

УДК 544.344.3.012-14

ДВУХФАЗНЫЕ ВОДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ-425 И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Н. В. Ефимова, А. П. Красноперова

Исследовано фазообразование в системах полипропиленгликоль-425– неорганическая соль – вода в интервале температур 298.15 К — 318.15.

Обсуждается влияние на процессы фазообразования природы фазообразующей соли и температуры.

Ключевые слова: полипропиленгликоль-425, фазообразование, водно - солевые системы, соли-высаливатели, фазовая диаграмма, бинадаль.

Введение

Экстракционные методы широко используются в промышленности ядерных материалов, в гидрометаллургии, технологии редких металлов и получении особо чистых веществ. Однако, несмотря на это, им присущ ряд недостатков, основной из которых - применение пожароопасных и токсичных органических растворителей, поэтому все большее распространение при создании экстракционных систем находят принципы «зеленой химии»[1-4]. Согласно принципам «зеленой химии» существенное значение имеет выбор растворителя. Растворитель должен быть относительно нетоксичным и безвредным, не горючим и не вызывающим коррозии оборудования. Он должен быть удерживаем, то есть не выделяться в окружающую среду.

В настоящее время интенсивно разрабатывается новый метод экстракции в системах с двумя несмешивающимися водными фазами («зеленая экстракция») [5-15]. Гетерогенность достигается благодаря тому, что в систему вводится водорастворимый полимер (наиболее часто используются полиэтиленгликоли (ПЭГ), поливиниловый спирт, поливинилпирролидон и др.) и неорганическая соль – фазообразователь. В результате система расслаивается на две водные несмешивающиеся фазы. Верхний слой содержит насыщенный водный раствор полимера, выполняющего функцию органической фазы в традиционной экстракции, а нижний слой насыщен солью – фазообразователем. Эти жидкость - жидкостные экстракционные системы обладают целым рядом уникальных преимуществ перед традиционными: используемые полимеры легко разлагаются биологическими микроорганизмами; при формировании экстракционной системы не требуется добавления органического растворителя; в качестве экстрагентов могут быть использованы неорганические анионы. Кроме того, важным преимуществом экстракционных систем с водорастворимыми полимерами, когда обе фазы содержат значительные количества воды, является незначительное влияние гидратации на перенос экстрагируемого вещества из одной фазы в другую[7,10].

Экстракционные системы на основе водорастворимых полимеров нашли широкое применение в биотехнологии [5,6]. В работах [11-15] показано, что такие системы могут быть использованы для извлечения и концентрирования радионуклидов

В литературе практически отсутствуют данные о возможности использования полипропиленгликоля с молекулярной массой 425 (ППГ-425) для создания экстракционных систем для выделения и концентрирования радионуклидов.

Известно, что ППГ- 425 в водных растворах других полимеров и в присутствии солей способен образовывать водные двухфазные системы. [5,6,16-24]. Двухфазные водные системы, образующиеся при высаливании ППГ- 425, успешно используются для извлечения и концентрирования биологически активных веществ [5,6].

В то же время, вопросы фазообразования в системах на основе ППГ-425 исследованы недостаточно.

В настоящей работе исследованы условия фазообразования в системах ППГ- 425 – соль – вода в зависимости от природы фазообразующей соли и температуры с целью дальнейшего использования их для экстракционного извлечения радионуклидов.

Экспериментальная часть

В работе был использован ППГ- 425 производства фирмы «Merck» (Germany), который дополнительной очистке не подвергался. В качестве фазообразующих солей были использованы предварительно очищенные Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaCl , K_2CO_3 , KCl и NaNO_3 . Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

Фазовые равновесия при температурах 298.15, 308.15 и 318.15 К изучали методом титрования водного раствора ППГ- 425 растворами исследуемых солей в воздушном термостате. Титрование проводили до устойчивого помутнения системы, которое контролировали визуально.

Результаты и обсуждение

Для описания фазовых равновесий были использованы фазовые диаграммы, показывающие соотношение компонентов, при которых происходит разделение фаз. Разделение фаз происходит лишь в том случае, если концентрация полимера и соли превышают определенную критическую величину, в то время как другие смеси, соответствующие более низким концентрациям, дают гомогенный раствор. Сплошная кривая, отделяющая двухфазную область от однофазной, получила название бинодали.

На основании экспериментальных данных построены фазовые диаграммы, отражающие влияние природы фазообразующей соли и температуры на положение бинодальных кривых в изученных системах (рис. 1-3).

Как видно из рис. (1,2) на ширину области гетерогенности влияет как природа катиона, так и природа аниона.

По способности к высаливанию ППГ-425 из водных растворов изученные анионы можно расположить в следующий ряд (рис.1):



Из этого ряда следует, что анионы меньшего размера и большего заряда обладают большей высаливающей способностью. Этот ряд хорошо согласуется с рядом, полученным при исследовании процессов фазообразования в водно-солевых системах на основе ПЭГ [7, 11,12].

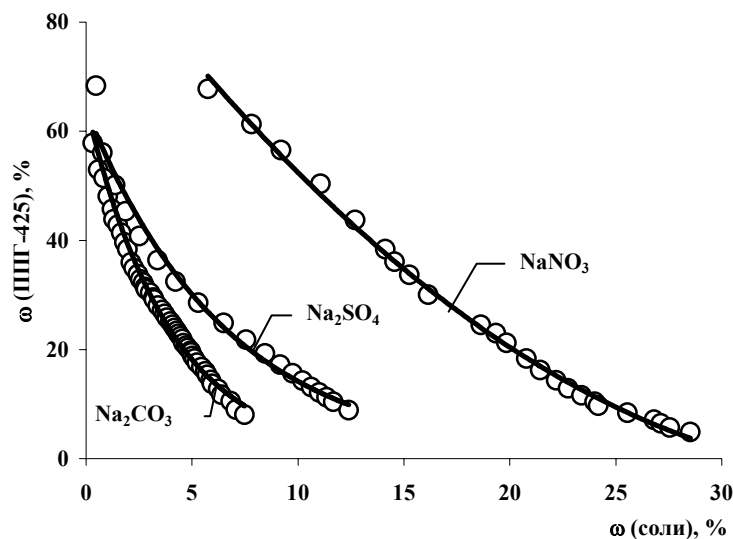


Рис. 1. Фазовые диаграммы систем ППГ-425 – соль – вода при 298 К

В то же время, при исследовании фазообразования в водных растворах ПЭГ было показано [7, 10, 11], что природа катиона практически не влияет на способность соли высаливать ПЭГ из водных растворов. Нами обнаружено, что природа аниона хотя и играет ведущую роль, однако, и природа катиона так же сказывается на ширине области гетерогенности системы ППГ-425 – соль - вода (рис.2).

Анализ собственных и литературных данных [7-12] свидетельствует о том, что способность к расслаиванию водных систем связана с разностью энергий гидратации и сольватации фазообразующей соли. При этом, чем лучше гидратирована соль и хуже сольватирована, тем меньшая концентрация соли необходима для образования двух фаз.

Возможны два механизма расслаивания водных растворов ППГ: усиление гидрофобных взаимодействий в полипропиленгликолиевой цепи за счет ее дегидратации (дефицит воды, необходимой для гидратации ППГ) и изменение конформации цепи ППГ-425 при взаимодействии гидрофобных анионов с молекулами ППГ-425, вследствие чего уменьшается растворимость ППГ-425.

Одним из факторов, влияющим на фазовые разделения в системах, является температура. С ростом температуры область гетерогенности расширяется, уменьшается количество соли, необходимое для расслаивания системы (рис. 3). Так, например, 20%-ный раствор ППГ расслаивается при содержании карбоната натрия 2.5% (298.15 К), 1.2% (308.15 К) и 0.6% (318.15 К).

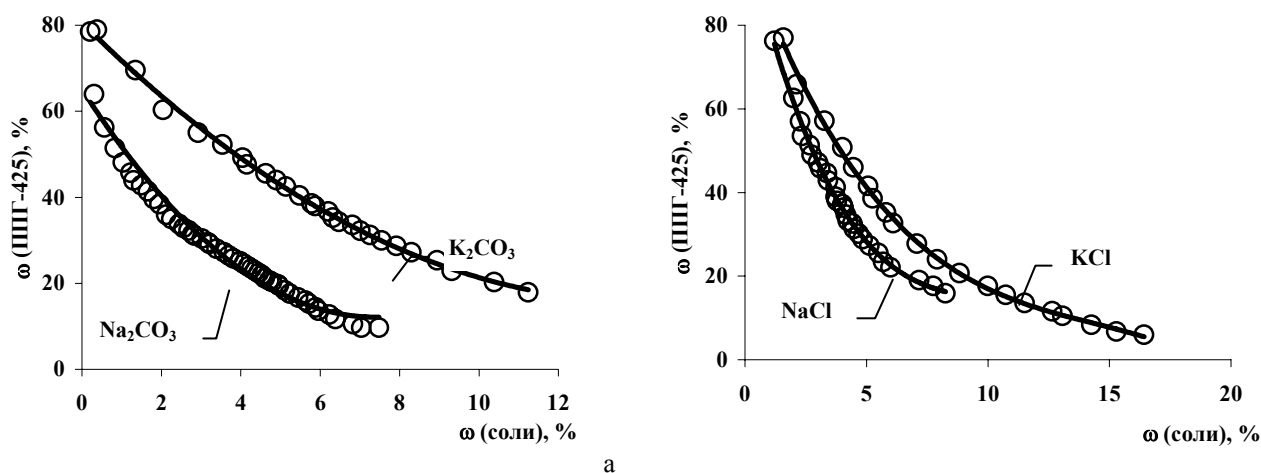


Рис. 2. Влияние природы катиона на область гетерогенности систем:

- а) ППГ-425 – Na₂CO₃ – вода, ППГ-425 – K₂CO₃ – вода;
- б) ППГ-425 – NaCl – вода, ППГ-425 – KCl – вода.

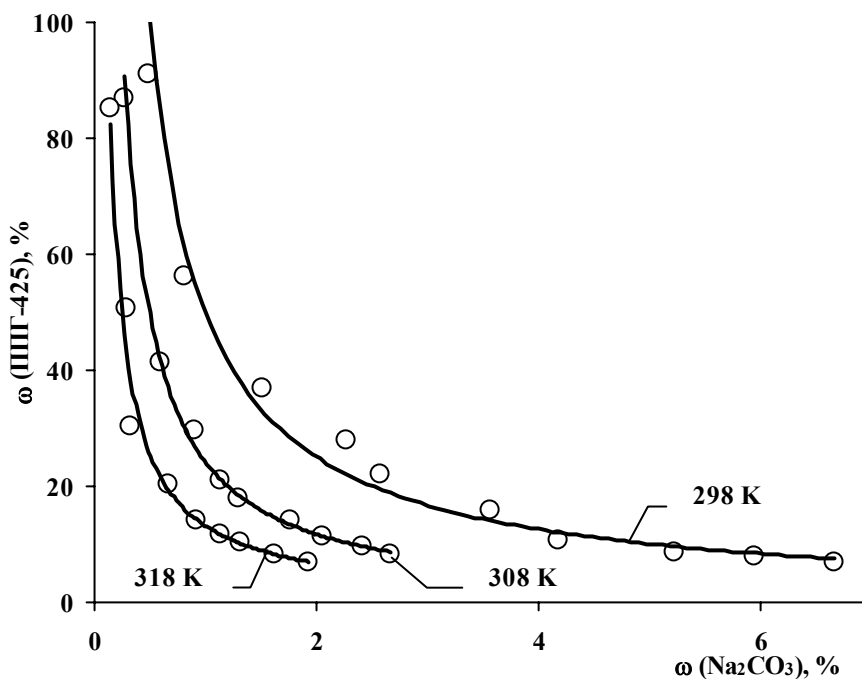


Рис. 3. Фазовые диаграммы систем ППГ-425 – Na₂CO₃ – вода при разных температурах

В работах [12, 25] обнаружено, что при повышенных температурах в водных растворах ПЭГ образуются двухфазные системы с двумя критическими точками – верхней критической точкой (ВКТ) и нижней критической точкой (НКТ). Наличие ВКТ авторы объясняют следствием действия ван-дер-ваальсовых сил. Вопрос же о системах с (НКТ) более сложен. Вероятно расширение области гетерогенности для систем ППГ-425 - соль – вода с ростом температуры обусловлено особенностями двухфазной бинарной системы ППГ-425 - вода: атермическим эффектом и структурной перестройкой системы.

Литература

1. Anastas P.T. Green Chemistry: Theory and Practice / P.T. Anastas, J.C. Warner. — New York: Oxford University Press., 1998. — 30 p.
2. Cook S. Green chemistry – evolution or revolution? / S. Cook // Green Chemistry. — 1999. — P. G138-G140.
3. Anastas P.T. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry / P.T. Anastas, M.M. Kirshhoff, T.C. Williamson // Applied Catalysis A: General. — 2001. — Vol. 221. — P. 3-13.
4. Кустов Л.М. «Green Chemistry» новое мышление / Л.М. Кустов, И.П. Белецкая // Рос. хим. журн. (Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). — 2004. — Т. XLIII, № 6. — С. 3-12.
5. Альбертсон П.-О. Разделение клеточных частиц и макромолекул: пер. с англ. / П.-О. Альбертсон. — М.: Мир, 1974. — 384 с.
6. Hatti-Kaul R. Aqueous Two-Phase Systems: Methods and Protocols: Methods in biotechnology / R. Hatti-Kaul. — New York: Humana Press., 2000. — 611 p.
7. Жидкостная экстракция в системах водный раствор соли – водный раствор полиэтиленгликоля / Т.И. Зварова, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов // Доклады АН СССР. — 1983. — Т. 273, № 1. — С. 107-110.
8. Петров Б.И. Жидкость-жидкостная экстракция: вчера, сегодня, завтра / Б.И. Петров // Известия АГУ: Химия. — 2010. — № 3-1 (67). — С.184-191.
9. Красноперова А.П. Нетрадиционные экстракционные системы / А.П. Красноперова, В.В. Ткаченко, Г.Д. Юхно // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И.Вернадского: Серия «Биология и химия». — 2011. — Т. 24 (63), № 4. — С.132-137.
10. Yukhno G.D. Phase equilibria in multicomponent aqueous systems based on polyethylene glycol and ammonium sulfate / G.D. Yukhno, V.V. Tkachenko, A.P. Krasnoporova // Modern problems of physical chemistry: V International Conference, 5-8 September 2011: abstr. — Donetsk, 2011. — P. S. 201-202.
11. Молочникова Н.П. Двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров для выделения и разделения актиноидов в различных средах / Н.П. Молочникова, В.М. Шкинев, Б.Ф. Мясоедов // Радиохимия. — 1995. — Т. 37, №5. — С. 385-397.
12. Вопросы фазообразования при экстракции металлов в системах полиэтиленгликоль – неорганическая соль – вода. 2. Бинарная система полиэтиленгликоль – вода / А.М. Розен, А.М. Сафиуллина, В.М. Шкинев, В.П. Николаев // Радиохимия. — 2002. — Т.44, № 3. — С. 24.
13. Мясоедов Б.Ф. Методы разделения и концентрирования в решении актуальных проблем радиохимии / Б.Ф. Мясоедов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). — 2005. — Т. XLIX, № 2. — С.64-67.
14. Экстракционные системы для концентрирования и извлечения радионуклидов на основе водных растворов полиэтиленгликолей / А.П. Красноперова, Т.Л. Андрющенко, Н.В. Ефимова [и др.] // Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии : материалы Второй Международной конференции, 15-17 апреля 2008 г., Астрахань / сост. : Э.Ф. Матвеева, О.С. Садомцева ; под. ред. Н.М. Алыкова. — Астрахань, 2008. — С. 342-344.
15. Фазообразование и экстракция ^{90}Sr в системе «Полиэтиленгликоль – соль – вода» / А.П. Красноперова, О.Ю. Сытник [и др.] // Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии : материалы III Международной конференции, 22-24 апреля 2009 г., Астрахань / сост. : Э.Ф. Матвеева, О.С. Садомцева ; под. ред. Н.М. Алыкова. — Астрахань, 2009. — С. 289-293.

16. Rahmat S. Representation of vapor-liquid equilibria of aqueous polymer-salt solutions by a new modified segment-based Wilson model / S. Rahmat // *Calphad: Department of Chemistry, University of Kurdistan*. — 2007. — Vol. 31, №2. — P. 164-172.
17. Efimova N.V. Phase formation in water – polypropylene glycol – salt systems / N.V. Efimova, A.P. Krasnopyorova // *Modern problems of physical chemistry: V International Conference, 5-8 September 2011: abstr.* — Donetsk, 2011. — P. S. 195-196.
18. Rahimpour F. Phase Equilibrium in Two-phase System Containing Poly (propylene glycol) and Sodium Citrate at Different pH / F. Rahimpour, A.R. Baharvand // *Engineering and Technology*. — 2009. — Vol. 59. — P. 150-153.
19. Zafarani-Moattar M.T. Effect of Temperature on the Phase Equilibrium of the Aqueous Two-Phase Poly(propylene glycol) + Tripotassium Citrate System / M.T. Zafarani-Moattar, S. Emamian, S. Hamzehzadeh // *J. Chem. Eng. Data*. — 2008. — Vol. 53. — P. 456–461.
20. Zafarani-Moattar M.T. Thermodynamics of magnesium sulfate polypropylene glycol aqueous two-phase system. Experiment and correlation / M.T. Zafarani-Moattar, A. Salabat // *Fluid Phase Equilibria*. — 1998. — Vol. 152. — P. 57-65.
21. Salabat A. Amino acids partitioning in aqueous two-phase system of polypropylene glycol and magnesium sulfate / A. Salabat, M.H. Absoni, A.R. Bahar // *J. Chromatogr.: B*. — 2007. — Vol. 858. — P 234–238.
22. Zafarani-Moattar M.T. Phase Diagram Data for Several PPG Salt Aqueous Biphasic Systems at 25 °C / M.T. Zafarani-Moattar, R.J. Sadeghi // *Chem. Eng. Data*. — 2005. — Vol. 50 — P. 947-950.
23. Salabat A.R. Application of Aqueous Mixtures of Polypropylene Glycol or Polyethylene Glycol with Salts in Proteomic Analysis / A.R. Salabat, M.H. Abnosi, A. Motahari // *J. Iran. Chem. Soc.* — 2010. — Vol. 7, №. 1. — P. 142-149.
24. Salabat A. Water activities of ternary mixtures of PPG- 425+K₂CO₃+H₂O and PPG - 425+Na₂CO₃+H₂O at 298,15K: Experiments and correlation / A. Salabat, R. Sadeghi // *Fluid Phase Equilibria*. — 2007. — Vol. 252. — P. 47-52.
25. Бектуров Е.А. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах / Е.А. Бектуров, З.Х. Бакаюва. — Алма-Ата : Наука Каз. ССР, 1981. — 149 с.

References

1. Anastas P.T. *Green Chemistry: Theory and Practice* / P.T. Anastas, J.C. Warner. — New York: Oxford University Press., 1998. — 30 p.
2. Cook S. Green chemistry – evolution or revolution? / S. Cook // *Green Chemistry*. — 1999. — P. G138-G140.
3. Anastas P.T. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry / P.T. Anastas, M.M. Kirshhoff, T.C. Williamson // *Applied Catalysis A: General*. — 2001. — Vol. 221. — P. 3-13.
4. Kustov L.M. «Green Chemistry» - novoe my'shlenie / L.M. Kustov, I.P. Beleckaya // *Ros. him. jurn. (Jurnal Ros. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva)*. — 2004. — T. XLIII, № 6. — S. 3-12. [in Russian]
5. Al'bertson P.-O. *Razdelenie kletochny'h chastic i makromolekul: per. s angl.* / P.-O. Al'bertson. — M.: Mir, 1974. — 384 s. [in Russian]
6. Hatti-Kaul R. *Aqueous Two-Phase Systems: Methods and Protocols: Methods in biotechnology* / R. Hatti-Kaul. — New York: Humana Press., 2000. — 611 p.
7. Jidkostnaya e`kstrakciya v sistemah vodny'y rastvor soli - vodny'y rastvor polie`tilenglikolya / T.I. Zvarova, V.M. SHkinev, B.YA. Spivakov, YU.A. Zolotov // *Doklady' AN SSSR*. — 1983. — T. 273, № 1. — S. 107-110. [in Russian]
8. Petrov B.I. Jidkost'-jidkostnaya e`kstrakciya: vchera, segodnya, zavtra / B.I. Petrov // *Izvestiya AGU: Himiya*. — 2010. — № 3-1 (67). — S.184-191. [in Russian]
9. Krasnoperova A.P. Netradicionny'e e`kstrakcionny'e sistemy' / A.P. Krasnoperova, V.V. Tkachenko, G.D. YUhno // *Ucheny'e zapiski Tavricheskogo nacional'nogo universiteta im. V. I.Vernadskogo: Seriya «Biologiya i himiya»*. — 2011. — T. 24 (63), № 4. — S.132-137. [in Russian]
10. Yuhno G.D. Phase equilibria in multicomponent aqueous systems based on polyethylene glycol and ammonium sulfate / G.D. Yuhno, V.V. Tkachenko, A.P. Krasnopyorova // *Modern problems of physical chemistry: V International Conference, 5-8 September 2011: abstr.* — Donetsk, 2011. — P. S. 201-202.

11. Molochnikova N.P. Dvuhfazny'e vodny'e sistemy' na osnove vodorastvorimy'h polimerov dlya vy'deleniya i razdeleniya aktinoidov v razlichny'h sredah / N.P. Molochnikova, V.M. SHkinev, B.F. Myasoedov // Radiokhimiya. — 1995. — Т. 37, №5. — С. 385-397. [in Russian]
12. Voprosy' fazoobrazovaniya pri e`kstrakcii metallov v sistemah polie`tilenglikol' - neorganicheskaya sol' - voda. 2. Binarnaya sistema polie`tilenglikol' - voda / A.M. Rozen, A.M. Safullina, V.M. SHkinev, V.P. Nikolaev // Radiokhimiya. — 2002. — Т.44, № 3. — С. 24. [in Russian]
13. Myasoedov B.F. Metody' razdeleniya i koncentrirovaniya v reshenii aktual'ny'h problem radiohimii / B.F. Myasoedov // Ros. him. j. (J. Ros. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva). — 2005. — Т. XLIX, № 2. — С.64-67. [in Russian]
14. E`kstrakcionny'e sistemy' dlya koncentrirovaniya i izvlecheniya radionuklidov na osnove vodny'h rastvorov polie`tilenglikoley / A.P. Krasnoperova, T.L. Andryusch'enko, N.V. Efimova [i dr.] // Fundamental'ny'e i prikladny'e problemy' sovremennoy himii : materialy' Vtoroy Mejdunarodnoy konferencii, 15-17 aprelya 2008 g., Astrahan' / sost. : E`F. Matveeva, O.S. Sadomceva ; pod. red. N.M. Aly'kova. — Astrahan', 2008. — С. 342-344. [in Russian]
15. Fazoobrazovanie i e`kstrakciya 90Sr v sisteme «Polie`tilenglikol' sol' voda» / A.P. Krasnoperova, O.YU. Sy'tnik [i dr.] // Fundamental'ny'e i prikladny'e problemy' sovremennoy himii : materialy' III Mejdunarodnoy konferencii, 22-24 aprelya 2009 g., Astrahan' / sost. : E`F. Matveeva, O.S. Sadomceva ; pod. red. N.M. Aly'kova. — Astrahan', 2009. — С. 289-293. [in Russian]
16. Rahmat S. Representation of vapor-liquid equilibria of aqueous polymer-salt solutions by a new modified segment-based Wilson model / S. Rahmat // Calphad: Department of Chemistry, University of Kurdistan. — 2007. — Vol. 31, №2. — P. 164-172.
17. Efimova N.V. Phase formation in water – polypropylene glycol – salt systems / N.V. Efimova, A.P. Krasnopyorova // Modern problems of physical chemistry: V International Conference, 5-8 September 2011: abstr. — Donetsk, 2011. — P. S. 195-196.
18. Rahimpour F. Phase Equilibrium in Two-phase System Containing Poly (propylene glycol) and Sodium Citrate at Different pH / F. Rahimpour, A.R. Baharvand // Engineering and Technology. — 2009. — Vol. 59 — P. 150-153.
19. Zafarani-Moattar M.T. Effect of Temperature on the Phase Equilibrium of the Aqueous Two-Phase Poly(propylene glycol) + Tripotassium Citrate System / M.T. Zafarani-Moattar, S. Emamian, S. Hamzehzadeh // J. Chem. Eng. Data. — 2008. — Vol. 53. — P. 456–461.
20. Zafarani-Moattar M.T., Salabat A. Thermodynamics of magnesium sulfate polypropylene glycol aqueous two-phase system. Experiment and correlation / M.T. Zafarani-Moattar, A. Salabat // Fluid Phase Equilibria. — 1998. — Vol. 152. — P. 57-65.
21. Salabat A. Amino acids partitioning in aqueous two-phase system of polypropylene glycol and magnesium sulfate / A. Salabat, M.H. Absoni, A.R. Bahar // J. Chromatogr.: B. — 2007. — Vol. 858. — P 234–238.
22. Zafarani-Moattar M.T. Phase Diagram Data for Several PPG Salt Aqueous Biphasic Systems at 25 °C / M.T. Zafarani-Moattar, R.J. Sadeghi // Chem. Eng. Data. — 2005. — Vol. 50 — P. 947-950.
23. Salabat A.R. Application of Aqueous Mixtures of Polypropylene Glycol or Polyethylene Glycol with Salts in Proteomic Analysis / A.R. Salabat, M.H. Abnosi, A. Motahari // J. Iran. Chem. Soc. — 2010. — Vol. 7, No. 1. — P. 142-149.
24. Salabat A. Water activities of ternary mixtures of PPG- 425+K₂CO₃+H₂O and PPG - 425+Na₂CO₃+H₂O at 298,15K: Experiments and correlation / A. Salabat, R. Sadeghi // Fluid Phase Equilibria. — 2007. — Vol. 252. — P. 47-52.
25. Bekturov E.A. Sinteticheskie vodorastvorimy'e polimery' v rastvorah / E.A. Bekturov, Z.H. Bakauova. — Alma-Ata : Nauka Kaz. SSR, 1981. — 149 s. [in Russian]

Поступила в редакцию 25 июня 2012 г.

Н. В. Єфімова, А. П. Краснопорова. Двофазні водні системи на основі поліпропіленгліколю-425 та неорганічних солей.

Досліджено фазоутворення в системах поліпропіленгліколь-425 – неорганічна сіль – вода в інтервалі температур 298.15 — 318.15 К.

Обговорюється вплив на процеси фазоутворення природи фазоутворюючої солі та температури.

Ключові слова: поліпропіленгліколь-425, фазоутворення, водно-сольові системи, солі-висолювачі, фазова діаграма, бінодаль.

N. V. Efimova, A. P. Krasnoporova. Two-phase aqueous systems of polypropylene glycol-425 and inorganic salts.

The phase formation in systems polypropylene glycol-425 inorganic salt water in the temperature range 298.15 — 318.15 K has been investigated. The influence of the temperature and the nature of salts on the processes of phase formation is discussed.

Key words: polypropylene glycol-425, phase formation, water-salt systems, salt salting-out agents, phase diagram, binodal.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).