

определяемое в первую очередь количеством фиксированных ионогенных групп сорбента, приходящихся на одну молекулу белка [10]. Продемонстрирована связь эффективности разделения белковой смеси во фронтально-вытеснительном процессе с механизмом многокомпонентной сорбции. Показано, что только при реализации чисто конкурентного механизма сорбции белков становится возможным во фронтальных режимах хроматографического процесс насыщать сорбент избирательно сорбируемым белком [11].

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского Научного центра (Инициативный проект №21).

Список литературы

1. Самсонов Г.В. Сорбция и хроматография антибиотиков. –М., Л.: Изд.АН СССР, 1960.–175 с.
2. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. – Л.: Наука, 1979.–286 с.
3. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. –Л.: Наука, 1986.–229 с.
4. Samsonov G.V. Ion exchange sorption and preparative chromatography of biologically active molecules. –New York, London: Plenum Press Co, 1986. –163 p.
5. Demin A.A., Melenevsky A.T., Papukova K.P., Samsonov G.V. // European Polymer J. – 2001.- V.37, №1, - С.113-117.
6. Папукова К.П., Демин А.А., Соловьев А.А., Никифорова Е.С., Самсонов Г.В., Сучкова Г.А. //Высокомолек. соед. -1995. -Т.А37, №10. -С.1644-1648.
7. Папукова К.П., Демин А.А., Никифорова Е.С. //Высокомолек. соед. -2000. –Т.Б42, №11. –С.1936–1940.
8. Папукова К.П., Никифорова Е.С., Демин А.А., Самсонов Г.В. //Журн. прикл. химии. - 2000 - Т.73, №4.- С.631-633.
9. Demin A.A., Mogilevskaya A.D., Samsonov G.V. // J.of Chromatography A. –1997. –V. 760. –P.105–115.
10. Демин А.А., Папукова К.П., Никифорова Е.С., Самсонов Г.В.. //Журнал физ. химии. – 2000. –Т. 74, №4. –С.689–693.
11. Демин А.А., Папукова К.П., Никифорова Е.С., Павлова Е.Н. // Журн. прикл. химии. Принята к публикации.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ИОННОГО ОБМЕНА В РАМКАХ ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННОГО СТРОЕНИЯ ЗЕРНА ИОНИТА

Гагарин А.Н., Фералонтов Н.Б., Парбузина Л.Р.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

С позиции термодинамики равновесие ионного обмена между ионитом и раствором смеси электролитов должно описываться термодинамической константой ионного обмена:

$$K_A^B = \frac{a_{AX}}{a_{BX}} \cdot \frac{\bar{a}_{BR}}{\bar{a}_{AR}} \quad (1)$$

где a_{AX} и a_{BX} - активности электролитов AX и BX во внешнем растворе, а \bar{a}_{AR} и \bar{a}_{BR} - активности соответствующих ионных форм в ионите.

Однако невозможность определить активности обменных групп вынуждает исследователей использовать упрощенные выражения, содержащие параметры, которые можно определить на практике. В первую очередь это так называемый коэффициент разделения:

$$\alpha_A^B = \frac{x_{AX}}{x_{BX}} \cdot \frac{y_{BR}}{y_{AR}} \quad (2)$$

где x_{AX} и x_{BX} - доли электролитов AX и BX во внешнем растворе, а y_{AR} и y_{BR} - доли соответствующих ионных форм в ионите.

Часто также используются коэффициент равновесия и исправленный коэффициент равновесия:

$$\tilde{K}_A^B = \frac{C_{AX}}{C_{BX}} \cdot \frac{\bar{C}_{BR}}{\bar{C}_{AR}} \quad (3)$$

$$\tilde{K}_A^B = \frac{a_{AX}}{a_{BX}} \cdot \frac{\bar{m}_{BR}}{\bar{m}_{AR}} \quad (4)$$

где C_{AX} и C_{BX} - нормальная концентрация электролитов AX и BX во внешнем растворе, \bar{C}_{AR} и \bar{C}_{BR} - нормальная концентрация ионных форм AR и BR в зерне ионита, \bar{m}_{AR} и \bar{m}_{BR} - моляльные концентрации ионных форм AR и BR в зерне ионита. Все формулы записаны для случая 1-1 электролитов.

В Московском государственном университете уже около десяти лет разрабатывается теория растворов сшитых полиэлектролитов (РСПЭ) [1]. В рамках этой теории зерно ионита принимается двухфазным, состоящим из раствора, аналогичного по составу внешнему, и РСПЭ, в котором можно определить активности ионообменных групп в набухшем ионите, и, следовательно, определить термодинамическую константу ионного обмена. При таком подходе сульфокатионит КУ-2х8 в смешанной К-Н форме можно представлять как раствор смеси этилбензолсульфокислоты и этилбензолсульфата калия. В этом случае их средние моляльные коэффициенты активности в смеси можно определить по правилу Здановского [2] если известны эти коэффициенты для чистых растворов, и далее активности полярных групп ионита - по следующим формулам:

$$\bar{a}_{RH} = \bar{\gamma}_{RH}^{\pm 2} \cdot \bar{m}_{R^-} \cdot \bar{m}_{H^+} \quad (5)$$

$$\bar{a}_{RK} = \bar{\gamma}_{RK}^{\pm 2} \cdot \bar{m}_{R^-} \cdot \bar{m}_{K^+} \quad (6)$$

где $\bar{\gamma}_{RH}^{\pm}$, $\bar{\gamma}_{RK}^{\pm}$ - средние моляльные коэффициенты активности Н- и К-форм этилбензолсульфата соответственно, \bar{m}_{R^-} , \bar{m}_{H^+} и \bar{m}_{K^+} - моляльные концентрации соответствующих ионов в фазе РСПЭ. Тогда можем записать константу ионного обмена в следующем виде:

$$K_H^K = \frac{a_{HCl}}{a_{KCl}} \cdot \frac{\bar{\gamma}_{RK}^{\pm 2} \cdot \bar{m}_{R^-} \cdot \bar{m}_{K^+}}{\bar{\gamma}_{RH}^{\pm 2} \cdot \bar{m}_{R^-} \cdot \bar{m}_{H^+}} = \frac{a_{HCl}}{a_{KCl}} \cdot \frac{\bar{\gamma}_{RK}^{\pm 2} \cdot (1-X)}{\bar{\gamma}_{RH}^{\pm 2} \cdot X} \quad (7)$$

где X - доля RH групп от общего числа групп в ионите.

Вычисленные таким образом из экспериментальных данных, константы для разных составов в системе ионит КУ-2х8-НСI-KCl представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Термодинамические константы ионного обмена для системы КУ-2х8-НСI-KCl.

| № | m_{KCl} | $m_{НСI}$ | a_w | X_{RK} | X_{RH} | K_H^K |
|----|-----------|-----------|-------|----------|----------|---------|
| 1 | 0.097 | 0.337 | 0.985 | 0.395 | 0.605 | 1.6 |
| 2 | 0.097 | 0.227 | 0.985 | 0.402 | 0.598 | 1.1 |
| 3 | 0.188 | 0.212 | 0.987 | 0.642 | 0.358 | 1.4 |
| 4 | 0.188 | 0.212 | 0.987 | 0.653 | 0.347 | 1.5 |
| 5 | 0.304 | 0.108 | 0.987 | 0.818 | 0.182 | 1.0 |
| 6 | 0.304 | 0.108 | 0.987 | 0.821 | 0.179 | 1.0 |
| 7 | 0.377 | 0.046 | 0.986 | 0.921 | 0.079 | 1.0 |
| 8 | 0.377 | 0.046 | 0.986 | 0.923 | 0.077 | 1.0 |
| 9 | 0.290 | 0.944 | 0.955 | 0.367 | 0.633 | 1.7 |
| 10 | 0.290 | 0.944 | 0.955 | 0.373 | 0.627 | 1.7 |
| 11 | 0.547 | 0.604 | 0.960 | 0.637 | 0.358 | 1.7 |
| 12 | 0.547 | 0.604 | 0.960 | 0.650 | 0.364 | 1.7 |
| 13 | 0.605 | 0.626 | 0.957 | 0.626 | 0.374 | 1.5 |
| 14 | 0.605 | 0.626 | 0.957 | 0.624 | 0.376 | 1.5 |
| 15 | 0.919 | 0.306 | 0.959 | 0.822 | 0.182 | 1.3 |
| 16 | 0.919 | 0.306 | 0.959 | 0.815 | 0.171 | 1.3 |

Среднее значение термодинамической константы равновесия по этим экспериментам составляет $K_H^K = 1.4 \pm 0.4$.

Существуют так же случаи, когда электролиты из внешнего раствора необменно сорбируются ионитом, например, при равновесии анионита АВ17х8 со смесью HCl и HNO₃. Выражение для термодинамической константы равновесия при этом записывается так же, как и в уравнении (7). Но в этом случае приходится решать задачу определения средних моляльных коэффициентов активностей для четырехкомпонентной смеси. Для того, чтобы определить их по правилу Здановского, необходимо знать состав зерна ионита, и в первую очередь - количества необменно поглощенных электролитов. Эта проблема решается в рамках теории растворов сшитых полиэлектролитов [3], что позволяет найти значения средних моляльных коэффициентов активностей и вычислить константу ионообменного равновесия.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ВНИИ -00-15-97346.

Список литературы.

1. Фералонтов Н.Б., Парбузина Л.Р., Горшков В.И., Струсовская Н.Л., Гагарин А.Н. Равновесие в системе вода – электролит – сшитый полиэлектролит.// Теория и практика сорбционных процессов. Сб. статей/ под ред. Г.А. Чикина -Воронеж –1999г. – Вып. 25. -С. 74-82.
2. Микулин Г.И., Вознесенская И.Е. Теория растворов электролитов, подчиняющихся правилу Здановского.// Вопросы физической химии растворов электролитов. Сб. статей – под ред. Г.И. Микулина –Ленинград –«Химия» -1968г. С. 304.
3. Фералонтов Н.Б., Горшков В.И., Парбузина Л.Р., Гавлина О.Т., Струсовская Н.Л., Троров Х.Т. Ионитно-экстракционный способ разделения электролитов. Теория и эксперимент.// Теория и практика сорбционных процессов. Сб. статей/ под ред. Г.А. Чикина -Воронеж –1998г. –Вып. 23. С. 10-24.