Гиббса (таблица) с использованием следующих уравнений:

$$K_i = D/V_a,$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_i,$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – стандартная температура, V_a – суммарный удельный объем сорбированных веществ (для ССПС (MN-200) ~0,5 мл/г [1]).

Физико-химические параметры сорбции цвиттер-ионных красителей из водного раствора

Сорбат	Фенол [11]	2-Нитрофенол [11]	ПС	МО
a_m , ммоль/г	–	–	0,29	0,57
D , л/г	1,32	21,7	33,33	45,45
K_i , л/г	4000	43400	66666	90900
$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	20,2	26,0	27,5	28,3

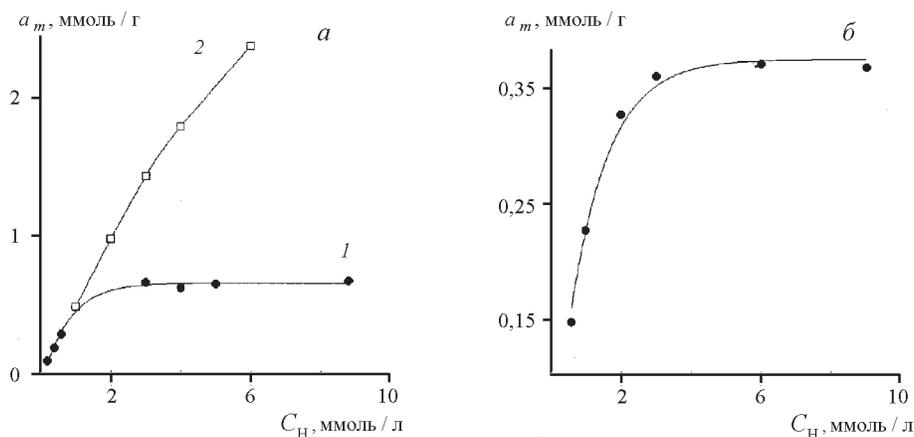


Рис. 3. Изотермы адсорбции МО (а) и ПС (б) на ССПС из водных растворов при $C_{\text{КСЛ}}$, М: 1 – 0, 2 – 0,1 ($m_c = 0,020$ г; $V = 5$ мл)

Полученные данные позволяют сделать вывод, что изученные цвиттер-ионные красители обладают большим сродством к ССПС, чем производные фенолов, изученные ранее [11]. Это объясняется, по-видимому, большей гидрофобностью молекул, так как несмотря на наличие ионогенных групп в их состав входит более одного ароматического кольца.

Полученные нами данные свидетельствуют о высоком сродстве ССПС к ароматическим цвиттер-ионным красителям. При этом как расчетная, так и

наблюдаемая сорбционная емкость по отношению к МО примерно в два раза выше, чем по отношению к ПС (рис. 3, таблица), что можно объяснить различием в размерах молекул. Таким образом, модифицирование поверхности ССПС изученными цвиттер-ионными красителями, является технически простым способом получения стабильных неподвижных фаз для ионной хроматографии.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук М.Г. Киселевой (Институт питания, РАМН) за предоставленный краситель патентованный синий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихомирова Т.И., Хрящевский А.В., Фадеева В.И. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. **40**. С. 365.
2. Tsyin G.I., Kovalev I.A., Nesterenko P.N. et al. // Separation science and Technol. 2003. **33**. N 1. P.11.
3. Тихомирова Т.И., Нестеренко П.Н., Хрящевский А.В., Фадеева В.И. // ЖФХ. 2001. **75**. № 4. С. 617.
4. Пеннер Н.А., Нестеренко П.Н., Рыбалко М.А. // ЖАХ. 2001. **56**. № 10. С. 1067.
5. Даванков В.А., Волинская А.В., Цюрупа М.П. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1980. **22**. № 10. С. 746.
6. Penner N.A., Nesterenko P.N., Ilyin M.M. et al. // Chromatographia. 1999. **50**. P. 611.
7. Kiseleva M.G., Radchenko L.V., Nesterenko P.N. // J. Chromatogr. A. 2001. **920**. P. 79.
8. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. Адсорбция органических веществ из воды. Л., 1990.
9. Penner N.A., Nesterenko P.N. // Anal. Comm. 1999. **36**. P. 199.
10. Penner N.A., Nesterenko P.N. // J. Chromatogr. A. 2000. **884**. P. 41.
11. Хрящевский А.В. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1997.

Поступила в редакцию 14.04.05

SORPTION OF ZWITTERIONIC DYES ON HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

P.A. Kebets, Yu.V. Leonenko, M.V. Malozemov, P.N. Nesterenko

(Division of Analytical chemistry)

The sorption of methyl orange and patented blue zwitterionic dyes investigated from water solutions on hypercrosslinked polystyrene (HCPS). It was shown that additives of strong electrolytes increased the dye sorption.