

P Ů V O D N Ě O Z N Á M E N I A

Dělení glycerolu a chloridu sodného retardací iontů

A. KOPECKÝ

Výzkumný ústav tukového průmyslu, Praha

Byl sledován vliv velikosti vtoku, teploty a složení roztoku na průběh dělení glycerolu a chloridu sodného ve vodném roztoku retardací iontů na pryskyřici připravené vpolymerováním kyseliny akrylové do Anexu S-8-TM.

Retardace iontů je obecná separační metoda pro vzájemné dělení ionogenních, resp. ionogenních a neionogenních látek ve vodném prostředí na sloupci amfoterní pryskyřice obsahující současně kyselé i zásadité aktivní skupiny [1]. Tato pryskyřice je v podstatě vhodný silně basický styrenový anex, jehož prostorová síťovina je protkána lineárním polymerem kyseliny akrylové. Slabě kyselé karboxylové a silně basické kvartérní amoniové skupiny ve stechiometrickém poměru jsou v tak těsném styku, že se jejich elektrický náboj vzájemně neutralisuje. Za přítomnosti iontů v roztoku dojde k uvolnění vzájemné vazby obou skupin, které pak do jisté míry sorbují přítomné ionty. Sorpce iontů z roztoku je však tak slabá, že k desorpci iontů stačí pouhá eluce vodou. Při průtoku určitého objemu roztoku ionogenní a neionogenní látky sloupcem retardační pryskyřice a následující elucí vodou dojde k rozdělení obou látek, projevu jícímu se vzájemným posunem jejich elucí tak, že se v eluátu objeví nejprve látka neionogenní a teprve po ní látka ionogenní. Toto rozdělení lze charakterisovat tzv. rozdělovacími koeficienty dělených látek pro vodnou fázi uzavřenou v síťové struktuře pryskyřice a vnější vodnou fázi zaujímající volný prostor mezi částicemi pryskyřice. Hodnoty rozdělovacích koeficientů, jejichž rozdílnost je mírou dělitelnosti dělených látek, závisejí na podmínkách dělení, především na teplotě, průtokové rychlosti, stupni sesítení a zrnění základního anexu a také na povaze a koncentraci příslušné látky i ostatních látek rozpuštěných v roztoku.

Retardace iontů lze použít [1—3] nejen k dělení ionogenních látek od neionogenních, například chloridu sodného od sacharózy nebo glycerolu (tato separace byla studována i z hlediska možné technické aplikace na zředěné roztoky surových louhových glycerinů [4]), ale i k frakcionaci elektrolytů na základě jejich různé selektivity k retardační pryskyřici, například chloridu sodného od síranu sodného, síranu železnatého od zinečnatého apod.

Experimentální část

Použité látky

Retardační pryskyřice Anex S-8-TM + kyselina polyakrylová. Připravena laboratorně ve VÚSPL v Pardubicích postupem podle M. J. Hatche a spolupracovníků [1] vpolymerováním kyseliny akrylové do Anexu S-8-TM. Vzorek 1: Výchozí anex měl celkovou objemovou kapacitu (v pracovním, vlhkém stavu) 1,07 mval/ml, zrnění 0,2–0,5 mm. Vzorek 2: Výchozí anex měl celkovou objemovou kapacitu 1,50 mval/ml, zrnění 0,2 až 0,3 mm.

Retardion 11-A-8. Retardační pryskyřice Dowex 1 + kyselina polyakrylová, komerční výrobek fy Dow Chemical Co., USA. Celková objemová kapacita výchozího anexu podle údaje výrobce je 1,33 mval/ml, zrnění 0,15–0,30 mm.

Glycerin lékárnický (ČSN 661310), neředěný, obsahující 99,4 % glycerolu (jodistannou metodou).

Chlorid sodný p. a. (n. p. Lachema).

Pracovní postup

K separacím bylo použito skleněné kolony o vnitřním průměru 16 mm, opatřené vyhřívacím skleněným pláštěm napojeným na vodní termostat. Objem náplně činil 100 ml a byl před každou separací obnovován nakypřením. K separacím, prováděným při teplotě 20 a 70 °C, bylo použito vodných roztoků glycerolu a chloridu sodného různého složení. Menší množství předem vytemperovaných roztoků byla vpravována na kolonu pomocí pipet, větší množství roztoků a eluční voda ze zásobní nádobky opatřené výtokovou trubicí, ústící těsně nad vrstvou náplně. Přívod roztoku nebo vody na náplň byl proveden během průtoku vždy ve chvíli, kdy kapalina nad vrstvou náplně byla úplně odtazena, aby nedošlo k nežádoucímu promíchávání. Průtoková rychlost byla regulována ručně a činila ve všech případech 5 ml/min (vzhledem k ruční regulaci mohla výjimečně kolísat zhruba v rozmezí 4–6 ml/min). Eluát byl jímán ve zkumavkách po 5 mililitrových frakcích, které byly analysovány na obsah chloridu sodného titračně podle Mohra a na obsah glycerolu refraktometricky. Grafickým vyjádřením koncentrací rozpuštěných látek v závislosti na objemu eluátu byly získány eluční křivky pro glycerol a chlorid sodný. (Křivky značené lichými čísly označují eluci glycerolu, sudými čísly eluci chloridu sodného.)

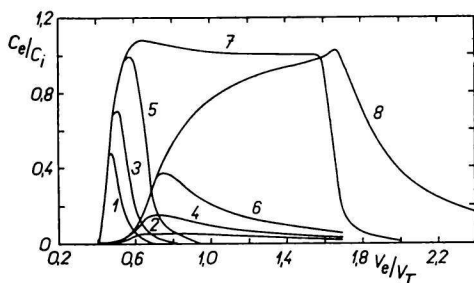
Byl studován vliv velikosti vtoku (obr. 1 a 2), teploty (obr. 1 a 2) a složení roztoku (obr. 4 a 5) na průběh dělení.

Výsledky a diskuse

Z průběhu elučních křivek za zvolených podmínek (obr. 1 a 2) plyne, že stupeň rozdělení rozpuštěných látek, charakterisovaný vzdáleností vrcholů jejich elučních křivek ΔV_{em} , závisí na teplotě a na velikosti vtoku. S velikostí vtoku při dané teplotě sa zmenšuje, naopak s teplotou při daném vtoku se značně zvětšuje, jak ukazuje tab. 1.

Příznivý vliv teploty je způsoben urychlením difuze soli do nitra částic

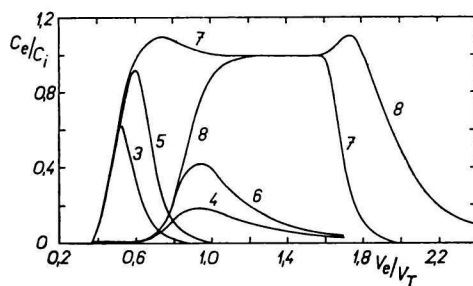
pryskyřice a tím i urychlením chemisorpce soli v celé hmotě částic. Projeví se to podstatným zvětšením intervalu mezi počátky výstupu obou rozpuštěných látek z kolony a rychlejším vyrovnáním koncentrace soli na vstupu a výstupu kolony. Doznívání eluce soli je kratší. Eluce glycerolu je naproti tomu vyšší teplotou ovlivněna spíše nepříznivě, neboť probíhá pomaleji a zabírá větší objem filtrátu. Překrytí elucí obou látek, tj. velikost objemu eluátu, v němž se obě látky vyskytují společně, je tím menší, čím menší je objem vtoku a čím vyšší je teplota.



Obr. 1. Dělení glycerolu a chloridu sodného retardací iontů na retardační pryskyřici Anex S-8-TM a kyselina polyakrylová (vzorek 2).

V_i/V_T : křivka 1 a 2. 0,05; 3 a 4. 0,10; 5 a 6. 0,20; 7 a 8. 1,20.

Teplota 20 °C; složení výchozího roztoku 9,8 % glycerolu a 9,9 % chloridu sodného.



Obr. 2. Dělení glycerolu a chloridu sodného retardací iontů na retardační pryskyřici Anex S-8-TM a kyselina polyakrylová (vzorek 2).

Křivky mají stejný význam jak na obr. 1. Teplota 70 °C; složení výchozího roztoku 10,3 % glycerolu a 10,5 % chloridu sodného.

Významná je existence jistého, byť i malého průniku chloridu sodného v průběhu eluce glycerolu.

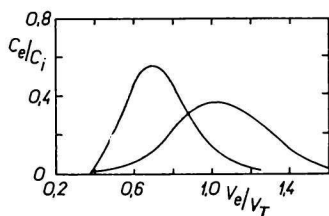
Tabulka 1

V_i/V_T	$\Delta V_{em}/V_T$	
	20 °C	70 °C
0,05	0,23	—
0,10	0,21	0,41
0,20	0,18	0,33

Značný vliv na dělení má i velikost zrnění a kapacita anexu, který tvoří základ retardační pryskyřice. Pro nedostatek vhodných vzorků nebylo možno studovat odděleně vliv zmíněných faktorů na dělení. Srovnáním křivek na obr. 3 s korespondující dvojicí křivek na obr. 2 plyne, že zlepšení dělení soli

a glycerolu, dosažené zmenšením zrnění (a zvýšením kapacity anexového základu) za jinak stejných podmínek se projeví především větší výškou a štíhlostí elučních křivek a tím podstatným zmenšením vzájemného překrytí elucí dělených látek, zatím co stupeň rozdělení se prakticky nemění.

Velkou měrou ovlivňuje dělení i složení roztoku, tj. poměr a velikost koncentrací rozpuštěných látek (obr. 4 a 5). Vliv koncentrace jedné látky na prů-



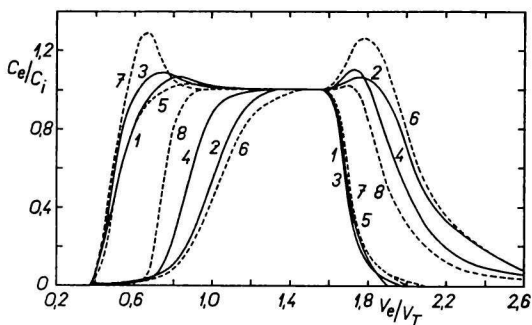
Obr. 4. Dělení glycerolu a chloridu sodného retardací iontů na retardační pryskyřici Anex S-8-TM a kyselina polyakrylová (vzorek 2).

Teplota 70 °C; $V_1/V_T = 1,2$; koncentrace dělených látek vyjádřeny ve formě C_e/C_i .

Složení výchozího roztoku: křivka 1 a 2. 4,9 % glycerolu, 5,2 % NaCl; 3 a 4. 10,3 % glycerolu, 10,5 % NaCl; 5 a 6. 20,3 % glycerolu, 5,2 % NaCl; 7 a 8. 5,2 % glycerolu, 20,3 % NaCl.

Obr. 3. Dělení glycerolu a chloridu sodného retardací iontů na retardační pryskyřici Anex S-8-TM a kyselina polyakrylová (vzorek 1).

Teplota 70 °C; $V_1/V_T = 0,2$; složení výchozího roztoku 9,9 % glycerolu a 10,3 % chloridu sodného.



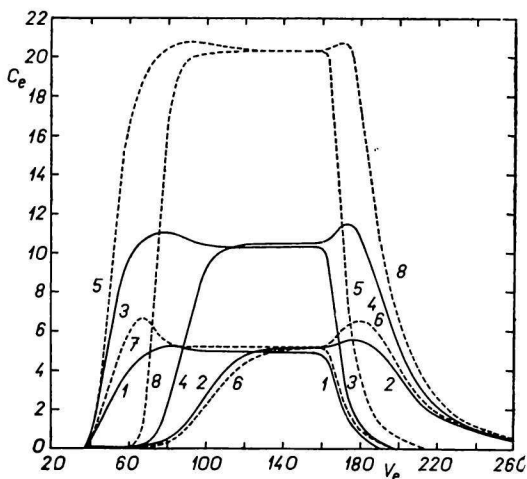
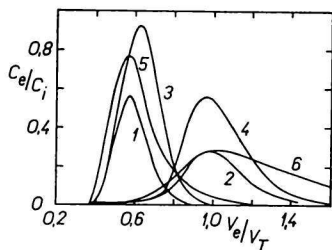
běh eluce druhé látky se projevuje jednak působením vylučujícím, jednak zdržujícím. Příčinu je nutno hledat ve vzájemném ovlivňování rozdělovacích koeficientů koncentracemi rozpuštěných látek. Zvýšením koncentrace soli se posune vzestupná větev eluční křivky glycerolu doleva (rozdělovací koeficient glycerolu se zmenší), zvýšením koncentrace glycerolu se posune vzestupná větev eluční křivky soli doprava (rozdělovací koeficient chloridu sodného se zvětší).

Při dostatečně velkých objemech vtoku se uplatňuje u obou rozpuštěných látek koncentrační efekt, tj. převýšení koncentrace rozpuštěných látek v určitých částech eluátu nad hodnoty jejich koncentrací ve vtoku. Tento efekt je pro danou rozpuštěnou látku tím výraznější, čím vyšší je koncentrace druhé látky. Koncentrační efekt glycerolu lze vysvětlit přechodným snížením rozdělovacího koeficientu glycerolu v počáteční fázi sorpce chloridu sodného hmotou pryskyřice a tím zvýšením koncentrace glycerolu v roztoku. V této počáteční fázi eluce má chlorid sodný velmi vysoký rozdělovací koeficient, který

Obr. 5. Dělení glycerolu a chloridu sodného retardací iontů na retardací pryskyřici Anex S-8-TM a kyselina polyakrylová (vzorek 2).

Teplota 70 °C; $V_1/V_T = 1,2$; koncentrace dělených látek vyjádřeny ve váhových procentech.

Křivky mají stejný význam jak na obr. 4.



Obr. 6. Dělení glycerolu a chloridu sodného retardací iontů na Retardionu 11-A-8. Složení výchozího roztoku 9,9 % glycerolu a 10,3 % chloridu sodného.

V_1/V_T : křivka 1 a 2. 0,1; 3 a 4. 0,2; 5 a 6. 0,2. Teplota: křivka 1 a 2. 70 °C; 3 a 4. 70 °C; 5 a 6. 20 °C.

však po vyčerpání sorpční kapacity pryskyřice opět rychle klesá. Rozdělovací koeficient glycerolu je zpočátku naopak malý, po nasycení pryskyřice solí se však zvětší. Koncentrační efekt u chloridu sodného je způsoben poklesem jeho rozdělovacího koeficientu následkem poklesu koncentrace glycerolu v roztoku v závěru eluce a náhlým uvolněním soli do té doby sorbované v pryskyřici. Je to obdoba koncentračního efektu uplatňujícího se při dělení ionogenní a neionogenní látky ve vodném roztoku exkluzí iontů [5].

Pro porovnání bylo provedeno dělení glycerolu a chloridu sodného retardací iontů na sloupci americké komerční pryskyřice Retardion 11-A-8 (obr. 6). Ze srovnání korespondujících elučních křivek na obr. 2 a 6 plyne, že stupeň rozdělení a eluční profil glycerolu jsou prakticky shodné, avšak profil eluce chloridu sodného je při použití Retardionu podstatně výhodnější.

Symboly

V_T celkový objem náplně v koloně (ml)

V_1 objem vtoku (ml)

V_e objem výtoku (ml)

V_{em} objem výtoku, jenž vyteče z kolony za dobu od vstupu vtoku na kolonu do chvíle dosažení maximální koncentrace látky v nekonečně malém podílu výtoku

C_i koncentrace rozpuštěné látky ve vtoku (% váh.)

C_e koncentrace rozpuštěné látky ve výtoku (% váh.)

РАЗДЕЛЕНИЕ ГЛИЦЕРИНА И ХЛОРИДА НАТРИЯ РЕТАРДАЦИЕЙ ИОНОВ

A. Копецки

Научно-исследовательский институт жировой промышленности,
Прага

Изучалось влияние объема течения, температуры и состава раствора на процесс разделения глицерина и хлорида натрия в водном растворе замедлением ионов на смоле, приготовленной введением акриловой кислоты полимеризацией в Анионит S-8-TM.

Степень разделения растворенных веществ с увеличением объема вливания при данной температуре уменьшается и наоборот — при повышении температуры при данном объеме вливания увеличивается. Отделение глицерина от хлористого натрия сильно зависит от соотношения и концентрации растворенных веществ. При достаточно больших объемах вливания у обоих растворенных веществ играет роль концентрационный эффект, который для данного растворенного вещества тем значительнее, чем больше концентрация другого вещества.

Preložila T. Dillingerová

TRENNUNG VON GLYZERIN UND NATRIUMCHLORID DURCH IONENRETARDATION

A. Kopecký

Forschungsinstitut der Fettindustrie, Praha

Es wurde der Einfluß des Einlaufvolumens, der Temperatur und der Zusammensetzung der Lösung auf den Verlauf der Trennung von Glycerin und Natriumchlorid in wäßriger Lösung durch Ionenretardation verfolgt, und zwar am Kunstharzaustauscher, der durch Polymerisation und Einbau der Akrylsäure in den Anionenaustauscher Anex S-8-TM hergestellt wurde.

Der Verteilungsgrad gelöster Stoffe verringert sich bei konstanter Temperatur mit zunehmendem Einlaufvolumen, und erhöht sich bei konstantem Einlaufvolumen mit einsteigender Temperatur. Je höher die Temperatur und je geringer das Einlaufvolumen ist, desto geringer ist die Überdeckung der Elution beider Stoffe. Die Abtrennung des Glycerins vom Natriumchlorid wird auch durch die Konzentration der gelösten Stoffe und das gegenseitige Konzentrationsverhältnis stark beeinflusst. Bei genügend großem Einlaufvolumen kommt bei den beiden gelösten Stoffen ein Konzentrationseffekt zur Geltung. Dieser Konzentrationseffekt ist bei der betreffenden gelösten Substanz umso markanter, je höher die Konzentration des zweiten Stoffes ist.

Preložil M. Liška

LITERATURA

1. Hatch M. J., Dillon J. A., Smith H. B., *Ind. Eng. Chem.* **49**, 1812 (1957).
2. Dow Chemical Co., *Ion Retardation*. Firemní literatura.
3. Helfferich F., *Ionenaustauscher I., Grundlagen*, 1. vyd. Verlag Chemie, Weinheim 1959.
4. Hatch M. J., Smith H. B., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **38**, 470 (1961).
5. Simpson D. W., Bauman W. C., *Ind. Eng. Chem.* **46**, 1958 (1954).

Do redakcie došlo 12. 3. 1965

V revidovanej podobe 27. 12. 1965

Adresa autora:

*Inž. Antonín Kopecký, Ústřední výzkumný ústav potravinářského průmyslu, Praha 5,
Na Bělidle 21.*