



УДК 547.558.82

Ф. Н. КАПУЦКИЙ, Г. Л. СТАРОБИНЕЦ, В. М. СИДЕРКО,
В. И. ТОРГАШОВ, Н. М. ЛИНКЕВИЧ

ОБМЕННАЯ СОРБЦИЯ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ НАТРИЕВОЙ СОЛЮ СУЛЬФАТА МАННАНА

Натриевая соль сульфата маннана (NaCM) [1], успешно прошедшая недавно клинические испытания в качестве антиатеросклеротического препарата, представляет собой несшитый водорастворимый сульфокатионит в солевой форме натрия. Следует полагать, что катионообменные процессы, протекающие при систематическом применении этого препарата, оказывают влияние на солевой состав кровяной плазмы. Однако ионообменные свойства этого катионита не изучены. В настоящем

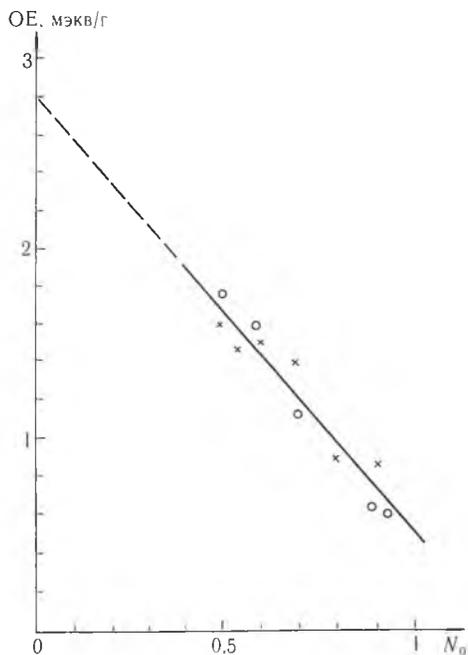


Рис. 1. Зависимость обменной емкости ионита при обмене Ca^{2+} — NaCM от состава смешанного растворителя

сообщении представлены результаты, полученные при изучении на этом катионите ионообменных равновесий Ca^{2+} — Na^{+} и Sr^{2+} — Na^{+} в водно-этанольных средах переменного состава. Нами установлено, что при мольной доле спирта (N_0), равной 0,6 и выше, растворимостью полиэлектролита можно пренебречь. Ионы Ca^{2+} содержатся в кровяной плазме в сравнительно высоких концентрациях [2]. Возможность появления в плазме ионов Sr^{2+} связана с загрязнением окружающей среды радиоактивным стронцием. Химические свойства обоих ионов очень близки. Поэтому изучение степени конкурентности обмена ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} представляется целесообразным для выяснения вопроса о способности полиэлектролита NaCM концентрировать и выносить ионы радиоактивного стронция из организма.

Маннан (β -1, 3, β -1, 4-полиманнопиранозил - D-манноза) — полисахарид микробного происхождения был получен на ПО «Белмедпрепараты» методом биотехнологии с использованием дрожжевого организма *Rhodotorula rubra* [3]. Сульфатирование маннана, получение натриевой соли сульфата маннана и его очистку проводили по методу, разработанному в НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета [4]. Среднемассовая молекулярная масса полисахарида была определена методом гель-проникающей хроматографии на колонке с носителем Toyopearl HW-500 и составила 8000. Содержание серы в препарате

определяли согласно [1]. Ионный обмен изучали при значениях N_0 , равных 0,6; 0,7 и 0,8, в статических условиях из растворов хлоридов кальция и стронция при 298 ± 1 К. Концентрацию двухзарядных катионов в исходных и равновесных растворах определяли трилонометрически [5]. Содержание ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} в фазе ионита контролировали трилонометрически после их вытеснения из полиэлектролита ионами водорода. Обменная емкость (ОЕ) ионита при обмене $\text{Me}^{2+} - \text{NaCM}$ возрастает с увеличением концентрации воды в смешанном растворителе. При экстраполяции зависимости $\text{ОЕ} - N_0$ на $N_0 = 0$ получено значение ОЕ, равное 2,8 экв/г, что соответствует ее величине, рассчитанной по содержанию серы (рис. 1).

Нами изучены коэффициенты избирательности обмена $K_{\text{Na}^+}^{\text{Ca}^{2+}}$ и $K_{\text{Na}^+}^{\text{Sr}^{2+}}$ в зависимости от степени заполнения фазы катионита ионами двухвалентных металлов. Расчеты величин $K_{\text{Na}^+}^{\text{Me}^{2+}}$ выполнены в соответствии с уравнением реакции:

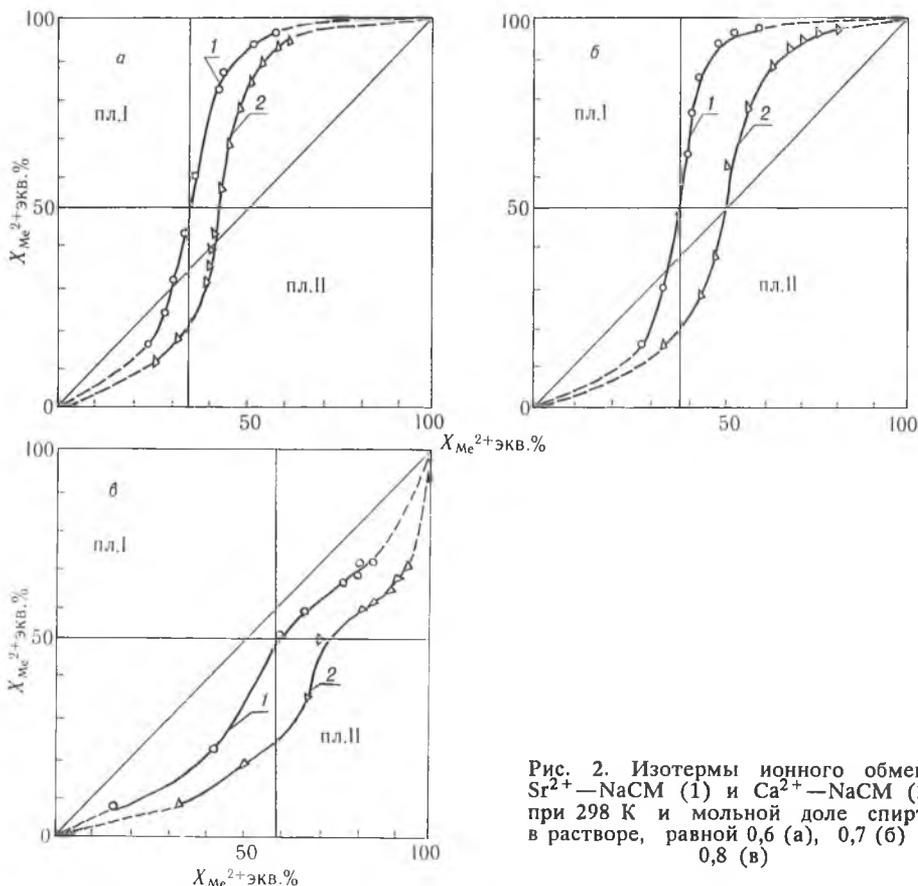


Рис. 2. Изотермы ионного обмена $\text{Sr}^{2+} - \text{NaCM}$ (1) и $\text{Ca}^{2+} - \text{NaCM}$ (2) при 298 К и мольной доле спирта в растворе, равной 0,6 (а), 0,7 (б) и 0,8 (в)

Для наглядности результаты расчетов изображены по методу квадратных диаграмм. На осях координат отложена процентная эквивалентная доля ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} в фазе катионита ($\bar{X} \cdot 100$) и в фазе равновесного раствора ($X \cdot 100$). Процентная эквивалентная доля иона натрия в каждой из фаз равна 100 - эквивалентная доля иона Me^{2+} .

Значения коэффициентов избирательности обмена в зависимости от степени заполнения фазы полиэлектролита ионом Me^{2+} могут быть рассчитаны по уравнению:

$$K_{\text{Na}^+}^{\frac{1}{2}\text{Me}^{2+}} = \frac{\bar{X}_{\text{Me}^{2+}} \cdot X_{\text{Na}^+}}{X_{\text{Me}^{2+}} \cdot \bar{X}_{\text{Na}^+}} = \frac{\text{пл. II}}{\text{пл. I}}, \quad (2)$$

где пл. II и пл. I (рис. 2) - значения площадей прямоугольников,

образованных при пересечении перпендикуляров, восстановленных из точек, соответствующих равновесным значениям X и \bar{X} . Изменение величины отношения площадей Π и I при варьировании концентрации Me^{2+} во внешнем растворе характеризует изменение избирательности обмена по мере заполнения фазы полиэлектролита входящим ионом. Из рис. 2 видно, что во всех изученных бинарных растворах изотерма $\bar{X}_{Sr^{2+}} - X_{Na^+}$ проходит выше изотермы $\bar{X}_{Ca^{2+}} - X_{Na^+}$, т. е. во всех случаях сродство иона стронция к полиэлектролиту выше сродства иона кальция. Далее из рис. 2 видно, что концентрация спирта в бинарном растворе оказывает сильное влияние на избирательность обмена $Me^{2+} - Na^+$ и на ее изменение с заполнением фазы полиэлектролита. При значениях N_0 ,

равных 0,6 и 0,7 (см. рис. 2,а и 2,б), значения $K_{Na^+}^{\frac{1}{2}Me^{2+}}$ больше единицы и возрастают с заполнением фазы катионита. Картина резко

меняется при значении $N_0 = 0,8$ (рис. 2,в). Значения $K_{Na^+}^{\frac{1}{2}Me^{2+}}$ для ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} становятся меньше единицы и продолжают уменьшаться по мере заполнения фазы полиэлектролита. Таким образом, необходимо выяснить, почему при высоких концентрациях спирта вхождение ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} в фазу катионита становится термодинамически невыгодным.

Привлечение теории избирательности ионного обмена Грегора [6] позволяет приблизиться к ответу на этот вопрос. Рассмотрим на основе этой теории обмен ионов $Sr^{2+} - Ca^{2+}$ в водном растворе. Значения констант избирательности $K_{Ca^{2+}}^{Sr^{2+}}$ в водно-спиртовых растворах были рассчитаны по уравнению:

$$K_{\frac{1}{2}Ca^{2+}}^{\frac{1}{2}Sr^{2+}} = K_{Na^+}^{\frac{1}{2}Sr^{2+}} / K_{Na^+}^{\frac{1}{2}Ca^{2+}} \quad (3)$$

для трех изученных водно-спиртовых растворов при заполнении фазы катионита на 50% ($X_{Sr} = 0,5$). При экстраполяции полученных данных на

$N_0 = 0$ было получено значение $K_{\frac{1}{2}Ca^{2+}}^{\frac{1}{2}Sr^{2+}}$, равное 5,0 ($\log K_{\frac{1}{2}Ca^{2+}}^{\frac{1}{2}Sr^{2+}} = 0,7$).

Опишем величину $K_{\frac{1}{2}Ca^{2+}}^{\frac{1}{2}Sr^{2+}}$ на основе теории Грегора [7]:

$$\log K_{\frac{1}{2}Ca^{2+}}^{\frac{1}{2}Sr^{2+}} = 0,43 \frac{p}{RT} (V_{e,Ca} - V_{e,Sr}) - \log \left(\frac{c_{Sr}}{c_{Ca}} \right) + \log \left(\frac{c_{Sr}}{c_{Ca}} \right), \quad (4)$$

где p — давление набухания полиэлектролита; $V_{e,Ca}$ и $V_{e,Sr}$ — эквивалентные объемы набухшего полиэлектролита в солевых формах ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} соответственно; $\bar{\gamma}_{Sr}/\bar{\gamma}_{Ca}$ — отношение коэффициентов активности обменивающихся ионов в фазе катионита; γ_{Sr}/γ_{Ca} — это же отношение в фазе внешнего равновесного раствора. В работе [8] выполнена оценка слагаемых уравнения (4). При этом использованы измеренные нами значения $V_{e,Ca}$ и $V_{e,Sr}$ и литературные данные о концентрационной зависимости коэффициентов активности хлоридов кальция и стронция в водных растворах [9]. Оказалось, что вклады первого и третьего

слагаемых уравнения (4) в $\log K_{\frac{1}{2}Ca^{2+}}^{\frac{1}{2}Sr^{2+}}$ пренебрежительно малы, причем вклад второго слагаемого при отношении концентраций ионов Sr^{2+} к концентрациям ионов Ca^{2+} , даже намного превышающем это отношение в фазе набухшего катионита, значительно меньше 0,70. Отсюда следует, что накопление ионов стронция и кальция в фазе полиэлектролита сопровождается дополнительным уменьшением коэффициентов активности обменивающихся ионов при преобладающей скорости этого уменьшения у ионов Sr^{2+} . Направивается мысль о комплекссообразовании ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} в фазе катионита с участием полисахаридных ОН-групп в качестве лигандов, причем менее гидратированный ион Sr^{2+} образует более прочные комплексы.

С целью дальнейшей проверки изложенных соображений нами изучена ионообменная сорбция ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} при очень малых заполнениях фазы полиэлектролита. По начальным наклонам изотерм

$\bar{X}_{\text{Me}^{2+}} - X_{\text{Me}^{2+}}$ рассчитаны значения K_d – коэффициентов межфазного распределения ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} при бесконечно малых заполнениях фазы катионита. На рис. 3 полученные данные нанесены в зависимости от обратной величины диэлектрической проницаемости ($1/\epsilon$) водно-этанольных растворов [10]. Видно, что изотермы $K_d - 1/\epsilon$ носят четко выраженный линейный характер, причем изотерма для ионов стронция расположена выше, чем для ионов кальция. Далее видно, что по мере возрастания концентрации спирта (т. е. с увеличением $1/\epsilon$) сродство обоих ионов к фазе катионита сильно ослабевает и нивелируется, а с понижением концентрации спирта ($1/\epsilon$ уменьшается) наблюдается сильное возрастание и дифференциация сродства обоих ионов к полиэлектролиту. Водно-этанольные смеси с высоким содержанием спирта – термодинамически невыгодные растворители NaCM , в которых поли-

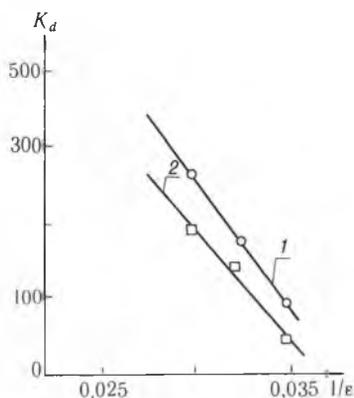


Рис. 3. Зависимость константы межфазного распределения ионов стронция (1) и кальция (2) от обратной величины диэлектрической проницаемости водно-этанольных растворов

электролит существует в виде жестких глобул с малой подвижностью участков полимерных цепей. В таких средах сродство ионов Me^{2+} к фазе полиэлектролита весьма невелико благодаря малой вероятности одновременного взаимодействия двухзарядного катиона с двумя ионогенными центрами катионита, а также благодаря ослаблению комплексообразования катионов с полисахаридными ОН-группами, которые заблокированы присутствующими в избытке молекулами спирта. Действительно, в таких средах сродство ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} к катиониту меньше сродства ионов Na^+ (см. рис. 2, в). По мере уменьшения концентрации спирта термодинамическая выгодность растворителя повышается, и глобулы полиэлектролита разрыхляются. Поэтому комплексообразование ионов Me^{2+} с полиэлектролитом улучшается не только благодаря подвижности отрезков цепей полиэлектролита, но и благодаря повышению реакционной способности полисахаридных ОН-групп.

При этом менее гидратированный ион стронция образует более прочные комплексы и проявляет более высокое сродство к ионогенным группам полиэлектролита. Этим может быть объяснена дифференциация сродства ионов кальция и стронция по мере приближения состава смешанного растворителя к индивидуальной воде.

Таким образом, имеется достаточно оснований в пользу заключения об избирательном сродстве натриевой соли сульфата маннана к иону стронция, которое возрастает с уменьшением концентрации спирта в бинарных водно-этанольных средах.

Список литературы

1. Торгашов В. И., Герте В., Капуцкий Ф. Н., Бильдюк е в и ч А. В. // Докл. АН БССР. 1989. Т. 33. № 11. С. 1017.
2. Новые волокнистые сорбенты медицинского назначения. Мн., 1978. С. 59.
3. Витовская Г. А. // Тез. докл. Всесоюз. науч. конф. Л., 1984. С. 10.
4. Азарова Л. А., Капуцкий Ф. Н., Торгашов В. И., Сятковский В. А. // Тез. докл. VIII Всесоюз. науч. симп. Киев, 1989. С. 82.
5. Тихонов В. Н. // ЖАХ. 1965. Т. 20. № 2. С. 214.
6. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. М., 1963. С. 151.
7. Гельферих Ф. Иониты. М., 1962. С. 152.
8. Капуцкий Ф. Н., Старобинец Г. Л., Сидерко В. М., Торгашов В. И. // Весці АН БССР. 1992. № 3.
9. Справочник по электрохимии. Л., 1981. С. 103.
10. Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М., 1977. С. 103.