

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФИКСИРОВАННОЙ ГРУППЫ И СТРУКТУРЫ ИОНТА НА РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ГЛИЦЕРИН — ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ — ФОРМАЛЬДЕГИД*

В предыдущем сообщении [1] показано, что смесь глицерина, этиленгликоля и формальдегида может быть разделена на колонках с сильно-кислотной катионообменной смолой методом распределительной хроматографии (в качестве элюента применялась вода). Для нахождения оптимальных условий разделения интересным представлялось изучить влияние ряда факторов, в том числе структуры ионита, природы его фиксированных групп на сорбционные свойства и разделение компонентов смеси.

Экспериментальная часть

Разделению подвергали водные растворы смеси глицерина, этиленгликоля и формальдегида, взятых в мольном отношении 1:1:1, по 0,5 ммоль каждого компонента. В качестве сорбентов использовали сульфополистирольный катионит Дауэкс-50W×12, карбоксильный катионит КБ-4, фосфорнокислый катионит КРФ-10 п, бифункциональный катионит конденсационного типа КУ-1. Дауэкс-50W, КБ-4, КУ-1 — промышленные образцы, свойства и способы получения которых подробно описаны в [2, 3]. КРФ-10 п — катионит аналитического назначения, представляющий собой продукт фосфорилирования сополимера стирола и п-ДВБ. Все катиониты были в водородной форме.

Подготовку катионитов к работе, а также определение обменной емкости и набухания проводили по известным методикам [2, 4]. Оптимальные размеры колонки (135×1,6 см) найдены для сульфокатионита на основании рассчитанных из кривых элюирования коэффициентов разделения и дисперсий пиков. Скорость элюирования 0,4—0,5 мл/мин. Фракции собирали объемом 5 мл. Количественное определение компонентов смеси проводили по методикам, описанным в [1].

Коэффициенты распределения рассчитывали по [5]. Свободный объем колонки определяли путем пропускания через нее 0,001 н. HCl [5].

Величины коэффициентов разделения определяли по формуле [6]

$$R = \frac{V_{\max}^2 \cdot V_{\max}^1}{\sigma_1 + \sigma_2},$$

где σ — дисперсия пиков, равная половине ширины данного пика на расстоянии $h_{\max} \cdot e^{-1/2}$ от базовой линии.

В случае полного разделения $R=2$, при $R<2$ пики налагаются друг на друга.

Результаты и их обсуждение

Поглощение сильно полярных органических соединений на ионитах при отсутствии специфических взаимодействий осуществляется, как правило, за счет распределения нейтральных молекул сорбата между раствором набухшего ионита и внешним раствором. В фазе катионита одна часть растворителя находится в «свободном» состоянии, а другая — образует сольватные оболочки фиксированных ионов и противоионов. Молярность неэлектролита, рассчитанная на весь растворитель, будет меньше в ионите, чем во внешнем растворе, в связи с чем неэлектролит

* Продолжение. См.: «Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.», 1979, № 1.

высаливается во внешний раствор. Высаливающее действие ионита по отношению к сорбируемым соединениям определяется полярностью их молекул ($\mu_{C_2H_6O_2}=2,17D$, $\mu_{CH_2O}=2,30D$, $\mu_{C_3H_5O_3}=2,67D$ [7]). Этиленгликоль, полярность молекул которого наименьшая, удерживается катионитами наиболее прочно (см. рисунок). Наблюдаемый нами порядок выхода компонентов смеси на колонках с различными катионитами, а также значения коэффициентов распределения этих соединений (табл. 1), меньшие единицы, указывают на распределительный механизм сорбции.

Таблица 1

Дисперсии пиков, коэффициенты распределения и разделения пар компонентов смеси глицерин — этиленгликоль — формальдегид на колонках ($135 \times 1,6$ см) с различными катионитами

Ионит	K			σ , мл			R		
	глицерин	этилен-гликоль	формальдегид	глицерин	этилен-гликоль	формальдегид	глицерин-формальдегид	глицерин-этилен-гликоль	этилен-гликоль-формальдегид
Д-50W×12	0,51	0,70	0,55	4,0	3,0	4,5	0,53	2,86	2,06
КРФ-10п	0,82	1,1	0,85	8,8	11,0	8,0	0,18	1,34	1,23
КБ-4	0,94	1,1	0,82	19,0	17,0	15,5	0,35	0,42	0,83
КУ-1	—	—	—	30,0	38,0	—	—	0,50	—

Экспериментальные данные показывают, что существует определенная связь между разделительной способностью катионообменных колонок и величинами констант диссоциации фиксированных групп ионита. С уменьшением $K_{дис.}$ ионогенных групп в ряду $-SO_3H > -PO_3H_2 > -COOH$ [8] величины коэффициентов распределения соединений, как правило, увеличиваются, а величины коэффициентов разделения пар компонентов смеси глицерин — этиленгликоль — формальдегид уменьшаются (табл. 1). По-видимому, наблюдаемая зависимость связана с различием величин набухания и плотности отрицательного заряда на матрице ионитов, что обусловлено различным сродством их к протону. Осмотическая активность противоионов H^+ в фазе слабокислотных катионитов и их набухаемость (табл. 2) будут меньше, чем в случае сульфокатионита.

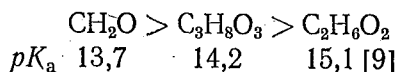
Таблица 2

Характеристики катионитов в Н-форме

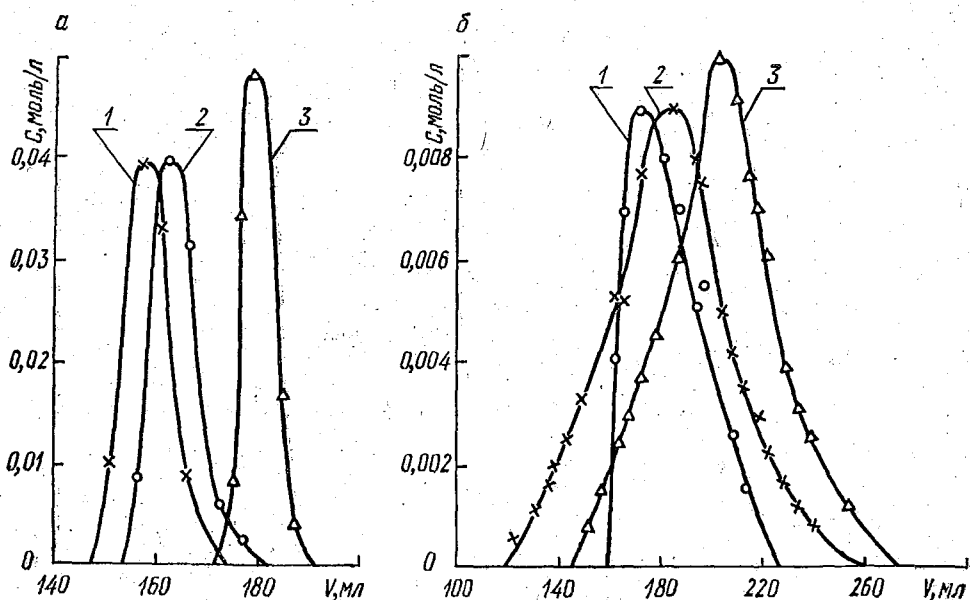
Ионит	Набухание, г/г	ОЕ, мг-экв/г	Зернение, меш.	V (свободный объем), мл
Д-50W×12	0,87	5,0	100/200	105
КРФ-10п	0,64	9,6	60/150	93,5
КБ-4	0,66	10,0	35/100	96,5
КУ-1	0,86	4,5	10/60	—

Однако количество «свободной» воды, которое не всегда изменяется параллельно с набуханием, в случае слабокислотных катионитов, по-видимому, больше, чем для сульфокатионита, насыщенного сильно гидратированным противоионом. В связи с этим величины коэффициентов распределения и дисперсий пиков глицерина, этиленгликоля, формальдегида возрастают при переходе от сульфокатионита к фосфорнокислому и карбоксильному катионитам (см. табл. 1).

При сорбции на катионообменных смолах имеет место эффект отталкивания между отрицательно заряженной матрицей ионита и отрицательно заряженными RO^- -группами спиртов, что вызывает ослабление дисперсионного взаимодействия, поскольку в водном растворе исследуемые соединения являются слабыми кислотами, способность которых к ионизации изменяется в такой последовательности:



В случае карбоксильного катионита, ионогенные группы которого являются хорошими акцепторами протонов, плотность отрицательного заряда на матрице будет меньше, чем для сульфокатионита. Следовательно, роль дисперсионного взаимодействия углеводородных радикалов спиртов и матрицы ионита должна быть более значительной для КБ-4, что наряду с увеличением количества «свободной» воды также является причиной роста коэффициентов распределения формальдегида и спиртов при переходе от сульфокатионита к карбоксильному катиониту. Дисперсионное взаимодействие углеводородной цепочки спиртов и матрицы ионита будет возрастать от формальдегида к глицерину, в то же время эффект электростатического отталкивания изменяется, согласно способности молекул к ионизации, и будет самым высоким для формальдегида и наименьшим для этиленгликоля. Исходя из сказанного, на карбоксильном катионите в отличие от сульфокатионита формальдегид должен удерживаться слабее глицерина, что и наблюдали при разделении смеси (см. рисунок, табл. 1). Суммарное действие противоположно направленных эффектов отталкивания и дисперсионного взаимодействия приводит к тому, что разделяемые соединения мало различаются по сорбционной способности, вследствие чего на карбоксильном катионите коэффициенты разделения пар компонентов меньше, чем на сульфокатионите (см. табл. 1).



Разделение смеси глицерина, формальдегида и этиленгликоля (3) на колонках ($135 \times 1,6$ см) с катионитом в водородной форме. Дауэкс-50w \times 12 (а) : 1 — глицерин, 2 — формальдегид; КБ-4 (б) : 1 — формальдегид; 2 — глицерин

Аналогичные рассуждения применимы и для фосфорнокислого катионита, который по способности фиксированных групп к ионизации, а следовательно, и по разделительной способности занимает промежуточное положение между сульфо- и карбоксильным катионитами.

Таким образом, данные показали, что природа фиксированных групп ионита, способность их к ионизации в значительной степени влияют на сорбционную способность и разделение компонентов смеси глицерин — этиленгликоль — формальдегид.

Структура матрицы ионита, несомненно, также должна оказывать определенное влияние на сорбцию и разделение спиртов. Представлялось интересным исследовать поведение смеси на катионите с поликонденсационным типом структуры. Известно, что поликонденсационные смолы обладают рядом преимуществ перед полимеризационными в отношении избирательного поглощения ионов и молекул органических веществ [10], так как при поликонденсации первоначально образуются лишь низкомолекулярные линейные олигополимеры, длина цепи которых составляет меньшую величину, чем у обычных полимеризационных сшитых полиэлектролитов. В результате уменьшается степень регулярности сетчатой структуры ионита, что способствует расположению вблизи сорбированной молекулы разнообразных группировок матрицы ионообменника, возникновению дополнительных неионных связей и увеличению их числа. Таким образом, катионит поликонденсационного типа должен обладать повышенным сродством к молекулам разделяемых органических веществ. Действительно, катионит КУ-1 по отношению к разделяемым веществам занимает среди исследованных катионитов особое положение. При разделении на КУ-1 формальдегид удерживается смолой настолько прочно, что вымывается водой лишь частично (~на 35%), а глицерин и этиленгликоль выходят очень размытыми пиками (см. табл. 1). Большая ширина пиков спиртов и необратимость сорбции формальдегида, обусловленные поликонденсационным типом структуры ионита, являются недостатком этого катионита при использовании его в хроматографических разделениях формальдегида и спиртов, а также и других органических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Власова В. И., Соосновская А. А., Петряев Е. П.—«Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.», 1979, № 1, 34.
2. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М., 1960, 85.
3. Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. Л., 1966.
4. Старобинец Г. Л., Мечковский С. А.—«ЖАХ», 1961, 16, 319.
5. Римап Р., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. М., 1973, 168, 177.
6. Hamilton P. B., Vogne D. C., Anderson R. A.—«Analyt. Chem.», 1960, 32, 1782.
7. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по диллюционным моментам. М., 1971.
8. Лурье А. Сорбенты и хроматографические носители (справочник). М., 1972, 29.
9. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М., Л., 1964.
10. Москвичев Б. В., Самсонов Г. В. Термодинамика ионного обмена. Минск, 1968, 167.

Поступила в редакцию
24/VI 1978 г.

Кафедра радиационной химии
и химической технологии