Черенкова Юлия Александровна. Равновесие и кинетика сорбции алифатических аминокислот из водных растворов на клиноптилолитовом туфе : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.04 / Черенкова Юлия Александровна; [Место защиты: Воронеж. гос. ун-т].- Воронеж, 2008.- 169 с.: ил. РГБ ОД, 61 09-2/237

ГОУ «Воронежский государственный университет»

На правах рукописи

04200952945

Черенкова Юлия Александровна

РАВНОВЕСИЕ И КИНЕТИКА СОРБЦИИ

АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

НА КЛИНОПТИЛОЛИТОВОМ ТУФЕ

02.00.04 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор

Котова Диана Липатьевна

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Стр.

ВВЕДЕНИЕ 4

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Современные представления о взаимодействиях

в системе «биологически активное вещество - вода» 9

1.2 Строение и сорбционные характеристики природных цеолитовых туфов

1.2.1 Структура и физико-химические свойства

природных цеолитовых туфов 23

1.2.2 Исследования равновесия и кинетики

сорбции на цеолитовых туфах 30

Глава 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Характеристика исследуемых аминокислот 52

2.2 Методика фотоколориметрического определения

концентрации аминокислот в водных растворах 59

2.3 Микрокалориметрическое исследование тепловых

эффектов растворения аминокислот 63

2.4 Исследуемый клиноптилолитовый туф и его физико¬химические свойства, подготовка клиноптилолитового туфа к

работе 64

2.5 Методика проведения спектрального эмиссионного анализа 66

2.6 Оценка гидратационных свойств клиноптилолитового туфа

методом термического анализа 67

2.7 Определение концентрации калия и натрия в фильтрате 67

2.8 Определение содержания ионов кальция методом

комплексонометрии с индикатором мурексидом 68

2.9 Методика рентгенодифракционных исследований 69

2.10 Методика получения ИК-спектров 70

з

2.11 Определение гидратационной способности аминокислот

и клиноптилолитового туфа методом изопиестирования 70

2.12 Методика электронной микроскопии 71

2.13 Методика сканирующей зондовой микроскопии 72

2.14 Проведение процесса сорбции алифатических аминокислот на

клиноптилолитовом туфе статистическим методом 72

2.15 Исследование кинетики сорбции алифатических аминокислот

на клиноптилолитовом туфе 73

2.16 Статистическая обработка результатов анализа 77

Глава 3. ОЦЕНКА ГИДРАТАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ

3.1 Взаимодействие воды с кристаллами алифатических

аминокислот 79

3.2 Термохимические характеристики образования водных

растворов алифатических аминокислот 96

Глава 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ, РАЗЛИЧАЮЩИХСЯ ДЛИНОЙ БОКОВОГО РАДИКАЛА,

НА КЛИНОПТИЛОЛИТОВОМ ТУФЕ

4.1 Равновесие в системе клиноптилолитовый туф - вода -

алифатическая аминокислота (Gly, a-Ala, Val) 105

4.2 Равновесие обмена в системе клиноптилолитовый туф -

і

фенилаланин - глицин z

Глава 5. КИНЕТИКА СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ НА КЛИНОПТИЛОЛИТОВОМ ТУФЕ 129

ВЫВОДЫ 140

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 143

ПРИЛОЖЕНИЯ 159

ВЫВОДЫ

1. Закономерности взаимодействия твердых образцов алифатических аминокислот с водой в широком интервале ее активности и количественные характеристики гидратации определяются природой функциональных групп, их расположением и доступностью для проникновения молекул растворителя. Рассчитанная величина энергии Гиббса взаимодействия молекул воды с аминокислотами отрицательна, что свидетельствует об энергетической выгодности процесса. Установлен ряд гидратации исследуемых алифатических аминокислот: Asn ~ Met ~ Gin ~ Не < Leu < Val < Thr < a-Ala < Arg-HCl ~ (3-Ala < Gly.
2. Установлено, что процесс образования водного раствора глицина, а-, (3-аланина и валина в интервале концентраций 0,5-10‘3 - 12,0-10'3 моль/л протекает с поглощением тепла. Характер концентрационной зависимости энтальпии растворения определяется взаимовлиянием эффектов ассоциации, гидрофильной и гидрофобной гидратации аминокислот. Большая величина эндотермичности для глицина является результатом усиления роли специфической гидратации за счет подвижного атома водорода, обладающего протонодонорными свойствами и цвиттерионной группировки. Для валина и (3-аланина взаимная компенсация эффектов ассоциации, гидрофильной и гидрофобной гидратации при образовании раствора аминокислоты отражается в малой величине эндотермичности и незначительном изменении ее от концентрации.
3. Выявлены закономерности сорбции биполярных ионов Gly, a-Ala и Val на клиноптилолитовом туфе, обусловленные различными типами взаимодействия в системе сорбент — вода — аминокислота, которые включают ионный обмен, образование аквакомплексов и ассоциацию аминокислот. Установлено, что сорбция алифатических аминокислот из разбавленных растворов (интервал концентраций определяется природой аминокислоты) протекает по механизму ионного обмена за счет

электростатического взаимодействия между аминокислотой и отрицательно заряженным алюмокремнекислородным каркасом клиноптилолитового туфа с вытеснением ионов К+, Na+ и Са2+ в раствор. Рассчитан коэффициент равновесия процесса ионного обмена.

Выявлено, что при сорбции аминокислот из более

концентрированных растворов наблюдается резкое увеличение сорбционного параметра, при этом количество десорбированных ионов К+, Na+ и Са2+ не изменяется. Установлено, что возрастание сорбционной способности клиноптилолитового туфа обусловлено необменным поглощением

аминокислоты. На образование ассоциатов в клиноптилолитовом туфе указывают данные ИК-спектроскопии и электронной и сканирующей зондовой микроскопии. Ассоциативный характер сорбции алифатических аминокислот на клиноптилолитовом туфе находит подтверждение в большем сорбционном параметре биполярных ионов по сравнению с катионами исследуемых аминокислот. На основании данных спектрального анализа сделан вывод о возможности образования аквакомплексов между алюминием каркаса сорбента и азотом аминогруппы аминокислоты в структуре клиноптилолитового туфа. Наличие дополнительных взаимодействий в исследуемой системе повышает стабильность аминокислоты в структуре сорбента.

Показано, что внедрение аминокислоты вызывает уменьшение гидратационной способности клиноптилолитового туфа во всем исследуемом интервале активности растворителя. Большее различие в величине гидратации исходного сорбента и содержащего аминокислоту проявляются в области высокой активности воды. Установлено, что по сорбционной способности к молекулам воды образцы клиноптилолитового туфа располагаются в следующем порядке: исх.кл.т. > кл.т.+Gly > кл.т.+а-А1а > кл.т.+Val. Снижение интенсивности полосы поглощения в области 3750-3730 см'1 для клиноптилолитового туфа, содержащего аминокислоту, свидетельствует об уменьшении количества свободных молекул воды.

Показано влияние ароматической аминокислоты фенилаланина на равновесные характеристики сорбции глицина на клиноптилолитовом туфе. Присутствие фенилаланина в растворе приводит к изменению вида изотермы и снижению сорбционной способности природного сорбента по отношению к ионам Gly\* в 3,3 раза по сравнению с сорбцией индивидуальной аминокислоты. Коэффициент разделения аминокислот (aGiy/phe) имеет максимальное значение при минимальной величине Cphe/CGiy

1. Кинетика сорбции аминокислот на клиноптилолитовом туфе описана на основе формально-кинетического анализа, позволяющего учесть вклад диффузии и химической реакции. Установлен двухстадийный характер процесса сорбции. На начальном этапе процесс лимитирует химическая стадия, следующий этап контролируется внутридиффузионным транспортом. Сорбция a-аланина характеризуется более ранним диффузионным ограничением и меньшим значением величины эффективного коэффициента диффузии.