



Дослідження вмісту вільних органічних кислот показало, що концентрація цих сполук у листі *Plantago media* L. складало до $0,18 \pm 0,01\%$; *Plantago altissima* L. (до $0,23 \pm 0,01\%$).

Висновки: таким чином, листя *P. media* L. та *P. altissima* L. містять досить значні концентрації вітаміну С та вільних органічних кислот, що обумовлює біологічну дію (кровоспинну, протизапальну, антиоксидантну) галенових комплексних фітотерапевтичних препаратів основі листя подорожника.

Литература:

1. Маційчук О. П. Порівняльне фармакогностичне дослідження подорожника великого та подорожника ланцетолистого: автореф. дис. на співш. наук. ступеня канд. фарм. наук: спец. 15.00.02 «Фармацевтична хімія, фармакогнозія» / О. П. Маційчук. – Запоріжжя, 2013. – 21 с.
2. Органические кислоты лекарственных растений. *Plantago major* L. / Д. Н. Оленников, Л. М. Танхаева, Т. М. Михайлова, А. В. Samuelsen // Химия природных соедин. – 2005. – № 4. – С. 354 – 355.
3. Соснина С. А. Сравнительное фармакогностическое изучение, стандартизация сырья и фитопрепаратов видов рода *Plantago* L.: автореф. дис. на соискание учен. степени канд. фарм. наук: спец. 15.00.02 «Фармацевтическая химия, фармакогнозия» С. А. Соснина – Пермь, 2009. – 25 с.
4. Смойловська Г. П. Дослідження якісного складу та кількісного вмісту карбонових кислот у листі *Urtica dioica* L. / Г. П. Смойловська // Актуальні питання фармацевтичної і медичної науки та практики. – Запоріжжя. – 2015. – № 3 (19). – С. 48 – 51.
5. Шелеметьева О. В. Определение содержания витаминов и биологически активных веществ в растительных экстрактах различными методами / О. В. Шелеметьева, Н. В. Сизова, Г. Б. Слепченко // Химия растительного сырья – 2009. – № 1 – С. 113 – 116.

Науковий керівник: д.фарм.н., проф. Мазулін О. В.

Стаття відправлена: 09.04.2017 р.

©Хортецька Т. В., Смойловська Г. П.

ЦИТ: ua117-067

DOI: 10.21893/2415-7538.2016-05-1-067

УДК 543.544:531.3

Кияновский А.М.

ФОРМИРОВАНИЕ ИДЕАЛЬНОЙ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАММЫ ОДНОГО ВЕЩЕСТВА

Херсонский государственный аграрный университет

Херсон, Стретенская 23, 73006

Kiyanovskiy A.M.

THE FORMATION OF AN IDEAL DISPLACING CHROMATOGRAM OF ONE SUBSTANCE

Kherson State Agrarion University,

Kherson, Stretenskaya 23, 73006



Аннотация. В работе основные закономерности вытеснительной хроматографии рассматриваются на примере равновесной вытеснительной динамики сорбции одного вещества в отсутствие факторов размытия фронтов зон.

Определены условия, при которых осуществляется режим вытеснительной динамики сорбции. Выявлено влияние вида изотерм сорбции вытесняемого вещества и вытеснителя на характер формирования вытеснительных хроматограмм.

Ключевые слова: динамика сорбции, вытеснительные хроматограммы, формирование.

Abstract. The paper looks at the main regularities of displacing chromatography at the example of equilibrium displacing dynamics of one substance sorption when the factors of fuzziness of front zones are absent.

The study defines the conditions under which the mode of displacing dynamics of sorption occurs. It reveals the impact of the type of sorption isotherm of a displaced substance and a displacer on the character of displacing chromatogram formation.

Key words: dynamics of sorption, displacing chromatograms, formation.

Введение. Для установления основных закономерностей вытеснительного режима динамики сорбции рассмотрим простейший случай – идеальную вытеснительную динамику сорбции одного вещества.

При идеальной динамике сорбции мгновенно устанавливается сорбционное равновесие и отсутствуют факторы, вызывающие размытие фронтов сорбции [1, 3, 4].

Основная часть. Пусть в колонке сорбента сформирована идеальная фронтальная хроматограмма - первичная зона одного вещества (рис. 1, а).

Начальные и граничные условия имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} t=0, 0 \leq x \leq x_0, n = n_0, N=N_0; \\ x > x_0, n=0, N=0, \end{aligned} \quad (1)$$

где t – время, x – координата расстояния (вдоль длины колонки сорбента), n_0 и N_0 - линейные концентрации вещества в подвижной фазе и сорбенте соответственно.

Введем в колонку сорбента вещество – вытеснитель. При мгновенной сорбции вытеснителя начальные и граничные условия следующие:

$$\begin{aligned} t > 0, x = 0, n = n_d^0, N = N_d^0; \\ x = \infty, n = 0, N = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где n_d^0 и N_d^0 - линейные концентрации вытеснителя.

Скорости обрывных границ зон могут быть найдены как скорости концентрационных точек на основании баланса вещества [3, 4]:

$$v = u \frac{n}{n + N}, \quad (3)$$

где u – средняя линейная скорость потока подвижной фазы.

Средняя скорость u может быть найдена экспериментально по очевидной формуле



$$u = \frac{V}{Qt}, \quad (4)$$

где V - объем подвижной фазы, введенной в пористую среду за время t ; Q - площадь сечения переноса сорбируемого вещества в этой среде.

Если ввести распределительное отношение $h = \frac{n}{N}$, то

$$v = u \frac{h}{1+h} \quad (5)$$

Для осуществления процесса вытеснения скорость вытеснителя v_d должна быть выше скорости v вытесняемого вещества, $v_d > v$.

Если $v_d \leq v$ (или $h_d \leq h$), то наблюдается элютивная динамика сорбции [5].

При вытеснительной сорбции задний фронт первичной зоны двигается со скоростью переднего фронта зоны вытеснения v_d , а скорость переднего фронта первичной зоны остается равной v .

Это означает, что образуется новая зона вытесняемого первичного вещества с концентрацией n' и зона первичного компонента сжимается (рис. 1, б). Процесс формирования вытеснительной хроматограммы показан для случая $n' > n$.

Поскольку ширина новообразованной зоны увеличивается, то это означает, что скорость переднего фронта этой зоны $v' > v_d$, так что $v' > v_d > v$. Таким образом, формирующаяся зона с концентрацией n' расширяется, а первичная с концентрацией n_0 сокращается, и в какой-то момент времени первичная зона исчезнет. С этого момента наступает стационарная стадия процесса вытеснения, передний фронт новообразованной зоны, а значит, вытеснитель и вытесняемое вещество двигаются со скоростью вытеснителя v_d (рис. 1, в).

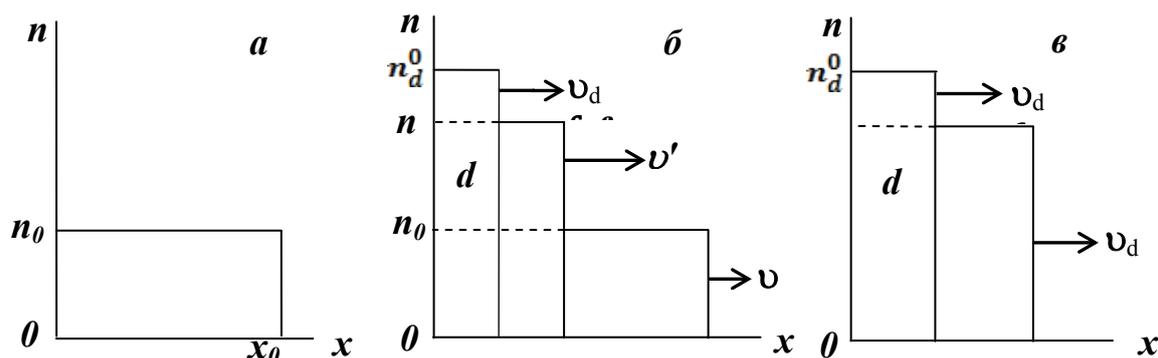


Рис.1. Формирование вытеснительной хроматограммы при выпуклой изотерме сорбции вытесняемого вещества

Ширина первичной зоны уменьшается со скоростью $v' - v$, поэтому эта зона исчезает за время

$$t = \frac{x_0}{v' - v}, \quad (6)$$

где $x_0 = vt_0$ - ширина первичной зоны, t_0 - время формирования этой зоны.



Таким образом, время формирования вытеснительной хроматограммы

$$t = \frac{x_0}{v' - v} = t_0 \left(\frac{v'}{v} - 1 \right)^{-1}. \quad (7)$$

Процесс формирования вытеснительной хроматограммы определяется видом изотерм вытесняемого вещества и вытеснителя. На рис.2 показаны возможные варианты сочетаний изотерм вытесняемого вещества и вытеснителя d , при которых может выполняться условие вытеснительной динамики сорбции $v_d > v$ (или $h_d > h$).

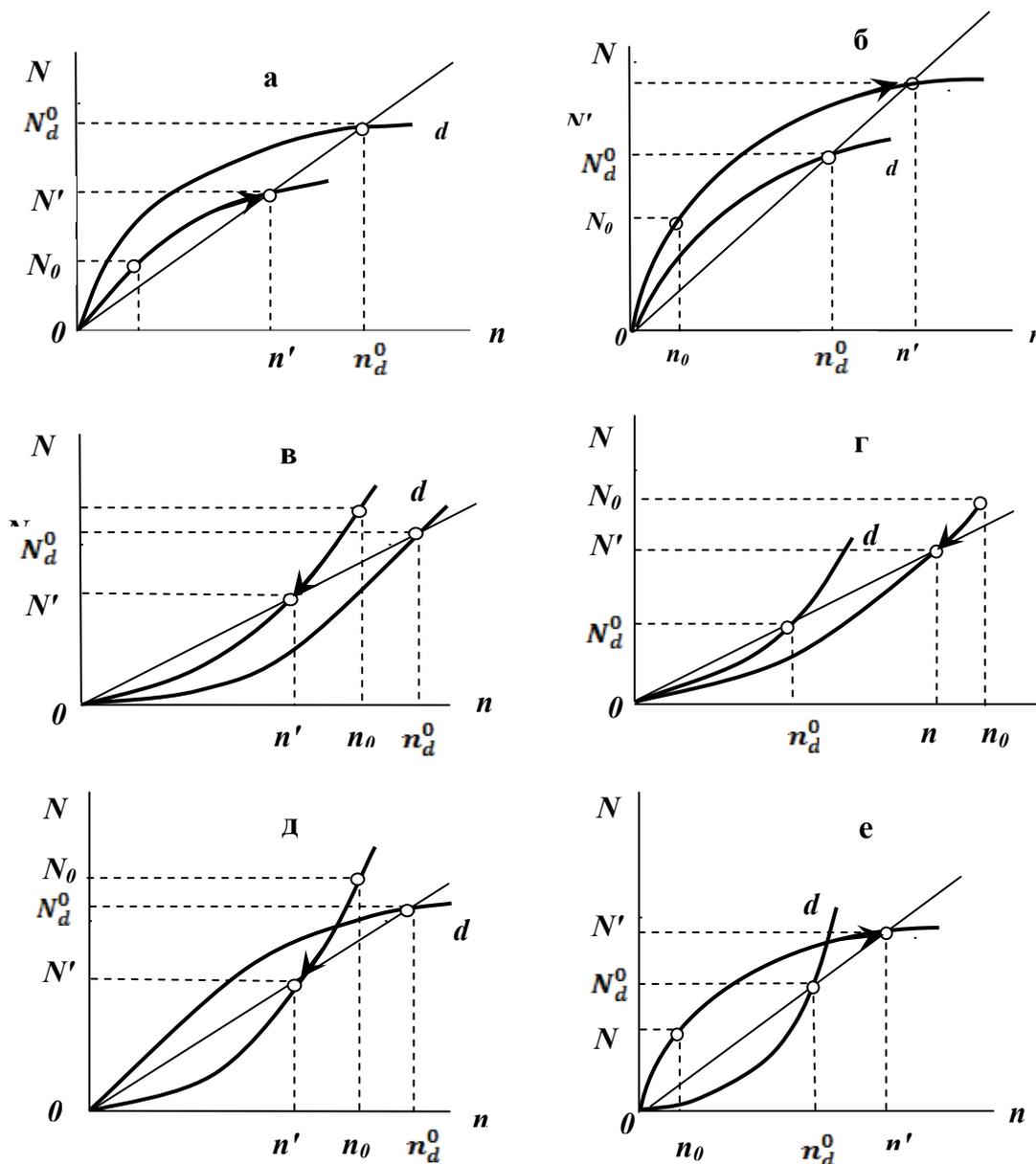


Рис.2. Определение концентрации n' в зоне стационарной вытеснительной хроматограммы при различных комбинациях изотерм сорбции вытесняемого вещества и вытеснителя d

Если известна изотерма вытесняемого вещества, то можно так подобрать концентрацию этого первичного компонента в растворе и такой вытеснитель, и такую его концентрацию, чтобы выполнялось условие $h_d > h$.



Пусть обе изотермы выпуклые, заданы концентрация первичного вещества n_0 и соответствующая линейная концентрация N_0 этого компонента в сорбенте (рис. 2, а).

Изотерма вытеснителя d расположена выше изотермы первичного вещества, что свидетельствует о лучшей сорбируемости вытеснителя.

Для осуществления режима вытеснения необходимо подобрать такую концентрацию вытеснителя n_d^0 , чтобы $h_d = \frac{n_d^0}{N_d^0}$ было больше $h = \frac{n_0}{N_0}$. Для этого проведем прямую $N = \frac{I}{h_d} n$, проходящую ниже точки (n_0, N_0) . В этом случае реализуется режим вытеснения.

Если точка (n_0, N_0) находится ниже указанной прямой, то происходит элютивная сорбция [3, 5].

В конце формирования вытеснительной хроматограммы $v' = v_d$ и $\frac{n'}{N'} = \frac{n_d^0}{N_d^0}$. Это означает, что точка (n', N') лежит на этой прямой, так что $n' > n_0$, концентрация n' больше концентрации компонента n_0 в первичной зоне. Направление изменения концентрации показано стрелкой на изотерме вытесняемого вещества.

Если вытеснитель сорбируется слабее вытесняемого вещества, то изотерма вытеснителя расположена ниже изотермы первичного компонента (рис.2, б). И в этом случае можно найти такую концентрацию вытеснителя n_d^0 , чтобы точка (n_0, N_0) была расположена выше прямой $N = \frac{1}{n_d} n$, проходящей через точку (n_d^0, N_d^0) . Тогда $h_d > h$, осуществляется режим вытеснения.

Концентрация n' в стационарной зоне находится по точке пересечения прямой $N = \frac{1}{n_d} n$ с изотермой вытесняемого вещества.

При выпуклых изотермах вытеснителя и вытесняемого вещества, независимо от того, сорбируется ли вытеснитель слабее или сильнее первичного компонента, концентрация n' вещества в стационарной зоне больше концентрации n_0 в первичной зоне (рис.2, а, б).

Формирование вытеснительной хроматограммы при выпуклых изотермах показано на рис.1.

В случае вогнутых изотерм (рис.2, в, г) также возможен режим вытеснения, однако концентрация n' вытеснительного вещества меньше первичной n_0 .

В этом случае по закону сохранения массы ширина стационарной зоны больше ширины исходной.

Время формирования вытеснительной хроматограммы

$$t = t_0 \left(\frac{v_d}{v} - 1 \right)^{-1}. \quad (8)$$

Аналогично можно проанализировать процесс вытеснения при комбинациях выпуклых и вогнутых изотермах вытеснителя и вытесняемого



вещества (рис.2 д, е).

При выпуклой изотерме вытесняемого вещества, независимо от того, выпуклая или вогнутая изотерма сорбции вытеснителя, концентрация этого вещества в стационарной зоне n' больше концентрации n_0 в первичной зоне (рис.1).

Напротив, при вогнутой изотерме вытесняемого вещества концентрация n' его в стационарной зоне меньше концентрации n_0 в первичной зоне независимо от формы изотермы вытеснителя (рис.3).

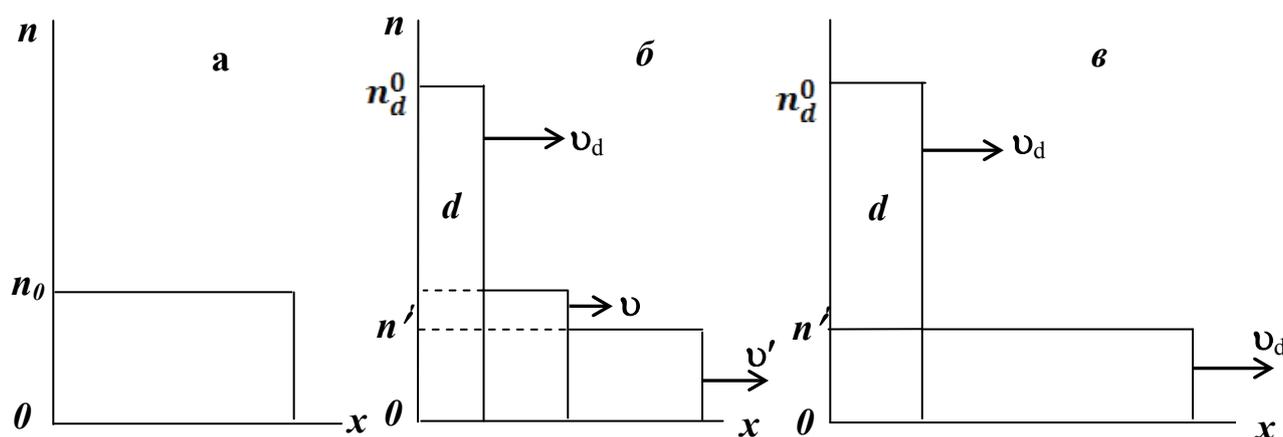


Рис.3 Формирование вытеснительной хроматограммы при вогнутой изотерме сорбции вытесняемого вещества

Эквивалентность ионного обмена, обусловленная электронейтральностью хроматографической системы, упрощает исследование процесса формирования равновесной ионообменной вытеснительной хроматограммы одного вещества.

Пусть в колонке ионита, насыщенного ионами 1, введена прямоугольная зона иона 2. Обменная емкость ионита N_0 , концентрация иона 2 в подвижной зоне равна n_0 (рис.4, а).

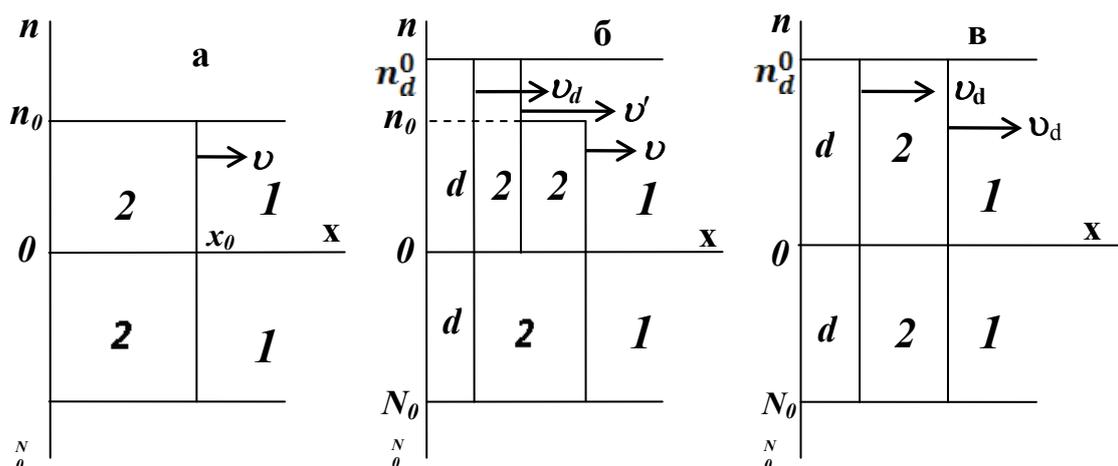


Рис. 4 Формирование вытеснительной ионообменной хроматограммы

Введем теперь в колонку ион- вытеснитель d , концентрация которого равна n_d^0 .



Формирование вытеснительной хроматограммы при $n_d^0 > n_0$ (или $h_d > h_0$) показано на рис.4.

Скорость переднего фронта v' новой зоны определяется по балансу иона 2:

$$(v' - v_d)(n_d + N_0) = (v' - v)(n_0 + N_0). \quad (9)$$

С другой стороны

$$v_d = u \frac{n_d^0}{n_d^0 + N_0}; \quad v = u \frac{n_0}{n_0 + N_0}. \quad (10)$$

Из равенств (9) и (10) имеем:

$$v' = u.$$

Тогда ширина исходной зоны уменьшается со скоростью $v' - v = u - v$, и время формирования новой, стационарной зоны

$$t = \frac{x_0}{u - v} = \frac{v t_0}{u - v} = t_0 \left(\frac{u}{v} - 1 \right)^{-1} = t_0 \left(\frac{u}{u n_0 / (n_0 + N_0)} - 1 \right)^{-1} = t_0 \frac{n_0}{N_0} = t_0 h_0. \quad (11)$$

Выводы. Изучение задач сорбции при равновесном режиме и в отсутствие диффузионных и квазидиффузионных факторов размытия фронта дает возможность выявить влияние вида изотермы сорбции на динамику сорбции.

В частности, это позволяет определить условия реализации процесса вытеснения при различных формах изотерм сорбции вытесняемого вещества и вытеснителя.

Литература:

1. Жидкостная колоночная хроматография; под.ред.: З.Дейла, К.Мацека, Я.Янака. – М.: Наука, 1981.
2. Стыкин Е.А. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. / Е.А. Стыкин, Л.Б. Ициксон, Е.В. Брауде. – М.: Химия, 1986.
3. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии / В.В. Рачинский. – М.: Наука, 1964.
4. Кияновский А.М. Движение смеси вещества в пористой сорбирующей среде / А.М. Кияновский // Научные труды SWorld, 2015/ - Вып. 2 (38), Т.18.
5. Кияновский А.М. Формирование ионообменных хроматограмм. Фронтальная и элютивная динамика сорбции / А.М. Кияновский // Научные труды SWorld, 2015 / - Вып. 3(40), Т.12.

Статья отправлена: 02.04.2017г.

© Кияновский А.М.

ЦИТ: ua117-070

DOI: 10.21893/2415-7538.2016-05-1-070

УДК 338.42

**СУЧАСНА КОНСТИТУЦІЯ УКРАЇНИ(1996) ТА КОНСТИТУЦІЇ
 ПИЛИПА ОРЛИКА(1710): ХАРАКТЕРНІ ОСОБЛИВОСТІ
 THE CURRENT CONSTITUTION OF UKRAINE (1996) AND ORLYK
 CONSTITUTION (1710): CHARACTERISTICS**

к.і.н., доц. Сєкунова Ю.В. / c.h.s., as.prof. Syekunova Yu.V.

студент Предко О.С. / Predko O.S.