

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

На правах рукописи



БОНДАРЕВА Лариса Петровна

**МНОГОИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ДИНАМИКА СОРБЦИИ
АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ
НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ КАТИОНООБМЕННИКАХ
И ПОЛИАМФОЛИТАХ**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Воронеж 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Основные сокращения и обозначения.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	8
Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	19
1.1 Строение, свойства и области применения комплексообразующих ионообменников	19
1.1.1 Общие закономерности сорбции катионов металлов на карбоксильных катионообменниках.....	20
1.1.2 Общие закономерности сорбции катионов металлов на фосфорнокислых катионообменниках.....	26
1.1.3 Общие закономерности сорбции катионов металлов на полиамфолитах.....	27
1.2 Закономерности сорбции аминокислот на ионообменниках.....	31
1.2.1 Строение и свойства моноаминомонокарбоновых кислот.....	31
1.2.2 Сорбционное равновесие органических молекул.....	34
1.3 Конкурентное взаимодействие в системе «ионообменник – аминокислота – катионы переходного металла».....	42
1.4 Энтальпия сорбции, ионного обмена и комплексообразования	44
1.4.1 Термохимия реакций комплексообразования катионов металлов с бифункциональными органическими соединениям	46
1.4.2 Калориметрические исследования ионообменных процессов.....	50
1.5 Гидратация и состояние воды в ионообменниках.....	57
1.6 Современное состояние исследований кинетики и динамики ионного обмена.....	63
Глава 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	78
2.1 Объекты исследования и их физико-химические характеристики.....	78
2.1.1 Комплексообразующие ионообменники.....	78
2.1.2 Кондиционирование ионообменников и подготовка их к работе	81
2.1.3 Определение массовой доли воды в ионообменниках.....	83
2.1.4 Определение констант кислотно-основного равновесия и полной сорбционной емкости ионообменников.....	84
2.1.5 Определение физико-химических показателей ионообменников.....	88
2.1.6 Определение сорбционных характеристик ионообменников....	90
2.1.7 Физико-химические свойства сорбтивов – аминокислоты.....	92
2.1.8 Метод определения концентрации аминокислот в растворе.....	98
2.1.9 Спектрофотометрическое определение метионина в растворе.....	98

2.1.10	Физико-химические характеристики сорбтивов – катионы металлов.....	103
2.2	Методы исследования.....	107
2.2.1	Изучение сорбции в статических условиях методом переменных концентраций.....	107
2.2.2	Изучение сорбции растворителя ионообменником изопиестическим методом	112
2.2.3	Изучение дегидратации ионообменников методом дифференциального термического анализа.....	113
2.2.4	Определение энтальпий процессов калориметрическим методом.....	116
2.2.5	Спектроскопические исследования в инфракрасной области	137
2.2.6	Ультрафиолетовая спектрофотометрия	138
2.2.7	Определение констант устойчивости комплексов металлов в водных растворах.....	139
2.2.8	Экспериментальная ионообменная установка.....	143
2.2.9	Сорбция в динамических условиях.....	146
Глава 3	РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЙ КАТИОНООБМЕННИК – АЛИФАТИЧЕСКАЯ АМИНОКИСЛОТА.....	148
3.1	Сорбция алифатических аминокислот на карбоксильных катионообменниках.....	148
3.1.1	Сорбция глицина на карбоксильных катионообменниках в протонированной форме.....	148
3.1.2	Сорбция глицина на карбоксильных катионообменниках в натриевой форме.....	161
3.1.3	Сорбция метионина на карбоксильных катионообменниках в протонированной форме.....	167
3.1.4	Сорбция метионина на карбоксильных катионообменниках в натриевой и кальциевой формах.....	175
3.1.5	Влияние рН на распределение алифатических аминокислот между карбоксильным катионообменником и водным раствором.....	180
3.1.6	Влияние ионной формы и марки карбоксильных катионообменников на сорбцию аминокислот.....	187
3.2	Сорбция алифатических аминокислот на фосфорнокислых катионообменниках.....	192
3.2.1	Сорбция метионина на фосфорнокислых катионообменниках в протонированной форме.....	193

3.2.2	Влияние природы фосфорнокислых катионообменников на сорбцию метионина.....	206
Глава 4 РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИАМФОЛИТ – АЛИФАТИЧЕСКАЯ АМИНОКИСЛОТА		209
4.1	Сорбция алифатических аминокислот на иминокарбоксильном ионообменнике	210
4.1.1	Сорбция метионина на иминокарбоксильном ионообменнике АНКБ-35.....	210
4.1.2	Сорбция валина на иминокарбоксильном ионообменнике АНКБ-35.....	222
4.1.3	Влияние гидрофобности аминокислот на сорбцию иминокарбоксильным ионообменником.....	227
4.2	Сорбция алифатических аминокислот на аминофосфоновом полиамфолите Purolite S950.....	230
Глава 5 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ И КАТИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕЖДУ ИОНООБМЕННИКОМ И ВОДНЫМ РАСТВОРОМ.....		239
5.1	Взаимодействие аминокислоты с металлической формой карбоксильных катионообменников.....	242
5.1.1	Взаимодействие глицина с карбоксильными катионообменниками в медной форме.....	242
5.1.2	Взаимодействие метионина с карбоксильными катионообменниками в медной форме.....	250
5.1.3	Влияние pH на распределение алифатических аминокислот и катионов меди (II) между карбоксильным катионообменником и водным раствором.....	257
5.1.4	Влияние степени заполнения ионообменника катионами металла на сорбцию глицина	264
5.2	Взаимодействие метионина с металлическими формами фосфорнокислых катионообменников.....	268
5.2.1	Образование протонированных соединений L,D-метионина с катионами меди (II) и никеля (II) в водном растворе.....	271
5.3	Взаимодействие аминокислот с металлическими формами иминокарбоксильного ионообменника	280
5.3.1	Конкурентное комплексообразование в системе «АНКБ-35 – анионы валина – катионы меди(II) или никеля(II)».....	280
5.3.2	Взаимодействие метионина с медной формой иминокарбоксильного ионообменника	282
5.3.3	Взаимодействие метионина с никелевой формой иминокарбоксильного ионообменника.....	286

5.4.	Комплексы переходных металлов с полиэтиленполиамино-N-метилфосфовыми кислотами.....	290
Глава 6	РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЯ В ОБРАЗОВАНИИ СОРБЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В ИОНООБМЕННИКЕ.....	298
6.1	Гидратация иминокарбоксильного ионообменника в различных ионных формах.....	298
6.2	Гидратация аминофосфонового ионообменника в различных ионных формах.....	307
Глава 7	СОРБЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ИОНООБМЕННИКАХ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.....	323
7.1	Математическая модель динамики ионного обмена.....	323
7.1.1.	Описание выходных кривых ионного обмена.....	323
7.1.2	Коэффициенты диффузии ионов в зерне макропористого ионообменника.....	329
7.2	Сорбция индивидуальных компонентов на Purolite S950 в динамических условиях.....	335
7.2.1	Проверка адекватности расчета выходных кривых сорбции ..	335
7.2.2	Сорбция алифатических аминокислот в динамических условиях.....	337
7.3	Физико-химические основы разделения аминокислот и катионов переходных металлов на комплексообразующих ионообменниках.....	346
7.4	Ионообменное разделение двух компонентов в динамических условиях	348
7.4.1	Разделение глицина и метионина на Purolite S950.....	348
7.4.2	Выделение глицина из раствора с метионином на КБ-4.....	351
7.4.3	Разделение катионов меди (II) и никеля (II) на Purolite S950 ...	353
	ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	358
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	366
	ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	415

ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Ala, Ala⁺, Ala⁻, Ala[±] – аланин, катион, анион и биполярный ион аланина,
 Gly, Gly⁺, Gly⁻, Gly[±] – глицин, катион, анион и биполярный ион глицина,
 Val, Val⁺, Val⁻, Val[±] – валин, катион, анион и биполярный ион валина,
 Met, Met⁺, Met⁻, Met[±] – метионин катион, анион и биполярный ион метионина,
 БАВ – биологически активные вещества,
 COE – сорбционная обменная емкость ионообменника,
 ПОЕ – полная обменная емкость ионообменника,
 CE – сорбционная емкость ионообменника с учетом
 необменных взаимодействий,
 ИК-спектроскопия, ИК-спектр – инфракрасная спектроскопия, спектр
 в инфракрасном диапазоне длин волн,
 УФ-спектр – спектр в ультрафиолетовом диапазоне длин волн,
 ДТА – дифференциальный термический анализ,
 ТГ – термогравиметрическая кривая,
 ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая,
 рK_a – показатель термодинамической константы кислотно-основного
 равновесия,
 рK₁ – показатель ступенчатой константы кислотно-основного равновесия
 аминокислоты в водном растворе,
 $\overline{\text{pK}}_1$ – показатель ступенчатой константы кислотно-основного равновесия
 аминокислоты в ионообменнике,
 \tilde{K} – коэффициент ионного обмена,
 k – коэффициент равновесия сорбции,
 рI – водородный показатель изоэлектрической точки полиамфолита,
 $\Delta_{ad}G$ – энергия Гиббса сорбции, Дж/г,
 $\Delta_r G$ – энергия Гиббса реакции здесь образования комплексов, Дж/моль,
 $\Delta_{hyd}G$ – энергия Гиббса гидратации ионообменника, Дж/моль ФГ
 $\Delta_r H$ – энтальпия реакции здесь образования комплексов, Дж/моль,

$\Delta_{sol}H$ – интегральная энтальпия растворения аминокислоты, Дж/моль,

$\Delta_{hyd}H$ – энтальпия гидратации ионообменника, Дж/г,

$\Delta_{dehyd}H$ – энтальпия дегидратации ионообменника, Дж/г,

$\Delta_{swel}H$ – энтальпия набухания ионообменника, Дж/г,

$\Delta_{dil}H$ – энтальпия разбавления раствора, Дж/моль

$\Delta_{ab}H_+$, $\Delta_{ab}H_-$, $\Delta_{ab}H_{\pm}$ – энтальпии сорбции катионов, анионов и биполярных ионов на ионообменниках соответственно, Дж/г

Δ_{abh} – дифференциальная энтальпии сорбции, Дж/г,

W , W_{max} – тепловой поток, максимальный тепловой поток, В

$c_{S^{\pm}}$ – равновесная концентрации биполярных ионов аминокислоты в растворе, моль/дм³

$c_{r^{\pm}}$ – равновесная концентрации биполярных ионов аминокислоты в фазе ионообменника, моль/г,

c_{H^+} , $\overline{c_{H^+}}$ – равновесная концентрация ионов водорода в растворе и ионообменнике соответственно, моль/дм³ и моль/г

c_s – концентрация компонента в растворе, моль/дм³

c_r – концентрации компонента в ионообменнике, моль/г,

K_d – коэффициент распределения компонента между ионообменником и водным раствором,

\overline{X} – степень заполнения ионообменника,

A – оптическая плотность,

λ – длина волны, нм

ν – частота колебаний, см⁻¹

\bar{n} – функция образования Бьеррума

a_w – активность воды,

n – количество поглощенной ионообменником воды, моль,

x – количество выделившейся из ионообменника воды, моль,

u – скорость течения раствора в каналах слоя ионообменника, м/с,

ε – порозность слоя ионообменника,

- l_0 – высота слоя ионообменника, м,
- Θ – продолжительность контакта слоя ионообменника с раствором,
- χ – кинетический коэффициент, имеющий смысл коэффициента массопередачи, м/с,
- a – удельная поверхность ионообменника, м²/м³,
- $\beta_{\text{ж}}$ и $\beta_{\text{т}}$ – коэффициенты массоотдачи в каналах слоя и в зернах ионообменника, м/с,
- $d_{\text{г}}$ – гидравлический диаметр самого узкого сечения каналов, м
- Re – число Рейнольдса,
- Sh – число Шервуда,
- Fo – число Фурье,
- $D_{\text{тв}}$ – коэффициент внутренней диффузии ионов (в зерне ионообменника), м²/с
- R – радиус набухшего зерна ионообменника, м,
- r – координата (текущий радиус)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Современная физическая химия поверхностных явлений нуждается в разработке научных представлений о химическом равновесии в гетерогенных многокомпонентных системах с участием синтетических ионообменников, биологически активных веществ (БАВ) и катионов металлов, поскольку не решены вопросы взаимовлияния органических и неорганических ионов при конкурентной сорбции на полимерных материалах, а также отсутствует общепринятая теория ионного обмена органических соединений.

Имеющийся экспериментальный и теоретический материал, посвященный проблемам взаимодействий в системах «ионообменник – раствор аминокислоты» и «аминокислота – катионы металла», свидетельствует о существенном влиянии кислотности раствора на реакции с полифункциональными соединениями (Feitelson J., Шатаева Л.К., Самсонов Г.В., Селеменов В.Ф., Либинсон Г.С., Савицкая Е.М., Wang, N. H –L. и др.). С другой стороны, комплексообразующие ионообменники, а именно слабоосновные катионообменники и полиамфолиты селективны не только к катионам тяжелых металлов (Копылова В.Д., Hering R.), но и ионам органических соединений. В отличие от анионообменников и сульфокатионообменников, применяемых в настоящее время для сорбции аминокислот, комплексообразующие полиэлектролиты чрезвычайно чувствительны к изменению внешних условий, в частности рН, что позволит более эффективно разделять различные ионные формы БАВ и выделять их из растворов различного генезиса. И наконец выделение целевых компонентов на ионообменных сорбентах проводят в динамических условиях, что приводит к необходимости математического описания выходных кривых, учитывающего наличие диффузионных сопротивлений в каналах слоя и зернах сорбента, а также природу химического равновесия на границе раздела фаз (Helfferich F., Boyd G.E., Rosen J.B., Tien C., Николаев Н.И., Веницианов Е.В., Калиничев А.И. и др.).

Анализ накопленных к настоящему времени научных данных приводит к необходимости изучения сорбционных систем, приближенных к реальным и состоящих из комплексообразующего ионообменника, БАВ и катионов переходных металлов. Подобные системы характеризуются сложным набором гетерогенных и гомогенных равновесий, сопровождающих целевой сорбционный процесс. Одним из основных параметров, определяющих закономерности изменения природы и количественных характеристик равновесий, является водородный показатель среды. Изменение кислотности может привести к смене механизма сорбции аминокислот, что позволит использовать биполярные соединения не только как сорбенты, но и как элюенты для неорганических катионов.

Воздействие аминокислоты на структуру ионообменника весьма сложно, и это необходимо учитывать при разработке процессов с участием БАВ в различных гомогенных и гетерогенных системах. Полученные результаты могут быть применены в решении практических задач, в частности, извлечении БАВ, разделении катионов металлов и аминокислот, в биохимическом синтезе. Использование в качестве сорбентов комплексообразующих ионообменников позволит эффективно проводить разделение аминокислот как из кислых, так и из щелочных растворов. Кроме того, представления о супрамолекулярных соединениях аминокислот на синтетической полимерной матрице могут стать моделью природных макромолекул и открыть возможности конструирования высокоупорядоченных соединений с заданной структурой и свойствами.

Работа выполнена в соответствии с НИР кафедры физической и аналитической химии «Теоретическое обоснование, разработка инновационных решений для совершенствования технологических процессов, средств их контроля и оценки экологической безопасности» (№ ГР 01201253870), координационным планом научного совета по адсорбции и хроматографии РАН на 2000-2004 гг. по теме № 2.15.6.1 «Разработка теоретических представлений о равновесии и динамике сорбции», 2006-2009 гг. по теме №

2.15.6.1.X.64 «Исследование равновесия, термодимическое титрование в системе, содержащей катионы металлов – физиологически активные вещества – иониты», ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. по теме «Изучение распределения алифатических аминокислот и катионов металлов между комплексообразующими ионообменниками и водным раствором» (Госконтракт № П1041 от 31.05.2010, руководитель) и госзадания Министерства образования и науки РФ (проектная часть) по теме «Разработка и конструирование мобильного комплекса для экологического мониторинга состояния водных объектов с возможностью концентрирования органических и неорганических загрязнителей «на месте» (Госконтракт № 4.2186.2014/К от 17.07.2014).

Цель работы – выявление физико-химических особенностей и установление закономерностей сорбции алифатических аминокислот на комплексообразующих ионообменниках из водных сред, обусловленных изменением водородного показателя и ионной формы сорбента, как научной основы выбора сорбента и оптимизации условий извлечения целевых компонентов из многокомпонентных растворов.

В работе поставлены и решены следующие **задачи**:

- определение равновесных характеристик сорбции моноаминомонокарбоновых алифатических аминокислот на моно- и бифункциональных комплексообразующих ионообменниках и установление физико-химических закономерностей их распределения с учетом изменения ионных форм сорбтива и сорбента;
- выявление влияния водородного показателя среды на закономерности распределения аминокислот, катионов меди (II) и никеля (II) в условиях их совместного присутствия между комплексообразующим ионообменником и водным раствором;
- прецизионное измерение энтальпии сорбции аминокислот из водных растворов на модернизированной калориметрической установке, работаю-

щей в изопериболическом режиме по схеме герметичного жидкостного калориметра;

– установление физико-химических принципов прогнозирования селективного выделения алифатических аминокислот и/или катионов металлов из водных растворов различной кислотности на основе детализации характера межчастичных взаимодействий в системе «аминокислота – ионообменник – вода»;

– описание динамики сорбции аминокислот с использованием модели переноса вещества через границу раздела фаз, учитывающей диффузионные сопротивления в каналах слоя и зернах ионообменника, и установление условий и режимов выделения и разделения компонентов.

Научная новизна работы.

На основе детального изучения влияния водородного показателя среды на природу и характеристики сорбции алифатических аминокислот комплексобразующими ионообменниками предложены схемы гетерогенных равновесий в системе, учитывающие изменения как ионных форм аминокислот, так и функциональных групп карбоксильных и фосфорнокислых сорбентов. Показано, что первичными сорбционными центрами ионообменников являются их функциональные группы, обладающие равной энергией, а вторичными – поглощенные аминокислоты, принимающие участие в межчастичных взаимодействиях с переносом протона в фазе ионообменника. Установлено изменение сродства ионов аминокислот при переходе от монофункциональных к бифункциональным ионообменникам, определены вклады ионообменных и необменных составляющих сорбции и характеристики поглощения моноионных форм аминокислот. Необменное поглощение возникает при степени заполнения ионообменников в интервале 2 – 20 % для различных сорбционных систем.

Разработан способ прецизионного определения энтальпии сорбции веществ из растворов с применением установки, работающей в изопериболическом режиме по схеме герметичного жидкостного калориметра. Прин-

ципиальным отличием предложенного способа является использование многоампульной ячейки для измерений серии тепловых эффектов процесса постадийного насыщения ионообменника сорбентом без перезагрузки и термостатирования калориметрической установки, а также наличие объединенной цифровой автоматизированной схемы измерения температуры и калибровки калориметра.

Определены интегральные и дифференциальные энтальпии сорбции ионов глицина, L,D-метионина и L,D-валина карбоксильными и фосфорнокислыми ионообменниками. Установлены симбатные зависимости энтальпий сорбции аминокислот и коэффициентов сорбционного равновесия от водородного показателя раствора и степени заполнения комплексообразующего ионообменника аминокислотой, обоснован энтальпийный характер поглощения алифатических аминокислот изученными ионообменниками.

Установлены закономерности взаимодействия алифатических аминокислот с медной и никелевой формами комплексообразующих ионообменников. Выявлено, что водородный показатель среды определяет природу взаимодействия между сорбтивом и ионообменником: возможно как разрушение ионитного комплекса с элюированием катиона в раствор, так и образование смешаннолигандных комплексов в фазе сорбента при благоприятном сочетании констант устойчивости комплексов обменивающихся лигандов и наличии координационно-ненасыщенной формы ионообменника.

Выявлена роль воды в образовании сорбционных центров в фазе полиамфолитов, определены термодинамические характеристики гидратации ионообменников в различных ионных формах. Доказано, что форма комплексообразующего ионообменника оказывает влияние как на величину общей гидратации, так и на распределение трех типов энергетически неравновесной воды. На основе детализации характера межчастичных взаимодействий предложена структура супрамолекулярных соединений, образующихся в фазе комплексообразующих ионообменников при сорбции алифатических аминокислот.

Модернизирована модель Томаса для описания динамики сорбции аминокислот на макропористых полиамфолитах, учитывающая влияние диффузионных сопротивлений в каналах слоя и зернах ионообменника и нелинейный характер зависимости равновесных концентраций компонентов в растворе и фазе сорбента.

На базе развитых в работе представлений о сорбции алифатических аминокислот на комплексообразующих катионообменниках и полиамфолитах предложено кинетическое уравнение, адекватно описывающее зависимость степени извлечения компонента от продолжительности контакта раствора со слоем макропористого ионообменника в колонне с неподвижной загрузкой сорбента и циркулирующим раствором, учитывающее изменения коэффициентов диффузии сорбтивов в гранулах сорбента в различных ионных формах. Установлены оптимальные условия разделения аминокислот и катионов металлов из водных растворов с различным водородным показателем.

Практическая значимость результатов исследования.

Предложен, реализован и защищен четырьмя патентами РФ способ измерения энтальпии сорбции веществ из растворов при однократном снаряжении ячейки на калориметрической установке переменной температуры с изотермической оболочкой и цифровой автоматизированной схемой тепловой калибровки и измерения температуры.

Данные по сорбции индивидуальных компонентов в статических и динамических условиях позволили сформулировать и реализовать на практике физико-химические принципы разделения алифатических аминокислот и катионов металлов из многокомпонентных водных растворов на комплексообразующих ионообменниках варьированием рН внешнего раствора или ионной формы сорбента. В частности, разработаны и защищены патентами РФ два способа разделения близких по свойствам компонентов на экспериментальной установке с неподвижной загрузкой сорбента:

– алифатических аминокислот, сорбцией из раствора на неподвижной фазе аминофосфонового полиамфолита, основанный на различии их коэффициентов диффузии и обмена;

– катионов переходных металлов, элюированием катиона аминокислотой из ионообменника в смешанной форме, основанный на различии констант устойчивости комплексов с сорбентом и низкомолекулярным лигандом.

Результаты диссертационной работы используются в лекционных курсах «Промышленная и препаративная сорбция», «Дисперсные системы и структурообразование», читаемых для студентов старших курсов в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», а также применены в технологии производства премиксов с микроэлементами на ОАО «Воронежский экспериментальный комбикормовый завод».

Научные положения, выносимые на защиту.

1. Условия эффективного поглощения аминокислот изменяются при переходе от монофункциональных к бифункциональным ионообменникам: на карбоксильных и фосфорнокислых катионообменниках преимущественно сорбируется ион, а на бифункциональных – биполярный ион, при этом происходит изменение ионной формы аминокислоты при переходе от сорбтива к сорбату.

2. Сорбционными центрами карбоксильных и фосфорнокислых ионообменников являются не только обладающие равной энергией функциональные группы, но и поглощенные аминокислоты, способные принимать участие в различных межчастичных взаимодействиях. Сродство алифатических аминокислот к комплексообразующим ионообменникам последовательно увеличивается при переходе от карбоксильных к иминокарбоксильному, фосфорнокислым и аминофосфоновому сорбенту.

3. Симбатность зависимостей энтальпий сорбции аминокислот комплексообразующими ионообменниками и коэффициентов сорбционного равновесия от водородного показателя среды и степени заполнения обу-

словлена энтальпийным характером образования ассоциатов аминокислот в фазе ионообменника.

4. Характер взаимодействия алифатических аминокислот с медной и никелевой формами комплексообразующих ионообменников зависит от природы соединений, образующихся в сорбенте и в равновесном растворе при различном водородном показателе, и соотношения их констант устойчивости.

5. Сорбция ионов алифатических аминокислот полиамфолитами сопровождается увеличением общего количества воды в полимерах без изменения ближней гидратации. Энергетически более выгодно поглощение биологически активных соединений ионообменниками, модифицированным противоионами аминокислоты, чем сорбция непосредственно на ионогенных группах полиамфолитов.

6. Применение модели одномерного капиллярного течения для оценки вклада внешнедиффузионного сопротивления позволяет количественно описать динамику сорбции ионов металлов и аминокислот на макропористом ионообменнике, учитывающую наличие стадии ионного обмена и сопряженного с ним массопереноса, не только в зерне, но и в каналах слоя сорбента.

Личный вклад автора состоит в постановке задач, выборе объектов и методов исследования, реализации способов их решения, теоретическом анализе и обобщении экспериментальных данных, полученных как непосредственно автором, так под её руководством.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на XIII и XIV Международной конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (Иониты-2011, 2014, Воронеж); XVI, XVIII, XIX, XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург 1998, Москва 2007, Волгоград 2011, Екатеринбург 2016); III, IV Международной конференции «Экстракция органических соединений» (Воронеж 2005, 2010); III, IV, V, VI Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на меж-

фазных границах» (Воронеж 2006, 2008, 2010, 2012, 2015); XII Российской конференции по «Теплофизическим свойствам веществ» (Москва 2008); XI, XII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (Самара 2006, Волгоград 2008, Иваново 2010); XVI, XVII, XVIII, XIX, XX Международной конференции по химической термодинамике в России (РССТ) (Суздаль 2007, Казань 2009, Самара 2011, Москва 2013, Н.Новгород 2015); XXIII, XXIV, XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса 2007, Санкт-Петербург 2009, Суздаль 2011), III Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (Москва 2008); XV, XVI, XIX Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола – Уфа – Казань, Москва 2008, 2009, 2012), III, IV Международной научной конференции «Сорбенты как фактор жизни и здоровья» (Белгород 2008, 2012); IV, V Всероссийской конференции с международным участием «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург 2009, 2012); I, II, IV, V Всероссийском симпозиуме с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов» (Краснодарский край 2013, 2014, 2015, 2016); Всероссийской конференции/симпозиуме с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва 2010, 2013, 2014, 2015) XI, XII Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново 2011, 2015).

Публикации. Материалы диссертации изложены в 45 работах, в том числе 1 монографии, 37 статьях в журналах, включенных в перечень ВАК РФ для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук, 7 патентах РФ на изобретения.

В **первой главе** проведен анализ работ, посвященных изучению равновесия в системах ионообменник – аминокислота – ионы металла, современному состоянию исследований в области строения и свойства комплексообраз-

разующих ионообменников, динамики ионного обмена и калориметрии ионообменных процессов и комплексообразования. Анализ литературы позволил провести корректировку направления исследований, разработать их алгоритм и развернутый план. Критическая оценка ожидаемых результатов привела к формулированию основной цели научных исследований и конкретных задач для её достижения.

Во **второй главе** описаны объекты: комплексообразующие ионообменники, алифатические аминокислоты и катионы переходных металлов, и методы исследования: калориметрия с использованием двух типов калориметров: переменной температуры с изотермической оболочкой и дифференциального теплопроводящего микрокалориметра; спектроскопия в инфракрасном и ультрафиолетовом диапазоне; дифференциальный термический анализ и комплекс физико-химических методов.

Третья глава посвящена результатам исследования равновесия в системе комплексообразующий катионообменник – алифатическая аминокислота, описаны закономерности сорбции на карбоксильных (КБ-2 и КБ-4) и фосфорнокислых (КРФ-5п и КФ-7) катионообменниках в протонированной и депротонированной формах алифатических аминокислот из растворов с различным водородным показателем. Описаны закономерности влияния марки и ионной формы сорбента, кислотности раствора на указанное равновесие.

Четвертая глава посвящена результатам исследования равновесия в системе комплексообразующий полиамфолит (АНКБ-35 и Purolite S950) – алифатическая аминокислота и описанию закономерностей влияния водородного показателя и гидрофобности аминокислот на сорбционные характеристики и природу образующихся сорбционных центров.

Пятая глава посвящена результатам исследования равновесия в системе комплексообразующий ионообменник в металлической форме – алифатическая аминокислота и закономерностям распределения алифатических аминокислот и катионов металлов (меди (II) и никеля (II)) между комплексообразующим ионообменником и водным раствором различной кислотности.

В **шестой главе** определена роль растворителя в образовании сорбционных центров в бифункциональных ионообменниках (АНКБ-35 и Purolite S950) в различных ионных формах.

Седьмая глава посвящена результатам исследования сорбция и разделение компонентов на комплексообразующих ионообменниках в динамических условиях. Описана математическая модель динамики ионного обмена и сорбция индивидуальных компонентов на полиамфолите Purolite S950 в динамических условиях. Предложен алгоритм прогнозирования разделения аминокислот и катионов металлов из многокомпонентных растворов и результаты ионообменного разделения двух компонентов на комплексообразующих ионообменниках.

Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Строение, свойства и области применения комплексообразующих ионообменников

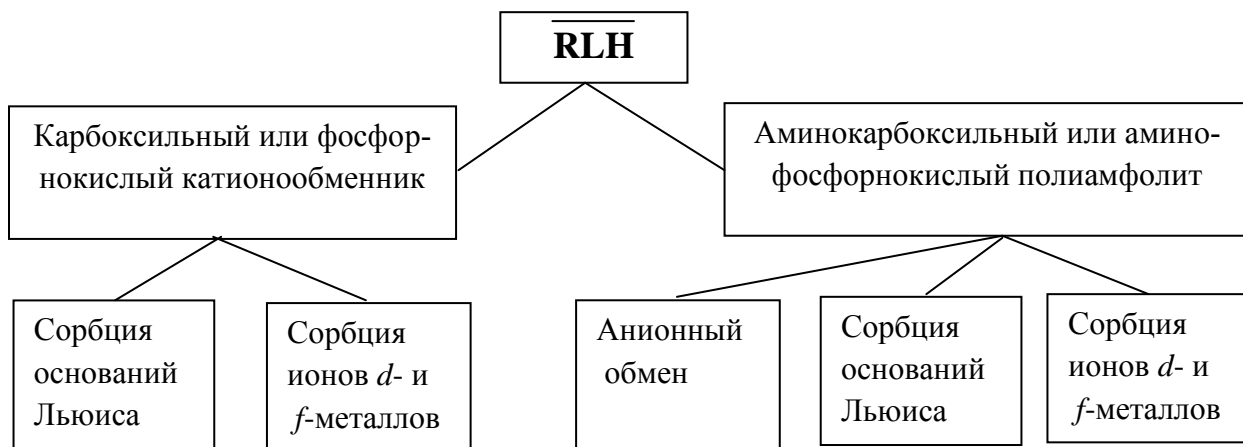
За почти 80 лет, прошедших со времени начала промышленного производства и использования ионообменных материалов, они не утратили своей значимости в различных областях [1, 2]. В настоящее время выпускают ионообменные материалы в различных видах: мембран, гранул, полотен и волокон, в меньшей степени паст, порошков и жидкостей [3].

Синтетические ионообменники, наиболее широко применяемые в настоящее время, представляют собой высокомолекулярные соединения трехмерной структуры, молекулы которых содержат ионогенные группы, способные к диссоциации и обмену подвижных ионов на другие ионы, содержащиеся в растворе. Ионогенные (или функциональные) группы определяют тип смолы, его кислотную или основную силу, природу взаимодействия ионогенных групп с ионами, сорбируемыми из раствора [4, 5]. Ионообменники по структуре полимерного каркаса делятся на гелевые (непористые) и макропористые, каждая группа имеет свои преимущества и недостатки. Сетка гелевого полимера обычно неоднородна, что является недостатком при сорбции крупных ионов. В последние годы преимущественно производят мало-набухающие макропористые ионообменники, более активные в обменных и сорбционных реакциях.

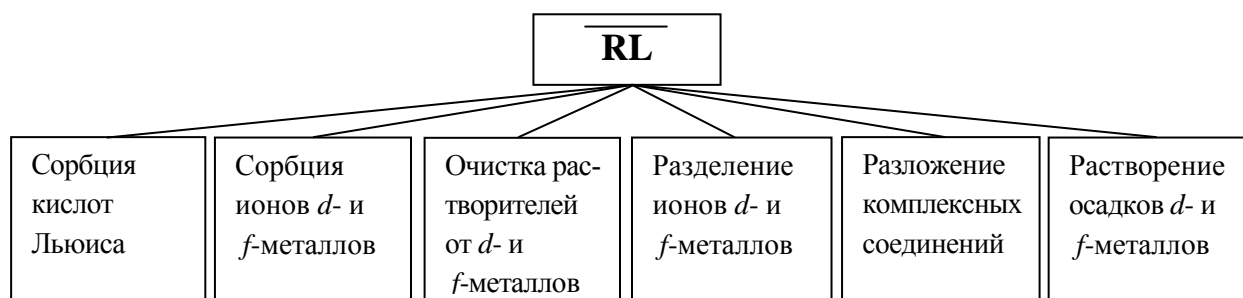
Еще одной современной тенденцией следует считать расширение ассортимента комплексообразующих сорбентов, в частности моно- и бифункциональных карбоксильных и фосфоновых ионообменников, практически всеми крупными производителями – компаниями Bayer AG, Rohm and Haas, Purolite и Dow Chemical.

Уникальные свойства комплексообразующих ионообменников позволяют применять их в различных отраслях промышленности для решения широкого круга задач очистки различных смесей, разделения, выделения и

извлечения целевых органических и неорганических компонентов из растворов различного состава. Еще в 1980-х годах предсказаны возможности и области использования комплексообразующих ионообменников [3] как в протонированной форме,



так и в координационно-активной, то есть депротонированной форме.



1.1.1 Общие закономерности сорбции катионов металлов на карбоксильных катионообменниках

Одними из первых стали использоваться карбоксильные ионообменники, не потерявшие своей актуальности и в настоящее время. Несомненным их достоинством является изменение степени ионизации в растворах с различным водородным показателем, что позволяет применять данные сорбенты для извлечения не только неорганических катионов, но и органических ионов. Современные карбоксильные ионообменники обладают совокупностью достоинств: высокой избирательностью и проницаемостью, доступностью функциональных групп для удерживания сложных противоионов, возможно-

стью межмолекулярного взаимодействия, обратимостью сорбции органических ионов, практическим отсутствием конформационных и деформационных изменений в форме сорбированных сложных противоионов. В связи с вышеперечисленным карбоксильные катионообменники приобрели особое значение в решении биологических и медицинских задач [6].

Несомненным достоинством карбоксильных ионообменников также является возможность полифункционального взаимодействия с молекулами сорбента. Функциональные группы могут выступать центрами электростатического взаимодействия, а также участвовать в межчастичных ион-дипольном и диполь-дипольном взаимодействиях, образовывать водородные связи, а также комплексные соединения с катионами переходных металлов или гидрофобные связи между матрицей полимера и органическими ионами с гидрофобными группами. Для разделения и селективной сорбции биологически активных веществ (БАВ) важна возможность регулирования энергии межчастичных взаимодействий полимера с органическими противоионами для создания на основе специфического связывания полимерных комплексов, обратимо диссоциирующих и полностью десорбирующихся. Регенерация карбоксильных катионообменников проходит намного легче и быстрее, чем сульфокатионитов за счет повышенного сродства к ионам водорода [6-9].

По отношению к катионам переходных металлов может проявляться координационная активность как в протонированной, так и в депротонированной формах карбоксильных ионообменников, которая обычно характеризуется константами устойчивости ионитных комплексов [10]. В общем случае увеличение селективности наблюдается с ростом ионного потенциала для катионов с одинаковой структурой внешних электронных слоев [11]. Максимально набухающая в воде депротонированная форма катионообменников благоприятна для комплексообразования. При этом следует учитывать гидролиз солевой формы ионообменников, повышающий pH в фазе смолы, что приводит к образованию гидроксокомплексов сорбируемых катионов металлов. Образование комплексов сопровождается конформационными изменениями ионообмен-

ника, поэтому гибкость полимерной сетки и в целом ее структура оказывает существенное влияние на комплексообразующие свойства смолы [3]. Установлено [12], что для катионов со схожей структурой внешних электронных слоев Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , сорбирующихся на водородной форме высокопроницаемых катионитов КБТ-1-3, КБ-2-3, КБ-4П-2, СГ-1, при рН вблизи начала образования гидроксидов прочность связывания увеличивается с ростом ионного потенциала металла.

Устойчивость ионитных комплексов при прочих равных условиях тем выше, чем меньше содержание ионов металлов в системе [13]. С ростом концентрации катионов-комплексообразователей увеличиваются энергетические затраты на формирование пространственных структур, что снижает устойчивость ионитных комплексов [3].

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в работах [4, 14–17] доказана сложная структурная организация металлсодержащих ионообменников. Показано, что помимо изолированных центров различного состава могут образовываться ассоциаты и полиядерные соединения за счет как обменных, так и диполь-дипольных взаимодействий. Образования соответствующих типов соединений в фазе ионообменника, а также их перестройки определяются природой функциональных групп, исходной формой сорбента, типом и количеством сшивающих агентов, содержанием воды, рН внешнего раствора и концентрацией сорбтива. В водородной форме сорбента часть карбоксильных групп ассоциирована в исходном состоянии за счет образования водородных связей [18].

Сравнению структуры металлсодержащей и исходной форм ионообменников посвящены работы [19–21]. Показано, что медь (II) в карбоксильном катионообменнике в натриевой форме образует моноядерные центры и ассоциаты при малых степенях заполнения с последующим сохранением индивидуальности отдельных центров или формированием полиядерных соединений с ростом степени заполнения [21]. Двухядерные соединения образуются на исходной водородной форме в основном при малых степенях

заполнения, а ассоциаты со слабым силовым полем – с ростом концентрации меди в смоле (степень заполнения выше 20 %). Данные различия обусловлены морфологической структурой ионообменников, а именно глобулярной структурой водородной формы и фибриллярной структурой солевой формы. Повышение гибкости цепей полимера, а также низкое количество сшивающего агента способствует образованию полиядерных соединений. В фазе КБ-2Э-7 они начинают образовываться при меньших концентрациях меди, чем в КБ-2-7 с той же степенью сшивки, но с менее гибким сшивающим агентом.

На строение комплексов металлов в ионообменнике оказывает влияние изменением рН не только равновесного раствора, но и внутри зерна ионообменника, которое происходит при сорбции и комплексообразовании [22]. Взаимосвязь рН среды с формированием комплексов меди (II) в фазе катионообменника КБ-2-4 в смешанной водородно-натриевой форме установлена в работе [23] путем прямого измерения уменьшения кислотности в зерне сорбирующего полимера по сравнению с равновесным раствором. Увеличение степени заполнения ионообменника медью (II) для образцов с разным содержанием Na^+ -формы не приводит к изменению рН в зерне [24]. Во всех образцах ионообменника формируются моноядерные комплексы меди (II) и их ассоциаты с двумя и четырьмя карбоксильными группами в экваториальной плоскости центрального иона до тех пор пока не происходит изменение рН внутри зерна, причем эта область увеличивается с ростом количества депротонированных функциональных групп в смешанной форме ионообменника. В диапазоне рН 3,13-3,90 в зерне формируются комплексы с двумя карбоксильными группами, при рН > 4,95 – с четырьмя. Определяющее влияние на формирование моноядерных медных комплексов, их перестройку и образование полиядерных соединений в фазе карбоксильного ионообменника и в целом на сорбционную способность ионов Cu (II) оказывает кислотность внутри зерна полимера.

Влияние температуры на равновесные характеристики ионного обмена кальция, стронция и магния на катионообменниках КБ-2, КБ-4 в натриевой форме изучено В. А. Ивановым с сотрудниками [25–30]. Установлено, что на КБ-4 из растворов высокой концентрации ионы кальция сорбируются лучше, чем магния и стронция при всех изученных температурах. Селективность слабо- и среднесшитых полиакрилового и полиметакриловых катионообменников КБ-2-10, КБ-4, КБ-4П2 к ионам кальция повышается с ростом температуры. Влияние температуры на избирательность ослабевает при повышении количества сшивающего агента в карбоксильных катионообменниках.

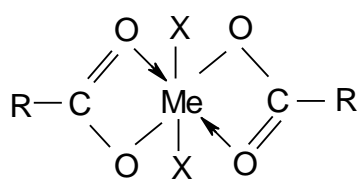
Увеличение ионной силы раствора оказывает неоднозначное, но в целом отрицательное влияние на сорбцию ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} ионообменником КБ-4 [31]. Слабо- и среднекислотный катионообменники КБ-4 и КФ-1 поглощают ионы переходных металлов за счет ионной и координационной связи, поэтому негативное влияние увеличения ионной силы раствора для таких систем незначительно [32]. Устойчивость ионитных комплексов на КБ-4 ионов кальция (II), меди (II), кобальта (II) повышается в указанной последовательности. Для большинства катионообменников, в частности КБ-4П-2 [33], поглощение меди происходит интенсивнее на натриевой форме, чем на водородной.

Взаимодействие меди (II) с карбоксильными группами ионообменников КБ-2-6 и СГ-1 изучено методом ИК-спектроскопии [34], весьма надежным при изучении полимерных материалов благодаря избирательности, быстрой скорости анализа, использованию малых количеств вещества, богатству получаемой информации [35]. Медь с карбоксильным ионообменником образует в основном комплекс с двумя функциональными группами [36-37]. При низких концентрациях меди в смоле расчетным методом показана возможность образования комплекса с тремя карбоксильными группами [38].

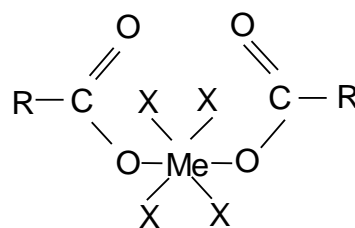
Поглощение катионов железа катионообменником КБ-2 изучено совместно методами инфракрасной и гамма-резонансной спектроскопии [39] из растворов сульфатных и хлоридных растворов. Координационную связь с

карбокcильными группами образует лишь часть железа (III), а другая часть выпадает в осадок в фазе ионообменника. В исходном КБ-2 часть карбокcильных групп димеризована, о чем свидетельствует поглощение при 2500-2700 см^{-1} [18], часть функциональных групп неионизирована (максимум при 1700 см^{-1}). Катионы железа (III) образуют комплексы одного типа в фазе КБ-2 при сорбции из сульфатных растворов, что характеризуется асимметричными колебаниями карбокcильных групп, координированных с ионами железа (III) при 1585 см^{-1} . При сорбции катионов из хлоридных растворов появляются полосы при 1585 и 1530 см^{-1} , свидетельствующие о неравноценных связях центрального иона с карбокcильными группами и двух типах связей карбокcильного кислорода с катионами Fe (III). Согласно многочисленным исследованиям в карбокcильных катионообменниках образуются комплексы типа $[\text{M}(\text{RCOO})_2]^{n-2}$ или $[\text{M}(\text{RCOO})_3]^{n-3}$ и не образуются комплексы типа $[\text{MRCOO}]^{n-1}$ [40, 41]. В фазе КБ-2 катионы железа образуют прочные комплексы типа $[\text{Fe}(\text{RCOO})_2]^{+2}$, которым соответствует в ИК-спектре полоса поглощения при $\nu > 1600 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, согласно работам [39, 41-43] в фазе КБ-2 при сорбции катионов из растворов сульфатов образуется комплекс типа (I), а из растворов хлоридов двух типов (I) и (II).



(I)



(II)

Катионы кальция практически не образуют комплексных соединений в фазе карбокcильного катионообменника СГ-1, сорбируясь на нем при рН в интервале 4-6 [44]. Отсутствие координационного связывания кальция с фиксированными карбокcильными группами совпадает с его комплексообразующей способностью с карбоновыми кислотами. Поэтому метод Бьеррума-

Грегора для расчета констант устойчивости ионитных комплексов кальция оказался неприменим из-за маленькой разницы в значениях рН равновесного раствора в присутствии и в отсутствие катионов металла. Состав и константа устойчивости комплекса кальция определены ионообменным методом: образуются малоустойчивые соединения с двумя карбоксильными группами $[Me(A)_2]$. Отмечено влияние катионов кальция, присутствующих в сорбенте, на константу диссоциации карбоксильных групп, не связанных с ними.

1.1.2 Общие закономерности сорбции катионов металлов на фосфорнокислых катионообменниках

Сорбция катионов металлов фосфорнокислыми катионообменниками изучена в меньшей степени, чем карбоксильными. Повышенная электронная плотность фосфорильного кислорода способствует созданию прочных комплексов с некоторыми ионами металлов. Селективность фосфорнокислых катионообменников по отношению к ионам переходных металлов, как и карбоксильных, в значительной степени зависит от структуры полимерной матрицы. Полимеризационные ионообменники более стойки по сравнению с поликонденсационными полимерами, имеющими высокополярные связи в основной цепи [45, 46]. Поэтому и карбоксильные, и фосфорнокислые ионообменники более устойчивы к термическому гидролизу в воде, чем сульфокатионообменники, фосфорнокислые катионообменники – к деструкции сильными электролитами и окислителями [47]. (В целом катионообменники по стойкости ионогенных групп к термическому разрушению можно расположить в ряд: фосфорнокислые устойчивы до 170 °С, карбоксильные – до 160 °С, сульфокислотные – до 150 °С.) Менее устойчивы к деструкции катионообменники в водородной форме, солевые формы разлагаются при температуре на 20-30 градусов выше.

Для расчета констант устойчивости ионитных комплексов и определения природы лигандов, входящих в состав координационного центра, широко применяют потенциометрическое титрование. Применение потенциометри-

ческих и калориметрических исследований для одних и тех же систем позволяет определить энтальпию ионизации функциональных групп ионообменника, а также энергию Гиббса и энтропию конформационного перехода, сопровождающего ионообменную сорбцию [48-52].

1.1.3. Общие закономерности сорбции катионов металлов на полиамфолитах

Извлечение ионов переходных металлов проводят на различных ионообменниках, в том числе полиамфолитах, особых сорбентах, содержащих два типа функциональных групп – кислотного и основного характера. Функциональные группы комплексообразующих (хелатных) ионообменников способны к ионизации и координационному взаимодействию с ионами переходных металлов. Главные отличия хелатообразующих смол от обычных ионообменников заключаются в следующем: а) сродство ионов металлов к соответствующим бифункциональным группам зависит от природы хелатообразующей группы; б) высокая прочность связей катионов металлов с функциональными группами; в) процессы обмена в хелатообразующих ионообменниках протекают медленнее и определяются или механизмом диффузии частиц, или химической реакцией.

Как указано в обзоре [53] к началу 1990-х годов синтезировано большое количество хелатообразующих ионообменных материалов, но в промышленном масштабе выпускались и использовались лишь несколько – с иминодиацетатными, тиольными, аминокислотными и амидоксимными группами, последние приведены на рисунке 1.1.

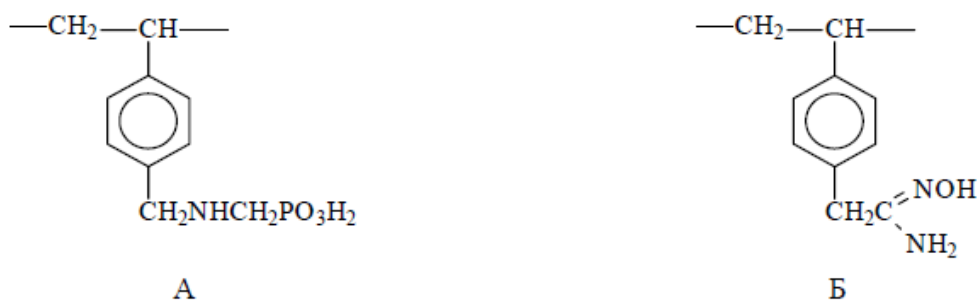


Рисунок 1.1 – Строение элементарных звеньев хелатообразующих ионообменников с аминокислотными (А) и амидоксимными (Б) группами

Аминофосфоновые ионообменники, обладающие высокой селективностью к катионам металлов-комплексобразователей и способные поглощать переходные металлы в присутствии солей щелочных металлов в высокой концентрации, находят широкое применение для глубокой очистки рассолов, и круг решаемых с их помощью задач постоянно расширяется.

При синтезе хелатных сорбентов наиболее широко используются сополимеры стирола с дивинилбензолом (ДВБ) пространственного строения, содержание сшивающего агента – ДВБ влияет на многие физико-химические и сорбционные характеристики ионообменника. Преимуществами таких сорбентов являются: высокая стойкость к агрессивным средам; возможность их многократного использования как в статических, так и динамических условиях благодаря достаточно легкой регенерации. Хелатные сорбенты на основе полимеров макропористой структуры обладают улучшенными кинетическими характеристиками [54, 55]. В настоящее время применяют в основном сорбенты, содержащие выше 10 % ДВБ [56].

Комплексообразующие и хелатообразующие ионообменники изучались постоянно с 1960-х годов [57, 3, 58, 59] в основном с целью получить сорбенты, обладающие высокой селективностью к отдельным ионам, что привело к появлению полиамфолитов со специфическими группировками.

В начале 1970-х годов появился новый тип матрицы на основе так называемого сверхсшитого полистирола, предложенный В.А. Даванковым, С.Б. Рогожиным и М.П. Цюрупой [60–62]. Настоящую известность и широкое применение данный тип матриц приобрел в 1990-х годах благодаря компании Purolite, начавшей выпуск ионообменников, в которых функциональные группы привиты к сверхсшитой полистирольной матрице [54, 63].

Наиболее ярко способность к образованию комплексных соединений, свойственную переходным металлам, проявляют ионы меди (II) и никеля (II). Помимо дефектности *d*-оболочки немаловажную роль играет наименьший атомный и ионный радиусы никеля среди *d*-элементов, что увеличивает по-

ляризирующее действие и способность образовывать прочные связи с лигандами в виде хелатных и внутрикомплексных соединений [64].

В фазе полиамфолитов устойчивость комплексов никеля ниже, чем комплексов с низкомолекулярными аналогами, поскольку для образования координационных центров определенной стехиометрии увеличиваются энергетические затраты на деформацию полимерной матрицы. Обычно функциональные группы полиафолита занимают меньшее число координационных мест иона-комплексобразователя, что приводит к неизбежному образованию смешаннолигандных ионитных комплексов с низкомолекулярными лигандами. В водной достаточно кислой среде формируются исключительно смешанные аквакомплексы, несмотря на то что координационные места металла могут заполняться и другими более сильными лигандами, присутствующими в растворе. Как правило, смешаннолигандные комплексы обладают большей устойчивостью [65].

В общем случае состав, устойчивость и стереохимия ионитных комплексов определяются:

- природой катионов-комплексобразователей (электростатическими характеристиками и электронной структурой);
- структурой и химической природой ионообменника;
- условиями комплексообразования [57].

Необходимо отметить, что состав образующихся ионитных комплексов, их распределение в фазе полимера, последующая реакционная способность, возможность образования более сложных, в том числе супрамолекулярных, структур определяется не столько природой ионов металла сколько особенностями функциональных групп и всего ионообменника. Такая зависимость обусловлена тем, что трехмерные полилиганды в отличие от линейных макромолекулярных лигандов малоподвижны, имеют ограниченный набор конформаций, неравномерное распределение и стерическую неравноценность функциональных групп в объеме полимера [3, 66–69].

И наконец растворитель оказывает существенное влияние на протекание всех процессов в фазе сорбента, но не изменяет энергию координационной связи металл-полилиганд. Комплексообразование протекает тем лучше, чем выше степень набухания координационно-активной формы ионообменника. Образование комплексов в фазах макропористых сорбентов и ионообменных волокон зависит от природы растворителя в меньшей степени [70–73].

В заключение данного пункта необходимо остановиться на основных общепринятых характеристиках оценки сорбционной активности ионообменников. Определение обменной емкости сорбентов проводят в статических (СОЕ) и динамических (ДОЕ) условиях: в первом случае определенное количество ионообменника заливают объемом раствора и выдерживают до равновесия, во втором – очищаемый раствор пропускают через колонку с сорбентом [74]. Определение полной обменной емкости (ПОЕ), соответствующей концентрации функциональных групп, обычно проводят потенциометрическим методом, который позволяет установить не только ПОЕ, но и для полифункционального ионообменника концентрацию отдельных видов групп [75–76]. Потенциометрические исследования полиамфолитов принято проводить в форме его внутренней соли [77].

Кроме концентрации ионогенных групп и степени их ионизации, основными свойствами ионообменников можно считать степень поперечного сшивания макромолекулярного каркаса (массовая доля сшивающего агента) и степень набухания полимера, которая, в свою очередь, зависит от концентрации и pH водного раствора [78, 79]. Сорбционная способность ионообменника оценивается величиной массового или объемного коэффициента распределения.

Гидратационные характеристики ионообменников устанавливают комплексом физико-химических методов, в частности, изопиестированием и ИК-спектроскопией [80–84]. Комплексообразующая способность сорбента к одному из ионов, присутствующих в растворе, при максимальной степени набухания полимера обусловлена конкуренцией между противоионами рас-

твора, функциональными группами ионообменника и диполями воды обеих фаз [85, 86]. Образование комплекса возможно только при условии вытеснения молекул воды из гидратной оболочки в случае более высокой по сравнению донорной способностью лигандных групп ионообменника. Кроме этого, функциональные группы должны обладать стерической доступностью, способностью поляризовать среду, а в системе должно быть оптимальное значение рН [87]. (Более подробно о гидратации ионообменников будет изложено в пункте 1.5.)

1.2 Закономерности сорбции аминокислот на ионообменниках

1.2.1 Строение и свойства моноаминомонокарбоновых кислот

По роли в функционировании живых организмов одно из важнейших мест занимают аминокислоты, в первую очередь потому, что они являются мономерными звеньями белков. Ввиду многообразия данной группы соединений единая классификация аминокислот до настоящего времени не выработана. Наиболее распространенная основывается на химическом строении радикала, также различают ароматические и алифатические, гидроксильные и серосодержащие аминокислоты, часто в основе классификации лежит заряд иона аминокислоты. Но во всех случаях простейшей признана одна из самых распространенных аминокислот – глицин. Он является исходным веществом для синтеза других заменимых аминокислот, участвует в работе иммунной системы, создании соединительных тканей, выполняет роль буфера в клетках. Другая аминокислота – метионин служит поставщиком метильных групп в синтезе БАВ, участвует в процессах снятия отрицательных последствий стресса, предотвращения образования жировых запасов и регенерации тканей. Важным источником энергии для головного мозга, мышечных тканей и центральной нервной системы является α -аланин. Эта аминокислота активно участвует в метаболизме сахаров и органических кислот, укрепляет иммунную систему. Основными источниками аминокислот яв-

ляются белки животного и растительного происхождения, а также биологически активные добавки к пище.

Аминокислоты широко применяют для обогащения и повышения биологической ценности пищевых продуктов. Например, в производстве макаронных изделий используют цельносмолотую амарантовую муку, и тем самым в конечном продукте содержание лизина становится выше на 23 %, метионина – на 44,3 %, глицина – на 23,7 % [88]. Хорошо изучена роль двадцати основных аминокислот, содержащихся в кормах сельскохозяйственных животных. В кормах птицы необходимо сбалансированное содержание серо-содержащих аминокислот (цистина, метионина, лизина, треонина) [89, 90]. Глицин, метионин, валин вместе с лизином, лейцином, изолейцином, гистицином присутствуют в составе пивной дробины.

Приведенные выше примеры указывают, что большинство технологических жидкостей и сточных вод пищевой, комбикормовой и в целом биохимической промышленности содержат в различных комбинациях аминокислоты [91]. Объем сточных вод в 3,5-6,0 раз превышает объем исходной культуральной жидкости, подаваемой в ионообменные колонны и прочие очистные сооружения, включающие стоки после промывки ферментеров, емкостей для хранения мелассы и т.д.

Совместно многие аминокислоты присутствуют как в природных веществах, так и в фармацевтических препаратах [92]. Например, глицин и метионин входят в состав глутатиона, их назначают после хирургического лечения больных с закрытоугольной глаукомой [93].

Регулирование концентрации и сбалансирование состава незаменимых аминокислот в продуктах и препаратах, потребляемых животными и человеком, остается чрезвычайно актуальной задачей [94].

Аминокислоты относятся к классу амфолитов и изменяют ионную форму в зависимости от значения рН водного раствора. Растворенные в воде моноаминомонокарбоновые кислоты имеют практически нейтральное значение рН, то есть их основные и кислотные группы имеют примерно одинако-

вую силу. Своеобразное строение данных аминокислот заключается в том, что при нейтральных рН растворов отсутствуют свободные амино- и карбоксильные группы, а образуется внутримолекулярная структура – биполярный ион, нейтрализующий отрицательный и положительный заряды [95, 96]. Если каждая частица, находящаяся в растворе, имеет равные по величине положительный и отрицательный заряды, то значение рН такого раствора называют изоэлектрической точкой аминокислоты (pI). Такое свойство раствора аминокислоты влечет за собой проявление буферной емкости, значение рН растворов отличается для различных аминокислот. В области рН близкой к изоэлектрической точке буферное действие аминокислот минимально. Максимальное действие проявляют растворы с рН, близким к величинам отрицательных логарифмов констант кислотно-основного равновесия (pK_a). Изменение водородного показателя раствора приводит к изменению заряда иона аминокислоты: при $pH > pI$ преобладают анионы, при $pH < pI$ – катионы [97].

Благодаря своим особым свойствам аминокислоты в разной степени способны поглощаться как неполярными, так и полярными сорбентами. Сорбция аминокислот на ионообменниках обусловлена их способностью существовать в растворе в виде ионов различной полярности. Необходимо отметить, что некоторые ионообменники, применяемые для выделения аминокислот, являются слабыми полиэлектролитами, изменяющими свою ионную форму в растворах с различным водородным показателем среды. Поэтому предполагается, что при $pH \sim pI$ сорбция протекает по механизму ионного обмена протонов ионообменника на катионы аминокислоты или присоединения биполярного иона к функциональной группе полимера с переносом протона к карбоксильной группе бифункционального соединения [83, 98–100].

В связи с особыми свойствами аминокислот при их сорбции весьма сложно учитывать влияние рН на положение равновесия. Изучению данного вопроса посвятили свои работы многие исследователи (Seno и Ymato, Karsten, Г. В. Самсонов, Y. Bellabono и др.). Однако в их работах не была учтена способность аминокислот находиться в различных ионных формах в фа-

зе ионообменника. Впервые в общей форме на необходимость учета изменения диссоциации аминокислот в сорбенте указал J. Feitelson [101], более полно и последовательно влияние pH на сорбцию слабых электролитов описано в работе Г.С. Либинсона [102].

1.2.2 Сорбционное равновесие органических молекул

Модели сорбционного равновесия органических молекул на ионообменниках предложены в работах [6, 7, 102 – 108].

Для избирательной сорбции некоторых аминокислот – валина, глицина, фенилаланина и лейцина – различными катионообменниками в работе [109] предложено считать энергию Гиббса ($\Delta_{ab}G$), состоящую из двух частей

$$\Delta_{ab}G = \Delta_{ie}G + \Delta_{mol}G, \quad (1.1)$$

где $\Delta_{ie}G$ – энергия Гиббса ионного обмена; $\Delta_{mol}G$ – энергия Гиббса молекулярной сорбции на матрице полимера, возникающей за счет дополнительных взаимодействий. Сорбция схожих по структуре органических катионов качественно описывается такой моделью вполне достоверно.

Исследований механизма сорбции аминокислот ионообменниками достаточно много, однако представления различных ученых порой противоречивы. Например, в работе Карстена и Каннана [110], посвященной сорбции сильнокислым катионообменником нейтральных аминокислот из растворов с различным водородным показателем, утверждается, что при pH близких к pI возможен как обмен протона на катионы аминокислоты, так и присоединение биполярного иона непосредственно к функциональной группе с переходом иона водорода от полимера к карбоксильной группе аминокислоты. Таких же представлений придерживаются и авторы работ [111, 112].

Г. В. Самсонов с сотрудниками [113 – 116] считал, что при $pH \leq pI$ аминокислоты сульфокатионообменниками в водородной форме поглощаются одновременно по двум механизмам – идет как обмен катиона, так и сорбция биполярного иона. В данных работах доказано, что для системы «аминокислота – сульфокатионообменник в H-форме» константа ионного обмена

является функцией рН раствора. С другой стороны, Е. М. Савицкой с соавторами показано, что константа ионного обмена для этой же системы остается постоянной и не зависит от рН раствора [112].

Существенное значение в развитии представлений о сорбции аминокислот на сульфокатионообменниках из нейтрального раствора имело обнаружение в виде сорбата катионов, а не биполярных ионов аминокислот [113] и подтверждение данного состояния моноаминомонокарбоновых кислот в смоле спектральным методом [117]. Установлено, что сорбаты в форме катионов аминокислоты обнаруживаются в сульфокатионообменнике при любых степенях заполнения вплоть до насыщения ионогенных групп органическими противоионами, при этом рН равновесного раствора и увеличение содержания противоионов в ионообменнике оказывают определенное влияние на константу ионного обмена.

Отмечена схожесть в целом методологических подходов к описанию равновесия сорбции аминокислот сульфокатионообменниками и слабокислотными ионообменниками. При этом учитывается, что для большинства сорбентов, содержащих слабокислотные функциональные группы, имеется узкий интервал значений водородного показателя, в котором ионогенные группы хотя бы частично диссоциированы, а аминокислота ионизирована в растворе и сорбенте. В связи с этим затруднительно прямое определение констант обмена. Достаточно подробно и последовательно данная проблема решена Г.С. Либинсоном [102]. Автор указывает, что если концентрация ионов водорода выше константы кислотно-основного равновесия аминокислоты (K_1) на два порядка, то в растворе справедливо соотношение $\text{pH} < \text{p}K_1 - 2$, а в ионообменнике — $\overline{\text{pH}} < \overline{\text{p}K_1} - 2$. В таком случае аминокислота существует в обеих фазах лишь в форме катионов, и протекает только ионообменная сорбция. Коэффициент обмена (\tilde{K}) в данной системе описывается уравнением

$$\tilde{K} = \frac{\overline{c_{AH_2^+}}}{c_{H^+}} \cdot \frac{c_{H^+}}{c_{AH_2^+}}, \quad (1.2)$$

где $\overline{c_{AH_2^+}}$ и $c_{AH_2^+}$ – равновесные концентрации катионов аминокислоты в фазе ионообменника и в растворе соответственно; $\overline{c_{H^+}}$ и c_{H^+} – равновесные концентрации ионов водорода в ионообменнике и в растворе.

Коэффициент обмена можно установить экспериментально, учитывая, что аминокислота в сильнокислых растворах присутствует только в виде катиона $\overline{c_{AH_2^+}} = \overline{c_{AK}}$ и $c_{AH_2^+} = s_{AK}$, где s_{AK} – аналитически определяемая концентрация аминокислоты.

Моноаминомонокарбоновые кислоты сорбируются на слабокислотных катионообменниках по двум вариантам.

Первый случай: аминокислота в растворе существует в виде биполярных ионов, функциональные группы ионообменника ионизированы. Тогда аминокислота лишь распределяется между раствором и ионообменником, и данное равновесие характеризуется обычным коэффициентом распределения:

$$K_d = \frac{\overline{c_{AH^\pm}}}{c_{AH^\pm}}, \quad (1.3)$$

где $\overline{c_{AH^\pm}}$ – концентрация аминокислоты в ионообменнике; c_{AH^\pm} – концентрация аминокислоты в растворе. Поскольку в системе присутствуют только биполярные ионы аминокислоты, в уравнении (1.3) $c_{AH^\pm} = s_{AK}$, $\overline{c_{AH^\pm}} = \overline{s_{AK}}$.

Данный тип сорбции наблюдается на карбоксильном катионообменнике Wofatite CP-300 в натриевой форме при поглощении биполярных ионов глицина [118]. Распределение в целом незаряженной аминокислоты не зависит от степени ионизации функциональных групп сорбента.

Второй случай: аминокислота в растворе существует в виде катионов и биполярных ионов, функциональные группы ионообменника частично ионизированы. При описании такого вида сорбции необходимо учитывать материальный баланс аминокислоты, уравнение для фазы ионообменника имеет вид

$$\overline{s_{AK}} = \overline{c_{AH_2^+}} + \overline{c_{AH^\pm}}, \quad (1.4)$$

тогда выражение для расчета концентрации катиона аминокислоты в растворе с учетом концентрации протонов и констант кислотно-основного равновесия имеет вид

$$c_{AH_2^+} = \frac{s_{AK} \cdot c_{H^+}^2}{c_{H^+}^2 + K_1 c_{H^+} + K_1 K_2} = \frac{s_{AK} \cdot c_{H^+}}{f(c_H)}, \quad (1.5)$$

где $f(c_H) = (c_{H^+}^2 + K_1 c_{H^+} + K_1 K_2)/c_{H^+}$, K_1 и K_2 – ступенчатые константы кислотно-основного равновесия аминокислоты.

С учетом констант кислотно-основного равновесия аминокислоты из уравнений (1.2) и (1.3) получено выражение для коэффициента ионного обмена

$$\tilde{K} = \frac{\overline{c_{AH_2^+}}}{c_{H^+}} \cdot \frac{c_{H^+}}{\overline{c_{AH_2^+}}} = \frac{\overline{c_{AH_2^+}}}{c_{AH^\pm} \cdot c_{H^+}} \cdot \frac{c_{AH^\pm} \cdot c_{H^+}}{c_{AH_2^+}} \cdot \frac{\overline{c_{AH^\pm}}}{c_{AH^\pm}} = \frac{K_1 K_d}{K_1} \quad (1.6)$$

и уравнение изотермы в виде

$$\frac{\overline{s_{AK}} \cdot f(c_H)}{s_{AK} \cdot c_{H^+}} = \frac{K_1 K_d}{K_1} + K_1 K_d \cdot \frac{1}{c_{H^+}}, \quad (1.7)$$

и поскольку $\frac{\overline{K_1}}{K_1} = \frac{K_d}{\tilde{K}}$ получено

$$\frac{\overline{s_{AK}} \cdot f(c_H)}{s_{AK} \cdot c_{H^+}} = \tilde{K} + \tilde{K} \overline{K_1} \cdot \frac{1}{c_{H^+}}. \quad (1.8)$$

Выражения (1.7) и (1.8) имеют линейный вид, что позволяет по экспериментальным данным и константам кислотно-основного равновесия рассчитать значения коэффициента распределения (K_d), ионного обмена (\tilde{K}) и кислотно-основного равновесия аминокислоты в фазе ионообменника ($\overline{K_1}$).

Для определения рН, следовательно, и концентрации протонов в фазе ионообменника можно проводить сорбцию в среде нейтрального электролита, в частности, хлорида натрия. Существуют и другие способы, в работе

[118] концентрация ионов водорода установлена с использованием уравнения донанновского исключения коионов (баланса электронейтральности) в виде

$$\overline{c_{H^+}} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{Cl^-}}{c_{Cl^-}}, \quad (1.9)$$

где $\overline{c_{Cl^-}}$ – концентрация хлорид-ионов в ионообменнике; c_{Cl^-} – концентрация хлорид-ионов в растворе.

По рассчитанным величинам \tilde{K} и K_d для различных условий сорбции, то есть при разных значениях c_{H^+} , $\overline{c_{H^+}}$, s_{AK} , можно оценить вклад отдельных ионных форм аминокислоты в общую величину сорбции: биполярного иона по уравнению (1.3), катиона – (1.2). Проведенные в работе [118] расчеты практически полностью совпали с опытными данными.

Немаловажно отметить, что ионообменная сорбция на карбоксильных ионообменниках возможна для нескольких аминокислот. Катионы таких аминокислот существуют в растворах при $pH > 3$ (соответственно их $pK_1 > 1$). Для подавляющего числа аминокислот pK_1 около 2,5, то есть при pH выше 4,5 в растворе находятся их биполярные ионы или анионы, что означает достаточно узкую область pH (приблизительно от 3,0 до 4,0), в которой ионообменники могут поглощать катионы аминокислоты. С ростом pH доля сорбированных катионов аминокислоты уменьшается, а доля биполярных ионов растет. Экспериментальные зависимости количества сорбированных ионообменниками аминокислот от pH раствора приведены в ранних работах Сено и Ямабе [119, 120].

Равновесие сорбции аминокислот на ионообменниках изучено в последние годы и описано в ряде работ [111, 115, 119–136]. Но по-прежнему считалось, что в фазу катионообменника входят преимущественно катионы аминокислот и остаются в ней в неизменном виде. Высказанное в работе [7] предположение оставалось предпосылкой применения уравнения ионного обмена для описания равновесия в широком интервале pH водных растворов. Несмотря на учет степени ионизации функциональных групп ионообменни-

ка, коэффициенты активности резинатов простейших аминокислот считались постоянными величинами, так как с увеличением количества сорбированных аминокислот коэффициенты избирательности мало менялись. Однако оказалось, что при использовании изотермы ионного обмена биполярных ионов коэффициенты селективности зависят от типа противоионов в ионообменнике и водородного показателя равновесного раствора.

Данную проблему предлагалось решать двумя способами. В первом случае для количественного описания ионообменной сорбции аминокислот считалось, что катионы аминокислот поглощаются совместно с их биполярными ионами. Количественное соотношение ионных форм сорбата зависит от рН во внешнем растворе и фазе ионообменника. Во втором случае использовали непосредственно условие существенного изменения коэффициентов активности резинатов при различных рН внешнего и внутреннего раствора. Количественное описание ионообменной сорбции аминокислот проведено при $\text{pH} < \text{pK}_1$ в условиях существования и соответственно сорбции лишь катионов моноаминомонокарбоновых аминокислот, и при рН близком к pI в условиях сорбции только биполярных ионов.

Приведенный анализ исследований, посвященных механизму сорбции моноаминомонокарбоновых кислот, показывает, что к настоящему времени остаются две точки зрения о процессе взаимодействия аминокислот с ионообменниками. В большинстве публикаций обосновывается, что аминокислота в фазе ионообменника находится в виде противоионов. В других публикациях, напротив, доказывается практически полное отсутствие сорбции по ионному механизму. Данное обстоятельство объясняется отсутствием ионизации слабокислотных групп сорбента в условиях слабого протекания обмена и конкуренцией электростатических отталкиваний и притяжений из-за значительных дипольных моментов биполярных групп аминокислоты. Необходимо отметить, что сорбция остается термодинамически выгодной за счет индукционных и диполь-дипольных взаимодействий.

В современных исследованиях развиваются представления о сверхэквивалентной сорбции аминокислот, тогда возможен расчет коэффициента распределения (K_d) биполярного иона с хорошей селективностью к ионообменнику. Расчет термодинамической константы ионного обмена представляет наибольшую трудность, так же как и изменяющихся коэффициентов активности сорбата и других компонентов в фазе сорбента. Данные расчеты проводят двумя методами: термодинамическим описанием ионообменного равновесия [137, 138] и описанием равновесных свойств электролитов [139]. Последний способ применяется для систем, в которых можно пренебречь переносом растворителя между фазами ионообменника и раствора и считать определяющими в данных системах электростатические взаимодействия.

В работе [140] показано, что обмен гидроксид-ионов сорбента на ионы аминокислоты следует рассматривать как трехстадийный процесс, в одном из которых участвует растворитель. В работе [141] установлено, что при повышении степени заполнения ароматическими аминокислотами фазы анионообменника происходит снижение энтальпийного вклада, что косвенно свидетельствует об увеличении роли необменной сорбции, при этом энтропийная составляющая остается положительной во всем интервале степеней заполнения [142]. Данное обстоятельство объяснено взаимодействием в системе ионообменник - органический ион по многим центрам, что описывается большим числом микросостояний системы.

В общем случае сорбция органических ионов на ионообменниках значительно отличается от сорбции неорганических ионов, поскольку для аминокислот существует большее разнообразие межмолекулярных взаимодействий: они взаимодействуют с фазой ионообменника, друг с другом и растворителем [143].

Для описания изотерм сорбции органических соединений на ионообменниках с формальной точки зрения используются уравнения и модели Редлиха–Петерсона, Фрейндлиха, Ленгмюра–Фрейндлиха, Тота и т.д. [105, 144, 145]. Уравнение Фрейндлиха широко используется для описания сорб-

ции на гетерогенной поверхности по эмпирическим данным. Предполагается, что происходит, в первую очередь, заполнение активных сорбционных центров с наибольшей энергией с последующим непрерывным изменением энергии сорбции. Если показатель степени равновесной концентрации равен единице, то уравнение Фрейндлиха становится законом распределения Генри, поэтому уравнение применяется при средних концентрациях сорбтива, и показатель степени в нем имеет постоянные значения в интервале от 0,9 до 0,5. Другие эмпирические уравнения Ленгмюра-Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и Тота являются комбинациями модели Ленгмюра и уравнения Фрейндлиха и применяются для описания изотерм с гибридным механизмом сорбции.

Таким образом, на сорбцию аминокислот ионообменниками оказывают влияние природа сорбтива и сорбента, структура матрицы и тип функциональных групп ионообменника, структура бокового радикала органического соединения, состав равновесного раствора, рН и в некотором смысле способы и условия проведения сорбции.

В органических ионах содержится одна или несколько, как в аминокислотах, полярных диссоциирующих групп и неполярный неионизирующийся гидрофобный фрагмент. Амфифильное строение таких соединений проявляется в том, что при сорбции наряду с кулоновскими силами возникают неэлектростатические сорбционные взаимодействия. Кроме того, особое влияние на избирательность обмена оказывают различные эффекты с растворителем, поскольку слабогидратированный органический ион может дегидратировать ионообменник, эти гидрофобные эффекты могут вызывать изменение состояния воды в ионообменнике. При сорбции аминокислот возникает дисперсионное взаимодействие между неполярной частью сорбента и цепями матрицы ионообменника. Несмотря на то что данное взаимодействие слабое, его вклад может быть весьма значительным вследствие разветвленности неполярных участков соединения. Возможно также возникновение водородной связи между матрицей ионообменника и соответствующими группами органического иона. При сорбции органических ионов могут проявляться стерические затруднения,

обусловленные недоступностью для таких ионов некоторой части активных центров сорбента [7, 146, 99, 105, 147–150].

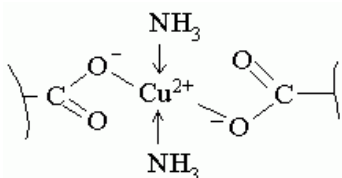
Большинство экспериментальных исследований подтверждает, что при сорбции органических ионов в фазе ионообменника дополнительные взаимодействия имеют различную широкую природу. Необменная или сверхэквивалентная сорбция, возникающая за счет гидрофобного или дисперсионного взаимодействия в описываемой системе, получила название «молекулярная сорбция» и может приводить к изотермическому пересыщению сорбента. Можно сказать, что молекулярная сорбция определяет повышенное сродство аминокислотам к синтетическим полимерным ионообменникам [151 – 153].

1.3 Конкуреннтное взаимодействие в системе «ионообменник–аминокислота–катионы переходного металла»

Ионообменники, модифицированные ионами переходных металлов, нашли широкое применение как селективные сорбенты, катализаторы и матрицы для иммобилизации ферментных препаратов [154–156], для разделения различных соединений методами лиганднообменной хроматографии [157–164]. Однако изучения сорбции органических лигандов, в частности аминокислот, металлическими формами сорбентов, механизмов образования смешанных комплексов с низкомолекулярными соединениями и их структуры в фазе ионообменников недостаточно, чтобы сформировать системные представления о влияющих параметрах и иметь возможность управлять синтезом систем с заданными характеристика [165–168].

Обнаружено, что в системе иминодиметилкарбоксильный ионообменник – медь (II) – низкомолекулярные лиганды, в роли которых выступают глутаминовая и иминодиуксусная кислоты или глицин в фазе смолы, формируются смешанные комплексы состава 1:2, устойчивость которых несколько выше, чем ионитных комплексов того же ионообменника в отсутствие низкомолекулярных лигандов [167, 169, 170].

В результате сорбции на карбоксильном катионообменнике в водородной форме ионов меди (II) из водного раствора аммиака образуются ионитные комплексы, состав которых предложен в работе [171]:



При введении низкомолекулярного лиганда в ионообменник происходит снижение количества удерживаемого растворителя, гранула полимера сжимается, что приводит к ухудшению и даже может сделать невозможным проникновение лиганда вглубь зерна и формирование пространственных фиксированных комплексов. Поэтому в образовании комплексов могут принимать участие лишь часть свободных координационных центров или функциональных групп полимера [172].

Методом электронного парамагнитного резонанса изучено образование комплексов меди (II) одновременно с полиамфолитами и аминокислотами [173]. Установлено, что координирование ионов металлов с активными центрами сшитого полимера протекает по тому же механизму, что и комплексообразование с аналогичными мономерными и полимерными водорастворимыми лигандами. На устойчивость ионитных комплексов и особенности их распределения в фазе смолы оказывает влияние строение полимерной матрицы. Разрушение аммиачных комплексов меди (II), находящихся в водном растворе, происходит после контакта с сорбентом с образованием соединений на ионогенных группах полимера [174].

Комплексные соединения простейших аминокислот с медью в водных растворах при разных pH могут быть модельными аналогами комплексов, образующихся между медью и высокомолекулярными лигандами иминокарбоксильных полиамфолитов [175, 176]. В данных соединениях существует несколько типов структур. Медь (II) в экваториальной плоскости может координировать карбоксильные группы, две амино- или две карбоксильные группы,

при этом соотношение структур различного типа в основном определяется водородным показателем среды.

Таким образом, изменять устойчивость и природу комплексных соединений, а также сорбционную емкость ионообменников по ионам металлов можно варьированием состава, pH раствора и соотношения концентраций лигандов и ионов-комплексобразователей.

1.4 Энтальпия сорбции, ионного обмена и комплексообразования

В работах [177–180] отмечается, что при расчете тепловых эффектов химических реакций, в частности комплексообразования, по уравнению изобары Вант Гоффа погрешности определяемых величин достаточно велики. Поэтому определение тепловых эффектов целесообразно проводить прямым калориметрическим методом. Данный метод весьма информативен в определении термодинамических характеристик ионного обмена и комплексообразования и установлении природы происходящих при этом химических процессов. Преимуществом калориметрических измерений является проведение измерений в момент протекания химической реакции, что отличает данный метод от других, где измеряемые свойства не изменяются в течение процесса [181, 182].

Для измерения тепловых эффектов в настоящее время используют различные типы калориметрических установок. Вид калориметра определяется требуемой точностью, температурным интервалом измерений и величиной теплового эффекта. Современные калориметры могут проводить измерения в температурном интервале от 0,1 до 3500 К: низкотемпературные до 90 К, высокотемпературные выше 500 К и калориметры среднего диапазона от 90 до 500 К.

Калориметрические установки по виду измеряемого теплового эффекта разделяют: на ионизационные, предназначенные для определения энергии космических частиц, калориметры для измерения энергии радиоактивного и рентгеновского излучения; для определения энтальпий химических реакций;

а также калориметры для измерения теплоты фазовых переходов и теплоемкости веществ. По другой классификации различают две группы: одна – по имени изобретателя калориметра, другая – по способу измерения теплоты. Например, калориметры Кальве или Бунзена, изотермические или неизотермические калориметры [181–193].

В основе современной классификации калориметрических установок лежат три признака: режим измерения, метод измерения, принцип конструкции прибора. По режимам измерений различают: изотермический, имеющий постоянную температуру в ходе измерения (T_o и T_c постоянны), изопериболический, поддерживающий постоянную температуру ($T_o = \text{const}$, а $T_c = \varphi(P)$), адиабатический ($T_o = T_c$) и сканирующий ($T_o = \Delta(Z)$). По методам измерения выделяют калориметры с компенсацией термоэлектрическим эффектом, фазовым переходом, измерением разности температур или дифференциальной разности температур. По конструкции различают – с одной или с двумя калориметрическими системами. В этой классификации не отражен способ инициирования взаимодействия компонентов, поскольку возможна дискретная или непрерывная (проточная) подача компонентов.

По регистрируемому изменению в системе калориметры разделены на изотермические и неизотермические. В последних измеряемой величиной является температура, а в изотермических – мощность потока, затраченного на компенсацию выделяющейся или поглощенной теплоты, или количество вещества, подвергнутого фазовому переходу. Неизотермические калориметры требуют градуировки, изотермические не требуют, поскольку на них измеряют абсолютные значения тепловых эффектов, а с помощью неизотермических – относительные [194–197].

Для сорбционных измерений используют два основных типа калориметров: теплопроводящий (типа Тиана-Кальве) и адиабатический. Адиабатические калориметры удобны для измерения в изотермическом режиме, а теплопроводящие – при изменяющейся температуре.

1.4.1 Термохимия реакций комплексообразования катионов металлов с бифункциональными органическими соединениями

Современные экспериментальные работы по термохимии комплексообразования посвящены реакциям со сложными органическими лигандами, например, циклическими комплексами [198] в широком температурном интервале и при разной ионной силе [199].

Многочисленны работы по калориметрическому определению энергетических характеристик комплексообразования аминокислот с различными катионами в водных растворах. В качестве примера в таблице 1.1 приведены термодинамические характеристики комплексообразования метионина, являющегося не очень изученным соединением.

Т а б л и ц а 1.1 Энтальпии комплексообразования метионина с катионами металлов при 298 К

Катион	Метод*	Ионная сила, моль/дм ³ , среда	Комплекс	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/К·моль	Литература
Mn ²⁺	Пот.	0,1, KNO ₃	ML	-9,9	22,1	200
			ML ₂	-7,1	29,3	201
Ni ²⁺	Пот.	-	ML	-21,6	33,9	202, 203
			ML ₂	-43,3	50,2	204, 193
			ML ₃	-70,1	10,5	
Ni ²⁺	Кал.	0,1, KNO ₃	ML	-13,1	57,9	205
			ML ₂	-35,2	73,3	

* (Пот. – потенциометрия, Кал. – калориметрия)

Различными исследователями определены энтальпии взаимодействия D,L-треонина с ионами кобальта (II) в водном растворе при различных значениях ионной силы [206], энтальпии комплексообразования D,L-триптофана с ионами цинка (II) [207] и β -аланина с катионом меди (II) [208] и прочее.

Для полиосновных кислот особенно сложна интерпретация экспериментальных данных хотя бы в силу того, что для них не существует модельных представлений, возможности описания с позиции теории растворов простых электролитов или с точки зрения теории

полиэлектролитов. Вышеупомянутые проблемы были достаточно успешно решены экспериментально для комплексонов, хелатов и комплексонатов металлов, в частности, исследованы реакции этилендиамина с катионами металлов в водном растворе [209–213]. Интересна работа Мита [214], в которой изучено влияние степеней полимеризации на тепловые эффекты взаимодействия ряда гидрохлоридов этилендиамина (en), диэтилентриамина (deta), триэтилентетрамина (teta), тетраэтиленпентамина (tera) с водой. По виду экспериментальных функций $\Delta_{\text{dil}}H=f(-\lg m)$, где m – моляльность раствора, отмечено уменьшение теплового эффекта разбавления в ряду $teta(\text{HCl})_4 > deta(\text{HCl})_3 > tera(\text{HCl})_5 > en(\text{HCl})_2$. Иными словами, монотонного изменения теплового эффекта гидратации с изменением степени полимеризации полиаминов не обнаружено.

Наибольшее внимание уделено изучению давно и широко используемого комплексона – ЭДТА и его солей [215–223]. Большое внимание при калориметрических исследованиях уделено взаимодействию некоторых азотсодержащих би-, тридентантных лигандов с водой и катионами металлов. Определены термодинамические величины образования соединений MeL и MeL_2 нитрилотриуксусной кислоты с Co^{2+} в водном растворе [224]. Влияние температуры на теплоту образования определено в работе [225] для комплексов иминдиацетатов (ИДА) Cu^{2+} , и рассчитаны стандартные термодинамические характеристики образования соединений CuL и CuL_2^{2-} . Аналогичные исследования проведены для катионов цинка (II) [226], кобальта (II) [227] и никеля (II) [228]. Изучение последней системы при одном значении ионной силы (0,1) и температуры (293,15 К) проведено в работе [229]. Методом прямой калориметрии определены K_y и энтальпии реакции комплексообразования $\Delta_r H$ MeL и MeHL ИДА с ионами Ca^{2+} и Mn^{2+} [230]. Одновременное определение K_y и $\Delta_r H$ проведено по уравнению, решаемому методом последовательных приближений

$$\frac{1}{\Delta_f H} = \frac{1}{\Delta_f H_{ML}} + \frac{1}{\Delta_f H_{ML} \cdot K_{y,ML}} \cdot \frac{1}{c_{M^{2+}}^0 \cdot \Delta_f H / \Delta_f H_{ML} \cdot c_{L^{2-}}^0}, \quad (1.10)$$

в котором $\Delta_f H$ энтальпия реакции образования комплексного соединения согласно схеме $M + L = ML$; $c_{M^{2+}}^0, c_{L^{2-}}^0$ – равновесные концентрации компонентов в растворе.

Работы [231–234] посвящены термохимии образования комплексов типа MeL и MeL_2 ионов кобальта (II), цинка и никеля (II) с β -оксиэтилен-иминодиуксусной кислотой (β -ОЭИДА) при различных температурах. Как и в исследованиях [224–228], определены зависящие и независящие от температуры составляющие энтальпии ($\Delta_f H_{Hz}$ и $\Delta_f H_3$) и энергии Гиббса ($\Delta_f G_{Hz}$ и $\Delta_f G_3$) реакции. Обнаружен значительный вклад ковалентного связывания в комплексах Ni - β -ОЭИДА, Co - β -ОЭИДА.

Изученных калориметрическим методом комплексов с лигандами, содержащими фосфоновую группу, мало. Определены термодинамические характеристики соединений оксиэтидидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) с Mg^{2+} и Na^+ [234]. По данным калориметрического исследования рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования комплексов типа MeH_2L и MeH_3L с ионами Mg^{2+} и K^+ с ОЭДФ при различных температурах [235] и соединений типа $MeHL$ с тем же лигандом и ионами Mg^{2+} , Na^+ и Ca^{2+} в щелочной среде [236]. Двумя независимыми калориметрическими методиками определены тепловые эффекты реакций образования Mg_2HL при различных температурах и оценочные значения энтальпии Ca_2HL (L – ОЭДФ) при нескольких величинах ионной силы [237]. В работе [238] определены термодинамические функции образования цинковых комплексов ОЭДФ типа ZnH_3L , ZnH_2L^- и $ZnHL^{2-}$, сопровождающегося положительными величинами $\Delta_f H$ и ΔC_p , что характерно для реакций с высвобождением молекул воды из гидратных оболочек реагирующих ионов [239]. Термодинамике реакций комплексообразования ОЭДФ с Cu^{2+} в водном растворе посвящено

исследование [240], образования комплексов лантанидов с аминофосфонатом – работа [241].

Определены энтальпии образования протонированных и нормальных комплексов НТФ с катионами металлов II группы периодической системы элементов – Mg^{2+} [242]; Ca^{2+} [243]; Ba^{2+} и Sr^{2+} [244]. Рассчитаны температурно зависящие и независящие составляющие энергии связывания центральных ионов с анионами лигандов. Обнаружено, что комплексы типа MeL^{4-} и $MeHL^{3-}$ вышеперечисленных ионов образованы в основном силами электростатического характера.

Термодинамические характеристики образования комплексов нитрилотриметилдифосфоновой кислоты с Zn^{2+} описаны в [245], установлено, что реакция образования ZnL^{4-} экзотермична, что, очевидно, связано с координацией аминогруппы. В соединении $ZnHL^{3-}$ связь Zn–N не реализуется, что подтверждается значениями $\Delta_f H_{нз}$ и $\Delta_f H_3$. Образование комплекса ZnL^{4-} обусловлено как ковалентным, так и электростатическим вкладом в энергию Гиббса и энтальпию. В то время как в формировании комплекса $ZnHL^{3-}$ преобладает электростатическое взаимодействие.

Глицин вступает в реакции комплексообразования в виде депротонированного иона $NH_2CH_2COO^-$ и способен образовывать с ионами металлов хелатные комплексы состава 1:1, 1:2, 1:3 за счет координации атомов азота аминогрупп и кислорода карбоксилатной группы. Образование аминных комплексов ионов *d*-металлов в основном определяется энергетическими факторами, а изменение устойчивости комплексных ионов содержит как энтальпийный, так и энтропийный вклады [246].

Координация карбоксилатной группы в водных растворах сопровождается, как правило, положительными изменениями энтропии и небольшим энтальпийным вкладом. Хелатный, полихелатный и макроциклический эффекты относятся к нехимическим факторам стабилизации комплексов в растворе. В настоящее время можно считать установленным, что в водных растворах наибольший вклад в энергию

Гиббса комплексообразования вносит энтропийная составляющая; во многих случаях она не только определяет величину эффекта, но и компенсирует эндотермичность образования хелатных циклов. Вклад в энтропию хелатообразования вносят несколько слагаемых, которые зависят больше от природы лигандов, чем центральных ионов. Установлено, что энтропия комплексообразования с одним и тем же лигандом изменяется при переходе от металла к металлу не более чем на 3-4 единицы от среднего значения [247, 248].

Работы других авторов с отличной от предложенной В.П. Васильевым методикой встречаются нечасто. Характер связи по рассчитанным из калориметрического эксперимента термодинамическим характеристикам комплексообразования Nd^{3+} с этилендиамин-N,N-бис (β -окси- α -пропионовой) кислотой определен в [249]. Термохимия смешанных комплексов Cu^{2+} с (N-(n-метилфенил)иминодиуксусной кислотой и другими лигандами рассмотрена в [250] и комплексов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} с 3,4-диоксифенилаланином – в [251], изучена также термохимия тройных систем РЗЭ – ЭДТА – F^- [252].

1.4.2 Калориметрические исследования ионообменных процессов

Сорбция органических ионов калориметрическим методом изучена мало. Селективность органических ионов к определенному типу ионообменника объясняется несколькими причинами. Одна из них гидрофобный эффект, наблюдающийся при увеличении в структуре ионообменника неполярных групп, которые способны разрушать гидратные оболочки углеводородных радикалов. Вторая причина, как отмечалось выше, заключается во взаимодействии ионообменника с органическими ионами за счет не только обычных кулоновских сил, но и дополнительных ван-дер-ваальсовых и водородных связей. В этом случае энергия дополнительного взаимодействия имеет величину, близкую к энергии теплового движения. В системах «сорбент – органический ион» возникает так называемый «компенсационный эффект», который заключается в том, что энтропийный и энтальпийный вклады в энергию сорбции органиче-

ских соединений могут переходить из положительной в отрицательную области и наоборот. Эффект роста энтальпии сорбции обусловлен дополнительным вкладом межчастичных взаимодействий сорбат-сорбат, которые добавляются к сильному взаимодействию [253, 254].

Энтальпии ионного обмена катионов металлов калориметрическим методом измерены во многих исследованиях. В общем случае ионообменные процессы сопровождаются невысокими тепловыми эффектами, которые растянуты во времени.

Тепловые эффекты сорбции двухвалентных катионов меди, никеля и кобальта аминотетрафосфоновым полиамфолитом АНКФ-1 определены в работе [256]. Они составляют $-4,41$ кДж/моль для Ni^{2+} , $-118,50$ кДж/моль для Cu^{2+} и $-6,96$ кДж/моль для Co^{2+} . Экзотермический эффект сорбции ионов меди (II) связан со вкладом координационного взаимодействия ионов меди (II) с азотом пиколиновых групп полимера. Обычно ионный обмен на фосфоновых группах сопровождается поглощением тепла, а возникновение связи с азотом – экзотермическим эффектом [255, 257, 258].

Установлено, что при низких степенях заполнения ионообменника сорбатом наблюдается наибольшее поглощение тепла, что объясняется связыванием катионов металлов одновременно с функциональными группами соседних цепей или с одной три- или тетраденатной ионогенной группой полилиганда [259].

При образовании полиядерных структур или увеличении доли электростатических взаимодействий наблюдается снижение величины энтальпии ионного обмена на аминотетрафосфоновом полиамфолите АНКФ катионов никеля (II) и кобальта (II) по сравнению с ионами меди (II) [258, 260]. Катионы меди (II) образуют более прочную связь с азотом, чем катионы никеля (II) и кобальта (II), поэтому тепловой эффект сорбции Cu^{2+} азотфосфорсодержащим полиамфолитом АДФ в широком интервале степеней заполнения сопровождается более высоким тепловым эффектом.

Энтальпия сорбции ионов увеличивается в ряду марганец (II), кобальт (II), никель (II), что соответствует участку ряда Ирвинга-Уильямса. Положение цинка (II) и меди (II) различны в рядах энтальпий ионного обмена и устойчивости комплексов. Сорбция цинка (II) сопровождается минимальным тепловым эффектом, а сорбция меди (II) характеризуется большим тепловыделением, чем марганца (II).

Модель двухступенчатого процесса сорбции предложена в работе [261], которая позволила получить уравнение для расчета энтальпии сорбции. Методом прямой калориметрии определены энтальпии ионного обмена катионов различных металлов во многих работах [262–274].

Калориметрическому определению тепловых эффектов сорбции на волокнистых сорбентах посвящены немногочисленные работы. Энтальпии сорбции ионов меди (II) и цинка (II) на карбоксильном волокне ВИОН КН-1 измерены в работе [275]. Термохимические и термокинетические данные и изотермы сорбции позволили предположить состав комплексов металлов с функциональными группами волокна и установить, что энтальпия сорбции ионов цинка (II) и время достижения равновесия зависит от концентрации сорбтива.

Определение энтальпии образования ионитных комплексов калориметрическим методом связано с рядом сложностей, в частности с возможным наличием сопряженных процессов: образованием осадка, ионным обменом или молекулярной сорбцией [277]. Комплексообразование приводит к изменению степени набухания сшитого полимера, а также гидролизу его ионогенных групп. Поэтому предполагаемый механизм координирования ионов металлов с функциональными группами комплексов достаточно сложно сопоставить с энергетическими характеристиками, измеряемыми калориметрически. Для описания энергии комплексообразования катионов металлов на сшитых полиамфолитах комплексоны с аналогичными функциональными группами в качестве модельных систем не применимы.

Калориметрический метод используют для изучения различных процессов, в том числе протекающих в сложных системах, содержащих ионооб-

менник, аминокислоты и катионы металлов [57, 271, 277–283]. Сравнены энтальпии сорбции на карбоксильном катионообменнике КБ-4 и иминокарбоксильном полиамфолите АНКБ-35 с энтальпиями комплексообразования их низкомолекулярных аналогов – уксусной и аминоксусной кислот ионов меди (II) при различных концентрациях компонентов в системе. Термокинетические исследования [167, 277] и равновесные характеристики взаимодействия катионов никеля (II) с глутаминовой кислотой и глицином показали, что высокие экзотермические эффекты обусловлены координацией азота. Установлено, что извлечение ионов никеля (II) из комплексов с аминокислотой на ионообменнике сопровождается более высоким тепловым эффектом по сравнению с сорбцией из нитратных растворов, поскольку в состав устойчивого ионитного комплекса входит один ион аминокислоты, а в растворенный комплекс – два лиганда. Более высокие тепловые эффекты сопровождают извлечение катионов никеля (II) из глутаминового комплекса по сравнению с глициновым комплексом, то есть разрушение трехлигандного комплекса глицина требует больших энергетических затрат, чем двухлигандного соединения глутаминовой кислоты. Таким образом, доказано разрушение аминокислотных комплексов никеля в растворе при контакте с полиамфолитом АНКБ-35 и образование смешаннолигандных комплексов с участием иминодикарбоксильных групп ионообменника.

Взаимодействие сульфокатионита КУ-2 и полистиросульфокислоты с катионом глутаминовой кислоты калориметрическим методом изучено в работе [263]. Показано, что с ростом концентрации аминокислоты в растворе увеличивается экзотермический тепловой эффект взаимодействий. Для сшитого сорбента значения энтальпии выше, чем с водорастворимым аналогом.

В работе [57] установлено, что экзотермический тепловой эффект сорбции меди (II) с аспарагиновой кислотой и валином снижается с увеличением концентрации комплексов. В ионообменнике, незначительно заполненном сорбатом, количество функциональных групп с пространственным расположением, благоприятным для взаимодействия с катионами меди (II), ве-

лико. По мере увеличения степени заполнения число таких групп снижается, и поэтому происходит уменьшение теплового эффекта сорбции за счет увеличения энергозатрат на деформацию полимерной матрицы и дегидратацию функциональных групп ионообменника.

Нестандартным описанием результатов и оригинальной методикой измерения отличаются работы по калориметрическому изучению взаимодействия карбоксиметилцеллюлозы различной плотности заряда с катионами щелочных и щелочноземельных металлов [50]. В работе обнаружено отличие последовательности тепловых эффектов обмена от ряда селективности катионов металлов. Чем выше сродство катиона к полииону, тем больше энтропийная составляющая энергии Гиббса, поскольку наблюдается существенное разрушение гидратной сферы ионов.

Термодинамические характеристики гидратации полиэлектролитов и взаимодействия их солевых форм друг с другом рассчитаны на основе калориметрических исследований в работах [284, 285]. Уменьшение энтропии разбавления солей полиэлектролита происходит в ряду увеличения радиусов противоионов. С другой стороны, увеличение энтальпий образования нормальных комплексов металлов с полиэтиленполиаминометилфосфоновыми кислотами (ПЭАФ) происходит в соответствии с увеличением размеров радиусов гидратированных ионов. Увеличение энтальпии образования комплексов меди (II) происходит с ростом кислотности раствора, и уменьшение – с повышением pH. В общем случае образование протонированных комплексов металлов сопровождается эндотермическим эффектом, а нормальных – экзотермическим [51, 286–289]. Данное обстоятельство объясняется степенью ионизации ПЭАФ, приводящей к изменению природы донорного атома и, как следствие характера образующихся соединений: в кислых растворах преимущественно формируются комплексы с ионной связью, а в щелочных – координационной.

Калориметрическому изучению влияния отдельных параметров системы на энтальпию ионного обмена и сорбции посвящен ряд работ [260, 261,

290–294]. В [293] при сравнении ионного обмена меди (II) на КБ-2 и КБ-2э определено, что термокинетические характеристики и в целом энтальпия сорбции в определенной степени зависят от природы и количества мостикообразователя. Обнаружено изменение знака теплового потока в ходе процесса ионного обмена: на первой стадии, продолжительностью не более 1 минуты, происходит выделение тепла; на основной стадии, продолжительностью до 8 часов, происходит поглощение тепла. В целом энтальпия процесса определена как тепловой эффект первой и второй стадии. Причем, с увеличением доли длинноцепочечного сшивающего агента в КБ-2э эндотермический эффект возрастает, что объяснено облегчением координации ионом меди (II) двух карбоксильных групп и снижением подвижности катионов в жесткой полимерной сетке.

В работе [292] сравнены энергетические характеристики сорбции ионов меди (II) на протонированной и натриевой формах карбоксильного катионообменника КБ-2э. Сорбция катионов на протонированной форме происходит за более короткий промежуток времени, чем на натриевой, и заканчивается через 30 – 70 минут, тогда как на депротонированном ионообменнике процесс продолжается 300-350 минут. Ионный обмен на водородной форме сопровождается экзотермическим эффектом, на натриевой – эндотермическим. Такое различие объяснено несколькими причинами. Во-первых, неионизированные карбоксильные группы имеют меньшую сорбционную емкость по ионам меди (II) по сравнению с натриевой. Во-вторых, согласно исследованиям [23, 268] ионы меди диффундируют вглубь гранулы водородной формы ионообменника через межглобулярное пространство и распределяются по объему равномерно, в то время как сорбция на натриевой форме осуществляется постепенно от поверхности к центру зерна. Энергетические затраты на диффузию ионов металла по водородной форме ионообменника и конформационные изменения функциональных групп ионообменника меньше.

При сравнении термохимических характеристик сорбции переходных металлов на карбоксильных катионообменниках с различной природой и гибкостью полимерной матрицы (КБ-4 и КМТ) авторы работы [294] обнаружили, что в начальный период благодаря высокой концентрации функциональных групп на поверхности гранул ионный обмен происходит с высокой скоростью и сопровождается экзотермическим эффектом на КБ-4 и эндотермическим – на КМТ. Сделано предположение, что на первой стадии тепловой эффект процесса связан с образованием химической связи. Вторая стадия ионного обмена во всех изученных системах эндотермическая с монотонно убывающей интенсивностью, и по мере затухания процесса различие в величинах тепловых эффектов сорбции на разных полимерных матрицах нивелируется. На этой стадии происходит формирование координационных соединений различных типов, некоторые из них приводят к изменению конформационного состояния звеньев полимера. Заключительная третья стадия, продолжающаяся более 5 часов, сопровождается невысоким экзотермическим эффектом, поглощения катионов не происходит, выделение тепла связано с выравниванием энергий образовавшихся координационных соединений в фазе ионообменника.

Необходимо отметить, что для эффективного применения ионообменников следует учитывать их особенности, оказывающие влияние на энергетические характеристики процессов. Термохимические исследования комплексообразования и сорбции дают возможность выявить влияние структуры ионообменников, степень его сшивки, концентрации, радиуса и строения поглощаемых ионов и прочих параметров на энтальпию реакций. Энергетические характеристики ионного обмена косвенно свидетельствуют о природе связи между полиионами и противоионами и характере образующихся в фазе сорбента соединений. Все вышеперечисленное совместно с другими методами позволяет подобрать эффективный ионообменник для извлечения целевого компонента из раствора [193, 290].

1.5 Гидратация и состояние воды в ионообменниках

Применение сшитых полиэлектролитов для разделения и выделения БАВ, в первую очередь, аминокислот, предопределяет высокий интерес к теоретическим и экспериментальным исследованиям состояния воды в ионообменнике и ее изменение под действием полифункциональных органических соединений в качестве противоионов. Сведения о гидратации необходимы при изучении изотермического пересыщения ионообменника в условиях сверхэквивалентной сорбции аминокислот для разработки представлений о механизме селективного поглощения органических соединений. Поскольку растворитель участвует в обменных и необменных взаимодействиях при сорбции ионов аминокислот сшитым полимером процесс гидратации и в целом набухания интересен сам по себе [295].

Взаимодействие ионообменника, как и любого полимера, с растворителем протекает по механизму набухания. Объем поглощенной воды зависит от размера поверхности раздела фаз, химического состава макромолекул, количества и природы функциональных групп, размера и степени разветвленности цепей полимера. Вода оказывает влияние на размер, внешний вид, механические и кинетические характеристики полимеров. Например, степень набухания полиамидов достигает всего 10 %, при этом сопротивление механическим повреждениям в набухом состоянии увеличивается в 20 раз по сравнению с ненабухшим полимером [296].

Набухание полимера на первой стадии происходит за счет гидратации лиофильных фрагментов, но может осложняться появлением гидролиза некоторых частей макромолекул и полярных групп. В классической монографии Ф. Гельфериха отмечено [85], что в набухом состоянии увеличивается сорбционная емкость ионообменника пропорционально возрастанию количества полярных центров, осмотических ячеек и в целом объема гранулы.

Сшитый полиэлектролит можно условно представить как сеть линейных макромолекул с поперечными связями между ними, поэтому на второй

стадии набухания происходит проникновение растворителя в увеличенные ячейки, возникает электростатическое отталкивание между рядами макромолекул, они расходятся, и открывается доступ большему количеству воды для диффузии вглубь гранулы сшитого полиэлектролита. С увеличением степени набухания ряды макромолекул расходятся еще больше вплоть до достижения состояния предельного набухания. Ограниченное набухание гидрофильных полимеров является обратимым процессом, теряя воду, макромолекула приобретает размер, близкий первоначальному, цикл расширения и сжатия может повторяться многократно [297].

Степень набухания зависит не только от природы функциональных групп полимера, но и в значительной степени от типа противоиона. Во многих работах отмечается, что поглощение органических ионов вызывает дегидратацию ионообменников [7, 83, 102]. Состояние воды в сшитом полиэлектролите, насыщенном аминокислотами, зависит от появления энергетически неравноценных центров гидратации. Кроме функциональных групп в фазе полимера появляются дополнительные гидрофильные группы, которые изменяют характер гидратации. Если в металлической форме ионообменника появляются только дополнительные ионы, то в аминокислотной – и заряженные, и полярные, в частности $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ – группы, и гидрофобные группы. Поэтому гидратация ионообменника в форме бифункционального органического соединения обусловлена как гидрофильными взаимодействиями между полярными и заряженными группами и диполями воды, так и гидрофобными, связанными с неспецифической гидратацией неполярных радикалов. Например, в сульфокатионообменниках за счет гидрофобных взаимодействий и водородных связей, возникающих при набухании, происходит дополнительное сшивание матрицы полимера [102, 105].

К настоящему времени разработано достаточно много методов исследования процесса взаимодействия полимеров с водой. Наиболее популярен изопиестический метод, предложенный еще в 1882 г. Де Врие [298]. Для всех исследованных данным способом систем установлено, что степень на-

бухания ионообменника увеличивается при малом количестве поперечных связей и, поэтому, большей подвижности цепей и доступности сорбционных центров [2, 299–303]. На изотерме набухания это проявляется на участке, где активность воды или доля насыщенности водяных паров (p/p_0) близка к единице. Обратная зависимость наблюдается в области низких значений p/p_0 , снижение степени набухания происходит с уменьшением числа поперечных связей в ионообменнике [304].

Немаловажную роль в процессе набухания играет природа функциональных групп ионообменника. При одинаковых степенях сшивки разные функциональные группы гидратируются по-разному. Например, сополимеры дивинилбензола и стирола с различными функциональными группами по степени набухания водой можно расположить в следующий ряд [298]:



Изотермы сорбции паров воды, имеющие S-образный вид, принято разбивать на три участка. Первый участок соответствует поглощению растворителя с высоким тепловым эффектом, что позволяет считать эту стадию близкой к «химической реакции» [305]. Второй и третий участки характеризуют процессы вторичной и третичной гидратации. При достижении активности воды около 0,6 проявляется тип структуры ионообменника, выраженный в сопротивлении возрастанию давления в матрице полимера.

Изопиестические данные позволяют рассчитать интегральную энергию Гиббса гидратации, а также другие термодинамические функции. Изобарно-изотермический потенциал гидратации описывает ту часть всей энергии Гиббса ионного обмена, которая связана с изменением гидратированного состояния полимера при сорбции. Энергию Гиббса гидратации ($\Delta_{hyd}G$) рассчитывают по уравнению [105, 306]:

$$\Delta_n G = nRT \ln a_w - RT \int_0^1 n d \ln a_w, \quad (1.11)$$

где n – отношение моль воды к количеству функциональных (активных) групп полимера. Эта величина зависит от типа взаимодействий в ионообменнике и непосредственно связана с селективностью ионного обмена [307].

Сорбция воды ионообменником сопровождается уменьшением энергии Гиббса, энтальпии и энтропии. Для понимания особенностей гидратации и исследования механизма взаимодействия растворителя с ионообменником целесообразно проводить определение соотношения кинетически неоднородной воды. Перегибы на изотермах сорбции паров воды авторы работ [308–310] объясняют образованием монослоя растворителя на первом перегибе, гидратацией активных центров между перегибами и капиллярной конденсацией после второго перегиба. Методом термогравиметрического анализа [311] подтверждено, что поглощение первых порций воды происходит с контракцией полимера и выделением тепла, а развитие набухания – без теплового эффекта.

Явление контракции и неаддитивности объемов растворителя и полимера при смешении известно давно [312, 313]. В работах В.А. Каргина, С.М. Липатова, С.И. Меерсон и А.А. Тагер [314–317] показано, что процесс набухания полимеров является как минимум двухстадийным: сольватация молекул высокомолекулярного соединения и диффузия молекул низкомолекулярного соединения между цепями полимера. На первой стадии за счет взаимодействия растворителя с полимером происходит изменение конфигурации макромолекул, что приводит к уменьшению объема полимера и увеличению давления в системе, также изменяется характер взаимодействия различных групп полимера между собой. В фазе полимера образуется «концентрированный раствор» электролита с более высоким, чем у внешнего раствора, осмотическим давлением, эта разница становится движущей силой вторичной гидратации [318, 319]. На второй стадии, которую иногда называют осмотической, протекает диффузионный процесс, не сопровождающийся выделением теплоты. Вода внутри ионообменника занимает небольшие участки из-за наличия гидрофобных радикалов в полимере, поэтому

структура воды в фазе сорбента нарушена и ее свойства схожи со свойствами капиллярной.

С одной стороны, от энергии связи молекул воды с ионообменником и их подвижности зависят кинетические характеристики ионообменных процессов. С другой стороны, от количества поглощенного растворителя зависят коэффициенты активности сорбтива, определяющие, главным образом, избирательность поглощения [320, 321]. Селективность ионообменника является функцией среднего количества воды, приходящегося на одну функциональную группу [80].

Уменьшение энергии Гиббса при набухании аддитивно складывается из энергии гидратации полярных и неполярных участков полимерных молекул и энергии гидратации низкомолекулярных частиц, связанных с ними, поэтому величина энергии зависит от энтропии системы [322]. Молекулы гидратной оболочки взаимодействуют с ионообменником наиболее прочно, что приводит к значительному изменению внутренней энергии системы [323].

Ранее считалось, что количество поглощенной воды из раствора больше, чем из паровой фазы [304]. Однако согласно общим представлениям химической термодинамики в равновесных условиях состав полимера, набухшего в жидкости и в паре, одинаков, поскольку равны химические потенциалы воды жидкой и парообразной. На практике данное положение все же нарушается [324], во многих проведенных исследованиях обнаружено, что количество вещества, поглощаемое полимером из жидкой среды, больше, чем из насыщенного пара [325–328]. Длительное время по этому поводу шли дискуссии [329, 330]. А.А. Тагер выдвинула предположение [330], что эффект «нарушения условия равновесия» обусловлен наличием в полимере пор определенного размера, доступных для жидкости, но не для пара. После многочисленных исследований поглощения паров органических растворителей различными пористыми и непористыми полимерами установлено, что эффект Шредера не что иное, как недошедшая до равновесия капиллярная конденсация. Такое явление возможно при сорбции пористыми адсорбентами

растворителей, которые не вызывают набухания полимера. Уточнение данного предположения сделано в работе [331] – пар на поверхности лиофобного полимера не образует нормальной жидкой фазы.

К настоящему времени можно считать доказанным, что процесс набухания полимеров разделяется на три этапа [332, 333]. Кроме двух ранее описанных стадий набухания ионообменников, предложено выделять третью – капиллярную – при наличии пор с жесткими стенками [305, 334].

Существенное влияние на процесс набухания оказывают ионогенные группы и противоионы, поляризующие среду [80], их гидратация происходит путем беспрепятственного встраивания в тетраэдрическую структуру воды. Весьма значительна сорбция воды фосфоновым ионообменником в форме переходного металла, однако в натриевой форме тот же ионообменник сорбирует в 2,4 раза больше растворителя [335].

Влияние органических противоионов на структуру воды в ионообменнике отличается от действия неорганических ионов, сорбция органических ионов обычно протекает со сжатием гранулы ионообменника. При небольших степенях заполнения полимера органическим компонентом характер набухания ионообменника изменяется незначительно. Дальнейшее увеличение количества органического вещества приводит к существенному изменению набухания. Модификация происходит в соответствии с уменьшением сорбционной активности сорбента или степенью взаимодействия противоионов с активными группами [108, 336]. Гидратационные характеристики ионообменника под действием сорбированных аминокислот изменяются из-за одновременного появления новых гидрофобных радикалов и полярных групп в полимере. Кроме того, поскольку аминокислоты способны образовывать ассоциаты с молекулами воды за счет водородных связей [141], растворитель препятствует десорбции аминокислоты из ионообменника в раствор, то есть вода является дополнительным удерживающим фактором биполярных соединений.

1.6 Современное состояние исследований кинетики и динамики ионного обмена

Препаративные и промышленные ионообменные процессы проводят в динамических условиях путем периодического пропускания раствора через неподвижный слой сорбента или непрерывного противоточного движения раствора и сорбента. Преимущество динамического способа по сравнению со статическим заключается в возможности более полного выделения компонента и глубокой очистки смеси благодаря последовательному контакту раствора с неотработанными слоями сорбента, а также практически полному использованию емкости ионообменника вне зависимости от концентрации исходного раствора вследствие отвода продуктов ионообменной реакции из зоны сорбции [337].

Математическое описание ионного обмена в динамических условиях требует конкретной формы кинетического уравнения, которое имеет достаточно сложный вид при условии учета всех влияющих параметров. В простейшем случае процесс ионного обмена состоит из нескольких последовательных стадий: перемещение сорбтива к поверхности зерна и внутри фазы сорбента, далее протекание реакции ионного обмена, и наконец передвижение выходящего иона внутри фазы сорбента и удаление его от поверхности зерна вглубь раствора. Для упрощения формулировки и решения динамической задачи принято использовать принцип выбора лимитирующей стадии процесса. Если ионный обмен не осложнен сопутствующими процессами, то выбор происходит между внутри- и внешнедиффузионной стадиями, поскольку непосредственно реакция обмена протекает достаточно быстро.

Выявление лимитирующей стадии происходит различными расчетными и экспериментальными методами, например, по зависимостям, предложенным Гельферихом [85] или Туницким [338, 339], модифицированному критерию Био [340, 341]. При установлении лимитирующей стадии учитывается, что на скорость ионообменной реакции не влияет размер зерен сорбента. В случае внутридиффузионного лимитирования количество сорбента по-

сле некоторого прерывания процесса увеличивается («явление отдыха» ионообменника). И наконец если отмечается зависимость количества поглощенного вещества от интенсивности перемешивания или подачи раствора в фильтрующий слой, то скорость обмена определяет внешняя диффузия.

Изучение с 1950-х годов кинетики сорбции ионов переходных металлов на комплексообразующих ионообменниках дает достаточно противоречивые результаты. С одной стороны, предполагалось, что скорость сорбции катионов с образованием ионной связи с функциональными группами сорбента контролируется диффузией, а скорость сорбции катионов с образованием ионно-координационного соединения в фазе ионообменника – химической реакцией. С другой стороны, считалось, что при сорбции катионов на координационно-активных группах ионообменника процесс лимитирует диффузионная стадия, а химическое равновесие устанавливается достаточно быстро [3, 57]. И наконец скорость поглощения двухзарядных катионов, например, меди и кальция на фосфорнокислых катионообменниках лимитируется диффузией, а полизарядных – химической реакцией [3].

В то же время если ионный обмен происходит в неподвижном слое сорбента, то о доминировании внутри- или внешнедиффузионного сопротивления однозначно сказать нельзя, поскольку в различных сечениях слоя при развитии процесса концентрационная обстановка неодинакова. Близкие к входу очищаемого раствора слои сорбента фактически постоянно работают в режиме внутренней диффузии, в глубине слоя сорбента соотношение вкладов внешней и внутренней диффузии иное. Из вышесказанного следует, что при моделировании динамики ионного обмена необходимо учитывать полное диффузионное сопротивление [342].

Итак, математическое описание динамики ионного обмена заключается в совместном решении системы уравнений: феноменологического описания материального баланса, кинетики и сорбционного равновесия. В предположении одномерного протекания процесса общий вид системы следующий:

уравнение материального баланса

$$V \cdot (dc_i/dx) + \varepsilon (dc_i/dt) + da_i/dt = D(d^2c_i/dx^2); \quad (1.12)$$

кинетическое уравнение

$$da_i/dt = f_i(c_1, \dots, c_n; c_1^*, \dots, c_n^*; a_1, \dots, a_n; d, v; D^*, D_a, D_a);$$

уравнение изотермы сорбции

$$a_i = \varphi_i(c_1, \dots, c_n).$$

В системе уравнений (1.12) a_i , c_i – количество i -го компонента в сорбенте и в растворе; x – координата одномерного перемещения компонента; t – время протекания процесса. Эта система должна быть дополнена начальными и граничными условиями, которые определяют искомые функции в начале процесса и межфазных границах. Начальные условия

$$c_i(x, 0) = c_i^{(0)}(x); \quad a_i(x, 0) = a_i^{(0)}(x) \quad (1.13)$$

задают распределение концентраций в обеих фазах $c_i(x, t)$ и $a_i(x, t)$ в направлении протекания сорбционного процесса в начальный момент времени.

Варьированием начальных и граничных условий решаются различные задачи динамики. Например, фронтальная динамика имеет следующие граничные условия

$$c_i(0, t) = c_{i0} = \text{const}. \quad (1.14)$$

Решение динамической задачи, кроме задания граничных и начальных условий в общем виде, требует конкретизации вида функций f_i и φ_i в системе уравнений (1.12). Именно эта задача является весьма сложной, поскольку не всегда данные функции имеют явный вид, что приводит к необходимости введения обоснованных допущений для упрощения решения системы (1.12). В настоящее время применяются различные подходы к исследованию динамики ионного обмена, реализующиеся в различных методах.

Сложность нахождения и рассмотрения уравнений кинетики путем последовательного численного расчета равновесных отношений в каждом

слое ионообменной колонны методом последовательных итераций не рассмотрена в послойном методе [343], который применяется для описания разделения смесей.

Теория статических моментов, развитая в кинетической теории газов, впервые применена Н.Н. Туницким к динамике хроматографического размытия [344]. Сущность метода заключается в том, что вместо $a(x, t)$ и $c(x, t)$ находят функции:

$$\begin{aligned} f_i^{(a)} &= \int_{-\infty}^{\infty} x^i a(x, t) dx, \\ f_i^{(c)} &= \int_{-\infty}^{\infty} x^i c(x, t) dx, \end{aligned} \quad (1.15)$$

Данный метод применим только к сорбционным системам, описываемым линейными изотермами, поскольку явный вид подынтегральных выражений получают умножением на x^i и интегрированием по x .

Учет факторов, влияющих на размытие выходной кривой, предложен в работах Бреслера в виде теории запаздывания. Если сорбция описывается линейной изотермой, то при рассмотрении процессов внешней и внутренней диффузии пренебрегают продольной диффузией. Тогда в условиях практически полного перехода ионообменника в форму сорбата и предположении низких значений коэффициента внешнедиффузионного массопереноса для процесса внутренней диффузии уравнение баланса имеет вид

$$-v (dc(x, t)/dx) = da \cdot (x, t - t_1). \quad (1.16)$$

Уравнение (1.16) описывает изменение концентрации $c(x, t)$ в некоторый момент времени, запаздывающий на t_1 по сравнению с предыдущим. Для малых значений t_1 уравнение имеет линейный вид:

$$t_1(d^2c/dt^2) - dc/dt - v/T(dc/dx) = 0 \quad (1.17)$$

и достаточно просто решается при различных начальных условиях [146].

Схожий характер динамических систем в многокомпонентной сорбции и хроматографии позволил создать общую теорию нелинейной многокомпонентной динамики сорбции и хроматографии [85, 345]. Характер возникно-

вения, движения и взаимодействия концентрационных волн, образующихся при движении многокомпонентной смеси сорбтивов через дисперсную среду, определяется видом изотерм сорбции каждого компонента и зависит от кинетических и динамических факторов неидеальности процесса: конечной скорости массообмена между компонентами смеси в дисперсионной среде и дисперсной фазе; продольной дисперсии веществ в непрерывной среде, обусловленной нерегулярностью потока в пористой среде сорбента. Если движение компонентов определяется лишь типом изотерм сорбции, то есть факторы неидеальности отсутствуют, нелинейная теория динамики сорбции и хроматографии переходит к идеальной модели. Если требуется учет факторов неидеальности для теоретического описания разделения интерферирующих веществ, то необходимо решение системы нелинейных уравнений материального баланса в частных производных относительно концентрационных функций. Данному вопросу посвящено достаточно много работ, в которых для описания изотерм сорбции применена ленгмюровская модель [346, 347].

В теоретических и экспериментальных работах под общим руководством профессора Гиошона численный расчет для моделирования хроматографических режимов элюирования бинарных смесей проводился на основе полуидеальной модели динамики сорбции и хроматографии. Согласно данной модели причины всех размывающих эффектов объединены одним параметром, характеризующим колонку, например, длиной элементарного слоя. Проведенные экспериментальные исследования подтвердили теоретические положения о возникновении двух новых эффектов в нелинейной хроматографии двухкомпонентной смеси – вытеснения и затягивания. Причиной установленных эффектов, не существующих в линейной модели, является статическая конкуренция двух типов молекул сорбата за сорбционные места. В результате проявления вытеснительного эффекта компонент с более низким сродством к сорбенту как бы перемещается вперед, а компонент с повышенным сродством остается сзади. На выходной кривой задний фронт первого пика при этом имеет характерную L-образную форму. Вследствие возникнове-

ния эффекта затягивания на выходной кривой второго компонента появляется плато после окончания элюирования менее удерживаемого компонента. С использованием изотермы Ленгмюра и идеальной модели бинарной смеси показано, что проявление эффектов определяется соотношением загрузки каждого компонента [348].

Существует также ряд моделей, описывающих динамику однокомпонентного ионного обмена. Уравнение нестационарной диффузии с постоянным эффективным коэффициентом диффузии в зерне ионообменника использовал Розен в качестве уравнения кинетики [349]. В работе Г.А. Аксельруда приводится решение динамической задачи сорбции, описываемой линейной изотермой, в слое частиц цилиндрической, пластинчатой и сферической форм [350]. Динамика сорбции в слое частиц сферической формы рассмотрена Тьеном и Тодосом с использованием уравнения изотермы общего вида $a_s = k_1 + k_2 c_s$. [351].

Асимптотическое уравнение для описания динамики ионного обмена в неподвижном слое применено Томасом [352]. В этой модели уравнение материального баланса дополнено уравнением кинетики

$$\frac{\partial q}{\partial \Theta} = \chi a \left[c \left(1 - \frac{q}{q_m} \right) - \frac{1}{k} (c_0 - c) \frac{q}{q_m} \right], \quad (1.18)$$

где a – удельная поверхность ионообменника, $\text{м}^2/\text{м}^3$; χ – кинетический коэффициент, имеющий смысл коэффициента массопередачи, $\text{м}/\text{с}$; c_0 – начальная концентрация компонента в растворе, $\text{кмоль}/\text{м}^3$; k – коэффициент ионообменного равновесия; q_m – полная обменная емкость ионообменника, $\text{кмоль}/\text{м}^3$.

Выходные кривые сорбции, рассчитанные по уравнениям моделей Томаса, Тьена и Тодоса, Розена, приведены на рисунке 1.2 и сравнены с экспериментальными выходными кривыми ионного обмена катиона натрия на КУ-2 в протонированной форме [353]. Отклонение, не превышающее 6 %, между теоретической и экспериментальной выходными кривыми установлено при использовании модели Томаса.

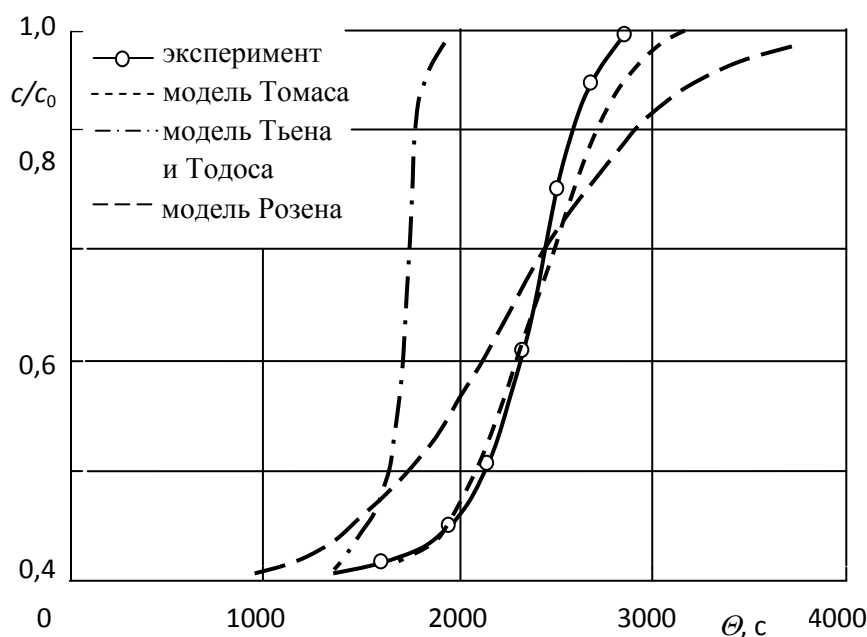


Рисунок 1.2 – Сравнение теоретических моделей с экспериментальными выходными кривыми ионного обмена катионов натрия на КУ-2 при скорости пропускания рабочего раствора $1,31 \cdot 10^{-2}$ м/с и исходной концентрации $0,10$ моль/дм³

Приближенная модель, учитывающая нелинейный характер равновесия на границе раздела фаз совместно с внутри- и внешнедиффузионным сопротивлением рассматривается в работе В.П. Мелешко и В.А. Кузьминых [354]. Для упрощения задачи сделано допущение о линейной функции концентрации выходящего иона от расстояния до центра зерна и стационарном, параллельно перемещающемся фронте сорбции. Внешнедиффузионный перенос описан с применением кинетического коэффициента, зависящего от средней толщины гипотетической диффузионной «плёнки» на межфазной границе. Полученное уравнение, характеризующее форму стационарного сорбционного фронта, связывает продольную координату вдоль колонки с числом Био, исходной концентрацией сорбтива, константой ионного обмена и продолжительностью процесса. Модель применена для определения продолжительности процесса и объема, пропущенного до проскока фильтрата, а также расчета эффективного коэффициента диффузии компонента в ионо-

обменнике на основе экспериментальных данных о переносе в тонком слое ионообменника.

Рассмотренные ранее модели динамики поглощения компонента в неподвижном слое сорбента применимы для гомогенной структуры зерна ионообменника. Описание процесса сорбции на макропористых ионообменниках предполагает учёт диффузии в порах зерна. Обзор моделей с поровой диффузией подробно выполнен в работе Вебера и Чакраворти [355]. Для описания скорости массопереноса в свободном объёме гранул ионообменника в данных моделях применяется эффективный коэффициент поровой диффузии, позволяющий описать процесс поглощения компонента сорбентом с макропористой структурой матрицы. Скорость переноса вещества по порам внутри сферического зерна определяется коэффициентом массоотдачи и рассчитывается с помощью уравнения нестационарной диффузии со стоковым членом.

Несомненно, что эффективность ионообменных процессов разделения и выделения веществ в динамическом режиме зависит от ряда равновесных характеристик: типа изотермы обмена, величины коэффициента селективности и общего состава раствора [146]. Однако благоприятных значений равновесных характеристик недостаточно для практической реализации указанных процессов, поскольку именно неравновесные факторы являются причинами размывания границ выходных кривых [356]. Важнейшей характеристикой, влияющей на количество сорбата и вид выходной кривой в динамических условиях, является скорость потока вещества [357–359].

Наибольшее число, как теоретических разработок, так и экспериментальных исследований динамики ионообменных процессов, посвящено моделям обмена неорганических ионов [345, 346, 356, 360]. В области динамики сорбции биологически активных веществ систематических экспериментальных исследований практически не проводилось.

Для описания процесса поглощения БАВ сорбентом, в том числе ионообменным, могут использоваться различные математические модели разной

степени сложности и детализации. Применимость таких моделей, как и моделей для описания динамики обмена неорганических ионов, определяется их соответствием экспериментальным результатам при обоснованной сложности расчета и допустимости введенных ограничений. Применяют модели, описывающие достаточно детально лишь некоторые аспекты сорбционного процесса, другие, напротив, описывают весь процесс в основных его проявлениях, но в значительно более грубой форме. Оба подхода ввиду сложности данного сорбционного процесса имеют право на существование и развитие.

Достаточно широко для описания ионообменных процессов применяются математические модели, которые прямо или косвенно учитывают влияние двойного электрического заряда на диффузию ионов в зерне ионообменника [85, 146, 361–365]. Первой из них является модель Туницкого-Гельфериха, в которой учтена зависимость коэффициентов внутренней диффузии ионов от степени заполнения ионообменника. Однако расчеты, проведенные согласно данной модели, не всегда согласуются с экспериментальными результатами. Причем введение дополнительных поправок также не исправляет ситуацию, что, вероятно, связано с важным, но неопределяющим влиянием электрического поля ионов на ионообменный процесс.

Современная теория ионного обмена базируется на учете, в первую очередь, сродства выделяемого компонента к сорбенту и роли растворителя в образовании связи сорбент-сорбат. В случае описания динамики ионообменного процесса определяющим может стать изменение набухания сорбента. Роль кинетики набухания в общем процессе ионного обмена рассмотрена в работах [366, 367] и сделано предположение, что коэффициент внутренней диффузии компонента зависит не только от концентрации, но и от различной степени набухания сорбента. Однако данные попытки не привели к созданию модели ионного обмена, учитывающей наряду с другими факторами как электростатические эффекты, так и изменение набухания ионообменников в ходе процесса сорбции.

В настоящее время, по мнению авторов [337], наиболее значимой в практическом плане можно считать феноменологическую нелинейную модель внутренней диффузии в ионообменнике с зависящим от концентрации переменным коэффициентом внутренней диффузии.

Другой распространенной моделью динамики сорбции, применяемой в основном в хроматографии, является модель, учитывающая продольную диффузию. В ней кинетические и диффузионные размывающие эффекты учтены в величине эффективного коэффициента продольной диффузии [368–371]. Для данной модели существенное значение имеет «теорема соответствия», позволяющая одновременно при решении задачи фронтальной динамики сорбции одной системы получать решение задачи десорбции другой соответствующей системы, и наоборот. В данных работах приведены примеры и обсуждены свойства различных типов нелинейных «изотерм соответствия».

Задача описания экспериментальных результатов динамики сорбции в некоторых случаях может быть решена с использованием методики применения движущейся границы областей ионообменника, между которыми не начинался или практически завершился ионный обмен [372–385]. Возможно также применение общих моделей кинетики в твердой фазе, приведенных в таблице 1.2, с учетом того, что скорость процесса взаимодействия ионообменника с аминокислотами может лимитироваться как диффузионными процессами, так и химической реакцией. Сложность установления стадии, контролирующей данный процесс, обусловлена дополнительными взаимодействиями в системе, например, диполь-дипольными и ион-дипольными, которые в некотором смысле определяют селективность сорбции аминокислот. Скорость сорбции может замедляться из-за образования подобных связей и изменять кинетические характеристики процесса в целом, поэтому они должны каким-либо образом наряду с транспортными и обменными процессами учитываться в описании протекания процесса во времени.

Т а б л и ц а 1.2 – Модели, используемые при формальном кинетическом анализе, и соответствующий вид функции $g(\alpha)$,

Модель	Вид функции $g(\alpha)$
Трехмерная диффузия	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$
Диффузия по Гистлингу-Броунштейну	$1 - 2,3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$
Диффузия по Журавлеву-Темпельману	$(1/(1 - \alpha)^{1/3} - 1)^2$
Сжимающая сфера	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
Зародышеобразование по Авраами-Ерофееву	$-\lg(1 - \alpha)^{1/n}$
Зародышеобразование по Прауту-Томпкинсу	$\lg 1/(1 - \alpha)$

В работе [295] для установления лимитирующей стадии сорбции аминокислот использованы модели теорий формальной кинетики, представленные в таблице 1.2. Поскольку явный вид функций $g(\alpha)$ заранее неизвестен, делали предположение о механизме протекания процесса и описывали различными функциями экспериментально полученные результаты исследования кинетики сорбции. Каждая функция строго зависит от механизма процесса, поэтому адекватность описания соответствовала определенной кинетической модели.

Таким образом, теоретические модели, применяемые для интерпретации экспериментальных данных по кинетике сорбции органических ионов, чаще всего разумно упрощены и учитывают наиболее существенные зависимости в данных системе и условиях. Усложнение подобных моделей, принимающих во внимание большее число параметров, от которых зависят кинетические характеристики сорбционных процессов, не всегда оправдано. Это может привести к значительному усложнению расчетов без значительного улучшения качества модели. Объяснение отклонений между экспериментальными результатами и теоретическими расчетами проводят как формализовано, так и с учетом особенностей химизма процесса.

На основании тщательного анализа опубликованных работ, посвященных взаимодействию алифатических аминокислот с комплексообразующими ионообменниками в различных ионных формах, можно сделать следующие выводы.

1. Несмотря на достаточно большое количество исследований, посвященных сорбции биологически активных веществ на анионообменниках и сильно-основных катионообменниках, в частности сульфокатионитах, систематическое изучение сорбции алифатических аминокислот на комплексообразующих моно- и бифункциональных ионообменниках практически полностью отсутствует. Однако отдельные литературные сведения показывают, что данные сорбенты, в том числе карбоксильные ионообменники, могут быть весьма перспективными для выделения аминокислот из водных растворов. Поэтому установление физико-химических особенностей распределения различных ионных форм аминокислот в системах карбоксильные и фосфорнокислые ионообменники и определение равновесных характеристик их сорбции на комплексообразующих ионообменниках открывает возможности расширения селективного поглощения БАВ.
2. Анализ литературы, посвященной проблемам взаимодействия в системах ионообменник – раствор аминокислоты и аминокислота – катионы переходных металлов, свидетельствует о существенном влиянии рН на реакции с бифункциональными соединениями. Водородный показатель растворов при сорбционных взаимодействиях может существенно изменить селективность ионообменника к сорбтиву вплоть до ее обращения. Кроме того, в водах биохимических, фармацевтических, пищевых и других производств достаточно часто содержатся смеси катионов металлов и БАВ. При ионообменной очистке могут поглощаться как катионы переходных металлов, так и ионы БАВ, в частности аминокислот, в различной последовательности. Особый интерес представляет изучение систем, приближенных к реальным и состоящих из ионообменников, аминокислот и катионов металлов. Выявление особенности распределения аминокислот,

катионов переходных металлов в условиях их совместного присутствия между комплексообразующим ионообменником и водным раствором позволит установить возможность применения сорбентов как для разделения данной системы, так и для селективного выделения аминокислот из многокомпонентных растворов.

3. Тепловые эффекты сорбции аминокислот на ионообменниках чрезвычайно полезны при выяснении природы взаимодействия, однако имеющиеся в литературе сведения о калориметрических исследованиях касаются в основном систем ионообменник – аминокислота или катионы переходных металлов – аминокислота, а сложные, приближенные к реальным системы ионообменник – алифатическая аминокислота – катионы металлов практически не представлены. В исследовании сорбционных процессов наиболее распространены два типа калориметров: герметичный жидкостный калориметр, работающий в изопериболическом режиме, и теплопроводящий калориметр. Оба указанных типа имеют свои преимущества и недостатки. Однако организация инициирования процесса в большинстве калориметрических установок такова, что требует либо многократного снаряжения ячейки для получения теплоты ионного обмена в широком интервале степеней заполнения, либо длительного выравнивания термометрических характеристик. Поэтому в работе необходима модернизация калориметрической установки для обеспечения прецизионного измерения энтальпии сорбции компонентов из водных растворов.
4. Традиционные исследования состояния растворителя в фазе ионообменника для установления физико-химических принципов прогнозирования селективного выделения компонентов. Однако определение состояния воды в комплексообразующих ионообменниках, их перегидратация при ионном обмене как катионов переходных металлов, так и алифатических аминокислот в литературе представлены мало, что не позволяет в полной мере использовать особенности межчастичных взаимодействий

для прогнозирования селективного выделения алифатических аминокислот и/или катионов металлов из водных растворов различной кислотности.

5. Одним из ключевых вопросов является выявление природы взаимного влияния веществ при сорбции из многокомпонентных растворов и количественная оценка этого влияния с целью адекватного описания выходных кривых сорбции БАВ в динамическом режиме из водных растворов на комплексообразующих сорбентах. Исследование процессов массопереноса в многокомпонентных систем позволит выявить особенности динамики сорбции и подобрать управляющие параметры, изменение которых приведет к улучшению разделения компонентов смеси. Использование в качестве сорбентов комплексообразующих ионообменников позволяет расширить область рН и эффективно проводить разделение аминокислот как из кислых, так и из щелочных растворов. Кроме того, изменение кислотности среды может приводить к смене механизма сорбции аминокислот, что позволит использовать биполярные соединения не только как сорбенты, но и как элюенты с последующим использованием комплексных соединений в качестве премиксов.
6. Для описания равновесия и процессов сорбции целесообразно использовать термодинамические характеристики ионного обмена и комплексообразования, которые позволяют предложить метод расчета ионообменной колонны с неподвижным слоем ионообменника и циркулирующим рабочим раствором с использованием модели переноса вещества через границу раздела фаз, учитывающей диффузионные сопротивления в каналах слоя и зернах ионообменника, и установления режимов выделения и разделения компонентов.

Исследование носит теоретический характер и имеет значение для развития физической химии поверхностных явлений, а также обладает выраженным практическим значением для создания технологических решений выделения и разделения аминокислот из водных растворов.

Таким образом, анализ литературы позволил провести корректировку направления проведения исследований, разработать их алгоритм и развернутый план. Критическая оценка ожидаемых результатов привела к формулированию основной цели научных исследований и конкретных задач для её достижения.

Глава 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования и их физико-химические характеристики

2.1.1 Комплексообразующие ионообменники

Для исследований выбраны по два карбоксильных и фосфорнокислых катионообменника, различающихся плотностью функциональных групп, и два полиамфолита – иминокарбоксильный и аминифосфоновый.

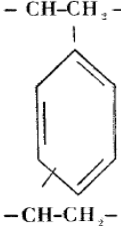
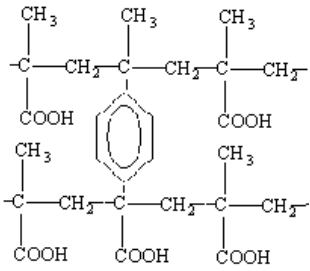
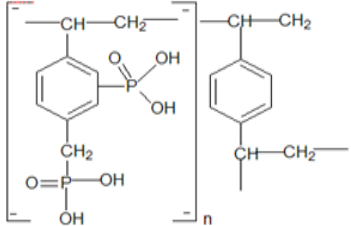
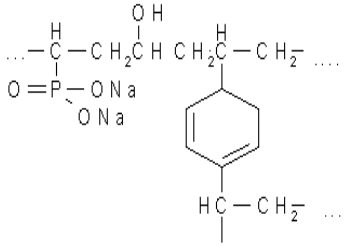
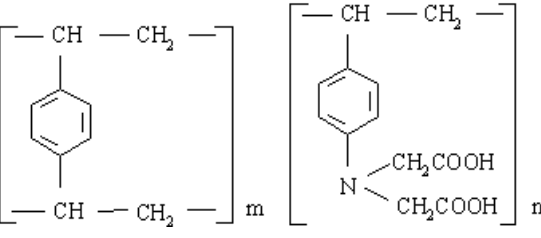
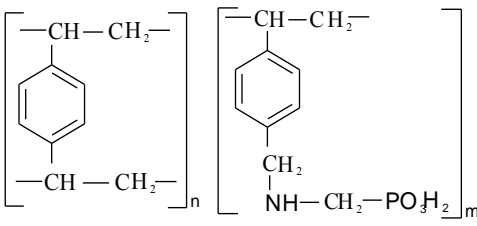
Слабокислотные карбоксильные катионообменники КБ-2 и КБ-4 и среднекислотные фосфорнокислые катионообменники КРФ-5п и КФ-7 полимеризационного типа имеют гелевую структуру. Строение их представлено в таблице 2.1.

Хелатообразующие макропористые полиамфолиты, строение которых представлено в таблице 2.1, – иминокарбоксильный АНКБ-35 содержит преимущественно иминодиуксусные группировки и некоторое количество аминогрупп, аминифосфоновый Purolite S950 – аминометилфосфоновые группы. Все ионообменники имеют стирол-дивинбензольную матрицу.

Монофункциональные гелевые карбоксильные катионообменники КБ-2 и КБ-4 получены сополимеризацией метилового эфира акриловой или метакриловой кислот соответственно с дивинилбензолом (ДВБ) и последующим омылением эфирных групп сополимера. КБ-2 аналогичен по своим свойствам зарубежным маркам Вофатит СР, Варион КS, а КБ-4 – маркам Зеролит 226, Варион СR [305, 386].

Среднекислотный фосфорнокислый катионообменник КРФ-5п представляет собой фосфорилированный сополимер стирола с ДВБ высокоселективный к катионам тяжелых металлов и некоторым органическим соединениям. Выпускался как высокоэффективный ионообменник в полупромышленных масштабах.

Т а б л и ц а 2.1 – Структура и функциональные группы ионообменников

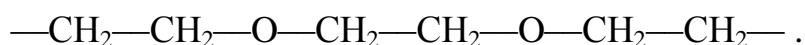
Марка ионообменника	Функциональные группы, кросс-агент	Массовая доля кросс-агента, %
КБ-2	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{HOOC} \quad \text{COOH} \end{array} \right]_n$ 	-
КБ-4		6
КРФ-5п		5
КФ-7		10
АНКБ-35		-
Purolite S950		-

Среднекислотный фосфорнокислый катионообменник КФ-7 получен сополимеризацией ди- β, β' -хлорэтилового эфира винилфосфоновой кислоты, винилацетата и ДВБ с последующим омылением эфирных групп. Фосфорнокислые ионообменники образуют комплексные соединения с многозарядными ионами, некоторые – внутриионитные комплексы.

Полиамфолит АНКБ-35 получали обработкой хлорметилированного сополимера стирола с ДВБ раствором гексаметилендиамина с последующим доаминированием аммиаком и разложением четвертичных солей. С целью получения иминодиуксусных групп анионообменник, содержащий первичные аминогруппы, подвергали карбоксиметилированию [3]. АНКБ-35 селективен к ионам переходных металлов и по своим свойствам аналогичен зарубежным маркам Челекс-100 (Чехия), Дауэкс А-1 (США), Вофатит МС-50 (Германия). Кроме иминодиуксусных группировок, АНКБ-35 содержит аминогруппы, но их сорбционная емкость незначительна [387, 388] и не учитывается во взаимодействиях с противоионами.

Purolite S950 является макропористой хелатирующей смолой специального назначения, применяется для удаления катионов тяжелых металлов, таких, как свинец, медь и цинк, из промышленных сточных вод при низких значениях рН, кальция, магния, бария, кадмия, никеля и кобальта – при несколько более высоких значениях рН. Сорбент обладает высокой селективностью к определённому виду ионов тяжёлых металлов и применяется для выделения целевых компонентов из растворов [389, 390].

Для определения влияния пористости на сорбционные характеристики карбоксильных катионообменников использовали смолу марки КБ-2э, полученную сополимеризацией дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ) и метакриловой кислоты



Содержание ДВЭДЭГ в образце составляет 7 %.

2.1.2 Кондиционирование ионообменников и подготовка их к работе

Поскольку синтезированные образцы ионообменников, как правило, содержат различные примеси и могут иметь нестабильную структуру пространственной сетки, а также для повышения воспроизводимости результатов измерений в системах с участием ионообменников перед началом исследования проводили специальную обработку сорбентов для частичной очистки и повышения однородности полимеров. Аналогичную обработку осуществляли после каждого опыта для восстановления исходной (рабочей) моноионной формы.

Кондиционирование или регенерацию катионообменников проводили попеременной обработкой в различных циклах [2]. Для получения H^+ -формы полиэлектrolиты обрабатывали в динамическом режиме последовательно раствором гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/дм³, дистиллированной водой до нейтрального рН, раствором соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³ и в заключение снова водой. Пропускание кондиционирующих или регенерирующих растворов проводили до выравнивания их концентраций или рН на входе и выходе из колонки с некоторым избытком. Для получения депротонированной (натриевой) формы порядок кондиционирования иной. Через катионообменник последовательно пропускали раствор соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³, дистиллированную воду, раствор гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/дм³, дистиллированную воду, этиловый спирт и снова воду. Пропускание этанола необходимо для сокращения времени отмывания от остатков гидроксида натрия и предотвращения гидролиза слабо- и среднекислотных функциональных групп ионообменника.

Кондиционирование, регенерацию и перевод в моноионную форму полиамфолитов проводили по вышеописанной методике, промыванием растворами соляной кислоты и гидроксида натрия с концентрациями 0,5 моль/дм³ в необходимой последовательности для протонированной или депротонированной (натриевой) форм.

Каждый цикл обмена $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ длился несколько часов. Перевод ионообменника в H^+ или Na^+ -форму считали окончанным, если на входе и выходе из колонки концентрация протонов или гидроксид-ионов, контролируемая потенциометрическим методом, становилась одинаковой. Затем окончательно промывали и разрыхляли слоя ионообменника.

Приготовление никелевой, медной и кальциевой форм осуществляли пропусканием растворов нитрата соответствующего металла (II) с концентрацией $0,5 \text{ моль/дм}^3$ через ионообменник в Na^+ -форме в динамических условиях до насыщения. Приготовление глициновой, алининовой, метиониновой и валиновой форм осуществляли пропусканием растворов соответствующих аминокислот с концентрациями $0,1 \text{ моль/дм}^3$ и рН 6 через ионообменник в H^+ -форме в динамических условиях до насыщения.

После перевода ионообменника в моноформу сорбенты отфильтровывали и высушивали различным образом в зависимости от дальнейшей задачи исследования.

В работе использовали ионообменники в «абсолютно сухом» (дегидратированном), воздушно-сухом и набухшем в воде состояниях.

Для приготовления «абсолютно сухих» (дегидратированных) ионообменников их высушивали до постоянной массы под вакуумом, поскольку при температуре выше 90°C карбоксильные и выше 80°C фосфоновые смолы разрушаются.

Для получения воздушно-сухого ионообменники после окончания обработки его высушивали на воздухе до сыпучего состояния.

Для получения ионообменника в набухшем состоянии сорбент помещали в колонку или колбу заливали водой или раствором и выдерживали не менее суток, для термического анализа – в течение недели.

Массовые доли влаги определяли в воздушно-сухом и набухшем состоянии и учитывали при расчете сорбционных характеристик ионообменников.

2.1.3 Определение массовой доли воды в ионообменниках

Для получения воспроизводимых данных принято проводить пересчет на массу «абсолютно сухого сорбента» – массу ионообменника, участвующего в эксперименте (матрица + активные группы).

Для определения содержания воды в исследуемых ионообменниках в набухом и воздушно-сухом состоянии использовали гравиметрический метод постепенного обезвоживания. Навеску ионообменника массой $1,5 \pm 0,0001$ г помещали в предварительно высушенный и взвешенный вместе с крышкой бюкс и высушивали на термогравиметрическом инфракрасном влагомере марки Kett FD-610 до прекращения изменения массы, фиксируемой автоматически. Бюксы охлаждали в эксикаторе над P_2O_5 и взвешивали. Влажность ионообменников рассчитывали по уравнению

$$B = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} 100. \quad (2.1)$$

где m_0 , m_1 , m_2 – массы бюкса пустого, с ионообменником до высушивания, с ионообменником после высушивания соответственно, г.

Полученные значения влажности набухших ионообменников с погрешностью $\pm 0,5$ % для различных ионных форм полимеров представлены в таблице 2.2. Влажность воздушно-сухих ионообменников учитывалась при расчете характеристик сорбции.

Т а б л и ц а 2.2 – Массовые доли воды в набухших ионообменниках, %

Ионо-обменник	H ⁺ -форма	Na ⁺ -форма	Cu ²⁺ -форма	Ni ²⁺ -форма	Ca ²⁺ -форма
КБ-2	11±0,3	25±0,5	17±0,4	18±0,4	17±0,4
КБ-4	15±0,4	36±0,5	22±0,5	29±0,5	16±0,4
КРФ-5п	23±0,5	52±0,6	38±0,5	41±0,6	27±0,5
КФ-7	22±0,5	48±0,6	34±0,5	37±0,6	27±0,5
АНКБ-35	25±0,5	54±0,5	41±0,5	46±0,6	32±0,5
Purolite S950	18±0,4	43±0,5	26±0,4	31±0,6	21±0,4

Увеличение доли растворителя в набухших ионообменниках происходит при переходе от водородной к кальциевой форме. Сравнимые значения имеет массовая доля влаги в никелевой и медной формах. Максимальное количество растворителя содержит натриевая форма ионообменников.

2.1.4 Определение констант кислотно-основного равновесия и полной сорбционной емкости ионообменников

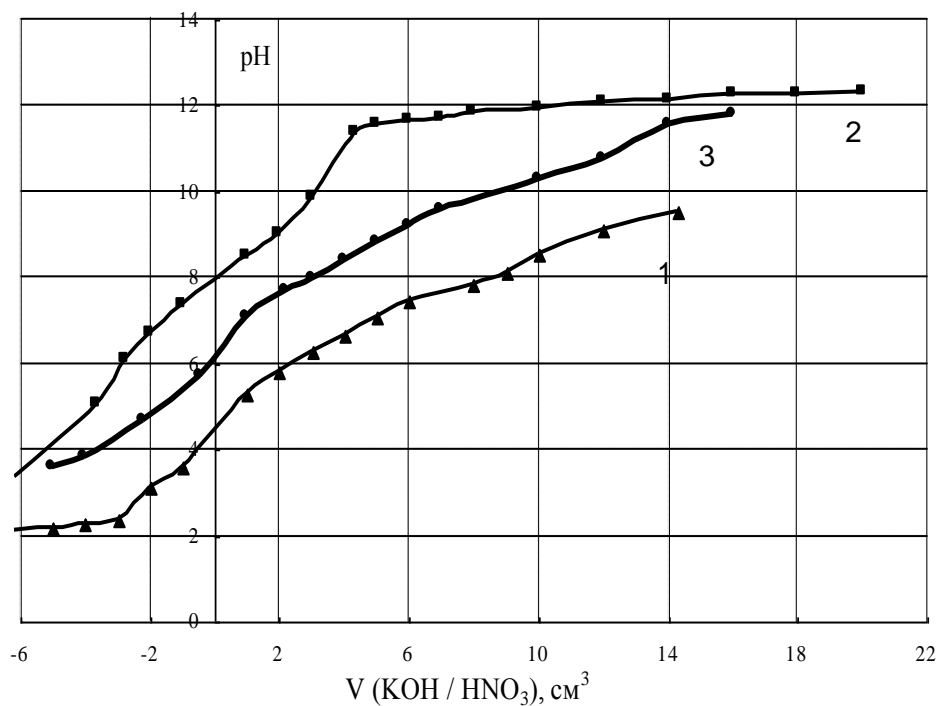
Для подтверждения соответствия ионообменников характеристикам, представленным в технической документации, проводили стандартизацию образцов, для этого устанавливали их кислотно-основные и сорбционные характеристики. Определение характеристик кислотно-основного равновесия проводили методом потенциометрического титрования исследуемых образцов ионообменников в протонированной форме и для полиамфолитов также в форме внутренней соли при 298 К [2].

Поскольку при добавлении раствора титранта равновесие в сшитых полиэлектролитах устанавливается достаточно длительное время, кривые потенциометрического титрования получали методом отдельных навесок. Для этого в 20-25 колб емкостью 50 см³ вносили по 0,05 г воздушно-сухого ионообменника и возрастающие через 1 см³ объемы растворов NaOH или HNO₃ с концентрациями 0,1 моль/дм³. Для поддержания постоянной ионной силы добавляли раствор нитрата калия. После установления равновесия примерно через 30 суток стеклянным электродом марки ЭСЛ-43-07 измеряли pH на иономере И-130. Калибровку цепи проводили по стандартным буферным растворам с pH 1,68; 3,59; 4,01; 9,18, ячейку титрования термостатировали при 298 К в водяном термостате.

Расчет обменной емкости проводили с помощью уравнения в координатах $(\Delta\text{pH}/\Delta V)=f(V)$ (где ΔpH – изменение pH при добавлении ΔV см³ титранта). Найденную величину исправляли по методу Никольского на то, что не весь титрант расходовался на нейтрализацию активных групп. На кривую потенциометрического титрования, полученную методом отдельных навесок

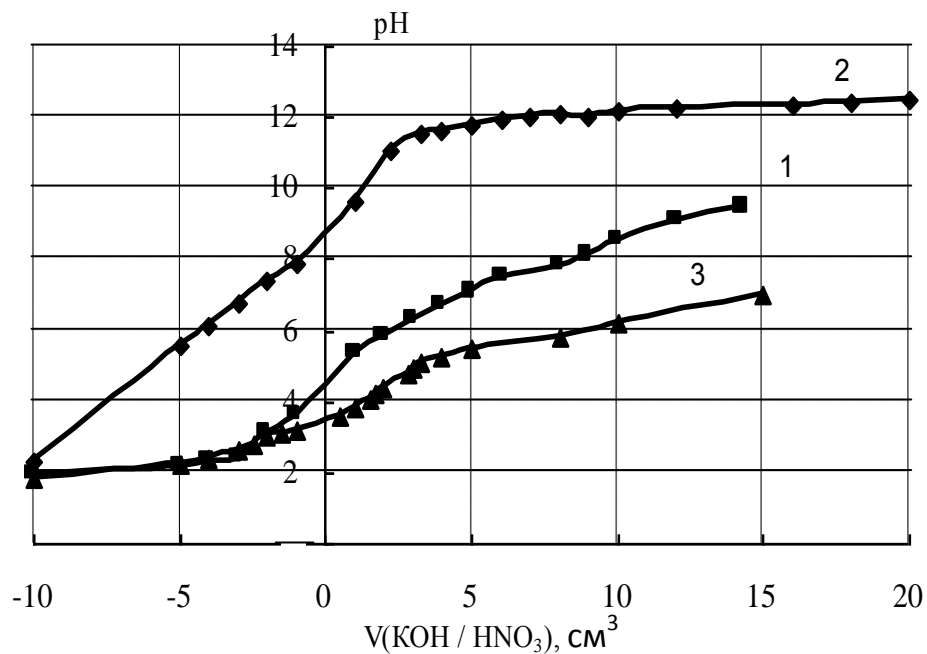
ионообменника, наносили аналогичную кривую титрования в отсутствие полиэлектролита. Расстояния по оси абсцисс между точками кривых с равными значениям pH соответствуют обменной емкости по вводимому иону или количеству функциональных групп, нейтрализованных данным объемом титранта. Потенциометрическое титрование каждого полиэлектролита проводили не менее трех раз и строили среднюю кривую потенциометрического титрования в координатах $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH/HNO}_3})$. Среднеквадратичное отклонение не превышало $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ при надежности 0,99, границы доверительного интервала лежали в пределах $\text{pH} \pm 5 \cdot 10^{-3}$ единиц при относительной погрешности от 0,2 до 0,05 % для различных систем. Погрешность измерения разности потенциалов, рассчитанная из трех и более параллельных опытов, не превышала 0,5 %, точность определения – $\pm 10^{-4} \text{ В}$.

Из примеров, показанных на рисунках 2.1 – 2.3, следует, что кривые потенциометрического титрования ионообменников растворами HNO_3 и KOH имеют классическую форму.



1 – протонированная; 2 – натриевая; 3 – медная формы

Рисунок 2.1 – Кривые потенциометрического титрования КБ-4



1 – протонированная; 2 – натриевая; 3 – медная формы

Рисунок 2.2 – Кривые потенциметрического титрования КБ-2

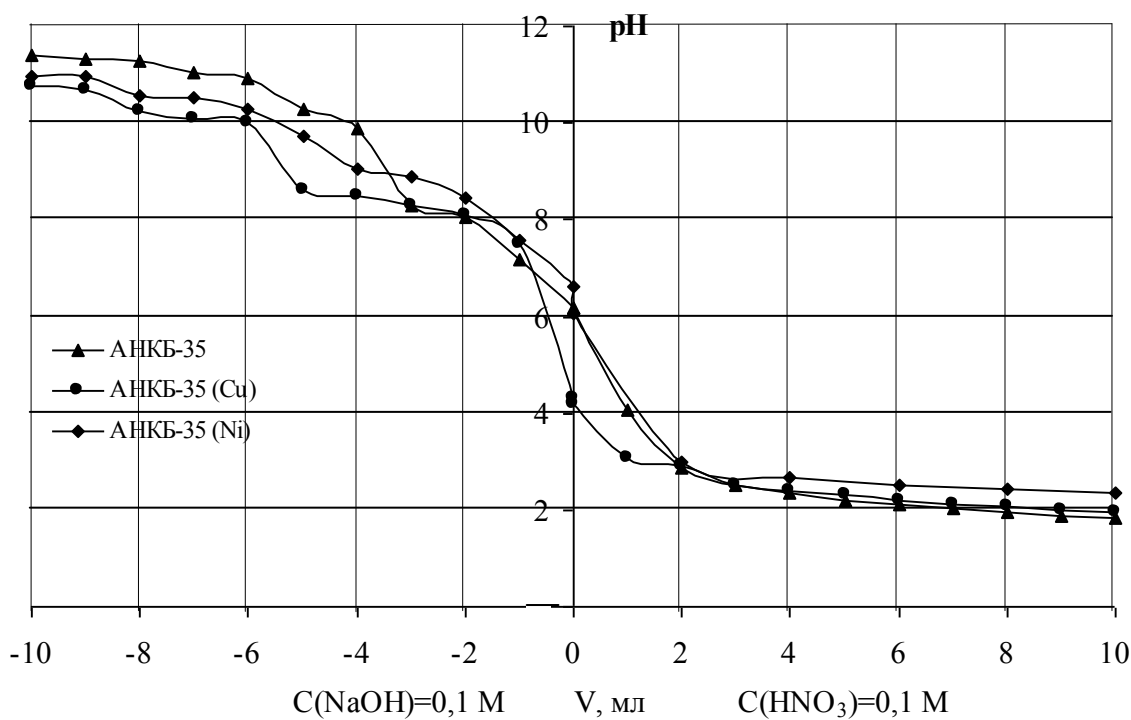


Рисунок 2.3 – Кривые потенциметрического титрования АНКБ-35 в медной, никелевой и внутрисолевой формах

По кривым потенциометрического титрования в координатах уравнения Гендерсона-Хассельбаха:

$$pK_a = pH + n \lg \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) \quad (2.2)$$

рассчитывали показатель константы кислотно-основного равновесия (pK_a) и параметр n , определяющий долю электростатического взаимодействия между функциональными группами ионообменника. Для этого в каждой точке кривой титрования рассчитывали доли ионизированных групп ионообменника α , равные отношению количества добавленного гидроксида натрия к удельному количеству функциональных групп ионообменника, и строили зависимости в координатах $pH = f \left(\lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} \right)$, имеющие линейный вид. Затем из уравнения прямой линии в точке полунейтрализации функциональных групп при $\alpha = 0,5$ находили pK_a равный pH раствора, а по угловому коэффициенту – величину n .

Показатели констант кислотно-основного равновесия (pK_a) и параметры электростатического взаимодействия функциональных групп (n), изучаемых ионообменников, представлены в таблице 2.3. Установлено, что кислотные свойства выбранных ионообменников соответствуют нормативной документации и литературным данным на уровне погрешности проводимых измерений и исследуемые сорбенты можно считать стандартными образцами по данным показателям.

Т а б л и ц а 2.3 – Показатель констант кислотно-основной диссоциации и параметр n ионообменников

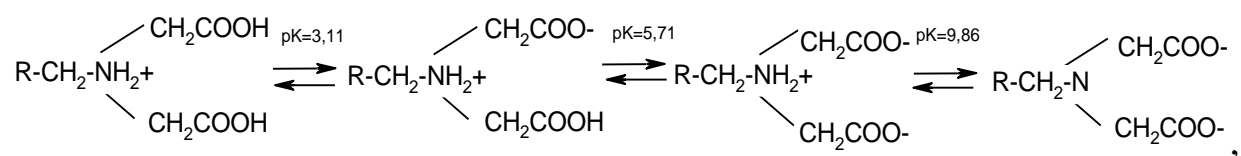
КБ-2		КБ-4		КРФ-5п		КФ-7		АНКБ-35
pK_a	n	pK_a	n	pK_a^*	n	pK_a^*	n	pK_a^{**}
$5,4 \pm 0,1$	1,5	$6,4 \pm 0,1$	0,8	$1\ 2,3 \pm 0,1$ $2\ 8,5 \pm 0,1$	1,2	$1\ 2,7 \pm 0,1$ $2\ 7,5 \pm 0,1$	1,3	$1\ 3,1 \pm 0,1$ $2\ 5,7 \pm 0,1$ $3\ 9,9 \pm 0,1$

* По двум ступеням диссоциации фосфоновой группы.

** По трем ступеням диссоциации иминодиуксусной группы.

Необходимо проанализировать изменение показателя n , характеризующего электростатическое взаимодействие соседних функциональных групп различных ионообменников. Данный показатель для КБ-2 равен 1,5 и практически одинаков в различных ионных формах, для КБ-4 в протонированной форме $n \sim 1$, а для депротонированной и медной форм – $\sim 2,5$. В катионообменнике КБ-2 по сравнению с КБ-4 из-за более плотного расположения карбоксильных групп происходит выравнивание электростатического заряда на полимерных цепях, и, наоборот, в КБ-4 электростатические взаимодействия в протонированной форме ослабевают из-за уменьшения количества карбоксильных групп.

Для полиамфолита АНКБ-35 установлена следующая последовательность диссоциации [76]:



и отношение количества карбоксильных групп к суммарному содержанию азота составляет 1,74.

В зависимости от способа предсорбционной подготовки полиамфолиты АНКБ-35 и Purolite S950 могут находиться в протонированной, внутрисолевой и депротонированной формах.

2.1.5 Определение физико-химических показателей ионообменников

Для дальнейшей стандартизации образцов и изучения кинетических и динамических характеристик сорбции определены физико-химических показатели ионообменников.

Удельное число зерен ионообменника определяли следующим образом. Взвешивали $1,0000 \pm 0,001$ г смолы, полученную навеску разделяли на пять частей, и каждую часть помещали в бюксы. Далее в каждом бюксе подсчи-

тывали число зерен вручную, находили общее число зерен в навеске и пересчитывали на массу загрузки ионообменника.

Средние радиусы зерен ионообменника в различных ионных формах определяли методом прямого микроскопирования. Для этого фотографировали образец ионообменника, помещенный на предметное стекло оптического микроскопа с помощью специальной Web-камеры и системы оптического ввода цифрового изображения.

Для получения четкого изображения использовали чистые, хорошо высушенные предметные и покровные стекла, образцы ионообменника, приготовленные по описанной в пункте 2.1.2 методике, раскладывали на предметном стекле таким образом, чтобы гранулы ионообменника лежали в один слой во избежание наложения изображений, их число не было большим, но при этом проба достаточно представительная. После перенесения микрошпателем пробы сорбента на предметное стекло в нее добавляли каплю глицерина, накрывали покровным стеклом, следили, чтобы между покровным и предметным стеклами не оставалось пузырьков воздуха, и помещали стекло в микроскоп. На объективе малого увеличения проверяли пробу на густоту, если она оказывалась неудовлетворительной, изменяли размер пробы ионообменника. Фотографирование проводили при 100-, 200-, 400- и 1000-кратном увеличении, оптимальным для анализа цифровых снимков оказалось 200-кратное увеличение [391].

Радиусы гранул определяли для набухших, воздушно-сухих и дегидратированных ионообменников в натриевой, протонированной, аминокислотных, медной и никелевой формах (таблица 2.4).

Порозность, то есть удельный свободный объём слоя ионообменника, определяли также экспериментально. Для этого навески воздушно-сухого ионообменника в различных ионных формах переносили в цилиндр с площадью поперечного сечения равной $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, измеряли высоту слоя ионообменника, и затем образец заливали дистиллированной воды объемом 140 см^3 . После полного удаления воздушных пузырьков в слое сорбента определяли

совместную высоту жидкой фазы со слоем ионообменника, и отдельно высоту слоя набухшего сорбента. Порозность слоя ионообменника рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = \frac{V_{сл} - (V_{\Sigma} - V_{жс})}{V_{сл}},$$

где $V_{ж}$ – объем жидкости, добавленной в цилиндр с сорбентом, см^3 ; $V_{сл}$ – объем слоя ионообменника в жидкости, см^3 ; V_{Σ} – суммарный объем слоя ионообменника и жидкости в цилиндре, см^3 .

2.1.6 Определение сорбционных характеристик ионообменников

Для полной стандартизации образцов и определения характеристик сорбции в статических и динамических условиях по различным сорбентам определены сорбционные свойства ионообменников.

Для выделения, разделения и концентрирования катионов металлов и органических ионов довольно часто применяют ионообменники, имеющие не только ионогенные функциональные группы, но группы, которых обладают неподеленными электронными парами. Поглощение катионов переходных металлов такими ионообменниками, в первую очередь карбоксильными и фосфорнокислыми, осуществляется за счет одновременного образования как ионной, так и координационной связей.

В карбоксильных и фосфорнокислых катионообменниках, находящихся в ионизированных или так называемых координационно-активных формах, происходит выравнивание электронной плотности с образованием равноценных атомов кислорода, способных связывать ионы переходных металлов ковалентной полярной связью в симметричные циклы (иногда хелатного типа). На неионизированных функциональных группах ионообменников поглощение происходит за счет образования только координационной связи катиона с фосфорильным или карбонильным кислородом. Поэтому величина сорбционной емкости комплексообразующих ионообменников может сильно различаться в зависимости от ионной формы сорбента [3].

Динамические обменные емкости (ДОЕ) определяли фильтрованием раствора гидроксида натрия с концентрацией по 0,1 моль/дм³ через ионообменные колонки с внутренним диаметром 12-15 мм и высотой 25-30 см, заполненные исследуемыми ионообменниками в рабочей форме. Фильтрование проводили до «проскока» поглощаемого иона в фильтрат, то есть до изменения рН на выходе из колонки. Для определения полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) пропускание раствора гидроксида натрия продолжали до тех пор, пока концентрация поглощаемого иона в фильтрате не станет равна его концентрации в исходном растворе. Это означает, что емкость ионообменника полностью исчерпана.

По полученным результатам строили выходную кривую сорбции и рассчитывали ДОЕ и ПДОЕ по следующим формулам:

$$\text{ДОЕ} = \frac{c_0 \cdot V_{\text{пр}}}{m},$$

$$\text{ПДОЕ} = \frac{V_{\text{об}} c_0 - \sum V_{\text{пр}} c_{\text{пр}}}{m},$$

где c_0 – исходная концентрация гидроксида натрия; $c_{\text{пр}}$ – концентрация гидроксида натрия в фильтрате до «проскока»; $V_{\text{пр}}$ – объем раствора гидроксида натрия, пропущенный через колонку до «проскока»; $V_{\text{об}}$ – объем раствора гидроксида натрия, пропущенный через колонку до выравнивания концентраций гидроксида натрия на входе и выходе; m – масса ионообменника.

В работе определены полные обменные емкости и другие сорбционные характеристики ионообменников (см. таблицу 2.4) по стандартным методикам [2, 3, 305], описанным в пунктах 2.1.3 – 2.1.5.

Согласно результатам, приведенным в таблицах 2.3 и 2.4, исследуемые ионообменники соответствуют нормативной документации с отклонениями по некоторым характеристикам в пределах допускаемой погрешности, предусмотренной производителем.

Т а б л и ц а 2.4 – Физико-химические характеристики ионообменников

Наименование показателя	Марка ионообменника					
	КБ-2	КБ-4	КРФ-5п	КФ-7	АНКБ-35	Purolite S950
Размер зерен ионита, мм	0,3-1,6	0,3-1,6	0,3-1,2	0,3-1,2	0,5-1,2	0,6-0,8
Эффективный размер зерен, мм	0,5	0,5	0,5	0,5	0,7	0,75
Удельный объем см ³ /г, в Н-форме, не более	4,0	2,5	2,0	2,0	4,0	2,38
Полная статическая обменная емкость (по 0,1 моль/дм ³ NaOH), моль/г	11,5	9,5	9,6	6,0	6,2 (карбоксильные группы), 3,4 (азот имино-группы)	8,4(фосфоновые группы), 3,6 (азот аминогруппы)
Динамическая обменная емкость (по 0,1 моль/дм ³ NaOH), моль/м ³	9,5	8,0	7,2	4,8	8,2	11,7
Рабочий диапазон рН	2-13	2-13	2-13	2-13	2-13	2-11

Фосфорнокислые ионообменники имеют специфические особенности сорбции благодаря наличию не двух как у карбоксильных, а трех активных групп: двух кислотных гидроксидов и фосфорильного кислорода. Для них в большей степени характерно образование ионитных комплексов с многозарядными ионами, чем для некоторых других ионообменников. В полиамфолите АНКБ-35, кроме иминодикарбоксильных групп, содержатся в незначительном количестве некарбоксилированные аминогруппы, однако их сорбционная емкость незначительна [387, 392].

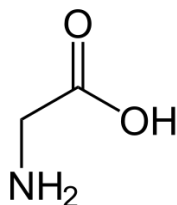
2.1.7 Физико-химические свойства сорбтивов – аминокислоты

Алифатические аминокислоты с двумя функциональными группами у одного атома углерода: простейшая аминокислота – глицин и его производные – валин, аланин, метионин имеют близкие свойства, в том числе термо-

динамические, и различную длину углеводородного радикала [393–397]. Последнее приводит к значительному различию в средстве к полимерной матрице и особенностям молекулярного поглощения у глицина, не обладающего свойствами поверхностно-активного вещества, и, например, метионина, проявляющего амфифильность (ПАВ). Для изучения системы «раствор аминокислоты – катион металла – ионообменник» выбраны аминокислоты, которые по строению подобны функциональной группе иминокарбоксильного ионообменника.

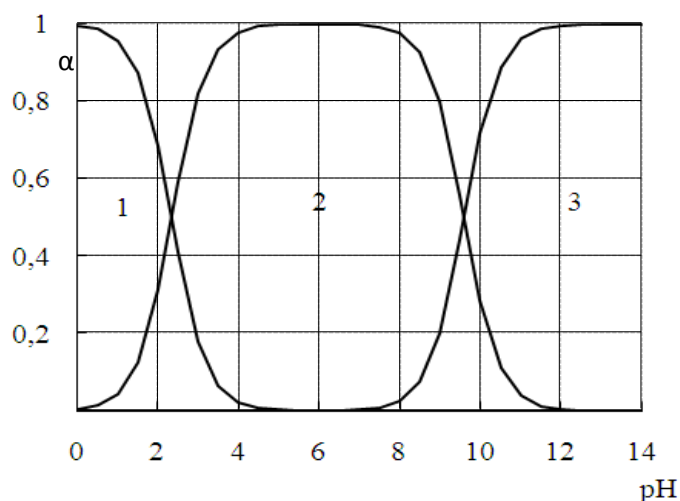
Как известно, аминокислоты способны к внутри- и межчастичным взаимодействиям между аминными и карбоксильными группами с образованием межмолекулярных соединений и внутрисолевых форм. Такая особенность определяет возможность вариации структуры и свойств продуктов взаимодействия аминокислот с различными полимерными материалами.

Глицин (аминоуксусная кислота) [398] – простейшая моноаминомонокарбоновая алифатическая аминокислота, единственная аминокислота, которая не имеет оптических изомеров. Структурная формула глицина (Gly) имеет вид



Глицин входит в состав многих белков и биологически активных соединений, является нейромедиаторной аминокислотой, из нее синтезируются порфирины и пуриновые основания живых клеток.

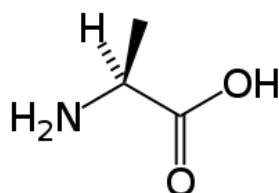
И в широком интервале рН растворов, и твердом состоянии аминокислота находится в виде биполярного иона. Растворимость при 25° С составляет 20,0 г на 100 г воды. По константам кислотно-основного равновесия (K_i) карбоксильной группы $pK_1 = 2,35$ и аминогруппы $pK_2 = 9,75$ [399] рассчитаны доли ионных форм (α) при определенном значении рН и аналитической концентрации аминокислоты в растворе 0,005 моль/дм³ (рисунок 2.4).



1 – Gly⁺, 2 – Gly[±], 3 – Gly⁻

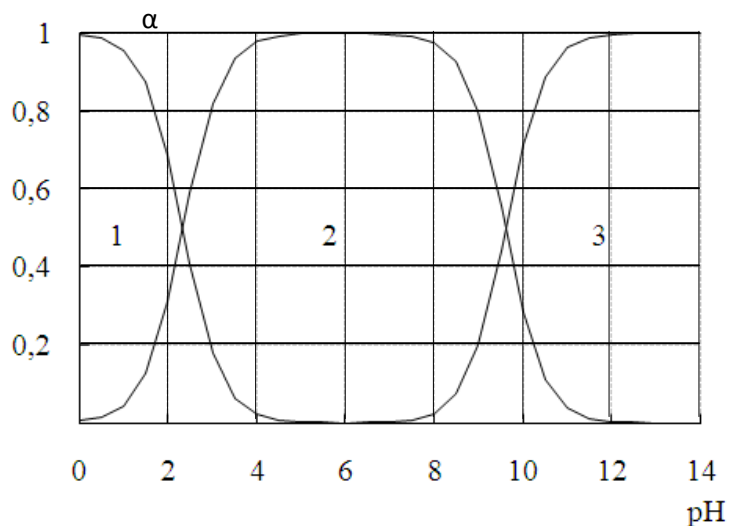
Рисунок 2.4 – Диаграмма распределения ионных форм глицина при 298 К

α-Аланин – алифатическая моноаминомонокарбоновая аминокислота, имеющая амино- и карбоксильную группы у одного атома углерода. Структурная формула *α*-аланина (Ala)



α-Аланин относится к числу заменимых аминокислот, входит в состав многих белков, легко синтезируется в организме человека и животных из усвояемого азота и безазотистых предшественников [400].

Как и глицин, аланин и в твердом состоянии, и в растворе находится в форме биполярного иона, его растворимость при 25 °С составляет 16,6 г в 100 г воды. По константам кислотно-основного равновесия (K_i) карбоксильной группы $pK_1 = 2,34$ и аминогруппы $pK_2 = 9,60$ [394] рассчитаны доли ионных форм (α) при определенном значении pH и аналитической концентрации аминокислоты в растворе 0,005 моль/дм³ (рисунок 2.5).

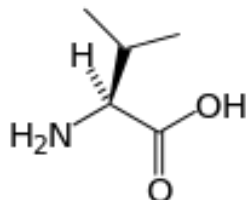


1 – Ala⁺, 2 – Ala[±], 3 – Ala⁻.

Рисунок 2.5 – Диаграмма распределения ионных форм α -аланина при 298 К

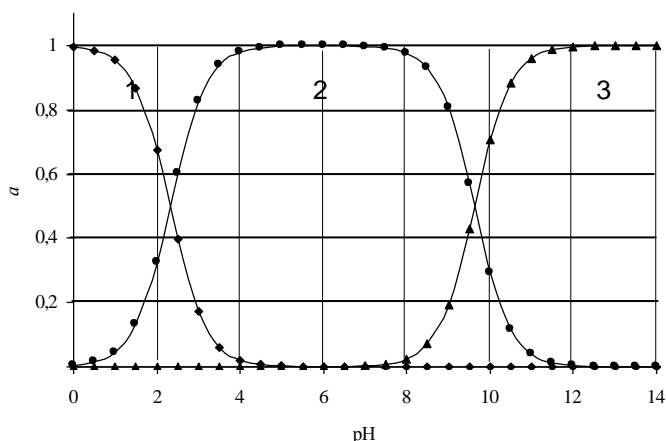
Валин (2-амино-3-метилбутановая кислота) – алифатическая α -аминокислота, входит в состав практически всех известных белков, имеет гидрофобный «разветвленный хвост» [397].

Структурная формула валина (Val)



Как и другие аминокислоты валин и в растворе (в широком интервале pH), и в твердом состоянии находится в форме биполярного иона. Это подтверждается большим дипольным моментом аминокислоты (не менее $50 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), а также полосой поглощения $1610\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре твердой аминокислоты и ее раствора [401]. Соотношения ионных форм в растворе валина представлены на рисунке 2.6 по $pK_1 = 2,29$ и $pK_2 = 9,74$ при аналитической концентрации раствора аминокислоты $0,005\text{ моль/дм}^3$.

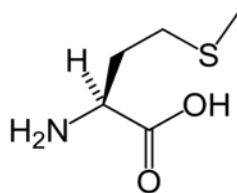
Валин один из главных компонентов в росте и синтезе тканей тела. Вместе с лейцином и изолейцином служит источником энергии в мышечных клетках, а также препятствует снижению уровня серотонина.



1 – Val⁺, 2 – Val[±], 3 – Val⁻

Рисунок 2.6 – Диаграмма распределения ионных форм валина при 298 К

D, L-Метионин [402, 403] (2-амино-4-метилтиобутановая кислота) – серосодержащая алифатическая α-аминокислота, имеющая следующее строение:

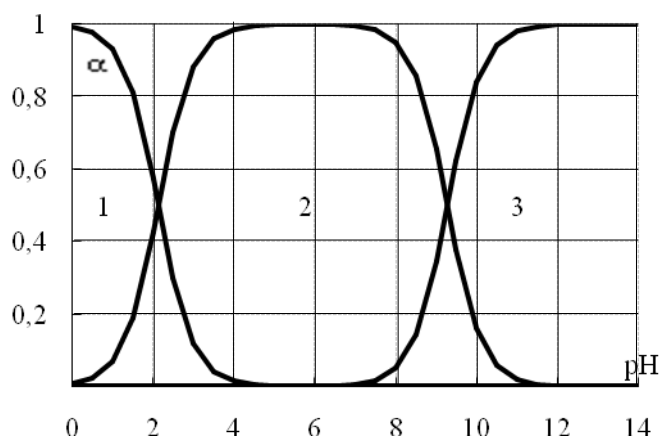


Бесцветные кристаллы метионина (Met), имеющие специфический неприятный запах, при 25 °С растворяются в 100 г воды 3,4 г.

Кодируемая незаменимая аминокислота D, L-метионин является необходимым пищевым компонентом для человека и животных, присутствует в составе пептидов и белков, особенно казеина и опиоидного пептида энкефалина, играет важную роль в биосинтетическом метилировании [404 – 408]. Метионин не только выделяют из природного сырья, в первую очередь из гидролизата казеина, но и осуществляют промышленный синтез, обычно из 3-метилтиопропионового альдегида [396].

Аминокислота находится в твердом состоянии и растворе в форме биполярного иона в широком интервале pH. По константам кислотно-основного равновесия (K_i) карбоксильной группы $pK_1 = 2,28$ и аминогруппы $pK_2 = 9,21$ [402] рассчитаны доли ионных форм (α) D,L-метионина при опре-

деленном значении рН и аналитической концентрации аминокислоты в растворе 0,005 моль/дм³ (рисунке 2.7).



1 – Met⁺, 2 – Met[±], 3 – Met⁻.

Рисунок 2.7 – Диаграмма распределения ионных форм L,D–метионина при 298 К

Физико-химические характеристики алифатических аминокислот, выбранных в качестве сорбтивов, представлены в таблице 2.5.

Т а б л и ц а 2.5. – Физико-химические характеристики аминокислот

Тривиальное название	Формула	Обозначение	Раств. при 25° в H ₂ O, г/100 г	pI	pK ₁	pK ₂
Глицин	NH ₂ CH ₂ COOH	Gly	25,0	5,97	2,35	9,75
α-Аланин	NH ₂ CH(CH ₃)COOH	Ala	16,6	6,00	2,34	9,60
Валин	CH(CH ₃) ₂ H ₂ NCHCOOH	Val	8,8	5,96	2,29	9,74
L,D-Метионин	CH ₃ S(CH ₂) ₂ H ₂ NCHCOOH	Met	3,4	5,74	2,13	9,28

Специфическим свойством аминокислот является возможность образования «сетки» водородных связей между аминогруппами и карбоксильными

группами, особенно для аминокислот, имеющих полярные группы в боковом радикале. Образующиеся структуры имеют сложный характер с дополнительными межмолекулярными связями между их слоями [409], с участием молекул гидратной воды [410].

В работе использовали аминокислоты марки «Reanal». Растворы аминокислот готовили по навеске с погрешностью $\pm 0,0001$ г с последующим количественным разведением.

2.1.8 Метод определения концентрации аминокислот в растворе

Определение концентрации аминокислоты в водном растворе проводили так называемым методом Попа и Стивенса [411]. Суть метод состоит в способности аминокислот образовывать растворимые комплексы с медью (II), которая количественно определяется йодометрическим титрованием.

Для определения концентрации аминокислоты анализируемый раствор доводили до $\text{pH} < 10$, добавляли избыток суспензии ортофосфата меди в боратном буферном растворе, образовавшиеся растворимые комплексы меди отфильтровывали от нерастворимого фосфата меди. К фильтрату прибавляли ледяную уксусную кислоту для разрушения комплексного соединения аминокислоты и образования ацетата меди (II), затем добавляли раствор йодида калия для восстановления меди до одновалентного состояния. Для количественного определения меди, эквивалентно связанной с аминокислотой в соотношении 1 : 2, выделяющийся йод титровали стандартным раствором тиосульфата натрия.

2.1.9 Спектрофотометрическое определение метионина в растворе

В работе использовали спектрофотометрический метод для определения аналитической концентрации L,D-метионина и состава водного раствора. Необходимо отметить, что длинноволновая полоса поглощения молекул гетероатомных алифатических аминокислот, не содержащих хромофорные и

ауксохромные группы, относится не к возбуждению электронов σ -, π - и n -орбиталей, а к $n - \sigma^*$ - и $\sigma - \sigma^*$ - переходам [412]. Способ определения концентрации метионина в водном растворе впервые предложен в настоящей работе и защищен патентом [413].

Спектры поглощения раствора метионина в УФ-области снимали на спектрофотометре UVMini-1240 фирмы «Shimadzu». Выбор кислотности проводили по максимуму молярного коэффициента поглощения (ϵ) раствора метионина. Влияние pH в интервале 1,0 – 12,5 на оптическую плотность (A) раствора метионина установлено для концентрации 1 ммоль/дм³. Для изменения водородного показателя добавляли растворы HNO₃ и KOH с концентрацией 0,1 моль/дм³, для поддержания постоянной ионной силы 0,001 и 0,05 моль/дм³ – KNO₃. Значения pH измеряли после установления равновесия на иономере И-160 с помощью стеклянного и хлорид-серебряного электродов.

Зависимость молярного коэффициента поглощения от pH раствора метионина обусловлена, по-видимому, изменением числа поглощающих частиц (рисунок 2.8). Максимум поглощения обнаружен при pH 5,8, что близко к значению изоэлектрической точки. С уменьшением или увеличением pH происходит уменьшение концентрации биполярного иона и возрастает концентрация катиона или аниона аминокислоты, что приводит в обоих случаях к снижению молярного коэффициента поглощения.

В предварительных опытах провели выбор интервала концентраций раствора метионина. Установлено, что оптимальные значения оптических плотностей соответствуют концентрациям от 0,0001 до 0,1 моль/дм³.

Для определения характеристической длины волны поглощения (λ) раствора метионина снимали обзорный спектр в интервале длин волн от 190 до 350 нм, раствором сравнения служила дистиллированная вода с pH 5,8. Типичные спектры поглощения представлены на рисунке 2.9.

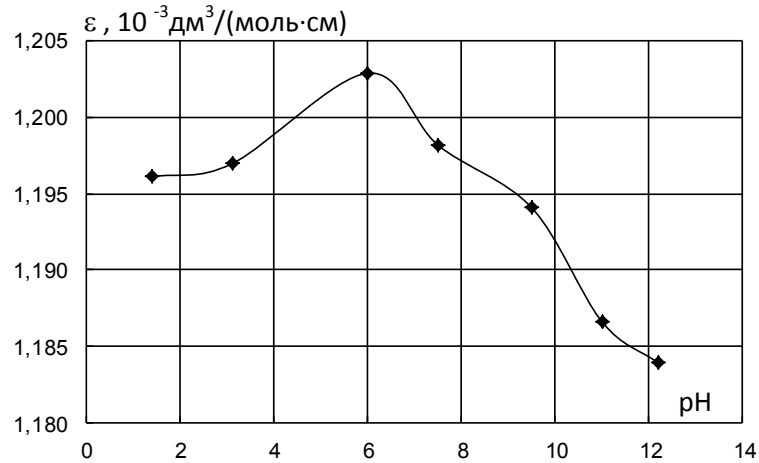


Рисунок 2.8 – Зависимость молярного коэффициента поглощения (ϵ) от pH растворов метионина с концентрацией $0,001 \text{ моль/дм}^3$ при 298 К

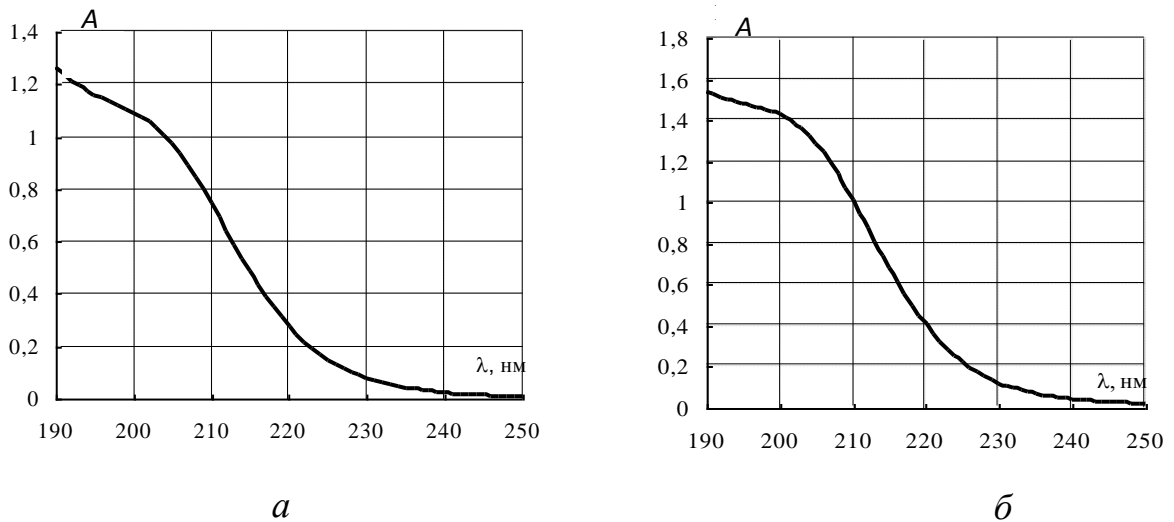


Рисунок 2.9 – Спектры поглощения растворов метионина с pH 5,8 и концентрацией $0,0005$ (а) и $0,001$ (б) моль/дм^3

На спектрах отсутствуют выраженные максимумы поглощения, поэтому для установления характеристической длины волны построены дифференциальные спектры ($\lambda = f(\Delta A)$), которые приведены на рисунке 2.10. На дифференциальных спектрах явно виден максимум при длине волны 211 нм , данная λ выбрана как характеристическая, и оптическая плотность при ней соответствует аналитической концентрации метионина.

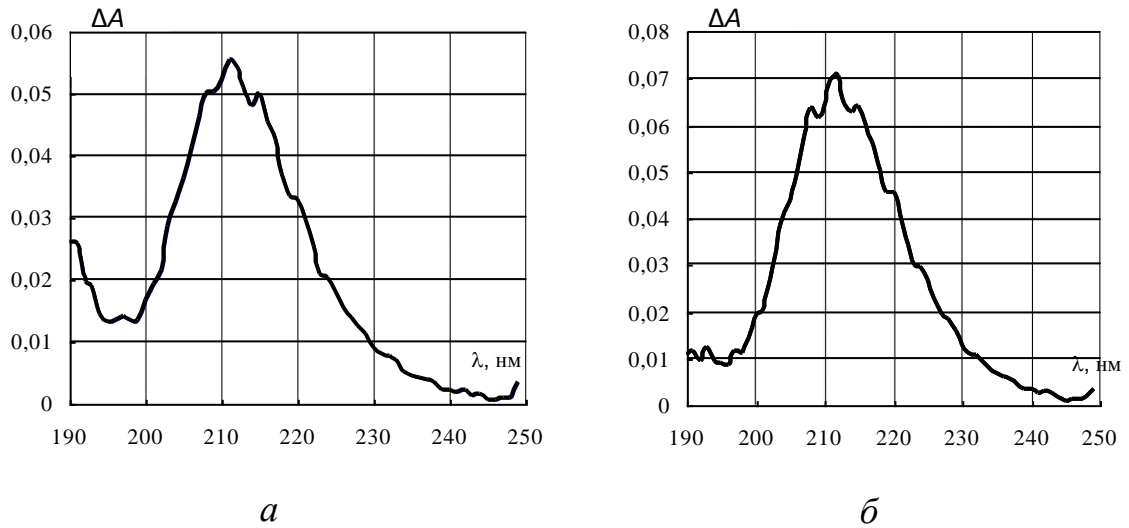


Рисунок 2.10 – Дифференциальные спектры поглощения растворов L,D-метионина с концентрациями 0,0005 (*a*) и 0,001 (*б*) моль/дм³

Для построения градуировочного графика при характеристической длине волны 211 нм готовили серию из шести растворов предварительно перекристаллизованного L,D-метионина марки «Reanal» в интервале от 0,0002 до 0,12 моль/дм³: исходный раствор – по навеске, рабочие – методом количественного разведения. Повторение процедуры построения градуировочного графика проводили три раза, начиная с приготовления исходного раствора. Средние значения оптических плотностей градуировочных растворов приведены в таблице 2.6.

Полученная зависимость методом наименьших квадратичных отклонений аппроксимирована линейной функцией, график которой приведен на рисунке 2.11.

Т а б л и ц а 2.6 – Оптические плотности растворов метионина для построения градуировочной функции

$c_{\text{Met}},$ моль/дм ³	0,0005	0,0006	0,0007	0,0008	0,0009	0,0010
A	0,6065	0,6530	0,8400	0,9380	0,9680	1,1047

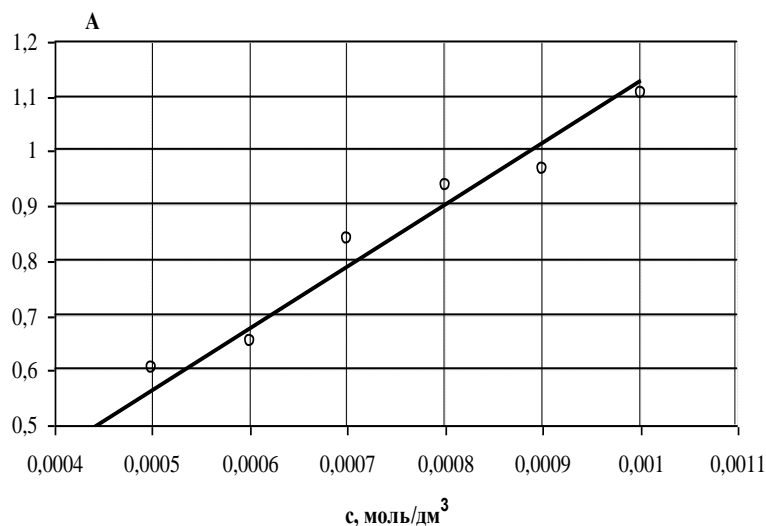


Рисунок 2.11 – Градуировочный график определения концентрации L,D-метионина в водном растворе

Согласно рисунку 2.11 в изученной области концентраций сохраняется линейная зависимость оптической плотности раствора от концентрации аналита, то есть с коэффициентом корреляции 0,98 соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бера. Линейная зависимость описывается градуировочным уравнением $A = 1129 \cdot c$.

Для определения неизвестной концентрации метионина, в частности в фильтрате или элюате, аналогичным образом измеряли оптическую плотность при $\lambda = 211$ нм, и по градуировочному уравнению определяли содержание аминокислоты.

В работе установлено, что в присутствии катионов металлов в растворе характер спектров меняется, они имеют сложный вид, приведенный на рисунке 2.12. Поэтому для определения концентрации метионина в сложном растворе необходимо разрушить комплексное соединение введением соляной кислоты и снижением рН до 4,5. Такое изменение водородного показателя не сказывается на положении максимума поглощения и позволяет детектировать аминокислоту в присутствии катионов металлов.

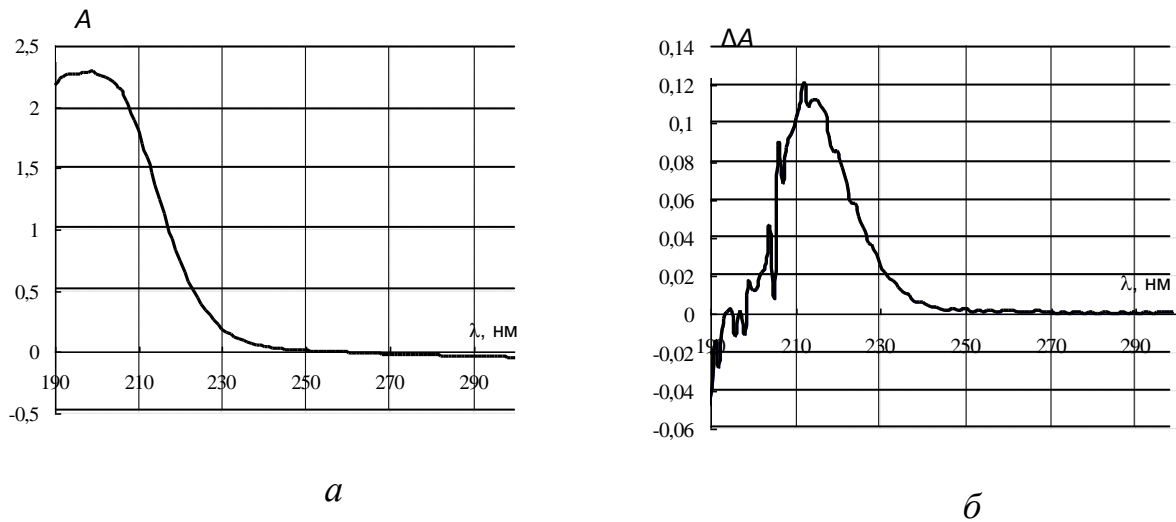


Рисунок 2.12. – Интегральный (а) и дифференциальный (б) спектры поглощения водного фильтрата метионина после взаимодействия с КБ-2 (Ca²⁺)

2.1.10 Физико-химические характеристики сорбтивов – катионы металлов

Для приготовления ионных форм и исследования сорбционных характеристик ионообменников в работе использованы нитраты меди (II), никеля (II) и кальция (II). Выбранные катионы отличаются электронным строением, химическими свойствам, радиусами гидратированных ионов и другими характеристиками. Катионы меди (II) и никеля (II) являются классическими комплексообразователями, кальций не всегда способен образовывать комплексные соединения, но при этом входит в состав большинства биологических систем.

В таблице 2.7 приведены физико-химические свойства указанных катионов, в таблице 2.8 – константы устойчивости комплексов металлов типа MeL₂ с исследуемыми аминокислотами.

Кальций является макроэлементом, необходимым для свертывания крови, основным структурным компонентом зубов и костей, входит в состав тканевых и клеточных жидкостей. Кальций является наиболее дефицитным минеральным веществом в рационе человека, потребность взрослого человека в нем составляет 800 мг/сут. При кальциевом дефиците может наблюдаться

ся повышенное выведение его из костей и зубов, развиваться остеопороз, у детей – рахит [414].

Т а б л и ц а 2.7 – Некоторые характеристики катионов (II)

Характеристика иона	Ca ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
Атомные радиусы, А°	1,97	1,24	1,28
Термохимические радиусы ионов по Гольдшмидту	0,106	0,078	0,079
Потенциалы ионизации атомов U ₁ , эВ	6,111	7,633	7,724
Потенциалы ионизации атомов U ₂ , эВ	11,87	18,15	20,29
Межъядерные расстояния в металлах, А°	3,947	2,492	2,556
Электронная поляризуемость ионов в водных растворах, А°	0,28	0,30	0,15
$\Delta_f G_{298}^0$ ионов в водном растворе, кДж/моль	378,7	885,3	1002,01
$\Delta_f H_{298}^0$ ионов в водном растворе, кДж/моль	356,9	846,0	965,3
$-T\Delta_f S_{298}^0$ ионов в водном растворе, кДж/моль	21,8	39,3	36,8
Теплоемкости ионов в водном растворе при 298 К, С _p , Дж/моль К	165,4	98,7	101,3
$-\Delta_{\text{hyd}} H_{298}^0$ ионов, кДж/моль	2454,3	2964,8	2975,7
$-\Delta_{\text{hyd}} S_{298}^0$ ионов, Дж/моль К	363,6	454,4	456,9
Суммарное изменение энтропии воды при гидратации, Дж/(моль К)	132,2	225,1	205,0
Координационное число	4, 6, 8	4, 6	4, 6
Преимущественная форма полиэдра	Любые	Квадрат, искаженный тетраэдр	Тетраэдр, искаженный октаэдр

Т а б л и ц а 2.8 – Константы устойчивости ($K_{i,y}$) комплексов Me^{2+} с аминокислотами [398, 415, 416]

Катион	Аминокислота	t, °C	μ, среда	Комплекс	lg $K_{i,y}$
Cu^{2+}	Gly	25	→ 0	ML	8,62
				ML_2	6,97
	α -Ala	25	→ 0	ML	8,51
				ML_2	6,86
Val	25	≈ 0,01	ML	7,92	
			ML_2	6,52	
Met	25	0,1 KNO_3	ML	7,87	
			ML_2	6,85	
Ni^{2+}	Gly	25	→ 0	ML	6,18
				ML_2	4,96
	α -Ala	25	→ 0	ML	5,96
				ML_2	4,70
Val	25	0,15 KNO_3	ML	4,02	
			ML_2	5,89	
Met	25	0,1 KNO_3	ML	5,19	
			ML_2	4,65	
Ca^{2+}	Gly	25	→ 0	ML	1,38
	α -Ala	25	→ 0	ML	1,24

Двухзарядный положительный ион меди является ее наиболее распространенным состоянием. $3d^9$ - конфигурация сообщает катиону меди (II) способность легко деформироваться и образовывать прочные связи с серосодержащими соединениями. Основной координационный полиэдр меди (II) – симметричноудлиненная квадратная бипирамида, тетраэдрическая структура встречается довольно редко. Большинство комплексов меди (II) обладают октаэдрической структурой, четыре координационных места которой заняты лигандами, находящимися к металлу ближе, чем два других лиганда, расположенных ниже и выше металла. Как правило, наиболее устойчивые комплексы имеют плоскоквадратную или октаэдрическую конфигурацию [417]. Согласно классификации Сиджвика медь (II) входит в группу металлов, для которых связь с азотом сильнее, чем с кислородом, поэтому при образовании

комплексных соединений она координируется преимущественно с атомами азота. Среди органических лигандов наиболее активны по отношению к меди те, которые одновременно содержат атомы азота и серы, например, дитиокарбаматы образуют прочные четырехчленные циклы [418]. Следует особо отметить, что согласно результатам ИК-спектроскопических исследований тиоэфирный атом серы метионина в координации меди не участвует [394].

Катионы никеля в большинстве соединений двухвалентны. В работах [165, 402] указывается на возможность слабого межмолекулярного взаимодействия катиона никеля (II) с тиоэфирным атомом серы в метионине, что отличает его координацию от координации меди и других двухзарядных катионов переходных металлов.

Свойства ионов-комплексообразователей в значительной степени зависят от их радиусов, существуют различные кристаллохимические системы определения радиусов ионов: эмпирическая система по Гольдшмидту [417] и полуэмпирическая по Полингу [419]. Кроме того, большую роль играет гидратационная способность катионов, которая характеризуется энергией Гиббса гидратации, ее энтропийной и энтальпийной составляющими (см. таблицу 2.7).

Приготовление растворов нитратов металлов проводили из перекристаллизованных реактивов квалификации не ниже «ч.д.а.» по навеске с точностью $\pm 0,0001$ г.

Определение концентраций катионов металлов в растворах. Количественное определение концентрации ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} в водном растворе проводили методом комплексометрического титрования. Для этого анализируемую пробу с pH 5 - 6 нагревали до температуры 80 °С, добавляли индикатор, сухую смесь мурексида с хлоридом натрия в массовом соотношении 1:100, и титровали раствором трилона Б до перехода оранжевой окраски в синюю при определении ионов никеля (II) или оранжевой в фиолетовую – при определении ионов меди (II).

Суммарную концентрацию катионов металлов меди (II) и никеля (II) в растворе определяли комплексонометрическим методом. Наличие ионов никеля (II) в пробах определяли с помощью индикаторной бумаги, пропитанной диметилдиоксимом и высушенной.

Концентрацию ионов меди (II) в растворе определяли с помощью медь-селективного электрода «Вольта», в качестве электрода сравнения применяли хлорсеребряный электрод. Предварительно осуществляли подготовку и калибровку электрода по стандартным растворам в соответствии с инструкцией.

Концентрацию ионов кальция (II) в водных растворах устанавливали методом комплексонометрического титрования в щелочной среде раствором трилона Б в присутствии кислотного хром темно-синего смешанного с NaCl в соотношении 1:100 в качестве индикатора, фиксировали переход окраски из малиновой в фиолетовую [420].

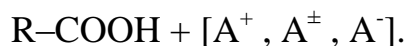
Погрешность определения концентрации катионов в водных растворах не превышала 0,5 %.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Изучение сорбции в статических условиях методом переменных концентраций

Для изучения сорбции аминокислот и катионов металлов на ионообменниках из водных растворов в статических условиях использовали метод переменных концентраций [2, 133, 305, 421]. В работе получены изотермы поглощения аминокислот из растворов с различным водородным показателем на протонированной, натриевой, медной, никелевой и кальциевой формах катионообменников и полиамфолитов.

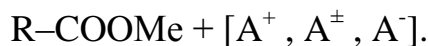
Смешение протонированных карбоксильных катионообменников (R-COOH) и растворов аминокислот с различной концентрацией, которые могут присутствовать в анионной (A^-), биполярной (A^\pm) и катионной (A^+) формах, при различных pH водного раствора проводили по схеме:



На депротонированной (натриевой) форме катионообменников изотермы получали по схеме



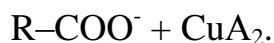
На катионообменниках в форме переходных металлов изотермы сорбции получали по схеме



Изотермы сорбции аминокислот на карбоксильных катионообменниках в смешанных формах, то есть с разной степенью заполнения сорбента металлом, – по схеме



изотермы сорбции комплексов меди (II) с аминокислотами из водных растворов на депротонированных катионообменниках – по схеме

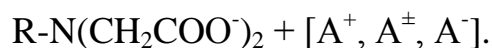
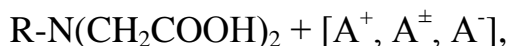


Изотермы сорбции аминокислот катионообменниками КФ-7 и КРФ-5п и полиамфолитами АНКБ-35 и Purolite S950 в протонированной и депротонированных (натриевой, медной и никелевой) формах также получали из растворов с различным рН.

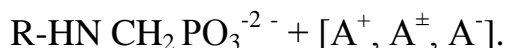
Схемы получения изотерм сорбции метионина на протонированной и депротонированной формах фосфорнокислых катионообменников имеют вид:



Изотермы сорбции аминокислот на протонированной и депротонированной формах иминокарбоксильного полиамфолита получены по схемам:



Схемы получения изотерм сорбции аминокислот на протонированной и депротонированной формах аминокислотного полиамфолита имеют вид:



Для получения изотерм сорбции методом переменных концентраций навески ионообменника массой по $0,1 \pm 0,0005$ г в пересчете на сухое вещество помещали в колбы, заливали растворами сорбтива объемом $50,00 \text{ см}^3$ известной концентрации и выдерживали в течение 24 часов при температуре 298 К, периодически встряхивая. Водородный показатель раствора создавали добавлением растворов КОН или HCl и контролировали иономером И-130 с использованием стеклянного электрода марки ЭСЛ-43-07. Время, достаточное для достижения равновесия, и интервал концентраций исходных растворов определяли в предварительных опытах.

Через сутки, достаточные для установления равновесия, сорбент отделяли от раствора фильтрованием. В равновесном растворе определяли концентрацию сорбтива. По уравнению материального баланса рассчитывали количество сорбата (c_r , моль/г):

$$c_r = \frac{(c_{s,исх} - c_s) \cdot V}{m}, \quad (2.3)$$

где $c_{s,исх}$ и c_s – исходная и равновесная концентрации компонента (сорбтива) в растворе, моль/дм³; m – масса навески ионообменника, г; V – объем раствора, использованного для точки изотермы дм³.

Для проверки обратимости сорбции в некоторых системах количество поглощенных ионов устанавливали десорбцией из сорбента с последующим определением концентрации компонента в элюате.

Количественное описание изотерм сорбции проводили с помощью феноменологических уравнений адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра–Фрейндлиха и Редлиха–Петерсона, а также специальных уравнений ионного обмена Кокотова и Либинсона, математический вид которых приведен в таблице 2.9. Поскольку уравнения Редлиха–Петерсона и Ленгмюра–Фрейндлиха имеют три неизвестных коэффициента, то для аппроксимации экспериментальных изотерм сорбции и нахождения коэффициентов уравнения использовали процедуру минимизации по программе Origin 7.5.

Т а б л и ц а 2.9 – Уравнения моделей равновесий сорбции

Модель	Уравнение	№ уравнения	Линейная форма	№ уравнения
Фрейндлиха	$c_r^i = K_F c_s^{1/n}$	(2.5)	$\ln c_r^i = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_s$	(2.6)
Ленгмюра	–	–	$\frac{1}{c_r^i} = \frac{1}{\text{COE}_i} + \frac{1}{\text{COE}_i \cdot \tilde{K}_i \cdot c_s^i}$	(2.7)
Редлиха-Петерсона	$c_r^i = \frac{K_R c_s^i}{1 + a_R c_s^{i\beta}}$	(2.8)	$\ln \left(K_R \frac{c_s^i}{c_r^i} - 1 \right) = \ln a_R + \beta \ln c_s^i$	(2.9)
Ленгмюра-Фрейндлиха	$c_r^i = \frac{K_{LF} c_s^{i1/n}}{1 + a_{LF} c_s^{i1/n}}$	(2.10)	$\ln \left(\frac{1}{c_r^i} - \frac{a_{LF}}{K_{LF} \cdot \text{CE}_i} \right) = -\ln K_{LF} - \frac{1}{n} \ln c_s^i$	(2.11)
Кокотова	–	–	$\bar{c}_r = \text{COE}_i^* - c_x \frac{1}{\tilde{K}_i} \cdot \left(\frac{c_r^i}{c_s^i} \right)$	(2.12)

где c_r^i – количество сорбированного иона аминокислоты на единицу массы сорбента в состоянии равновесия (ммоль/г); c_s^i – равновесная концентрация иона метионина в растворе; K_{LF} , a_{LF} – константы изотермы Ленгмюра - Фрейндлиха; K_R , a_R – константы изотермы Редлиха - Петерсона; K_F , a_F – константы изотермы Фрейндлиха; $1/n$ – эмпирический коэффициент, характеризующий интенсивность сорбции; CE_i – общая сорбционная емкость ионообменника по иону метионина, ммоль/г; COE_i – сорбционная обменная емкость ионообменника по соответствующему иону аминокислоты из уравнения Либинсона; \tilde{K}_i – коэффициент сорбционного равновесия из уравнения Либинсона; COE_i^* – сорбционная обменная емкость ионообменника по соответствующему иону аминокислоты из уравнения Кокотова; \tilde{K}_i – коэффициент обменного равновесия из уравнения Кокотова; c_x – равновесная концентрация выходящего из сорбента иона функциональной группы.

Расчет коэффициентов ионного обмена моноионных форм аминокислот (\tilde{K}) выполняли по уравнению [28]

$$\tilde{K} = \frac{c_r c_{H^+}}{(ПОВ - c_r) \cdot c_s}, \quad (2.4)$$

где c_r , ммоль/г – количество поглощенных ионов аминокислоты в фазе ионообменника (в пересчете на массу сухого сорбента) при равновесной концентрации аминокислоты в растворе c_s , ммоль/см³; c_{H^+} – концентрация ионов водорода в равновесном растворе, ммоль/см³; $(ПОВ - c_r)$ – количество протонированных функциональных групп с учетом фактора эквивалентности, ммоль/г (в пересчете на массу сухого сорбента). Расчет коэффициентов сорбционного равновесия моноионных форм (k) из разбавленных растворов выполняли по уравнению

$$\frac{1}{c_r^i} = \frac{1}{COE_i} + \frac{1}{COE_i \cdot k_i \cdot c_s^i}, \quad (2.13)$$

где COE – сорбционная обменная емкость ионообменника по данному иону, ммоль/г.

Эмпирическое уравнение Фрейндлиха (2.5) применяется для описания изотерм сорбции на пористой поверхности, адсорбционные центры на поверхности неравноценны, и сначала происходит заполнение поверхности с максимальной избыточной энергией, что сопровождается непрерывным изменением энергии адсорбции. Возможность применения уравнения Фрейндлиха в интервале средних концентраций к описанию изотерм ионного обмена обоснована изменением энергии сорбции и образованием новых активных центров в фазе сорбента.

Эмпирические уравнения Ленгмюра - Фрейндлиха и Редлиха - Петерсона, (2.8)-(2.11) являются комбинацией модели Ленгмюра (2,7) и уравнения Фрейндлиха, поэтому в случае адекватного описания экспериментальных изотерм уравнениями (2.8) или (2.10) можно предполагать гибридный механизм сорбции.

Уравнение ионного обмена, предложенное Ю.А. Кокотовым (2.12), представляет собой вид классического уравнения ионного обмена Никольского

$$K = \left(\frac{a_A}{a_A} \right)^{|Z_B|} \left(\frac{\bar{a}_B}{a_B} \right)^{|Z_A|} . \quad (2.14)$$

При описании экспериментальных результатов ионного обмена в координатах

$$\bar{C}_B = f(P^{|Z_A|/|Z_B|}), \quad (2.15)$$

где P – коэффициент распределения поглощаемого иона, существует возможность определения соотношения зарядов входящего в ионообменник (Z_B) и выходящего в раствор (Z_A) ионов [4].

Кроме того, применение уравнения (2.12) для описания экспериментальных изотерм в координатах

$$\bar{C}_B = f \left[\left(\frac{\bar{C}_B}{C_B} \right)^{|Z_A|/|Z_B|} \right] \quad (2.16)$$

позволило определить коэффициент ионного обмена и обменную емкость сорбента по данному компоненту.

2.2.2 Изучение сорбции растворителя ионообменником изопиестическим методом

Метод изопиестирования позволяет определить количество поглощенного растворителя ограниченно набухающего полимера и широко применяется для изучения гидратации ионообменников. Метод состоит в том, что дегидратированные образцы ионообменника приводили в контакт с парами воды, соответствующие определенной её активности, и выдерживали до равновесия в изотермических условиях. После достижения постоянной массы образцов рассчитывали количество поглощенного растворителя, отнесенного к количеству функциональных групп сорбентов.

Образцы сорбента в протонированной, депротонированной, медной, никелевой, валиновой и аланиновой формах предварительно дегидратировали, для этого навески высушивали в вакуум-сушилке при температуре 343 К в течение 60 мин. «Абсолютно сухой» (дегидратированный) ионообменник

взвешивали с точностью $\pm 0,0001$ г, помещали в бюксы, которые, в свою очередь, устанавливали в эксикаторы с насыщенными растворами солей при температуре $298 \pm 2,0$ К. Активность воды (a_w) в парах над солями заранее известна: $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O} = 0,111$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,315$; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,488$; $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 0,618$; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0,681$; $\text{NaNO}_3 = 0,738$; $\text{KCl} = 0,843$; $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0,902$; $\text{KNO}_3 = 0,925$; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 0,954$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0,980$. Изопиестирование проводили в широком интервале относительных давлений водяного пара, соответствующих активности воды (a_w), от минимально возможной до предельной близкой к 1.

Выдерживание ионообменников продолжали до наступления изопиестического равновесия, периодически определяя гравиметрически массу бюксов. После достижения постоянной массы бюксы с ионообменниками окончательно взвешивали и определяли количество поглощенной воды по разнице масс набухшего при данной активности и исходного дегидратированного ионообменника. Количество поглощенной воды относили к массе навески и количеству функциональных групп ионообменника (n , моль H_2O /моль ФГ). Изопиесты сорбции паров воды ионообменником принято представлять в виде зависимости $n=f(a_w)$.

Корректные результаты получаются при условии, что температура во всех изопиестических сосудах изменяется на одинаковую незначительную величину. Применение изопиестического метода к изучению ионообменников позволяет не только определить степень набухания в широком интервале активности воды, но и предположить изменение характера взаимодействия молекул растворителя с ионогенными группами и противоионами.

2.2.3 Изучение дегидратации ионообменников методом дифференциального термического анализа

Метод дифференциального термического анализа основан на регистрации изменения массы и температуры вещества при его нагревании, поэтому он применяется для изучения десольватации полимеров и, в частности, ионо-

обменников. Методом дифференциального термического анализа определяют как общее содержание воды в полимерном сорбенте, так и доли растворителя с разной подвижностью. Данным методом можно определять тепловой эффект процесса дегидратации ионообменника. Полученные характеристики используют для установления механизма набухания ионообменника и распределения кинетически неоднородного растворителя в полимере [83].

В работе метод дифференциального термического анализа применен для изучения гидратационных характеристик ионообменников АНКБ-35 и Purolite S950 в протонированной, натриевой, медной, никелевой, валиновой и аланиновой формах. Исследование проводили с набухшими и дегидратированными («абсолютно сухими») образцами.

Исследования проводили на приборе "Derivatograph - C" в воздушной атмосфере при постоянной скорости нагревания $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Прибор позволяет одновременно регистрировать при нагревании образца три кривые: дифференциальную термическую кривую (ДТА), интегральную (ТГ) и дифференциальную (ДТГ) кривые изменения массы. Для исследования использовали образцы набухших ионообменников массой около 40 мг, дегидратированных – около 20 мг, взвешенных с точностью $\pm 0,0001\text{ г}$, нагревание проводили в интервале температур от 293 до 443 К.

На рисунке 2.13 *а* приведен пример регистрируемых термоаналитических кривых.

Для определения участков термоаналитических кривых, соответствующих процессу дегидратации, проводили дополнительное исследование по определению температуры начала деформации полистирольного ионообменника Purolite S950 в натриевой форме. Термомеханические исследования (ТМА) проводили на термомеханическом анализаторе ТМА Q400 при скорости нагревания $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и нагрузке 1 Н (100 г). Термомеханическая кривая показана на рисунке 2.13 *б*. Установлено, что разрушение полимерной матрицы начинается при $125,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, то есть изменения в образцах, происходящие ниже этой температуры, можно отнести только к выделению растворителя.

Таким образом, имели возможность анализировать кривые изменения массы и температуры, достоверно соответствующие процессу дегидратации ионообменников.

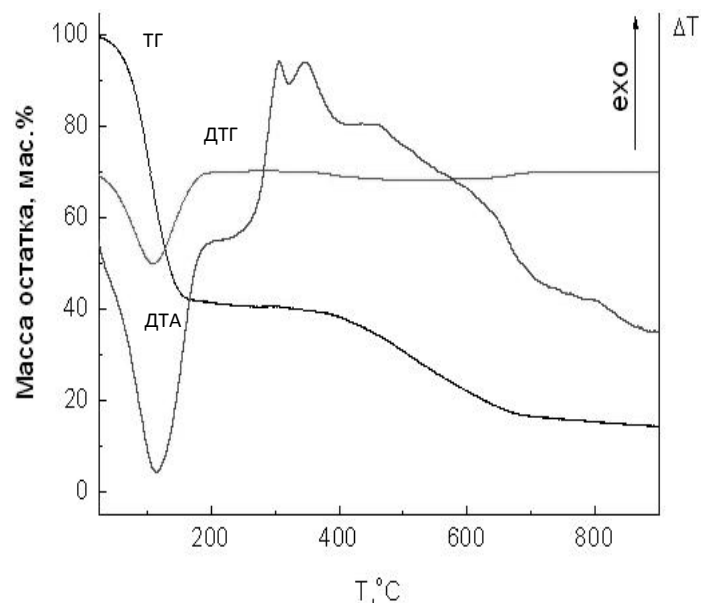


Рисунок 2.13 а – Термоаналитические кривые набухшего ионообменника Purolite S950 в водородной форме

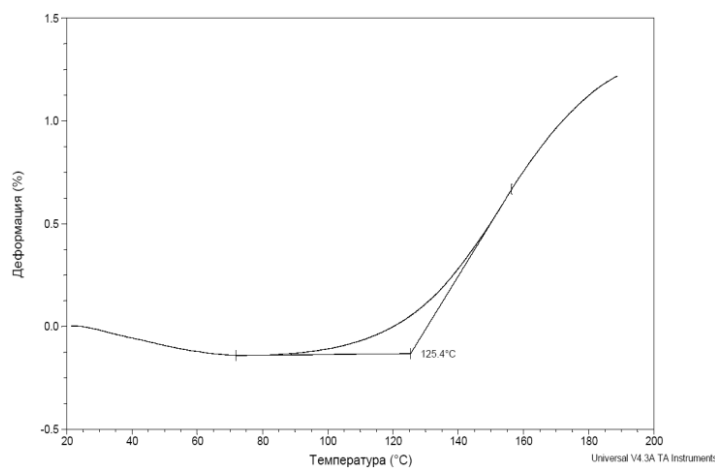


Рисунок 2.13 б – Зависимость деформации от температуры дегидратированного ионообменника Purolite S950 в натриевой форме

Для более точного установления соотношений количества кинетически неравноценных молекул растворителя и температурного интервала их выделения экспериментальные термогравиметрические кривые перестраивали в зависимость степени дегидратации полимера от температуры, а имен-

но в координаты $\lg \alpha = f(1/T)$ [422]. Для этого на кривой ТГ при определенном значении температуры (T_i) находили массу (m_i) выделившейся воды и рассчитывали степень дегидратации (α) как отношение m_i при T_i к общей массе выделившегося растворителя из пробы сорбента известной массы.

Эндотермический тепловой эффект ($\Delta_{\text{exp}}H$) определяли по пику на кривой ДТА в интервале температур 298–400 К и уравнению

$$\Delta_{\text{exp}}H = \Delta_{\text{fus}}H S_{\text{exp}} m_{\text{st}}/S_{\text{st}} m, \quad (2.17)$$

где $\Delta_{\text{fus}}H$ – удельная теплота плавления стандартного вещества (олова), по которому осуществлялась калибровка, Дж/г, $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{Sn}}^{\circ} = 60,3$ кДж/моль.; S_{st} , S_{exp} – площадь пика на кривых ДТА при плавлении олова и нагревании исследуемого образца соответственно; m_{st} , m – масса олова и образца ионообменника соответственно, г.

Энтальпию дегидратации ионообменника ($\Delta_{\text{dehyd}}H$) рассчитывали с учетом вклада энтальпии испарения воды ($\Delta_{\text{vap}}H$) из сорбента при нагревании:

$$\Delta_{\text{dehyd}}H = \Delta_{\text{exp}}H - \Delta_{\text{vap}}H.$$

2.2.4 Определение энтальпий процессов калориметрическим методом

Калориметрию от других методов исследования отличает возможность проводить измерения в момент протекания реакции, поэтому определения энтальпий реакций прямым измерением точнее косвенных методов. Вышесказанное обуславливает традиционное использование калориметрического метода в исследованиях химических равновесий в многокомпонентных системах. Ионный обмен характеризуется не очень высокими значениями энтальпий. Если же он сопровождается дополнительными взаимодействиями, то тепловые эффекты, как правило, увеличиваются.

Для определения тепловых эффектов в работе использованы два типа калориметрических установок: герметичный жидкостный калориметр, работающий в изопериболическом режиме, который применяется для исследования сорбционных процессов, длительностью не более 1,5 часов; тепло-

проводящий калориметр МИД-200, пригодный для более длительных процессов, но его чувствительность несколько уступает чувствительности первого калориметра.

Калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой

В настоящей работе создана и защищена патентами РФ калориметрическая установка с компьютерным управлением [423, 424], предназначенная для измерения тепловых эффектов различных реакций в растворах, в первую очередь для получения изотерм сорбции в координатах $\Delta_{ab}H = f(c)$ [425], работающая в режиме off-line. Основными конструктивными компонентами установки, определяющими ее главные технические характеристики – термометрическую и калориметрическую чувствительность – являются калориметрическая ячейка и термостат изотермической оболочки.

Конструкция калориметра, состоящая из термостата изотермической оболочки и калориметрической ячейки, погруженной в неё, представлена на рисунке 2.14.

Термостат изотермической оболочки состоит корпуса 1, проточного теплообменника 2, блока регулирования температуры 3. Корпус изотермической оболочки представляет собой цилиндрический латунный сосуд 1 объемом 0,025 м³, заполняемый дистиллированной водой, который служит изотермической оболочкой и тщательно изолирован от теплообмена с внешней средой при помощи пенофола 4, покрывающего боковую поверхность и днище сосуда. В верхней части корпуса находится плотно закрывающаяся крышка 5 с отверстием для крышки калориметрической ячейки 6, из которой выходит верхний Т-образный конец устройства для разбивания ампул 12. Перемешивание воды в изотермической оболочке осуществляется пропеллерной мешалкой 8. Мешалка установлена при помощи узла с резиновым сальником и двумя шариковыми подшипниками для центрирования оси мешалки. Выходной конец вала соединен с помощью резиновой муфты с валом асинхронного двигателя. Скорость вращения мешалки – 2850 об мин⁻¹.

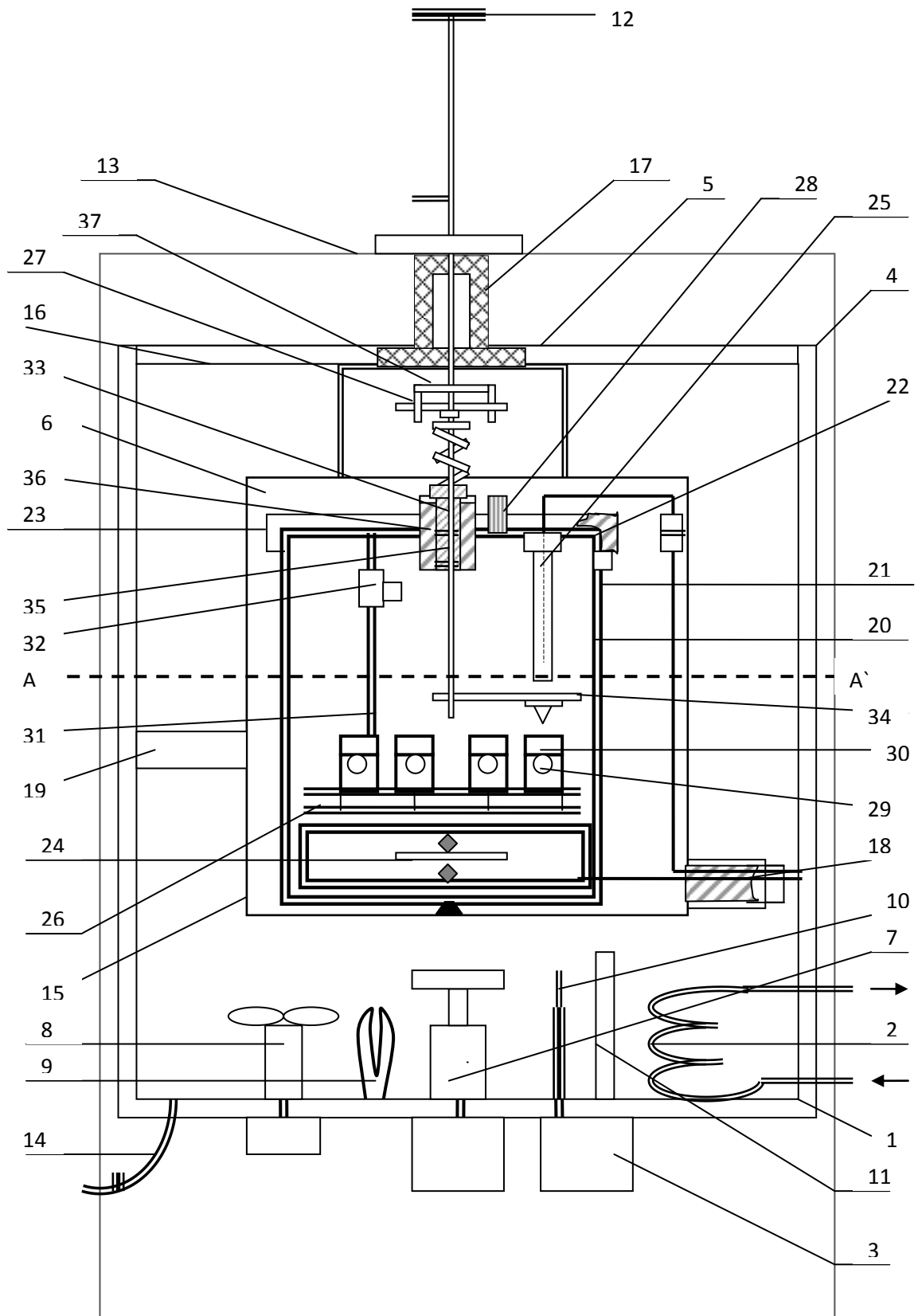


Рисунок 2.14 – Схема калориметра переменной температуры с изотермической оболочкой

На дне изотермической оболочки смонтированы: нагреватель форсированного вывода оболочки на режим 9 и датчик температуры изотермической оболочки 10, соединенный с блоком автоматического регулирования температуры 3. Для поддержания заданного режима термостатирования использованы теплообменник с проточным холодильником 2 и нагреватель точного вывода оболочки на режим 11. Проточным холодильником служит трубчатый теплообменник, выполненный в форме змеевика из алюминиевого сплава длиной 0,5 м. Для установления и поддержания температуры в изотермической оболочке калориметра использован микропроцессорный программируемый измеритель-регулятор типа ТРМ1, регулирующий температуру по линейному закону. После установления режима термического равновесия колебания температуры в изотермической оболочке за 10 минут не превышают $\pm 10^{-3}$ градусов.

Вся конструкция калориметра помещена в корпус 13, имеющий размер 0,55x0,50x0,80 м, с боковой крышкой. В днище корпуса изотермической оболочки 1 вмонтирован шланг с краном 14 для слива воды.

В центре изотермической оболочки в специальных кронштейнах закреплена калориметрическая ячейка 6. Под ней на плоском днище корпуса 1 в герметичном латунном чехле помещен вращающийся постоянный магнит 24 привода магнитной мешалки калориметрического сосуда 7. Ось магнита вращается на двух шариковых подшипниках. Вращение постоянного магнита осуществляется синхронным двигателем с частотой $400 \pm 0,8$ об мин⁻¹ через ременный редуктор.

Корпус калориметрической ячейки представляет собой цилиндрический латунный сосуд 15 объемом 1000 мл, погруженный в жидкостную изотермическую оболочку. Для защиты от коррозии и уменьшения теплообмена между калориметрическим сосудом и изотермической оболочкой поверхность калориметрической ячейки покрыта хромом 16 и отполирована. Ячейка снабжена герметически закрывающейся крышкой 17. В стенке имеется боковой отвод 18 для вывода проводов, связывающих калориметрический сосуд с

внешними цепями термометра и калибровочного нагревателя. При помощи специального кронштейна 19 калориметрическая ячейка закреплена в центре изотермической оболочки.

В центре калориметрической ячейки находится извлекаемый калориметрический сосуд 20 объемом 60 мл, плотно вставляемый в медный цилиндрический стакан 21. Калориметрический сосуд представляет собой герметично закрывающийся цилиндр высотой 80 мм и объемом 160 мл с толщиной стенок 0,2 мм. Все детали калориметрического сосуда, находящиеся в контакте с калориметрической жидкостью или ее парами, изготовлены из химически инертных материалов: кислотостойкой нержавеющей стали, фторопласта-4 или рубина. Герметизация сосуда осуществляется фторопластовой прокладкой, установленной в крышке 22, которая при завинчивании накидной гайки 23 упирается в кольцевой заостренный выступ в верхней части калориметра и создает надежное уплотнение. Перемешивание жидкости в сосуде осуществляется турбинной магнитной мешалкой 24, приводимой в движение приводом магнитной мешалки 7 и расположенной в нижней части в специальном каркасе.

Преимуществом данной мешалки является возможность эксплуатации ее без защитной сетки, легкое изменение геометрии лопастей, более интенсивное перемешивание, отсутствие контакта между разнородными металлами. С калориметрическим сосудом использовано двенадцатиампульное устройство, схема которого показана на рисунке 2.15.

Механизм двенадцатиампульного устройства смонтирован на крышке калориметрического сосуда, поэтому возможна его смена посредством смены крышки. На крышке калориметрического сосуда закреплены: нагреватель для тепловой калибровки калориметра 25, съемная кассета многоампульного устройства 26, механизм разбивания ампул 27, штуцер заправки калориметрического сосуда растворителем 28.

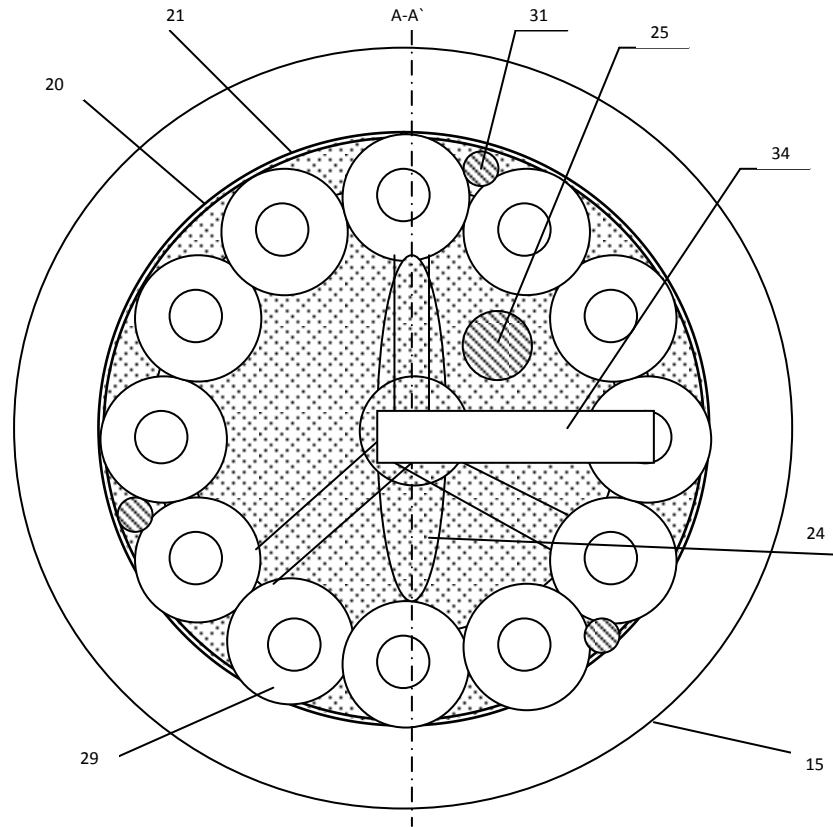


Рисунок 2.15 – Схема калориметра переменной температуры с изотермической оболочкой по сечению AA`

Обозначения на рисунках 2.14, 2.15:

1 - корпус термостата; 2 – проточный теплообменник; 3 – блок регулирования температуры; 4 – утеплитель (пенофол); 5 – крышка термостата; 6 – крышка калориметрической ячейки; 7 – привод магнитной мешалки калориметрического сосуда; 8 – пропеллерная мешалка; 9 – нагреватель форсированного вывода оболочки на режим; 10 – датчик температуры изотермической оболочки; 11 – нагреватель точного вывода оболочки на режим; 12 – устройство для разбивания ампул; 13 – корпус калориметра; 14 – шланг для слива воды; 15 – корпус калориметрической ячейки; 16 – защитный слой калориметрической ячейки; 17 – герметичная крышка калориметрической ячейки; 18 – отвод для вывода проводов; 19 – кронштейн для крепления калориметрической ячейки; 20 – калориметрический сосуд; 21 – цилиндрический стакан; 22 – крышка стакана; 23 – накидная гайка; 24 – вращающийся постоянный магнит; 25 - нагреватель для тепловой калибровки калориметра; 26 - съемная кассета многоампульного устройства; 27 - механизм разбивания ампул; 28 - штуцер заправки калориметрического сосуда растворителем; 29 – гнезда для ампул в многоампульном устройстве; 30 – крышка для гнезда; 31 - стойки для крепления кассеты многоампульного устройства; 32 – винтовые зажимы; 33 - устройство для разбивания ампул; 34 - устройство позиционирования бойка над выбранной ампулой; 35 – сальник; 36 – прижимной винт с контргайкой; 37 – шток с вилкой.

Нагреватель 25 размещен внутри тонкостенной гильзы длиной 50 мм, приваренной к крышке сосуда лазерной сваркой. Он бифилярно намотан константановым проводом диаметром 0,1 мм в двойной – лаковой и шелковой – изоляции на стержень из нержавеющей стали диаметром 1 мм. Константановый провод и соединительные провода припаяны к контактам, приклеенным через слой эпоксидной смолы к лыскам на латунной оправке. Нагреватель соединен с электрическими цепями по четырехпроводной схеме гибкими проводами МГТФ сечением 0,14 мм² и длиной 75 мм. Основная часть длины проводов намотана на специальную латунную катушку-радиатор, находящуюся в хорошем тепловом контакте со стенками калориметрической ячейки 6.

Подключение нагревателя к источнику тока и к измерительной схеме осуществляется при помощи миниатюрного четырехштыкового разъема с позолоченными цанговыми контактами, ответная часть которого приклеена к внутренней боковой поверхности калориметрической ячейки. Сопротивление нагревателя составляет 150,3 Ом при 273,15 К.

Подобная конструкция нагревателя обеспечивает хороший тепловой контакт с жидкостью, находящейся в калориметрическом сосуде, и точное соответствие выделившейся на нем теплоты количеству измеренной электрической энергии.

Многоампульное устройство для последовательного разбивания двенадцати цилиндрических стеклянных ампул конструктивно состоит из трех частей: кассеты на 12 ампул объемом 0,8 мл каждая, располагаемых по кругу 29, устройства для разбивания ампул 33 и устройства позиционирования бойка над выбранной ампулой 34. Кассета для ампул представляет собой кольцеобразный сепаратор, на котором приварены двенадцать тонкостенных гнезд для ампул 29. Каждое гнездо снабжено индивидуальной крышкой 30, препятствующей всплытию ампул под действием архимедовой силы и обеспечивающей передачу усилия для разрушения нижнего доньшка ампулы о

нижний контрбоек. Кассета разъёмно прикреплена к крышке калориметрического сосуда при помощи трех стоек 31, входящих в винтовые зажимы 32.

Устройство для разбивания ампул 33 представляет собой полированный шток, диаметром 3 мм, на нижнем конце которого расположена консоль с бойком 34. На верхнем конце штока, выходящего из калориметрического сосуда, расположена Т-образная деталь 12 для захвата устройством позиционирования. Шток с бойком во время калориметрического опыта находится в верхней мертвой точке под действием возвратной пружины. В калориметрический сосуд шток входит через сальник 35, позволяющий ему совершать возвратно-поступательные движения. Сальник представляет собой фторопластовую манжету со стенками переменной толщины, поджимаемую к штоку отрезком резиновой трубки. Степень поджатия, определяющая герметичность калориметрического сосуда и тепловой эффект холостого хода штока, регулируется прижимным винтом с контргайкой 36.

Устройство выбора и разбивания ампул состоит из подпружиненного штока с вилкой 37 для захвата Т-образного наконечника штока калориметрического сосуда 12 со съёмным лимбом со стрелкой, устанавливаемым вне калориметрической оболочки.

Устройство работает следующим образом: при легком поджатии кнопки разбивателя ампул происходит захват Т-образного наконечника штока калориметрического сосуда и позиционирование верхнего бойка относительно указательной стрелки. Перед началом опытов поворотом кнопки разбивания ампул против часовой стрелки до упора (штанга бойка упирается в гильзу нагревателя) происходит позиционирование бойка против первой ампулы. Поворотом лимба с номерами ампул достигали совмещения отметки первой ампулы с указательной стрелкой. В процессе опытов до наступления начального периода при поджатой кнопке разбивателя боек устанавливается над очередной или любой выбранной экспериментатором ампулой. Таким образом исключается паразитный тепловой эффект от позиционирования бойка. В момент начала калориметрического опыта полное нажатие на кнопку ампу-

лоразбивателя вызывает движение бойка в вертикальном направлении и разрушение верхнего доньшка ампулы. Дальнейшее движение штока передает усилие через крышку гнезда ампулы 30 и ее стенки на нижний контрбоек, и разрушает нижнее доньшко. После отпускания кнопки разбивателя возвратная пружина поднимает шток калориметрического сосуда, а возвратная пружина на ампулоразбивателе выводит их из зацепления. Тепловой контакт с калориметрическим сосудом разрывается.

Использование двенадцатиамульного устройства и последовательное разбивание стеклянных ампул при одинарном снаряжении и термостатировании калориметра обеспечивает значительную интенсификацию измерения серии тепловых эффектов одного процесса и сокращает время на перезарядку и термостатирование калориметрической установки.

Принципиальным отличием от установок, описанных в [184, 426], является объединенная цифровая автоматизированная схема измерения температуры и калибровки калориметра, выполненная в виде двух блоков. Вследствие использования двухблочной схемы уменьшается воздействие помех, создаваемых цифровой частью, на схемы первого блока.

Основу измерительной части электрической схемы (рисунок 2.16) составляет 24-разрядный аналого-цифровой преобразователь (АЦП) с тремя независимыми дифференциальными входами, предназначенный для высокоточного измерения сигналов, соответствующих температуре калориметрического сосуда, напряжению и току калибровочного нагревателя.

В измерительном блоке установлены: дифференциальный усилитель (ДУ), увеличивающий разрешающую способность канала измерения температуры; прецизионный источник опорного напряжения (ИОН), формирующий высокостабильное опорное напряжение, которое подается на мостовой датчик температуры (мост) и АЦП. Мостовой датчик температуры генерирует дифференциальный сигнал, соответствующий текущей температуре калориметрического сосуда. Измерительным элементом служит датчик температуры (Датчик Т), включающий в себя три последовательно соединенные оди-

наковые секции, состоящие из медной отожженной проволоки, закрепленные на цилиндрической стенке калориметрического сосуда и находящиеся в хорошем тепловом контакте друг с другом. Зависимость сопротивления (R , Ом) от температуры (t , °C) в интервале от 0 до +30 °C описывается уравнением $R = 0,5524t + 150,45$, измерения текущей температуры и ее запись производится с точностью $\pm 0,00005$ °C.

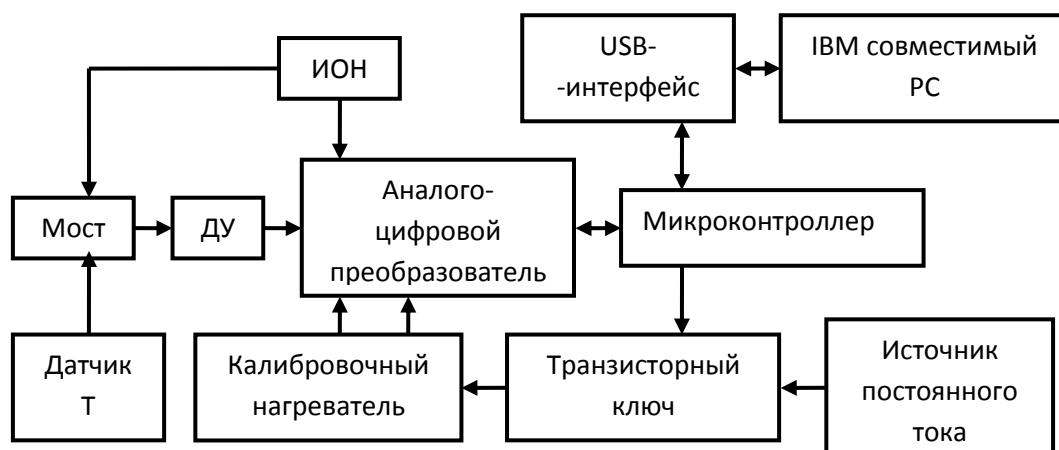


Рисунок 2.16 – Цифровая автоматизированная схема измерения температуры и тепловой калибровки калориметра переменной температуры

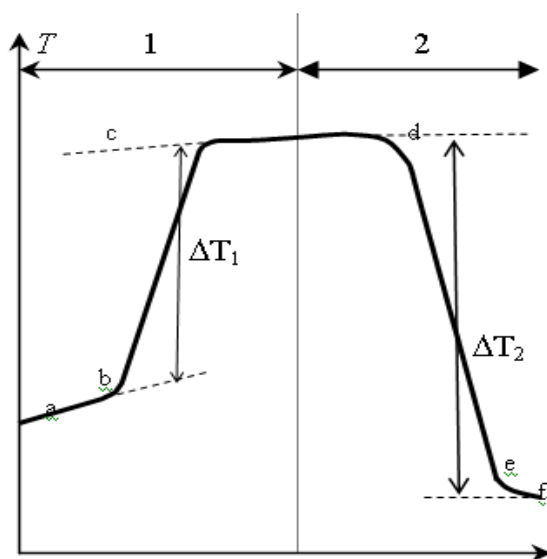
Основу калибровочной части схемы составляет калибровочный резистивный нагреватель, расположенный внутри калориметрического сосуда и предназначенный для выделения теплоты в режиме калибровки. Сигнал напряжения, пропорциональный току, протекающему через нагреватель, формируется датчиком тока, представляющим собой резистор с низким температурным коэффициентом сопротивления. Для устранения электрических помех эта часть схемы помещена в корпус из нержавеющей стали и закреплена на изотермической оболочке калориметра совместно с калориметрической ячейкой. Во втором блоке установлены: транзисторный ключ, подающий напряжение на нагреватель, расположенный в калориметрической ячейке, в режиме калибровки; микроконтроллер; USB-интерфейс; источник постоянного тока для формирования необходимых напряжений питания электрической схемы. Микроконтроллер реализует все необходимые алгоритмы работы калориметра

и формирует результат для передачи в персональный компьютер. USB-интерфейс предназначен для организации двунаправленного обмена между электрической схемой калориметра и персональным компьютером.

Методика выполнения и обработки калориметрических измерений следующая. Двенадцать стеклянные ампулы или другое число, необходимое для проведения эксперимента, взвешивали последовательно с точностью $\pm 0,0001$ г, в каждую ампулу помещали образец сорбента и повторно взвешивали, затем все ампулы герметично запаивали. Снаряженные ампулы закрепляли с помощью держателей по кругу в кассету, которая располагается на крышке калориметрического сосуда. В калориметрический сосуд вносили раствор объемом $50,00 \text{ см}^3$ с известной концентрацией сорбтива. Исходную концентрацию сорбтива и массу образцов сорбента выбирали для каждого опыта индивидуально. Для получения калориметрической изотермы сорбции концентрацию раствора сорбируемого вещества брали на порядок выше концентрации максимальной сорбции. Калориметрический сосуд герметично закрывали крышкой, закрепляли в гнезде калориметрической ячейки, закрывали ячейку и устанавливали устройство для разбивания ампул в начальное положение. Компьютер после включения калориметрической установки автоматически создает файл для сохранения данных текущего опыта, запускает измерительную часть электрической схемы и проводит запись температурного хода калориметрического опыта.

После снаряжения калориметрической установки проводили термостатирование при заданной температуре до установления термического равновесия в ячейке, затем включали калибровочную схему калориметра, и в ячейку выделялось фиксированное количество теплоты, выбранное в соответствии с величиной измеряемого теплового эффекта. Количество подаваемой теплоты рассчитывали по интегральной форме закона Джоуля-Ленца, что позволяло с высокой точностью определять тепловое значение калориметра. Затем, последовательно разбивая ампулы, смешивали раствор сорбтива с сорбентом.

Результаты калориметрического и калибровочного опытов, которые использовали для определения теплового эффекта изучаемого процесса, автоматически сохраняются в разных файлах. По результатам опыта строили кривую изменения температуры в калориметрической ячейке, проводили касательные к точкам изменения температуры в ходе калориметрического опыта и линию, параллельную оси температуры, определяли изменение температуры в калориметрическом сосуде при калибровке ΔT_1 и в ходе опыта ΔT_2 (рисунок 2.17).



ab , cd , ef – базовые линии; bc – линия подъема температуры при калибровке; de – линия изменения температуры в результате сорбционного процесса

Рисунок 2.17 – Пример регистрации хода опыта в калориметре переменной температуры

Базовую прямую линию ab строили не менее чем из 100 измерений, что происходило примерно за 25 с измерений. Включали нагреватель, расположенный внутри калориметрического сосуда, проводили калибровку калориметра и получали линию подъема температуры bc , после прекращения подъема температуры ожидали выхода на базовую линию cd и разбивали первую ампулу с сорбентом. Линия de характеризует снижение температуры в результате сорбционного процесса с последующим выходом на базовую линию ef . Выдерживание линейной базовой линии ef проводят не менее 30 мин, чтобы убедиться в установлении химического и теплового равновесия. Последо-

вательно разбивали ампулы с навесками сорбента, проводили измерения и построение линий аналогичных *def.*

Тепловой эффект реакции, протекающей в сосуде, рассчитывали по формуле

$$Q_1 = C\Delta T_2. \quad (2.18)$$

Для этого сначала находили тепловое значение калориметра по уравнению:

$$C = Q/\Delta T_1, \quad (2.19)$$

где ΔT_1 – изменение температуры при нагревании, К; Q – теплота, переданная электрическим нагревателем, Дж.

Для учета теплоты разбиения ампулы и систематической погрешности калориметрического опыта проводили «холостой» опыт. Запаивали пустые ампулы и в сосуд наливали дистиллированную воду.

Измеряемая энтальпия химической реакции включает ряд тепловых эффектов параллельно протекающих процессов, которые измеряли в отдельных опытах. Для определения энтальпии гидратации в ампулу запаивали сорбент, в калориметрическую ячейку наливали воду и измеряли температуру после смешения. После нахождения тепловых эффектов сопутствующих процессов рассчитывали молярную энтальпию сорбции ($\Delta_{ad}H$):

$$\Delta_{ad}H = Q_1 / n m, \quad (2.20)$$

где m – масса навески сорбента, г; n – количество сорбента, моль, которое определяли в отдельных опытах из условия материального баланса по разнице между исходной и равновесной концентрациями сорбтива в растворе или по разнице концентраций сорбтива в каждой предыдущей и последующей точках.

Проверка правильности и точности калориметрических измерений производилась классическим способом – определением интегральной энтальпии растворения хлорида калия марки «ос. ч.» в дистиллированной воде. Для этого во взвешенную ампулу помещали навеску хлорида калия, ампулу взвешивали и запаивали. В ячейку заливали 50,00 см³ дистиллированной воды. Снаряжали и термостатировали калориметрическую установку, после че-

го измеряли теплоту растворения хлорида калия в воде. Среднее значение измеряемой величины находили из пяти параллельных опытов и рассчитывали систематическую, случайную (при доверительной вероятности 0,95; коэффициент Стьюдента 2,78) ошибки, абсолютную и относительную погрешности, а также среднеквадратичное отклонение (δ_x).

Интегральные энтальпии растворения хлорида калия при различных концентрациях, приведенные в справочной литературе [427] и полученные в настоящей работе, приведены в таблице 2.10.

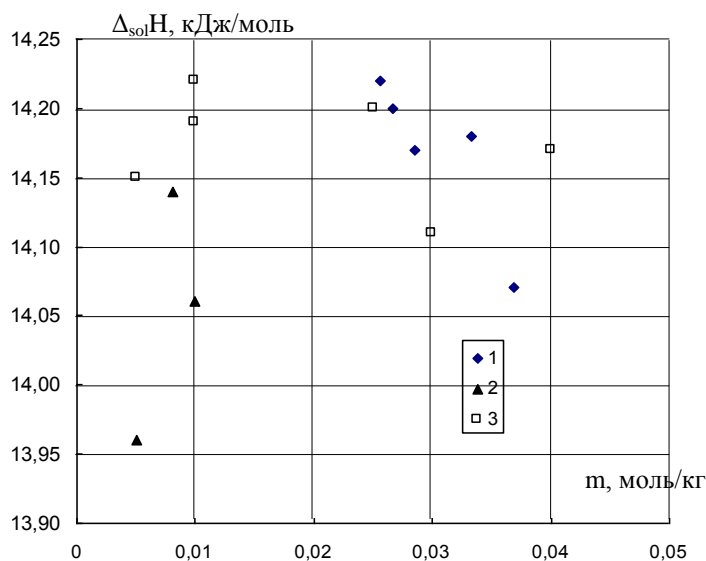
Т а б л и ц а 2.10 – Интегральная теплота растворения ($\Delta_{\text{sol}}H$) хлорида калия в воде при 298 К

моль KCl в 1 кг воды	$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{изм}}$, кДж/моль	$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{спр}}$, кДж/моль	δ_x , %
0,01	17,41	17,39	0,11
0,02	17,44	17,44	0,00
0,05	17,49	17,51	0,11
0,10	17,54	17,55	0,06
0,20	17,58	17,57	0,06
0,30	17,56	17,55	0,06
0,40	17,51	17,50	0,06
0,50	17,45	17,43	0,11

Мольные интегральные энтальпии растворения и энтальпии гидратации исследуемых веществ определяли следующим образом. Во взвешенную ампулу помещали известное количество аминокислоты, ампулу повторно взвешивали, запаивали и закрепляли в кассету. В калориметрический сосуд наливали 50,00 см³ дистиллированной воды, закрывали и помещали в ячейку. Устройство для разбивания ампул устанавливали в начальное положение, термостатировали калориметрическую ячейку и измеряли тепловой эффект растворения аминокислоты в воде. Тепловой эффект разбивания ампулы определяли в холостых опытах.

На рисунке 2.18 сопоставлены значения мольных интегральных энтальпий растворения глицина, полученные в настоящей работе, с величинами, определенными на дифференциальном теплопроводящем микрокалори-

метре МИД-200 и приведенными в работе [428], а также с измеренными в аналогичном калориметре с изотермической оболочкой [429].



1 – данные [429], 2 – данные [428], 3 – настоящая работа

Рисунок 2.18 – Интегральная теплота растворения глицина ($\Delta_{\text{sol}}H$) в воде при 298 К

Полученные в работе значения энтальпии растворения глицина в воде на 1-2 % выше, чем приведенные в [428]. Занижение интегральных энтальпий растворения, измеренных на МИД-200, обусловлено, вероятно, контактом аминокислоты и паров воды при термостатировании микрокалориметра, так как для глицина характерна повышенная гидратация (в области средней активности воды глицин поглощает 5,0 моль_w/моль_{gly}).

Описанный *калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой позволяет получать дифференциальную и интегральную энтальпии сорбции* компонента при однократном снаряжении калориметрической ячейки [425]. Дифференциальную энтальпию сорбции ($\Delta_{\text{ad}}h$, Дж/моль) определяли по теплоте сорбции компонента из раствора ионообменником, содержащим определенное количество сорбата. Интегральная энтальпия равна изменению энтальпии при изменении сорбции от исходной формы ионообменника (целевой сорбат отсутствует) до состояния ионообменника, содержащего определенное количество сорбированного компонента ($\Delta_{\text{ad}}H$, Дж/г).

Двенадцать стеклянных ампул взвешивали последовательно с точностью $\pm 0,0001$ г, вносили в каждую по 0,1 г сорбента и повторно взвешивали, герметично запаивали и закрепляли ампулы с помощью держателей по кругу в кассете. В калориметрический сосуд пипеткой вносили $50 \pm 0,005$ см³ раствора с концентрацией сорбтива 0,1 моль/дм³ или другой концентрацией, на порядок превышающей предельную емкость ионообменника, различную для каждой системы. Закрывали калориметрический сосуд герметичной крышкой, помещали в гнездо калориметрической ячейки, закрывали ее, устанавливали в начальное положение устройство для разбивания ампул и термостатировали до установления в калориметрической ячейке теплового равновесия. Затем включали схему измерения температуры и тепловой калибровки калориметра и непрерывно фиксировали температуру в ячейке, проводили калибровку калориметра, последовательно разбивали ампулы с сорбентом, смешивая каждую порцию сорбента с раствором сорбтива. Добавление каждой следующей порции сорбента в сосуд проводили после выравнивания температуры в калориметрической ячейке. После добавления последней порции сорбента и выравнивания температуры в ячейке калориметрический опыт заканчивали. По результатам опыта строили кривую хода калориметрического опыта в координатах $T = f(\tau)$ (рисунок 2.19), которая отражает изменение температуры при тепловой калибровке калориметра и при сорбции.

После окончания опыта и построения температурного хода калориметрического опыта определяли изменение температуры в калориметрической системе при калибровке (ΔT) и изменение температуры в ходе каждого опыта (ΔT_I) и рассчитывали средний тепловой эффект (q_{exp} , Дж) сорбции каждой навески ионообменника по формуле

$$q_{\text{exp}} = IU\tau_n(\Delta T_I/\Delta T), \quad (2.21)$$

где I – сила тока, заданная при тепловой калибровке, А; U – напряжение, заданное при тепловой калибровке, В; τ_n – время калибровки, с.

Тепловое значение калориметра ($IU \tau_H / \Delta T$) определяли как среднеарифметическое между 4 – 6 опытами.

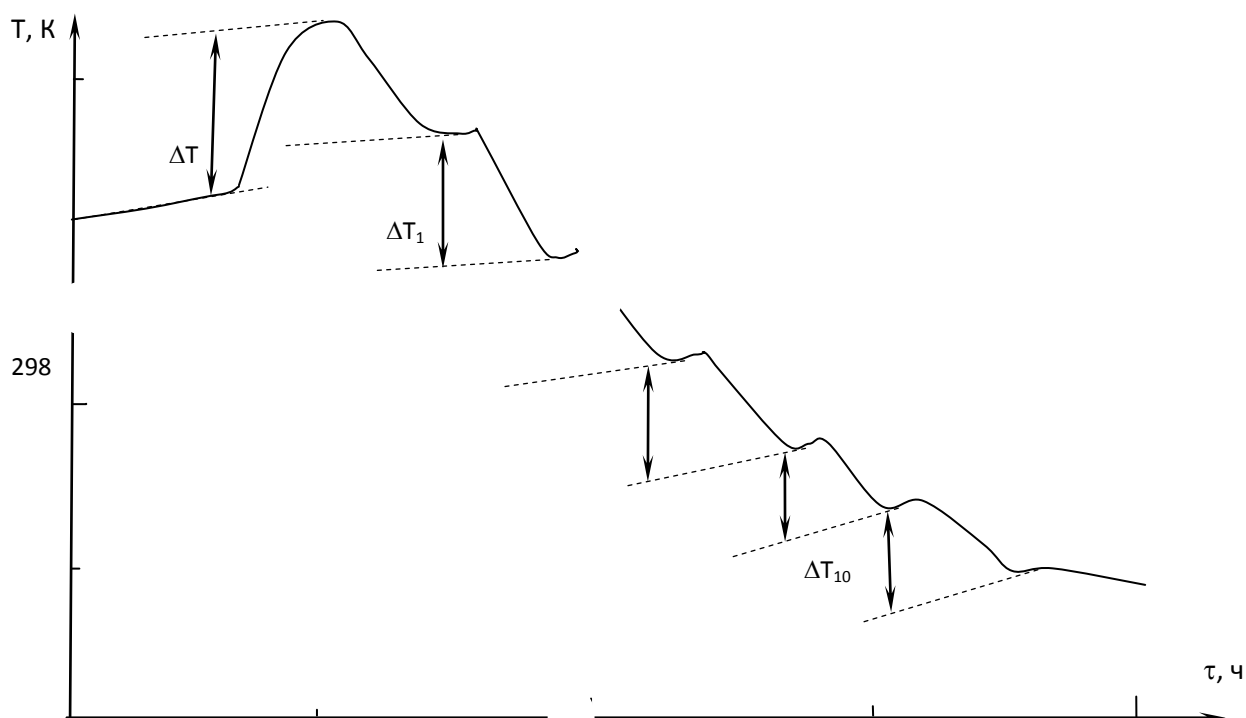


Рисунок 2.19 – Пример изменения температуры в ходе опыта в калориметре переменной температуры при калибровке и сорбции

Измеренный тепловой эффект включает тепловые эффекты сопутствующих процессов: гидратации (Q_{hyd}), набухания (Q_{swel}), разбавления (Q_{dil}), их измеряли в отдельных опытах при условиях, идентичных основному калориметрическому опыту.

Для определения теплоты сольватации (Q_{hyd}) калориметрический сосуд заполняли $50 \pm 0,01 \text{ см}^3$ раствора сорбтива, ампулу с дистиллированной водой взвешивали с точностью $\pm 0,0001 \text{ г}$ запаивали и измеряли температуру в данном опыте, затем рассчитывали тепловой эффект процесса по уравнению (2.21). Для определения теплоты набухания (Q_{sw}) в калориметрический сосуд вносили $50 \pm 0,01 \text{ см}^3$ дистиллированной воды, в ампулу запаивали $0,1 \pm 0,0001 \text{ г}$ сорбента и измеряли температуру в опыте, затем рассчитывали тепловой эффект по уравнению (2.21). Теплоту разбиения ампулы ($Q_{хол}$) и систематическую погрешность калориметрического опыта опреде-

ляли в «холостых» опытах для этого в калориметрический сосуд наливали дистиллированную воду, запаивали пустые ампулы и проводили измерения температурного хода «холостого» опыта и расчет по уравнению (2.21). Тепловой эффект сорбции (q_{ab_i}) рассчитывали, вычитая тепловые эффекты сопутствующих процессов из измеренных тепловых эффектов по уравнению

$$q_{ab_i} = Q_{\text{exp}_i} - (Q_{\text{swel}} - Q_{\text{хол}} - Q_{\text{dil}}). \quad (2.22)$$

Равновесное количество сорбированного вещества рассчитывали после добавления каждой порции сорбтива (n_1 , моль), которое определяли в отдельных опытах из условия материального баланса по разнице концентраций сорбтива в каждой предыдущей (c_{n_n}) и последующей точке ($c_{n_{n+1}}$) по уравнению

$$n_1 = (c_{n_n} - c_{n_{n+1}})V,$$

где V – объем раствора сорбтива. После этого рассчитывали дифференциальную энтальпию сорбции ($\Delta_{ab}h_i$) по формуле

$$\Delta_{ab}h_i = q_{ad_1} / n_1.$$

Определенные таким образом дифференциальные энтальпии сорбции использовали как для описания особенностей сорбции аминокислот ионообменниками, так и для расчета интегральных энтальпии сорбции компонента по формуле

$$\Delta_{ab}H_i = \left(\sum_{i=1}^{12} \Delta_{ab}h_i \cdot a_i \right) / m, \quad (2.23)$$

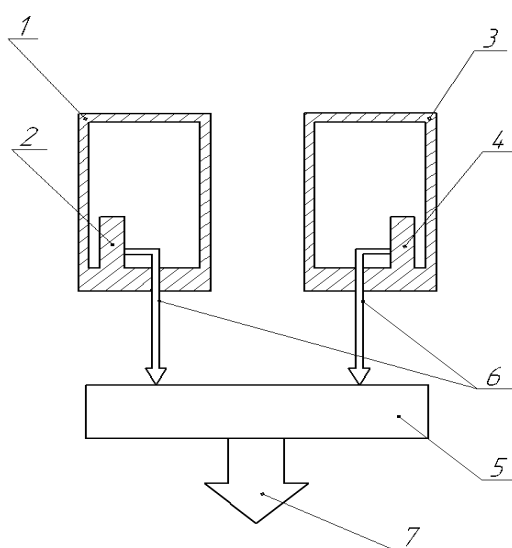
где m – масса навески ионообменника в пересчете на «абсолютно сухое» вещество», г

Дифференциальный теплопроводящий микрокалориметр

Тепловые эффекты процессов определялись также с использованием дифференциального теплопроводящего микрокалориметра промышленного

производства МИД-200, аналогичного по принципу действия стандартному микрокалориметру Кальве [181, 192].

Микрокалориметр МИД-200 состоит из четырех блоков: управления, измерения, терморегулирования и регистрирующего устройства, объем калориметрических ячеек, рабочей и сравнения, составляет 100 см^3 , инициирование реакции осуществляется с помощью система качания. Калориметрические ячейки находятся в измерительном блоке и окружены термоэлектрическими тепломерами, включенными в ячейке сравнения навстречу рабочей ячейки (рисунок 2.20). В результате протекания химического процесса и выделения



1, 3 – калориметрические системы; 2, 4 – калориметрические ячейки рабочая и сравнения; 5 – устройство для сравнения тепловых потоков; 6 – тепловые потоки, выходящие из калориметрических ячеек; 7 – дифференциальный тепловой поток

Рисунок 2.20 – Блок-схема дифференциального теплопроводящего калориметра

или поглощения теплоты на тепломерах возникает перепад температур, преобразующийся в термо-ЭДС, которая регистрируется вольтамперометром. Чувствительность теплопроводящего микрокалориметра составляет $5 \cdot 10^{-6} \text{ Вт}$, диапазон достоверно измеряемой теплоты $\pm 50 \text{ Дж}$ [182]. Разность чувствительностей рабочей и холостой ячеек, отнесенная к их средней чувствительности, не превышает 10 %.

Устройство микрокалориметра позволяет устанавливать температуру термостатирования ячеек дискретно через $0,1^\circ$. Выход на заданную температуру и её поддержание обеспечивается специальными блоками термостатирования и терморегулирования, погрешность поддержания температуры при выходе на режим $\pm 0,5^\circ$. По дрейфу нулевой линии микрокалориметр считается вышедшим на рабочий режим при условии, что в течение часа потенциал ме-

няется не более чем на 4 мкВ. Чувствительность измерительной схемы составляет 1 мВт/°С.

При проведении измерения в рабочую ячейку помещали исследуемый образец, в ячейку сравнения – предварительно полученные продукты реакции. Рабочая ячейка снабжена плавающей лодочкой, в которую загружали сорбент (или другой компонент реакции), и калориметрическим сосудом, в который вносили раствор сорбтива (или второй жидкофазный компонент реакции). Благодаря такой конструкции ячейки компоненты реакции во время термостабирования разделены. Смешение компонентов реакции проводили с помощью системы качания, соединенной с блоком управления. Запись теплового потока начинали с момента смешения реагентов.

Тепловой эффект процесса (Q) определяли с помощью цифрового интегратора (рисунок 2.21), количество теплоты, выделившейся или поглощенной в результате реакции, устанавливали как отношение показания интегратора к калибровочному числу ячейки, которое измеряли после каждой загрузки из калибровочного опыта. Калибровку микрокалориметра осуществляли

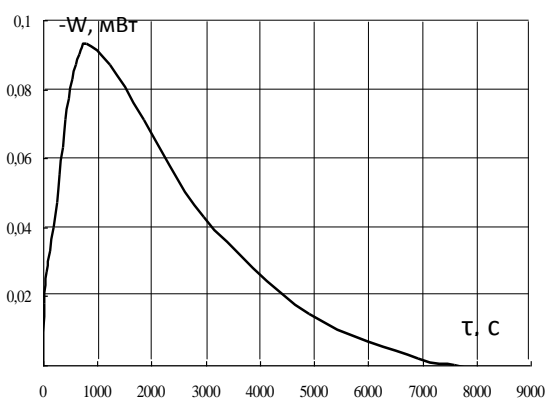


Рисунок 2.21 – Пример термокинетической кривой, полученной на теплопроводящем микрокалориметре МИД-200.

по принципу «калибровки по отклонению». А именно, в рабочую ячейку подавали постоянную тепловую мощность без эффекта Пельтье, при установившемся тепловом режиме показание милливольтметра не изменяется. Чувствительность рабочей ячейки рассчитывается по формуле

$$A = U_{\text{вых}} - \frac{U_{01} - U_{02}}{2}$$

где $U_{\text{вых}}$ – напряжение выходного сигнала при установившемся режиме калибровки; U_{01} и U_{02} – смещение нулевой точки в начале и конце калибровки [193].

Проверку точности измерений микрокалориметра, как и любого другого калориметра, проводили по интегральной мольной энтальпии растворения хлорида калия в воде, квалификация соли не ниже «о.с.ч.». Погрешность определяли по разности между измеренным на поверяемом калориметре и табулированным тепловыми эффектами. Результаты определения интегральной мольной энтальпии растворения хлорида калия имели отклонение в пределах 1 %.

Достоинством микрокалориметра является надежность его электрической схемы и высокая термостабильность, что позволяет измерять низкие значения тепловых эффектов процессов с высокой точностью.

Энтальпии сорбции аминокислот из растворов с различным водородным показателем среды на ионообменниках измеряли при исходной концентрации сорбтива $0,01$ моль/дм³, которая обеспечивает достижение сорбционной обменной емкости катионообменника по данному веществу. Растворы готовили по навеске из перекристаллизованных и доведенных до постоянной массы реактивов квалификации «ч.д.а.», рН в интервале от 2 до 12 создавали добавлением гидроксида калия или соляной кислоты. Snаряжение микрокалориметра осуществляли следующим образом: в рабочий калориметрический сосуд наливали $0,050$ дм³ раствора аминокислоты, в плавающую на поверхности лодочку помещали $0,2 \pm 0,0001$ г ионообменника. Ячейку сравнения заполняли равновесной смесью ионообменника и раствора сорбтива, полученной заранее. Обе ячейки опускали в измерительный блок и включали систему термостатирования.

Через 24 часа после выхода калориметрической установки на термометрическое равновесие включали механизм качания, происходило смешение реагентов, что инициировало начало реакции, и проводили регистрацию показаний милливольтметра непрерывно. Интенсивность теплового потока в течение времени протекания процесса характеризует термокинетическая кривая $W = f(\tau)$ (см. рисунок 2.21), по которой определяли время достижения равновесия (τ_{lim} , мин), максимума теплового потока (τ_{max} , мин) и максимальную величину теплового потока (W_{max} , мВт). Методом графического

дифференцирования получали зависимости скорости изменения потока

$$\left(\frac{dW}{d\tau}\right) \text{ и начальную скорость } \left(\frac{dW}{d\tau}\right)_{\tau \rightarrow 0}.$$

Энтальпию измеряемого процесса рассчитывали по формуле:

$$\Delta H = \frac{\sum W \cdot A}{n}, \quad (2.24)$$

где $\sum W$ – суммарное показание интегратора (мВ); A – калибровочное число микрокалориметра; n – количество сорбированной аминокислоты, (ммоль).

2.2.5 Спектроскопические исследования в инфракрасной области

Состояние ионообменников в исходной форме и после взаимодействия с катионами металлов или аминокислотами позволяет, в известной мере, сравнить метод инфракрасной спектроскопии.

Для проведения спектроскопических исследования проводили подготовку воздушно-сухих ионообменников по стандартным методикам, описанным в пункте 2.1.2. Подготовленные образцы сорбентов измельчали до размеров частиц менее 0,5 мкм в агатовой ступке, запрессовывали в соотношении 1:100 в таблетку с бромидом калия, который предварительно высушивали при 150-160 °С. Правильно приготовленная под давлением пресса 150 кг/см² таблетка имела размеры 25×4,0×0,5 мм, была абсолютно прозрачна. При спектроскопических исследованиях ионообменников используется бромид калия в качестве подложки, поскольку он не имеет собственных полос поглощения в используемом для анализа интервале волновых чисел от 4000 до 400 см⁻¹ [430].

ИК-спектры получали на двух спектрофотометрах: «Specord IR–75» – скорость сканирования волновых чисел 12 мм/с, ширина щели 3 мм, подавление шумов 10, время записи – 12 мин; ИК-спектрометре с Фурье преобразованием ИнфраЛЮМ ФТ-02.

Интерпретацию спектров проводили, используя литературные данные [152, 401, 412, 431 – 435].

2.2.6 Ультрафиолетовая спектрофотометрия

В пункте 2.1.9 описана методика спектрофотометрического определения концентрации метионина, не содержащего обычных хромофорных и ауксохромных групп. Спектрофотометрия в УФ-диапазоне, не используемая ранее для данного соединения, применена в работе для определения числа частиц в растворе, расчета констант кислотно-основного равновесия метионина и устойчивости его водорастворимых комплексов с переходными металлами.

Спектры поглощения растворов получали на спектрофотометре «Shimadzu» UVMini-1240, сканирующем длины волн от 190 до 1100 нм.

Расчет констант кислотно-основного равновесия (pK_a) L,D-метионина в водном растворе проводили по методике, приведенной в [435, 436], и уравнению

$$pK_a = pH + \lg \frac{A_{(A)} - A}{A - A_{(HA)}}, \quad (2.25)$$

где A – оптическая плотность исследуемого раствора; $A_{(A)}$ и $A_{(HA)}$ – оптические плотности раствора, содержащего только анионную форму аминокислоты A или катионную форму HA .

Для определения оптических плотностей растворов катиона или аниона метионина снимали спектры растворов аминокислоты с концентрациями 0,1 и 0,01 моль/дм³ рН 1, 2, 3, 9, 11, 12, создаваемые гидроксидом калия или соляной кислотой. Спектры растворов с водородным показателем от 1 до 3 между собой совпадали и соответствовали протонированной форме аминокислоты (HA). Совпадающие спектры растворов с рН 9, 10 и 11 характеризовали анионную (депротонированную) форму аминокислоты (A). Измерив при характеристической длине волны $\lambda = 211$ нм оптические плотности растворов, содержащих катионы или анионы метионина, по формуле (2.25) вычислили pK_a для серии растворов и нашли среднее значение.

2.2.7 Определение констант устойчивости комплексов металлов в водных растворах

Определение числа, состава и констант устойчивости комплексных соединений метионина с переходными металлами проводили по методу Жоба (методу изомолярных отношений) [436].

Поскольку оптическая плотность A при определенной длине волны λ линейно и аддитивно зависит от концентрации всех веществ в растворе, закон Бугера-Ламберта-Бера можно представить в виде уравнения:

$$\frac{A_{набл}^{\lambda}}{l} = \varepsilon_1^{\lambda} c_1 + \varepsilon_2^{\lambda} c_2 + \dots + \varepsilon_n^{\lambda} c_n \quad (2.26)$$

где $\frac{A_{набл}^{\lambda}}{l}$ – измеряемая оптическая плотность, отнесенная к толщине поглощающего слоя при определенной длине волны λ ; $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_n$ – молярные коэффициенты поглощения частиц, содержащихся в растворе вида 1, 2, ... n; c_1, c_2, c_n – концентрации этих частиц.

Если в растворе образуется комплекс ML_n по уравнению



тогда

$$[M]_{Г} + [L]_{Г} = C. \quad (2.28)$$

Уравнения материального баланса для всех типов частиц имеют вид:

$$[M] = C (1 - x) - [ML_n], \quad (2.29)$$

$$[L] = Cx - n[ML_n], \quad (2.30)$$

$$[ML_n] = \beta_n [M][L]^n, \quad (2.31)$$

где x – мольная доля лиганда.

Подставив в уравнение (2.31) выражение (2.30) и проведя простые преобразования, доказали, что количество лиганда связано с его максимальной мольной долей (x_{max}) простым соотношением:

$$n = x_{max} / (1 - x_{max}), \quad (2.32)$$

Подставив в уравнение (2.26) выражение (2.27), получили:

$$\frac{A_{набл}^{\lambda}}{l} = \varepsilon_1^{\lambda} [M] + \varepsilon_2^{\lambda} [L] + \varepsilon_n^{\lambda} [ML_n], \quad (2.33)$$

где ε_1 , ε_2 , ε_n – становятся молярными коэффициентами поглощения катионов металла, лиганда и комплексного соединения соответственно.

В отсутствие взаимодействия между катионами металла и лигандами наблюдаемая оптическая плотность становится теоретической, аддитивно обусловленной концентрациями только двух типов частиц. Тогда при толщине поглощающего слоя равной 1 с учетом уравнения (2.29) для измеряемой и теоретической оптических плотностей можно записать

$$A_{набл}^{\lambda} = \varepsilon_1^{\lambda} C(1-x) - \varepsilon_1^{\lambda} C[ML_n] + \varepsilon_2^{\lambda} Cx - \varepsilon_2^{\lambda} n[ML_n] + \varepsilon_3^{\lambda} [ML_n], \quad (2.34)$$

$$A_{теор}^{\lambda} = \varepsilon_1^{\lambda} C(1-x) + \varepsilon_2^{\lambda} Cx. \quad (2.35)$$

Таким образом, корректное значение оптической плотности равно разности между величинами измеряемой $A_{набл}^{\lambda}$ и теоретической $A_{теор}^{\lambda}$ оптических плотностей. Вычитая из уравнения (2.34) уравнение (2.35) и учитывая, что обычно лиганды не поглощают при одной с катионами металла длине волны, получили

$$Y_{расч}^{\lambda} = \varepsilon_3^{\lambda} [ML_n] - \varepsilon_1^{\lambda} [ML_n]. \quad (2.36)$$

Для проведения измерений использовали исходные растворы нитратов меди (II) или никеля (II) и метионина с концентрациями 0,004 моль/дм³, готовили серию растворов с одинаковой суммарной молярной концентрацией катионов металла и лиганда при различном их соотношении. В диапазоне длин волн от 250 до 350 нм измеряли оптические плотности растворов в кювете толщиной 1 см. При этих длинах волн метионин не поглощает, а ионы металлов поглощают интенсивно, поэтому для расчетов можно применять уравнение (2.36).

По результатам измерения построена зависимость оптических плотностей растворов от мольных долей лиганда x при фиксированной длине вол-

ны. Значение x , определенное при максимальной величине оптической плотности, соответствует составу комплекса.

Установленный состав комплексных соединений позволил рассчитать их константы устойчивости. Для этого использовали серию растворов, аналогичных приведенному выше составу, с добавлением нитрата калия для поддержания постоянной ионной силы.

В каждом растворе измеряли рН и оптическую плотность при характеристических длинах волн, установленных в предыдущем исследовании, в кювете толщиной 1 см. Число типов частиц в растворе определяли графическим методом, который применим для систем с общим число поглощающих частиц не более трех видов. При этом соблюдается закон, описанный уравнением (2.26). Для проверки числа частиц в растворе использованы графические функции, представленные в таблице 2.11.

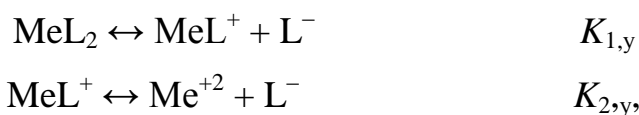
Т а б л и ц а 2.11 – Функции для установления числа типов частиц в растворе по результатам измерения оптических плотностей [436]

Число возможных частиц	Функции оптической плотности для построения графика*		Критерии правильности
	Ось ординат	Ось абсцисс	
1	a_{mj}	a_{ij}	Набор прямых линий, проходящий через начало координат
2	a_{mj}/a_{nj}	a_{ij}/a_{nj}	Набор прямых линий, проходящий через начало координат
3	$\frac{(a_{mx} a_{ij}) - (a_{my} a_{ix})}{(a_{mx} a_{iz}) - (a_{mz} a_{ix})}$	$\frac{(a_{mx} a_{ij}) - (a_{mj} a_{ix})}{(a_{mx} a_{iz}) - (a_{mz} a_{ix})}$	Семейство прямых линий с общей точкой пересечения
	Для значений, где $i \neq m, j \neq x, y$ или z (m - обычно длина волны, соответствующая максимуму поглощения; x, y или z - фиксированные номера растворов).		

* a_{ij} – оптическая плотность j -го раствора при i -ой длине волны

Для определения констант устойчивости комплексов полиэтиленполиамино-N-метилфосфоновых кислот с катионами металлов применяли по-

тенциометрический метод, основанный на использовании электрода, селективного к протонам (рН-метрический метод) [177, 436, 437]. Получали кривые титрования для одних и тех же исходных общих концентраций иона водорода и лиганда в присутствии и в отсутствие иона металла. Согласно теории ступенчатого комплексообразования при образовании комплексов типа MeL_n происходит последовательная диссоциация соединения и правомерно использовать как ступенчатые константы равновесия, так и суммарные константы. Например, в водном растворе билигандное комплексное соединение MeL_2 диссоциирует по двум ступеням с соответствующими константами:



а суммарная константа будет определяться как $\beta = K_{1,y} \cdot K_{2,y}$.

Для того чтобы максимально использовать преимущество большого числа получаемых данных, использован алгебраический прием, основанный на применении вторичной концентрационной переменной – введенная Бьерумом функция образования (\bar{n}) [438]. Она определяется как среднее число лигандов, присоединенных к металлу:

$$\bar{n} = \frac{c_L^0 - c_L}{c_{Me}^0}, \quad (2.37)$$

где c_L^0 и c_{Me}^0 – аналитические концентрации лиганда и катионов металла соответственно; c_L – равновесная концентрация свободного лиганда. Кроме того \bar{n} является только функцией концентрации свободного лиганда, не зависит от c_L^0 , c_{Me}^0 и c_L , но связана с K_y :

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=0}^{n=N} n K_y c_L^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} n K_y c_L^n}. \quad (2.38)$$

Определение K_y по уравнению (2.37) проводили либо графически, либо аналитически. Если соотношение $(K_y)_1 / (K_y)_2 \geq 10^4$, то при любой концентрации свободного лиганда в растворе находятся только две металлсодержащие частицы. В этом случае при $\bar{n} = 0,5$ в значительных количествах одновременно присутствуют только Me и MeL. Тогда

$$\bar{n} = 1/2 = \frac{(K_y)_1 c_L}{1 + (K_y)_1 c_L},$$

что означает

$$K_y = \left(\frac{1}{c_L} \right)_{\bar{n}=0,5}. \quad (2.39)$$

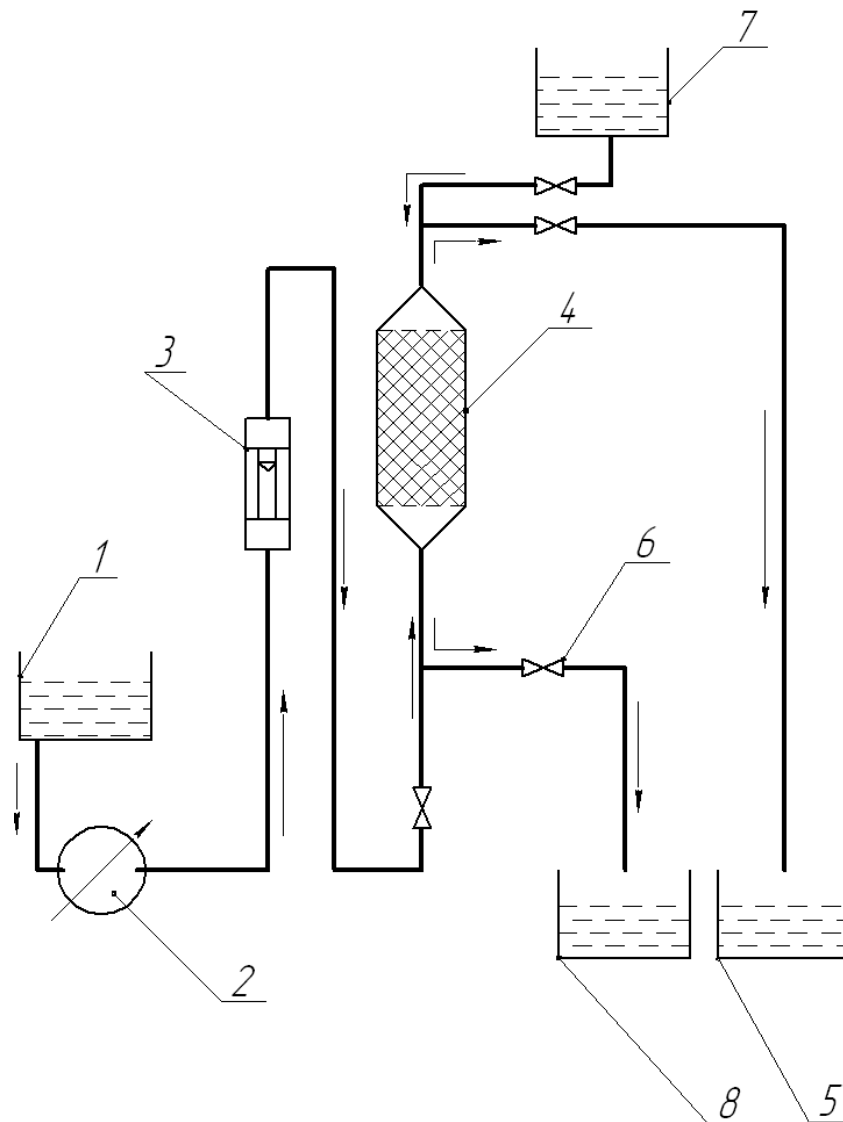
В общем случае $K_y = \left(\frac{1}{c_L} \right)_{\bar{n}=n-0,5}$, где n – среднее координационное число. Такой способ был распространен в ранних работах по исследованию устойчивости хелатов с комплексонами [87, 439] и применяется наиболее часто при изучении комплексообразования на сшитых полиамфолитах [440, 441].

2.2.8 Экспериментальная ионообменная установка

Для исследования сорбции различных компонентов в динамических условиях, очистки водных растворов, выделения и разделения целевых компонентов в работе смонтирована экспериментальная установка (рисунок 2.22).

Многоплановость установки определяется пропусканием очищаемого и регенерирующего растворов через слой ионообменника в различных направлениях [442]. Установка состоит из емкости с фильтруемым раствором 1, которая присоединена к перистальтическому насосу 2 с помощью гибких шлангов. Насос марки ВТ300–2J способен прокачивать жидкость с регулируемой скоростью подачи от 1 до 200 см³/мин. Реальный расход очищаемого раствора контролировали ротаметром 3. Далее по жестким трубкам диаметром 12 мм фильтруемый раствор подавали снизу в вертикальную цилиндрическую колонну 4 высотой 158 мм и внутренним диаметром 56 мм, заполненную ионооб-

менником. Внизу и сверху колонны проложены специальные сетки, пропускающие жидкости, но не позволяющие удаляться сорбенту. Отбор очищенной жидкости проводили в верхней части колонны в специальную емкость 5. На входе и выходе колонны поставлены вентили 6, позволяющие перекрывать потоки жидкостей или перенаправлять их снизу вверх или сверху вниз. Регенерирующий или элюирующий раствор наливали в ёмкость 7 и подавали сверху вниз. Сбор регенерирующей жидкости осуществляли в ёмкость 8.



- 1 – ёмкость с очищаемым раствором; 2 – насос; 3 – ротаметр;
 4 – цилиндрическая колонна; 5 – приемная ёмкость; 6 – вентили;
 7 – ёмкость с регенерирующим раствором; 8 – ёмкость для элюата

Рисунок 2.22 – Схема экспериментальной ионообменной установки

Цикл работы ионообменной установки состоит из четырех стадий:

- 1) сорбция целевого компонента из раствора, подаваемого снизу;
- 2) перемешивание и разрыхление слоя ионообменника, данная стадия протекает одновременно с первой, поскольку очищаемый раствор проходит через слой сорбента снизу вверх;
- 3) регенерация ионообменной смолы или элюирование выделяемого компонента, при этом соответствующий раствор подается через сорбент сверху вниз;
- 4) промывание ионообменника водой, подаваемой сверху вниз, удаление остатков регенерирующего или элюирующего раствора.

В установке применена неподвижная загрузка ионообменной смолы. Рабочий цикл сорбента зависит от обменной емкости, определяющейся его типом и, следовательно, устанавливающей содержание примесей и объем раствора, обрабатываемого между двумя регенерациями. Возможные сложности сбора фильтрата выше верхнего слоя ионообменной колонны решены использованием перистальтического насоса.

Следует отметить, что элюирующий или регенерирующий растворы используются весьма эффективно благодаря их последовательному прохождению через слои отработанного ионообменника с возрастающей степенью насыщенности сорбатом, что достигнуто направлением потока противоположно движению обрабатываемой жидкости.

Экспериментальная сорбционная установка использована для исследования сорбции индивидуальных компонентов, их бинарных смесей, а также очистки воды различного состава, выделения и разделения органических веществ от минеральным примесей, разделения смесей компонентов с различающейся селективностью к сорбенту.

2.2.9 Сорбция в динамических условиях

Исследование сорбции в динамических условиях проводили на традиционных ионообменных колонках и на экспериментальной ионообменной установке, описанной в пункте 2.2.8.

Последняя позволяет регулировать не только концентрацию очищаемого раствора, но и скорости его подачи. Поэтому большинство экспериментов проведено именно на сорбционной установке.

После подготовки установки и слоя ионообменной смолы к работе пропускали с заданной скоростью очищаемый раствор снизу вверх. На выходе из колонны осуществляли отбор проб фильтрата через каждые 10 мин.

Сорбцию катионов металлов проводили при температуре 298 ± 3 К из растворов с различными концентрациями. Колону заполняли ионообменником, переводили в рабочую (натриевую) форму, затем пропускали очищаемый раствор со скоростью от 4 до 9 см³/мин. Сорбцию обычно продолжали до полного использования емкости сорбента, то есть до выравнивания концентрации катионов на входе и выходе из колонны.

Сорбцию аминокислот проводили при температуре 298 ± 3 К из модельных растворов с концентрациями от 0,01 до 0,05 моль/дм³, рН исходного раствора составлял 5,5 или естественный. Согласно диаграммам распределения ионных форм аминокислоты находились в растворе в виде биполярных ионов. Ионообменную установку заполняли катионообменником или полиамфолитом, переводили в Н⁺-форму, затем пропускали очищаемый раствор со скоростью 4-9 см³/мин. Процесс обычно продолжали до выравнивания концентрации аминокислоты на входе и выходе из колонны.

Концентрацию катионов меди (II) и никеля (II) в фильтрате определяли методами, описанными в пункте 2.1.10, концентрацию аминокислот определяли методами, описанными в пункте 2.1.8 и 2.1.9.

Количество поглощенного ионообменником компонента рассчитывали по разности концентраций исходного раствора и раствора на выходе в каждой отобранной пробе, соответствующей определенному времени пропускания. По экспериментальным данным строили выходные кривые в координатах: отношение текущей концентрации компонента в растворе (c) к исходной (c_0) c/c_0 от времени τ .

Глава 3 РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЙ КАТИОНООБМЕННИК – АЛИФАТИЧЕСКАЯ АМИНОКИСЛОТА

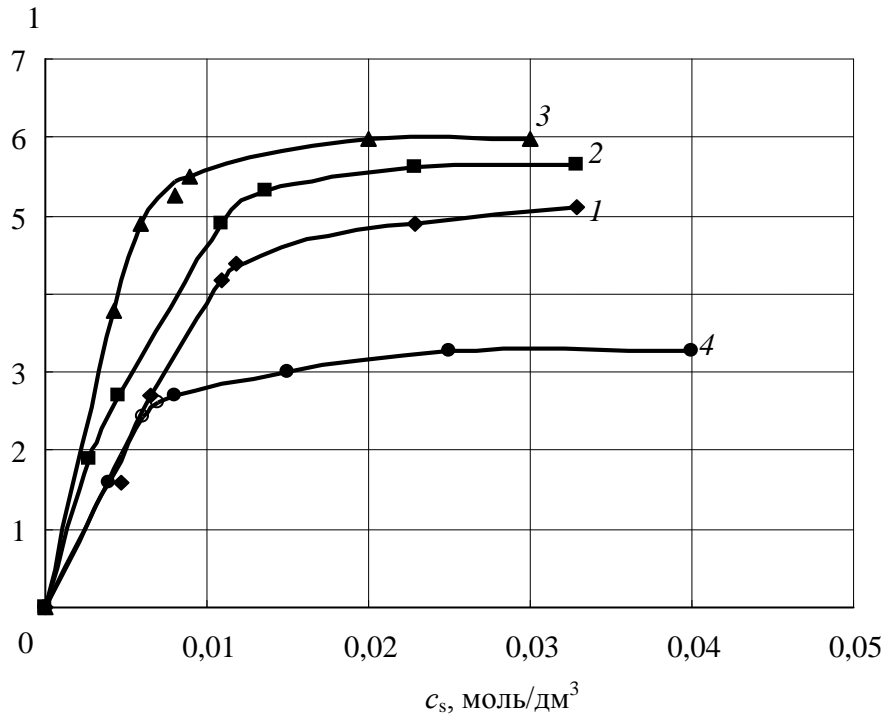
3.1 Сорбция алифатических аминокислот на карбоксильных катионообменниках

Согласно сведениям, описанным в пункте 1.2, сорбция аминокислот на ионообменниках зависит от природы сорбента и сорбтива, в первую очередь характера функциональных групп ионообменника, структуры его матрицы, типа бокового радикала аминокислоты, а также условий и способа проведения процесса, особенно от значения водородного показателя системы. На карбоксильных катионообменниках благодаря электронодонорным свойствам карбонильного кислорода может осуществляться не только реакция ионного обмена, но и координационное взаимодействие (см. пункте 1.1.1), поэтому использование данной группы сорбентов для извлечения БАВ оправдано и целесообразно.

Сочетание термодинамического, в том числе калориметрического, и спектрального методов исследования позволит выявить закономерности влияния природы сорбента и состава раствора на образование сорбционных соединений в фазе ионообменника и получить количественные характеристики равновесия в изучаемых системах.

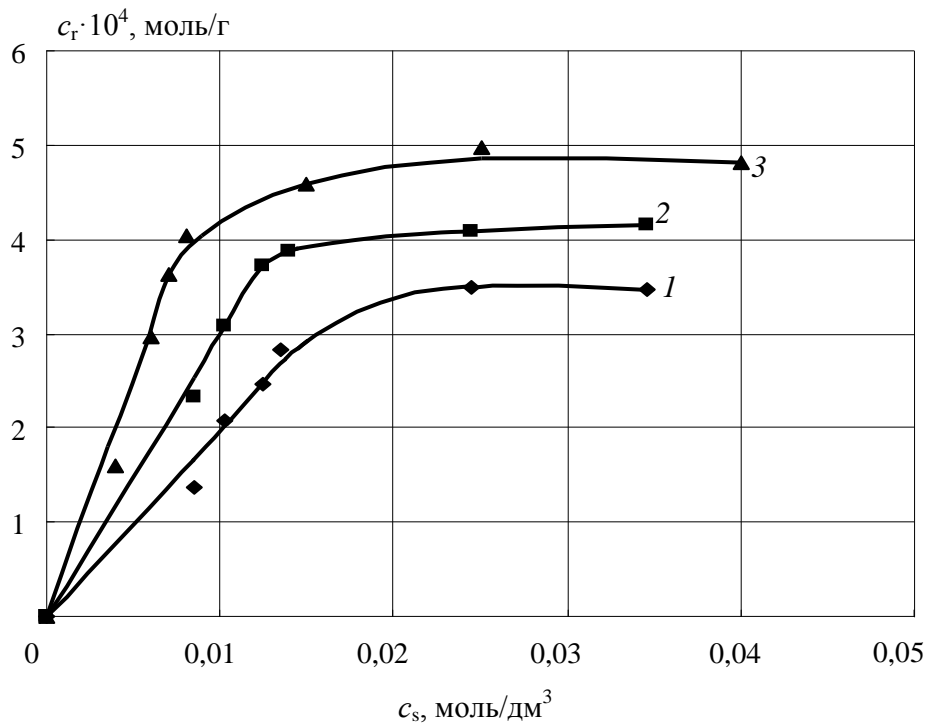
3.1.1 Сорбция глицина на карбоксильных катионообменниках в протонированной форме

В работе изучено взаимодействие глицина с карбоксильными катионообменниками КБ-2 и КБ-4 в протонированной форме при различных значениях рН. Для получения изотерм сорбции водородный показатель исходных растворов подбирался таким образом, чтобы аминокислота находилась в моноионной форме. Для этого использовали диаграммы распределения ионных форм аминокислоты (см. рисунок 2.4.), и оказалось, что при рН 2,0 из раствора сорбируется преимущественно катионы глицина, при рН 6,0 – только биполярные ионы, при рН 10,0 – анионы. Типичные изотермы сорбции глицина на водородных формах карбоксильных катионообменников приведены на рисунках 3.1 - 3.2.



1 – рН 2,0; 2 – рН 6,0; 3 – рН 10,0; 4 – рН 12,0

Рисунок 3.1 – Изотермы сорбции глицина на КБ-4 в протонированной форме



1 – рН 2,0; 2 – рН 6,0; 3 – рН 10,0

Рисунок 3.2 – Изотермы сорбции глицина на КБ-2 в протонированной форме

Согласно данным рисунков 3.1–3.2 глицин на обоих катионообменниках сорбируется в большем количестве в виде анионов (рН 10,0), меньшем – в виде катионов (рН 2,0).

Отмечено снижение количества сорбируемого глицина на КБ-4 в сильнощелочных растворах (рН 12,0) (рисунок 3.1, кривая 4), что, вероятно, объясняется образованием смешанной протонированно-депротонированной формы смолы при взаимодействии карбоксильных групп ионообменника с избытком щелочи, которая добавлялась в раствор для создания рН.

Согласно классификации IUPAC, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (БДДТ) [253], изотермы относятся к I типу, характеризующему поглощение на локализованных сорбционных центрах одинаковой энергии. Поэтому для расчета сорбционной емкости катионообменников и коэффициента обмена в условиях поглощения одной ионной формы аминокислоты применено линейное уравнение, аналогичное изотерме Ленгмюра и предложенное Савицкой Е.М. [443]:

$$\frac{1}{c_r} = \frac{1}{COE} + \frac{1}{COE \cdot k} \cdot \frac{K_i + c_{H^+}}{c_s}, \quad (3.1)$$

где COE – сорбционная обменная емкость катионообменника по аминокислоте, моль/г; k – коэффициент обмена; c_r – количество поглощенной аминокислоты, моль/г; c_s – равновесная концентрация аминокислоты, моль/дм³; c_{H^+} – равновесная концентрация ионов водорода; K_i – концентрационная константа кислотно-основного равновесия аминокислоты в водном растворе по первой или второй ступени.

Уравнения изотерм для катионообменника КБ-2 (H⁺) в линейной форме при различных рН имеют вид:

рН 2,0	$1/c_r = 13227 \cdot 1/c_s + 277,8,$
рН 6,0	$1/c_r = 2191 \cdot 1/c_s + 232,6,$
рН 10,0	$1/c_r = 983 \cdot 1/c_s + 192,3.$

Линейные уравнения, описывающие изотермы катионообменника КБ-4(H^+), имеют вид:

$$\text{pH } 2,0 \quad 1/c_r = 2129 \cdot 1/c_s + 196,1,$$

$$\text{pH } 6,0 \quad 1/c_r = 1584 \cdot 1/c_s + 178,6,$$

$$\text{pH } 10,0 \quad 1/c_r = 522 \cdot 1/c_s + 161,4.$$

Результаты определения сорбционной обменной емкости катионообменников по глицину (COE) и коэффициентов обмена (k) приведены в таблице 3.1.

Т а б л и ц а 3.1 – Характеристики равновесия сорбции глицина на КБ-2 и КБ-4 в протонированной форме

Характеристика	Ионообменник	pH		
		2,0	6,0	10,0
COE^* , ммоль/г	КБ-2	0,36	0,43	0,52
	КБ-4	0,51	0,56	0,62
k^*	КБ-2	0,2	1,1	1,9
	КБ-4	0,9	1,1	3,1

* – здесь и далее, погрешности определения сорбционной обменной емкости и коэффициентов обмена составили 1,5 %.

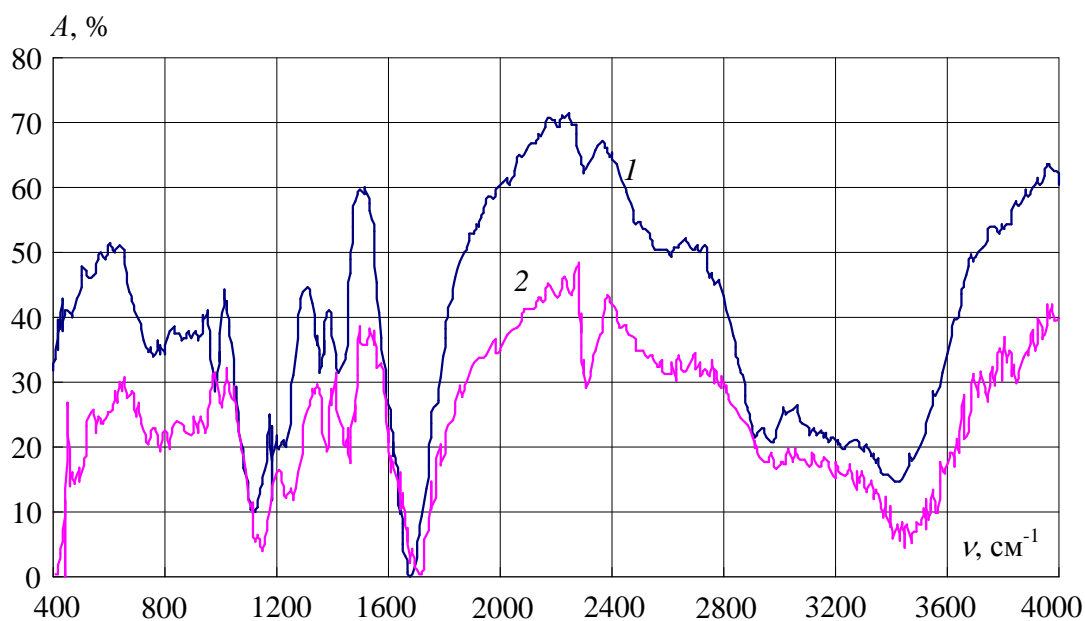
Сорбционная емкость изученных катионообменников в водородной форме по глицину максимальна для щелочного раствора, уменьшается для нейтрального, и имеет минимальное значение для кислого раствора. Значения коэффициентов обмена также увеличиваются при переходе из кислой в щелочную область pH. Максимальное значение сорбционной емкости и коэффициента равновесия установлено для системы КБ-4 (H^+) - анион глицина, а минимальное – системы КБ-2 (H^+) - катион глицина.

Повышенная сорбция аниона на протонированной форме катионообменника требует пояснений и дополнительных исследований. Сделано предположение, что поглощение аниона глицина приводит к диссоциации карбоксильной группы сорбента. Протон присоединяется к карбоксильной группе аминокислоты, что приводит к взаимодействию с ионообменником бипо-

лярного иона. В то время как поглощению катионов глицина в некоторой степени препятствует электростатическое отталкивание положительных зарядов матрицы ионообменника и аминокислоты.

Для подтверждения данного предположения в работе проведены ИК-спектроскопические исследования. Сравнение спектров исходных форм ионообменников и сорбентов, насыщенных в различных средах, позволило оценить изменения, происходящие в полиэлектролитах под влиянием различных сорбатов и внешних условий поглощения. ИК-спектры поглощения исходных форм катионообменников приведены в приложении А на рисунке А1. Карбоксильные смолы в протонированной форме характеризуются сильной, хорошо разрешенной полосой поглощения карбонильной группы в недиссоциированной группе $-\text{COOH}$ в области $1660 - 1770 \text{ см}^{-1}$: в спектре КБ-2 максимум колебаний $-\text{C}=\text{O}$ имеет положение 1740 см^{-1} , в КБ-4 – 1690 см^{-1} . Также для водородной формы катионообменников в области 1130 см^{-1} характерны полосы колебаний одинарной связи $-\text{C}-\text{O}-$ и деформационные колебания $-\text{OH}$ -групп в недиссоциированной группе $-\text{COOH}$.

После сорбции ионообменниками глицина ИК-спектры несколько изменяются (см. рисунок 3.3), возникают новые полосы, вызванные колебаниями аминокислоты. Возникновение связи между функциональной группой сорбента и противоионом аминокислоты практически не смещает полосы поглощения глицина по сравнению с простым веществом [108]. В спектрах ионообменников в глициновой форме основные изменения отмечены в области $1750 - 1690 \text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями карбонильных групп, что доказывает присутствие глицина в фазе сорбента в виде катиона $^+\text{NH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$, то есть с неионизированными карбоксильными группами. Колебания аминогрупп сорбированной аминокислоты проявляются в виде асимметричных деформационных колебаний группы $^+\text{NH}_3$ области $1630 - 1610 \text{ см}^{-1}$ и симметричных деформационных колебаний в области $1563 - 1546 \text{ см}^{-1}$.



1 – до сорбции глицина; 2 – после сорбции глицина

Рисунок 3.3 – ИК-спектры КБ-4 (H⁺) до и после сорбции глицина

Проведенные исследования и анализ литературных сведений позволили предположить характер гетерогенных равновесий в системе, содержащей глицин и карбоксильный ионообменник в водном растворе.

В фазе ионообменника кислотно-основное равновесие имеет вид



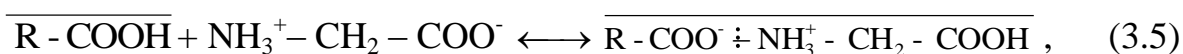
с константами при ионной силе 0,1 для КБ-2 $pK_1 = 5,4$ и для КБ-4 $pK_1 = 6,4$ (см. пункт 2.1.4).

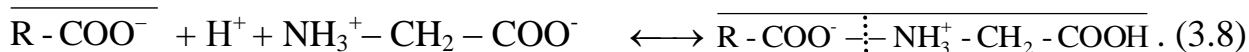
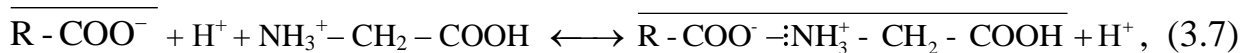
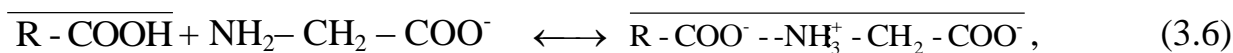
В растворе глицина в широком интервале рН реализуются кислотно-основные равновесия:



с константами $pK_2 = 2,35$, а $pK_3 = 9,75$ (см. пункт 2.1.7).

В зависимости от ионной формы сорбента и водородного показателя среды могут реализовываться следующие сорбционные равновесия:





На карбоксильных катионообменниках в протонированной форме при сорбции из кислых растворов может осуществляться равновесие (3.5), а в водном растворе аминокислоты – (3.3). В нейтральных растворах соответственно (3.2), (3.5) – (3.7) и (3.3), (3.4), в щелочных (3.4), (3.6), (3.8). При данном сочетании констант равновесия сорбция глицина катионообменниками КБ-2 или КБ-4 может осуществляться в кислой области по уравнениям (3.5). Поскольку диссоциация карбоксильных групп катионообменников происходит при рН выше 4, поглощение по ионообменному механизму осуществимо лишь для тех аминокислот, которые могут существовать в растворах в виде катионов при рН выше 4. Как указывалось, для глицина $pK_2 = 2,35$, то есть при $pH > 4$ он существует в растворе в виде биполярного иона и аниона (см. уравнение (3.4)). Максимальная сорбция для водородной формы ионообменников обнаружена при рН близких к 10. При нейтральных рН возможны равновесия (3.6) и (3.7), в щелочной области возможно взаимодействие карбоксильной группы катионообменника с аминокислотой только по уравнению (3.8).

Данные рассуждения подтверждают изотермы сорбции глицина при различных рН (см. рисунок 3.1 – 3.2), а полученные коэффициенты сорбционного равновесия (см. таблицу 3.1) отражают суммарные равновесия в каждой изученной области растворов.

Для описания ионообменной составляющей сорбционных равновесий индивидуальных ионов использованы некоторые уравнения, приведенные в таблице 2.9. Для монофункционального ионообменника и однозарядного иона сорбтива изотерма описана уравнением ионного обмена Ю.А. Кокотова [146] в линейных координатах

$$c_r = COE - c_{s2} \cdot \frac{1}{\tilde{k}} \cdot \left(\frac{c_r}{c_{s1}} \right), \quad (3.9)$$

где c_{s1}, c_{s2} – концентрации 1 – входящего и 2 – выходящего из ионообменника иона в равновесном растворе, моль/дм³.

Изотермы в данных координатах для катионов и анионов глицина, показанные в приложении А на рисунке А2, имеют вид двух прямых линий. Изменение вида изотермы, пересечение прямых функций свидетельствует о смене типа сорбционного взаимодействия между карбоксильным катионообменником и аминокислотой.

Описание изотермы сорбции биполярных ионов глицина продолжено по уравнению, предложенному Г.С. Либинсоном [102]:

$$\frac{1}{c_r} = \frac{1}{c_{r^\pm}} = \frac{1}{COE} + \frac{1}{\tilde{k}_\pm} \cdot \frac{c_{H^+}^2 + K_2 \cdot c_{H^+} + K_2 \cdot K_3}{c_{S^\pm} \cdot c_{H^+}}, \quad (3.10)$$

где c_{H^+} – концентрация ионов водорода в равновесном растворе, моль/дм³; c_{r^\pm}, c_{S^\pm} – концентрация биполярных ионов аминокислоты в ионообменнике и равновесном растворе соответственно, моль/дм³; \tilde{k}_\pm – коэффициент ионообменного равновесия биполярных ионов аминокислоты.

Линейные изотермы сорбции, приведенные в приложении А на рисунке А3, позволили рассчитать коэффициенты ионообменного равновесия и обменную емкость протонированных катионообменников по биполярному иону глицина (таблица 3.2).

Т а б л и ц а 3.2 – Характеристики равновесия ионного обмена биполярных ионов глицина на КБ-2 и КБ-4 в протонированной форме

Катионообменник	COE , ммоль/г	$p\tilde{k}_\pm$
КБ-2	0,6	2,4
КБ-4	0,8	3,1

Установлено, что COE по биполярному иону, рассчитанное по уравнению (3.10), выше для КБ-4, что согласуется с данными, полученными по

уравнению (3.1). Таким образом, при описании взаимодействия в изучаемой системе правомочно использовать предложенные уравнения для определения характеристик сорбционных равновесий протекающих процессов.

Для подтверждения характера межчастичных взаимодействий в процессе сорбции глицина ионообменниками и в некотором смысле прогнозирования поведения ионообменных систем в работе калориметрическим методом определены энтальпии сорбции. Поскольку ожидаемые тепловые эффекты невысоки, исследования проводили на микрокалориметре МИД-200 (см. пункт 2.2.4). Для определения энтальпии сорбции отдельных ионных форм глицина на карбоксильных катионообменниках получены зависимости тепловых эффектов от рН раствора.

Типичные термокинетические кривые сорбции глицина на карбоксильном ионообменнике показаны на рисунке 3.4. По зависимость теплового потока от времени процесса можно судить о некоторых энергетических особенностях развития сорбции. Взаимодействие КБ-2 в протонированной форме при рН раствора в интервале от 2 до 8 характеризуется максимальным тепловыделением (W_{\max}) в первые 3–5 мин, а при $9 \leq \text{pH} \leq 12$ – W_{\max} достигается за 20–40 мин. Иное тепловыделение обнаружено для КБ-4: W_{\max} во всем интервале рН достигается за 15–30 мин. Продолжительность регистрации теплового потока не превышала 5 ч.

Влияние кислотности раствора на энтальпию взаимодействия протонированных форм КБ-2 и КБ-4 с глицином приведено на рисунке 3.5. Тепловой эффект сорбции из растворов с рН ниже 8 близок к нулю, что объясняется незначительными взаимодействиями между протонированными формами аминокислоты и катионообменника. Причем в сильнокислых растворах при избытке ионов водорода и в растворе, и в фазе ионообменника ($2 \leq \text{pH} \leq 4$) взаимодействия катионов глицина с протонированным катионообменником практически не происходит вследствие электростатического отталкивания, возможны лишь слабые сорбционные взаимодействия биполярного иона с ионообменником.

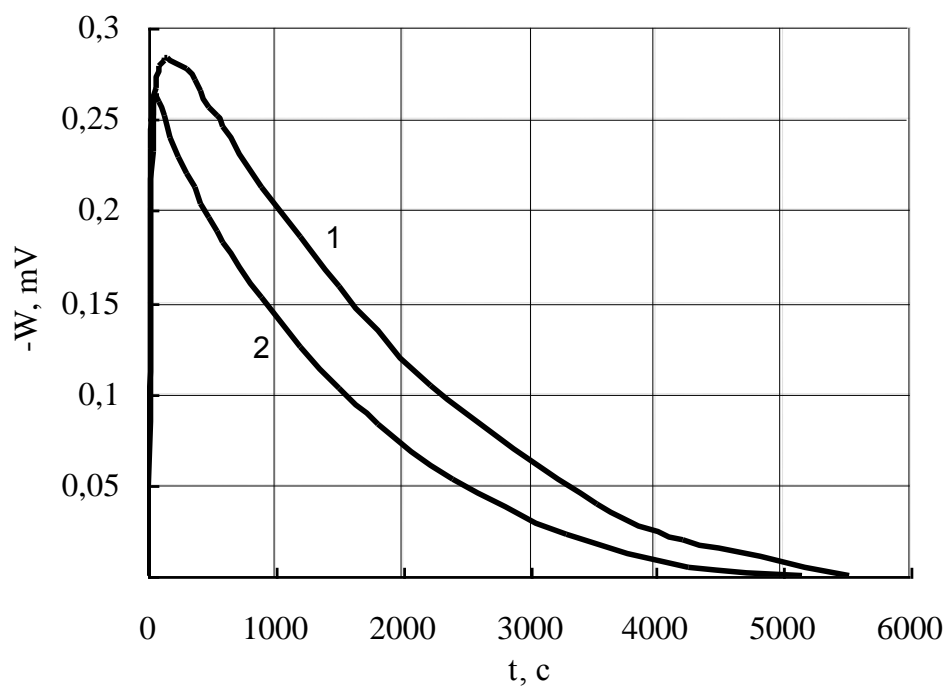


Рисунок 3.4 – Термокинетические кривые сорбции глицина на КБ-2 (H^+) при рН 9,0 (1) и рН=11,0 (2)

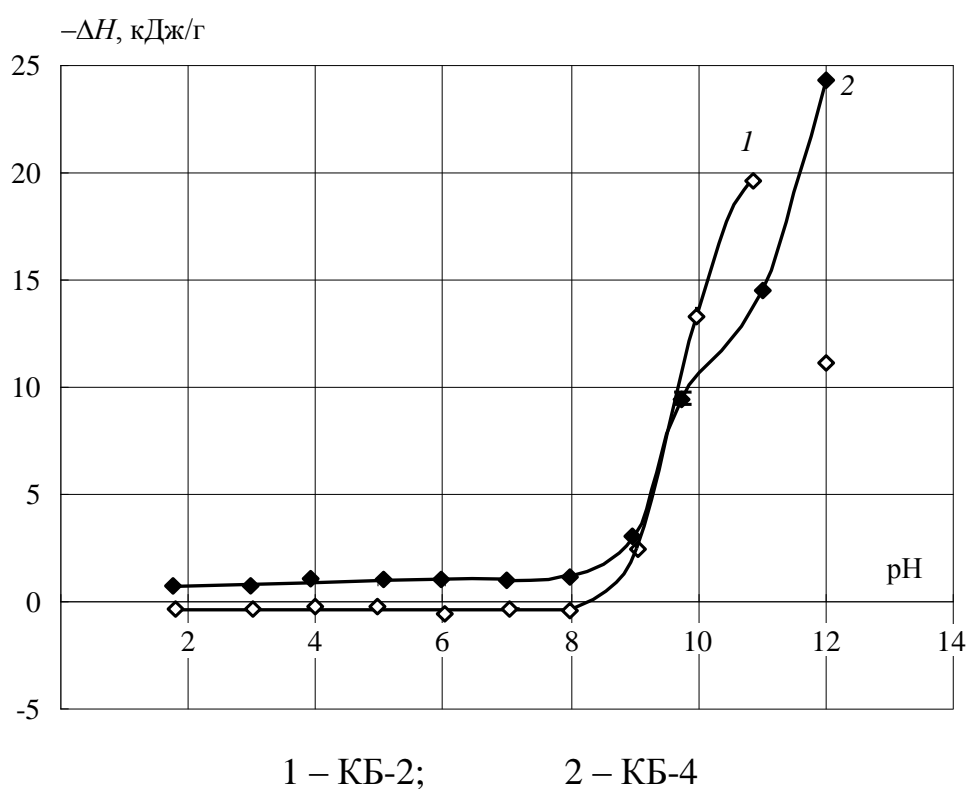


Рисунок 3.5 – Энтальпия сорбции глицина на КБ-2 и КБ-4 в протонированной форме при различных рН и равновесной концентрации сорбтива $0,025 \text{ моль/дм}^3$

Сорбция катионообменником биполярных ионов глицина из нейтральных растворов возможна по уравнению (3.5) с переносом протона от ионной группы сорбента к карбоксильной группе аминокислоты. Однако интенсивность такого взаимодействия незначительна, а величины энтальпий невысоки, что может соответствовать необменной сорбции.

Из щелочных растворов анионы и биполярные ионы глицина поглощаются катионообменниками в соответствии с уравнениям (3.6) и (3.8), что характеризуется ростом тепловых эффектов вплоть до максимальных значений для изученных систем: на КБ-4 из раствора с рН 12 глицин сорбируется с $\Delta_{ab}H = -24,28$ кДж/моль, а на КБ-2 при рН 11 с $\Delta_{ab}H = -20,16$ кДж/моль.

Полученная зависимость тепловых эффектов сорбции глицина на карбоксильных катионообменниках позволила установить энтальпии сорбции моноионных форм аминокислоты. Поскольку в водном растворе с $\text{pH} \leq 1$ глицин присутствует только в виде $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, то измеренный тепловой эффект соответствует энтальпии сорбции катиона глицина с карбоксильным катионообменником (таблица 3.3). В изоэлектрической точке при рН раствора 6,2 тепловой эффект поглощения соответствует энтальпии сорбции биполярного иона $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$. И наконец поскольку при $\text{pH} > 11$ в водном растворе глицин присутствует только в виде однозарядного аниона $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$, то измеренный при данном рН тепловой эффект соответствует энтальпии сорбции аниона.

Т а б л и ц а 3.3 – Энтальпии сорбции ($\Delta_{ab}H$, Дж/г) глицина на карбоксильных катионообменниках в протонированной форме при 298 К

Схема взаимодействия	КБ-2	КБ-4
$\overline{\text{R} - \text{COO}^-} + \text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	-370 ± 10	-670 ± 20
$\overline{\text{R} - \text{COOH}} + \text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$	600 ± 10	-830 ± 20
$\overline{\text{R} - \text{COOH}} + \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$	-11170 ± 220	-14420 ± 230

Данные, приведенные в таблице 3.3, и мольные доли поглощенных ионов аминокислоты при данном рН позволяют рассчитать энтальпии сорбции каждой ионной формы глицина на карбоксильных катионообменниках при любом рН водного раствора по уравнениям:

$$\text{для катиона} \quad \Delta_{ab}H_+ = \Delta H_{\text{exp}} - \frac{1}{c_{S^+}} (\alpha_{\pm} \cdot \Delta_{ab}H_{\pm} + \alpha_- \cdot \Delta_{ab}H_-), \quad (3.11)$$

$$\text{для биполярного иона} \quad \Delta_{ab}H_{\pm} = \Delta H_{\text{exp}} - \frac{1}{c_{S^{\pm}}} (\alpha_+ \cdot \Delta_{ab}H_+ + \alpha_- \cdot \Delta_{ab}H_-), \quad (3.12)$$

$$\text{для аниона} \quad \Delta_{ab}H_- = \Delta H_{\text{exp}} - \frac{1}{c_{S^-}} (\alpha_{\pm} \cdot \Delta_{ab}H_{\pm} + \alpha_+ \cdot \Delta_{ab}H_+), \quad (3.13)$$

где α_+ , α_- , α_{\pm} – мольные доли поглощенных катионов, биполярных ионов и анионов аминокислоты при данном рН соответственно; c_{S^+} , $c_{S^{\pm}}$, c_{S^-} – равновесная концентрация катионов, биполярных ионов и анионов аминокислоты в растворе, определенная с учетом мольной доли этой формы в растворе, моль/дм³; $\Delta_{ab}H_+$, $\Delta_{ab}H_-$, $\Delta_{ab}H_{\pm}$ – энтальпии сорбции катионов, анионов и биполярных ионов на катионообменниках соответственно, Дж/г; ΔH_{exp} – экспериментально определенная энтальпия взаимодействия аминокислоты с катионообменником, Дж/моль.

Уравнения (3.11) – (3.13) не учитывают сопутствующие взаимодействия в системе, поскольку они исключены на стадии планирования калориметрического эксперимента (см. пункт 2.2.4.) и ΔH_{exp} определяется с учетом только сорбционных взаимодействий между аминокислотой и катионообменником:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{exp}} - (\sum_i \Delta_{dil}H + \Delta_{dpl}H + \Delta_{neitr}H + \Delta_rH), \quad (3.14)$$

где ΔH_{exp} – калориметрически измеряемая энтальпия, рассчитываемая по уравнениям (2.23) и (2.24), Дж/г; $\Delta_{neitr}H$ – энтальпия нейтрализации, Дж/г; $\Delta_{dil}H$ – энтальпии разбавления всех участников процесса, Дж/г; $\Delta_{dpl}H$ – энтальпии конформационных превращений, протекающих в фазе ионообменника после поглощения аминокислоты, Дж/г; Δ_rH – энтальпия реакции образования комплексов (в случае их образования), Дж.

Сочетание полученных равновесных характеристик, значений энтальпий сорбции, результатов спектроскопических исследований и литературных данных позволило предположить структуру соединений глицина, образующихся в фазе ионообменника (рисунок 3.6).

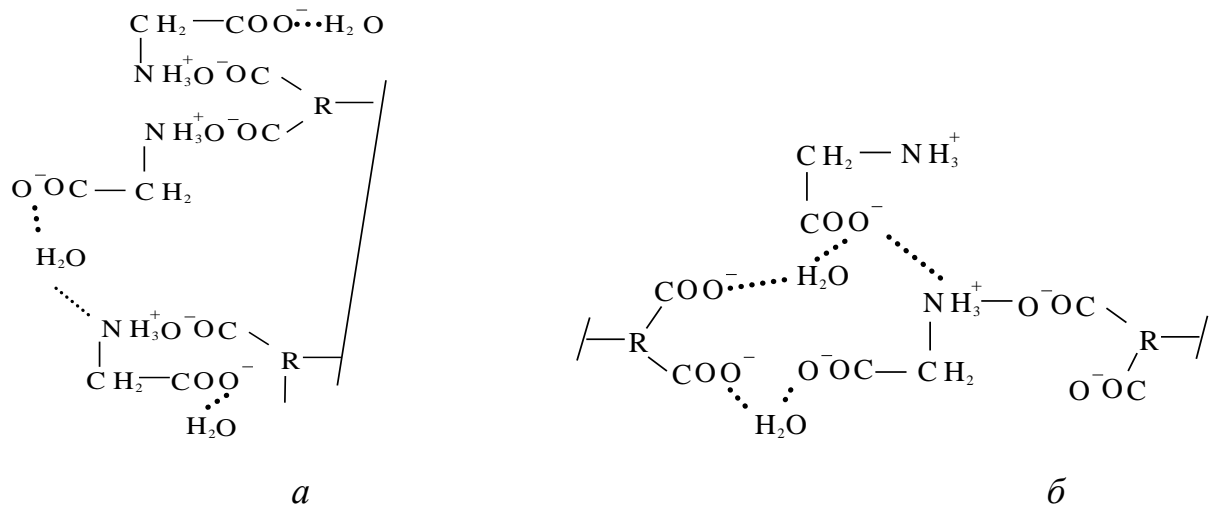


Рисунок 3.6 – Предполагаемая структура супрамолекулярных соединений в фазе карбоксильного катионообменника на протонированной форме (*a*) и при необменном поглощении (*б*) глицина

По мере заполнения ионообменника глицином наряду с взаимодействием полимерной матрицы с сорбатом все большее значение имеет взаимодействие органических противоионов друг с другом в фазе сорбента. Взаимодействие аминокислот друг с другом в воде достаточно хорошо изучено, в зависимости от характера образующихся ассоциатов это взаимодействие может носить как энтальпийный, так и энтропийный характер. В углеводородной матрице полимера, имеющей дивинилбензолные фрагменты, происходит усиление сорбат-сорбатных взаимодействий благодаря локализации аминокислотных ассоциатов вблизи функциональных групп ионообменника. Следует отметить, что коэффициенты сорбционного равновесия и энтальпии сорбции имеют одинаковую тенденцию к увеличению в области щелочных растворов, из чего следует вывод об энтальпийном характере образования ассоциатов глицина в фазе ионообменника.

3.1.2 Сорбция глицина на карбоксильных катионообменниках в натриевой форме

На основе литературных данных сделано предположение, что кроме водородного показателя раствора аминокислоты существенное влияние на природу сорбционного взаимодействия оказывает форма ионообменника. Поэтому в работе изучены сорбционные равновесия водных растворов глицина с депротонированными (Na^+) карбоксильными катионообменниками.

Типичные изотермы сорбции глицина из кислого, нейтрального и щелочного растворов приведены на рисунках 3.7 – 3.8. На обоих сорбентах поглощение аминокислоты из раствора с рН 9,0 – максимально, с рН 7,0 – минимально, среднее положение занимают системы с рН 2,0. Важно отметить, что сорбция ионов – и катионов, и анионов – происходит в большем количестве, чем биполярных ионов. Закономерность справедлива для обеих марок смолы, причем вследствие различия в количестве и расположении функциональных групп КБ-4 поглощает глицин в большем количестве, чем КБ-2.

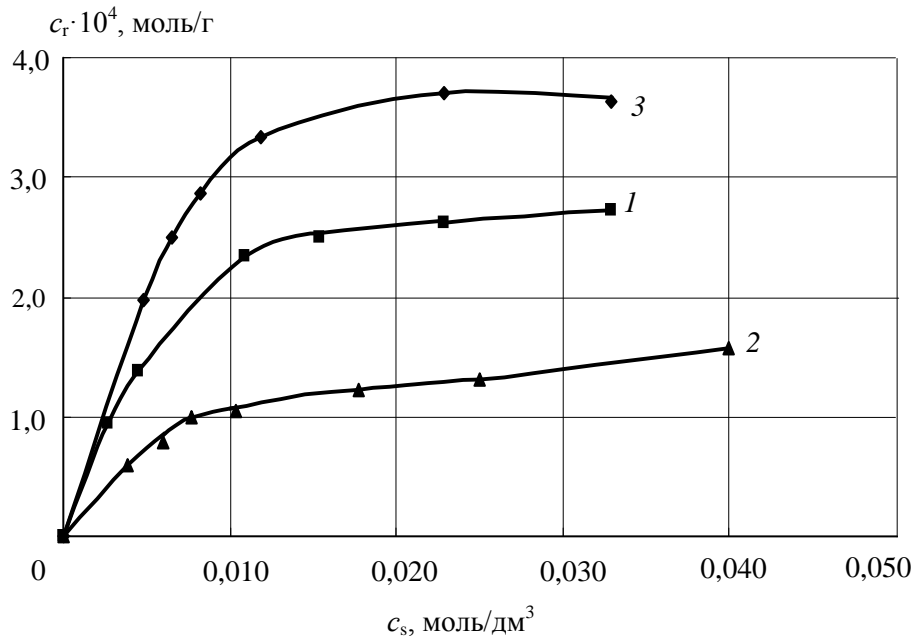
Вид изотерм сорбции на депротонированной форме аналогичен виду на протонированной форме (см. пункт 3.1.1), то есть характеризует поглощение на активных центрах, COE и k были определены по линейной форме изотерм в координатах уравнения (3.1).

Уравнения изотерм на катионообменнике КБ-2 (Na^+) при различных рН:

рН 2,0	$1/c_r = 8978 \cdot 1/c_s + 4762,2,$
рН 7,0	$1/c_r = 16028 \cdot 1/c_s + 6248,7,$
рН 9,0	$1/c_r = 1409 \cdot 1/c_s + 2380,5.$

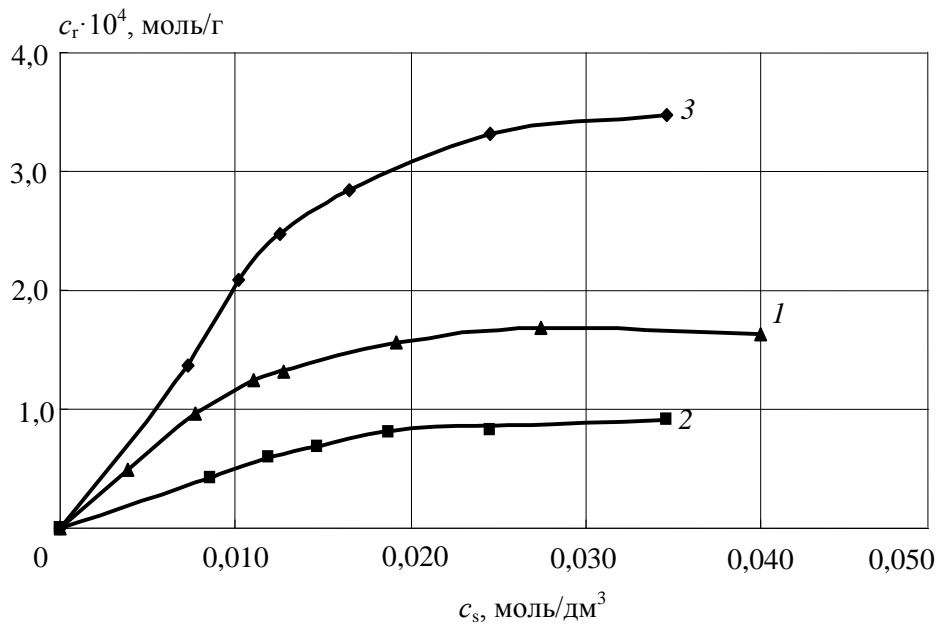
Уравнения изотерм на катионообменнике КБ-4 (Na^+) при различных рН:

рН 2,0	$1/c_r = 2310/c_s + 3029,7,$
рН 7,0	$1/c_r = 10678 \cdot 1/c_s + 5586,1,$
рН 9,0	$1/c_r = 1626 \cdot 1/c_s + 2631,2.$



1 – рН 2,0; 2 – рН 7,0; 3 – рН 9,0

Рисунок 3.7 – Изотермы сорбции глицина на депротонированной форме КБ-4



1 – рН 2,0; 2 – рН 7,0; 3 – рН 9,0

Рисунок 3.8 – Изотермы сорбции глицина на депротонированной форме КБ-2

Результаты определения COE катионообменников по глицину и коэффициентов сорбционного равновесия k приведены в таблице 3.4.

Т а б л и ц а 3.4 – Характеристики равновесия сорбции глицина на КБ-2 и КБ-4 в депротонированной (Na^+)-форме

Характеристика	Ионообменник	рН		
		2	7	9
COE , ммоль/г	КБ-2	0,21	0,16	0,42
	КБ-4	0,33	0,18	0,38
k	КБ-2	0,5	0,4	1,7
	КБ-4	1,3	0,5	1,6

Из таблицы 3.4 видно, что сорбционная емкость обоих катионообменников в натриевой форме по глицину и значения коэффициентов равновесия максимальны в щелочном растворе, затем уменьшаются в кислом и имеют минимальное значение в нейтральном растворе. Необходимо отметить, что емкости катионообменников в натриевой форме ниже, чем в протонированной.

Изотермы сорбции анионов глицина, рассчитанные в координатах Кокотова (3.9), приведены в приложении А на рисунке А6. Прямая линия имеет обратный наклон, что может указывать отсутствие ионообменного механизма сорбции при любых степенях заполнения катионообменников.

По построенным в координатах уравнения (3.10) изотермам сорбции биполярных ионов, приведенным в приложении А на рисунке А7, рассчитаны сорбционные обменные емкости катионообменников в натриевой форме (таблица 3.5).

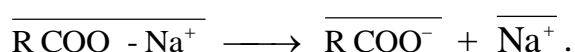
Т а б л и ц а 3.5 – Характеристики равновесия сорбции биполярных ионов глицина на КБ-2 и КБ-4 в депротонированной форме

Катионообменник	COE , ммоль/г	$p\tilde{k}_{\pm}$
КБ-2	0,18	1,4
КБ-4	0,18	1,6

Согласно данным таблицы 3.5 COE и коэффициенты обмена по биполярному иону одинаковы и невысоки для обоих катионообменников, что согласуется с результатами, полученными с применением уравнения (3.1) и приведенными в таблице 3.4.

Для сравнения состояния сорбентов до и после сорбции глицина применен ИК-спектроскопический метод. В депротонированных формах отсутствует полоса поглощения при $2500 - 2700 \text{ см}^{-1}$ и имеет низкую интенсивность полоса $3000 - 3500 \text{ см}^{-1}$ из-за разрушения водородных связей в димерах карбоксильных групп и наличия «полуторной» связи у карбонильного кислорода вместо двойной $-C = O$. И конечно же в депротонированных формах отсутствует поглощение, характерное для недиссоциированной группы $-COOH$, а появляются пики, вызванные валентными симметричными и асимметричными колебаниями ионизированных групп $-COO^-$ при 1380 и 1620 см^{-1} . О полноте перехода катионообменника из протонированной в депротонированную форму можно судить по исчезновению полосы поглощения $-C = O$ при 1700 см^{-1} . (см. приложение А, рисунок А1). При наличии глицина в ионообменниках появляются полосы поглощения, характеризующие колебания аминогрупп – асимметричные деформационные колебания группы $^+NH_3$ в области $1630 - 1610 \text{ см}^{-1}$ и симметричные деформационные колебания в области $1563 - 1546 \text{ см}^{-1}$.

В системе, содержащей депротонированный карбоксильный ионообменник и водный раствор глицина, гетерогенное равновесие можно описать рядом уравнений. В фазе ионообменника происходит ионизация с образованием на поверхности двойного электрического слоя:



В растворе в широком интервале рН могут осуществляться равновесия (3.3) и (3.4) с соответствующими константами K_2 и K_3 , в фазе сорбента – (3.7) и (3.8). При низких рН реализуются равновесия (3.3) и (3.7) и из-за присутствия протонов в некоторой степени (3.6), при высоких рН – (3.4) и (3.8). Согласно значениям констант равновесия, ионизированные КБ-2 или КБ-4 из

кислых растворов сорбируют глицин в виде катиона, а из щелочных – в виде биполярного иона. В области средних рН, в нейтральных растворах может иметь место любое равновесие из (3.3) – (3.8).

Взаимодействие между аминокислотой и карбоксильными катионообменниками изучено на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200. Отмечено, что максимальное тепловыделение при любом значении рН раствора глицина приходится на первые 1-2 мин сорбции на депротонированной форме карбоксильных ионообменников.

Энтальпии сорбции глицина на ионизированных сорбентах, как следует из данных таблицы 3.6, имеют весьма низкие величины. При сорбции на КБ-4 выделяется не более 1 кДж/г теплоты, а при сорбции КБ-2 – не более 2,5 кДж/г. Отмечено, что в интервале рН от 3 до 6 энтальпия взаимодействия глицина с КБ-2 больше в 2,5 – 8,0 раз, чем с КБ-4, при рН около 7 наблюдается незначительный максимум для обоих катионообменников, и наконец сорбция из сильноокислых и сильнощелочных растворов сопровождается одинаковыми величинами энтальпий.

Поглощение глицина по механизму ионного обмена в незначительной степени возможна из сильноокислых растворов ($\text{pH} \cong 2$) согласно уравнению (3.6), что подтверждается как невысокими энтальпиями сорбции (см. таблицу 3.6), так и низкими *СОЕ* (см. таблицу 3.4). Из слабощелочных ($8 < \text{pH} < 10$) растворов возможно поглощение лишь биполярных ионов глицина по уравнению (3.8), взаимодействие ионизированного ионообменника с анионами глицина не происходит вследствие электростатического отталкивания.

Необходимо отметить, что в целом сорбция глицина депротонированными карбоксильными ионообменниками не имеет значимых величин, поскольку данные взаимодействия не сопровождаются дополнительным необменным поглощением.

Т а б л и ц а 3.6 – Энтальпия сорбции глицина на КБ-2 и КБ-4 в депротонированной форме при различных рН водного раствора

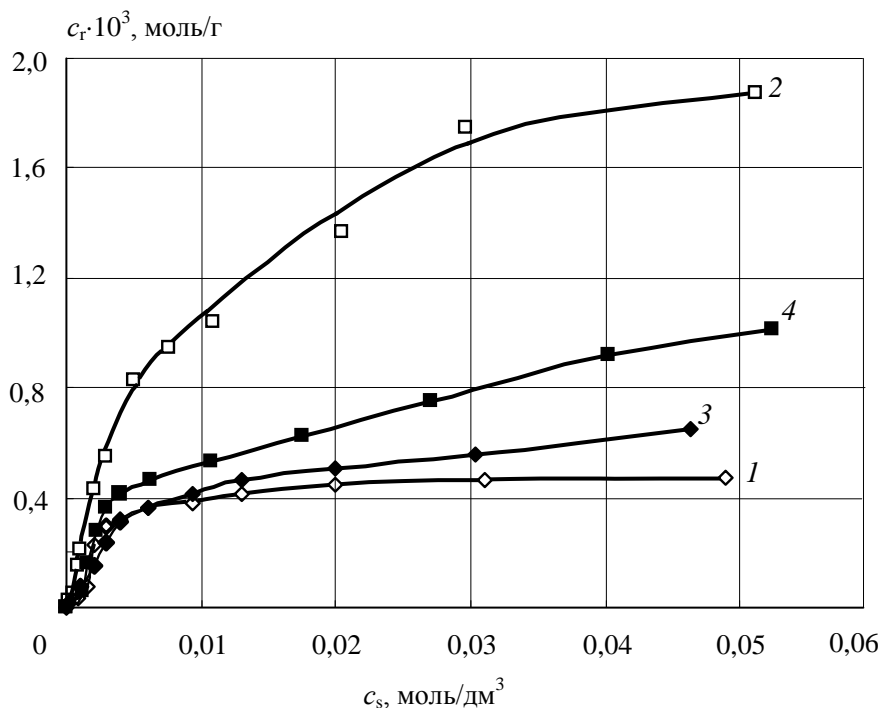
рН	-ΔH, кДж/г	
	КБ-2 (Na ⁺)	КБ-4 (Na ⁺)
2,2	0,74 ± 0,02	0,74 ± 0,02
3,0	1,64 ± 0,05	0,19 ± 0,01
4,0	1,76 ± 0,05	0,41 ± 0,01
5,0	1,21 ± 0,04	0,36 ± 0,01
6,1	1,69 ± 0,05	0,39 ± 0,01
7,1	2,31 ± 0,07	0,86 ± 0,03
8,0	0,28 ± 0,01	0,59 ± 0,02
9,0	1,80 ± 0,05	–
10,0	0,45 ± 0,01	0,45 ± 0,01
11,1	0,36 ± 0,01	0,36 ± 0,01
12,0	0,65 ± 0,02	0,94 ± 0,03

При рН < 1 в водном растворе присутствуют только катионы глицина NH₃⁺–CH₂–COOH (см. рисунок 2.4), поэтому энтальпия сорбции аминокислоты из раствора с указанным водородным показателем будет соответствовать энтальпии ионного обмена катиона глицина на карбоксильном катионообменнике (см. таблицу 3.3). В изоэлектрической точке аминокислоты при рН 6,2, энтальпия взаимодействия глицина с карбоксильным катионообменником соответствует сорбции биполярных ионов NH₃⁺–CH₂–COO⁻. При рН водного раствора выше 12 глицин присутствует в виде аниона NH₂–CH₂–COO⁻, и энтальпия сорбции из данного раствора соответствует сорбции карбоксильным катионообменником анионов изучаемой аминокислоты.

Проведенные исследования показали, что удерживание глицина в фазе депротонированного ионообменника может осуществляться благодаря ионному обмену или кулоновскому притяжению, при этом в отличие от протонированных катионообменников сверхэквивалентного поглощения аминокислоты на ионизированном сорбенте не наблюдается, поэтому сорбционные емкости КБ-2 и КБ-4 (Na⁺) по глицину не высоки.

3.1.3 Сорбция метионина на карбоксильных катионообменниках в протонированной форме

В работе изучено взаимодействие карбоксильных катионообменников в протонированной форме с водными растворами метионина при различных рН. Типичные изотермы сорбции L,D-метионина из растворов с рН 6,0 и 10,0 приведены на рисунке 3.9.



1, 2 – КБ-2; 3, 4 – КБ-4; 1, 3 – рН 6,0; 2, 4 – рН 10,0

Рисунок 3.9 – Изотермы сорбции L,D-метионина на протонированных формах карбоксильных катионообменников

Поглощение метионина при рН 6,0 примерно одинаково на обоих катионообменниках и ниже, чем количество сорбата в щелочных растворах. При рН 10,0 метионин в большем количестве сорбируется на КБ-2, чем на КБ-4.

Полученные изотермы, согласно классификации IUPAC относятся к I типу, поэтому зависимость сорбции биполярных ионов и анионов метионина от их равновесной концентрации в растворе описаны уравнением (3.1), то есть поглощение аминокислоты происходит на ограниченном числе сорбционных центров.

Обменная емкость сорбентов по метионину и коэффициенты равновесия определены с помощью линейных изотерм в координатах $1/c_r = f(1/c_s)$, имеющих следующий вид:

для катионообменника КБ-2(H^+):

$$\text{pH } 6,0 \quad 1/c_r = 3711 \cdot 1/c_s + 2066,6,$$

$$\text{pH } 10,0 \quad 1/c_r = 2024 \cdot 1/c_s + 534,04,$$

и для КБ-4 (H^+):

$$\text{pH } 6,0 \quad 1/c_r = 456 \cdot 1/c_s + 1354,2,$$

$$\text{pH } 10,0 \quad 1/c_r = 342 \cdot 1/c_s + 474,74.$$

Результаты определения k и COE катионообменников по метионину при 298 К приведены в таблице 3.7.

Т а б л и ц а 3.7 – Характеристики равновесия сорбции L,D-метионина на КБ-2 и КБ-4 в протонированной форме

Катионообменник	pH 6,0		pH 10,0	
	COE , ммоль/г	k	COE , ммоль/г	k
КБ-2	0,49	0,6	1,9	1,2
КБ-4	0,74	0,7	2,1	1,4

Сорбционные емкости и коэффициенты обмена для обоих марок катионообменников при соответствующих pH соизмеримы и несколько выше у КБ-2, но увеличиваются при переходе из нейтральных растворов в щелочные. Наибольшие емкости сорбента и коэффициенты обмена характерны для поглощения анионов метионина, как и глицина, на протонированном КБ-4. При этом COE по метионину в 3 раза, а коэффициенты обмена примерно в 2 раза выше, чем по глицину.

Изотермы сорбции анионов и биполярных ионов метионина, описанные в координатах Кокотова (уравнение (3.9)), приведены в приложении А на рисунке А4. При низких концентрациях сорбента на графиках имеется область наклона прямой линии с отрицательным угловым коэффициентом, что

соответствует ионообменному механизму поглощения метионина. С увеличением концентрации аминокислоты зависимость имеет вид прямой линии с положительным угловым коэффициентом, что указывает на преобладание ионного характера сорбционных взаимодействий, то есть реализуется преимущественно необменный механизм. Метионин сорбируется только по обменному механизму лишь при степенях заполнения ниже 2 %, образование новых сорбционных центров сорбата в фазе ионообменника практически сразу приводит к преимущественно необменному поглощению аминокислоты.

С использованием изотерм сорбции биполярных ионов, построенных в координатах уравнения (3.10) и приведенных в приложении А на рисунке А5, рассчитаны сорбционные емкости катионообменников в протонированной форме по биполярному иону метионина. Согласно характеристикам, представленным в таблицах 3.7 и 3.8, сорбционные емкости по биполярному иону, рассчитанные по уравнениям (3.1) и (3.10), совпадают в пределах погрешности, причем COE КБ-4 (H^+) выше, чем КБ-2 (H^+). Совпадение общих емкостей по метионину и емкости по биполярной форме позволяет утверждать, что при pH 6,0 аминокислота сорбируется лишь в форме биполярного иона. Близость сорбционных характеристик, рассчитанных по обоим уравнениям, показывает возможность использования предложенных уравнений для описания равновесия в указанной системе.

Т а б л и ц а 3.8 – Характеристики равновесия сорбции биполярного иона L,D - метионина на КБ-2 и КБ-4 в протонированной форме

Катионообменник	COE , ммоль/г	$p\tilde{k}_{\pm}$
КБ-2	0,50	2,1
КБ-4	0,77	2,9

Введение метионина в матрицу карбоксильного ионообменника приводит к изменениям, которые отражаются на ИК-спектрах ионных форм сорбентов. Появляются новые полосы поглощения, вызванные колебаниями противоионов аминокислоты (рисунок 3.10). В метиониновой форме карбок-

сильных ионообменников отмечено появление новых полос и изменение интенсивности пропускания в области $1700 - 2800 \text{ см}^{-1}$, обусловленное валентными колебаниями карбонильных групп в $-\text{COOH}$, вызванных присутствием метионина в форме катиона и отсутствием ионизации карбоксильных групп. Асимметричные деформационные колебания группы $^+\text{NH}_3$ сорбированных катионов проявляются в области $1630 - 1610 \text{ см}^{-1}$ и симметричные деформационные колебания аминогрупп в области $1563 - 1546 \text{ см}^{-1}$. Колебания одинарной связи $\nu \text{ C-O}$ и $\delta \text{ OH}$ в недиссоциированных группах $-\text{COOH}$ близки между собой и проявляются в виде полос от 1150 до 1250 см^{-1} , широких полос поглощения карбоксильных групп в области $2700-2500 \text{ см}^{-1}$ и неплоских деформационных колебаний $\delta \text{ OH} - 900 - 950 \text{ см}^{-1}$.

Отсутствие колебаний в области $3000 - 3350 \text{ см}^{-1}$ и уменьшение интенсивности в области $2700 - 2500 \text{ см}^{-1}$ некоторым образом свидетельствует о переходе протонированной формы ионообменника в ионизированную и уменьшении количества водородных связей в димерах карбоновых групп, вероятно, за счет образования связей с противоионом аминокислоты.

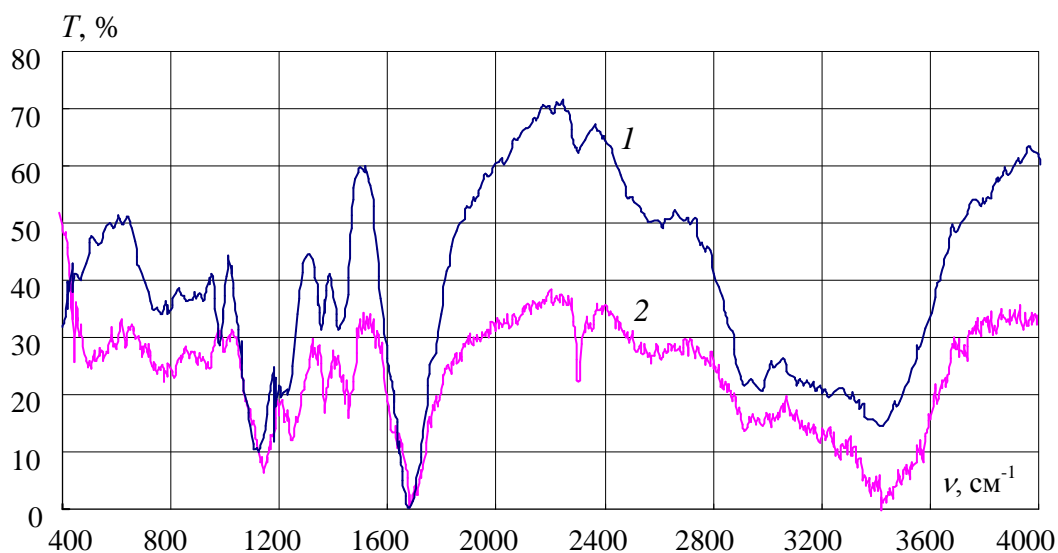
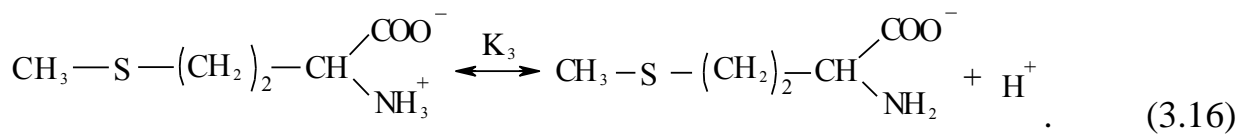
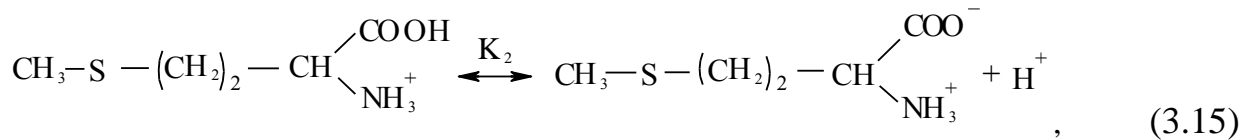


Рисунок 3.10 – ИК-спектры КБ-4 в протонированной форме (1) и после сорбции метионина (2) из раствора с pH 10

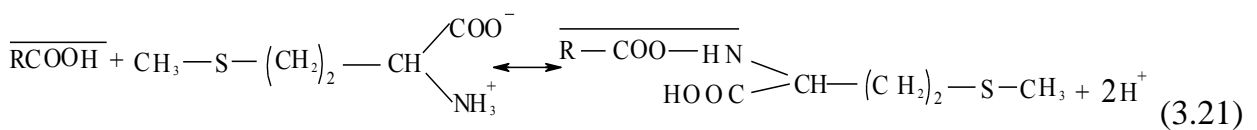
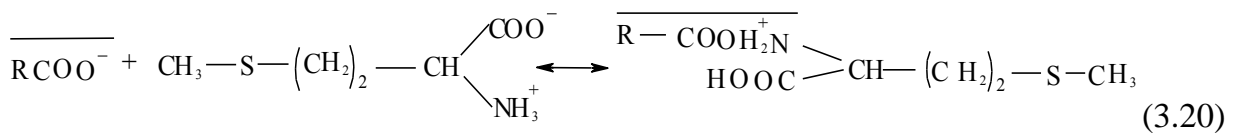
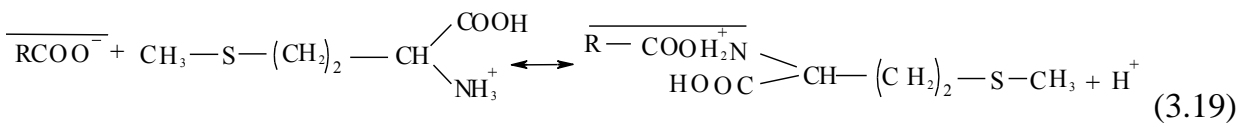
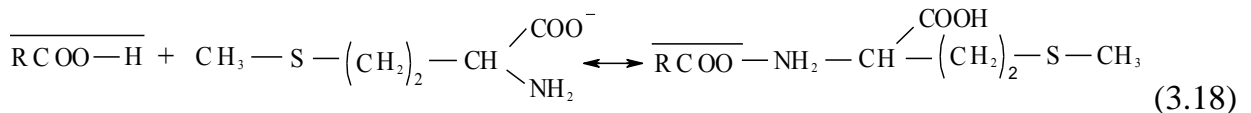
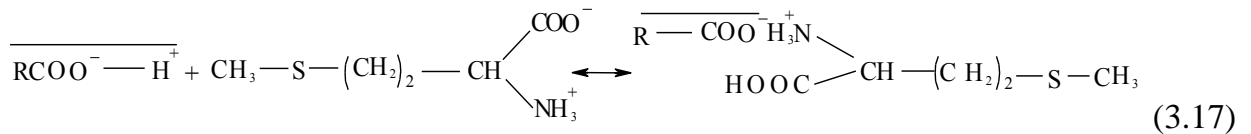
Проведенные исследования позволяют заключить, что сорбция метионина на ионообменниках в широкой области изоэлектрического состояния –

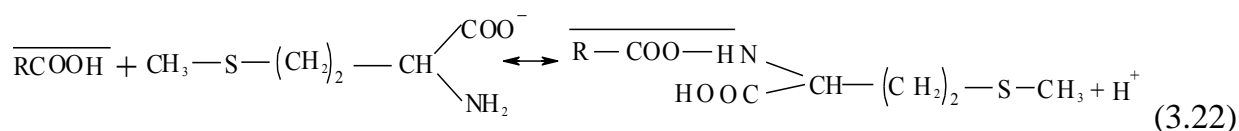
это сорбция биполярных ионов согласно приведенным ниже схемам. Равновесие в фазе ионообменников описано уравнением (3.2), причем константа кислотно-основного равновесия КБ-2 почти на порядок ниже, чем КБ-4.

В растворе могут осуществляться следующие кислотно-основные равновесия метионина с константами $pK_2 = 2,13$ и $pK_3 = 9,28$ (см. пункте 2.1.7).



В общем случае в фазе ионообменника могут иметь место следующие сорбционные равновесия:





В широком интервале нейтральных и близких к ним растворов в системе «карбоксильный катионообменник в протонированной форме – метионин» могут осуществляться равновесия (3.1), (3.15), (3.16), (3.17), (3.21), (3.22), а в щелочных растворах – равновесие (3.18), но наиболее вероятно – (3.20).

При рН близких к изоэлектрической точке на протонированных карбоксильных катионообменниках может происходить либо обычный ионный обмен противоионов водорода на биполярные ионы метионина по схеме (3.21), либо присоединение биполярного иона с изменением ионной формы метионина в состоянии сорбата. Согласно схеме (3.17) замещенный ион водорода не выходит во внешний раствор, а переходит на карбоксильную группу метионина, нейтрализует ее отрицательный заряд, и биполярный ион превращается в катион. Дальнейшее поглощение аминокислот катионообменниками протекает по механизму кулоновского притяжения сорбатов и специфических гидрофильных и гидрофобных взаимодействий между матрицей и аминокислотой.

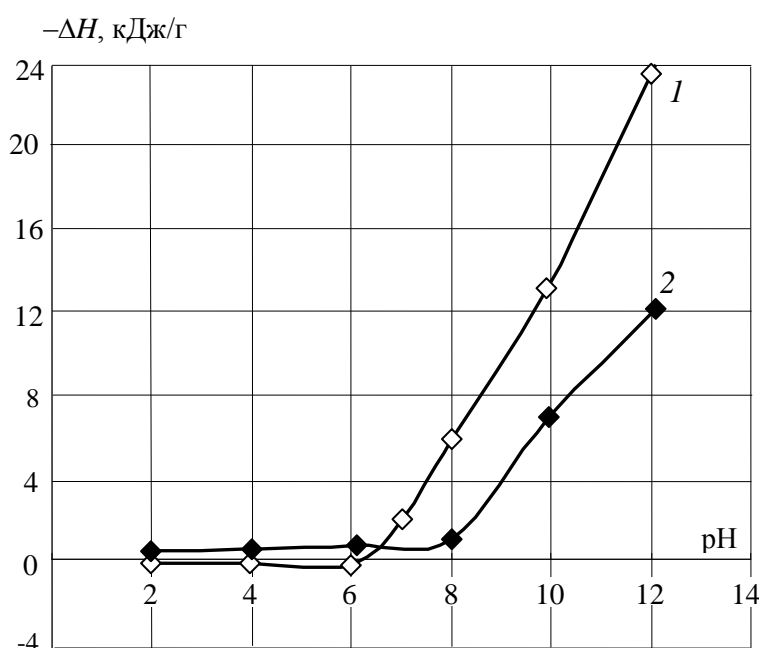
Из растворов с высоким рН на протонированных катионообменниках сорбируется анион метионина по ионообменному механизму по схеме (3.22) или по уравнению (3.18) с переносом протона от карбоксильной группы катионообменника к карбоксильной группе аминокислоты.

В целом природа сорбционного взаимодействия метионина с КБ-2 и КБ-4 и его равновесные характеристики определяются значением водородного показателя раствора.

Сорбция метионина на карбоксильных катионообменниках изучена микрокалориметрическим методом. Зависимость $W = f(t)$ позволила определить энтальпию и продолжительность процесса. Установлено, что при рН в интервале от 2 до 8 на КБ-2 максимум теплового потока приходится на первые 3–5 мин, а при рН от 9 до 12 – на первые 30 мин. На КБ-4 во всем изу-

ченном интервале рН W_{\max} достигается за первые 20-40 мин. Тепловой поток при взаимодействии метионина с карбоксильными катионообменниками регистрируется в течение 2 – 7 ч. В щелочных растворах сорбция протекает со значительным выделением тепла и W_{\max} на порядок выше, чем в кислых и нейтральных растворах, кроме того, продолжительность регистрации теплового потока в 3 раза дольше.

Энтальпии сорбции метионина на карбоксильных катионообменниках КБ-2 и КБ-4 в протонированной форме рассчитаны по формулам (2.24) и (2.22) и представлены на рисунке 3.11 в виде зависимостей от водородного показателя растворов.



1 – КБ-2; 2 – КБ-4

Рисунок 3.11 – Энтальпия сорбции L,D-метионина на КБ-2 и КБ-4 в протонированной форме при различных рН и равновесной концентрации сорбтива 0,045 моль/дм³

Тепловой эффект сорбции метионина, так же как и глицина, на протонированной форме карбоксильных катионообменников из раствора с рН ниже 7 (КБ-2) или 8 (КБ-4) имеет практически постоянные достаточно низкие значения. В области $2 \leq \text{pH} \leq 4$ это может свидетельствовать о незначительном поглощении по ионообменному механизму без дальнейшей сверхэкви-

валентной сорбции, поскольку в системе с избытком ионов водорода происходит электростатическое отталкивание катионов аминокислоты и протонированного катионообменника. В нейтральных растворах сорбция биполярных ионов метионина катионообменником возможна согласно уравнению (3.17) с переносом протона от ионогенной группы ионообменника к карбоксильной группе аминокислоты. Однако увеличение энтальпии при этом взаимодействии незначительно, что свидетельствует о невысокой доле необменной сорбции в фазе ионообменника.

Из щелочных растворов преимущественно поглощаются анионы метионина, что сопровождается значительным ростом энтальпии сорбции: при pH 12,0 на КБ-2 $\Delta H = -24,0$ кДж/моль, а на КБ-4 – $\Delta H = -12,2$ кДж/моль. При pH выше 9,5 могут также поглощаться биполярные ионы аминокислоты частично ионизированным катионообменником в результате нейтрализации функциональных групп по схеме (3.20).

Энтальпии сорбции катионов, биполярных ионов и анионов метионина на карбоксильных катионообменниках в протонированной форме приведены в таблице 3.9.

Т а б л и ц а 3.9 – Энтальпии сорбции L,D-метионина на карбоксильных катионообменниках при 298 К

Схема взаимодействия	ΔH , Дж/моль	
	КБ-2 (H ⁺)	КБ-4 (H ⁺)
$\overline{\text{RCOO}^-} + \text{CH}_3\text{—S—(CH}_2\text{)}_2\text{—CH} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH}_3^+ \end{matrix}$	-170 ± 5	450 ± 14
$\overline{\text{RCOOH}} + \text{CH}_3\text{—S—(CH}_2\text{)}_2\text{—CH} \begin{matrix} \text{COO}^- \\ \text{NH}_3^+ \end{matrix}$	-270 ± 8	717 ± 22
$\overline{\text{RCOOH}} + \text{CH}_3\text{—S—(CH}_2\text{)}_2\text{—CH} \begin{matrix} \text{COO}^- \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	13080 ± 390	6940 ± 210

Низкие величины энтальпий сорбции катионов и биполярных ионов аминокислоты косвенно свидетельствуют о нехимическом характере сорбции метионина на карбоксильных катионообменниках.

Анализ проведенных исследований позволил предложить структуру соединений метионина, образующихся в фазе ионообменника в протонированной форме и при необменном поглощении, показанную на рисунке 3.12.

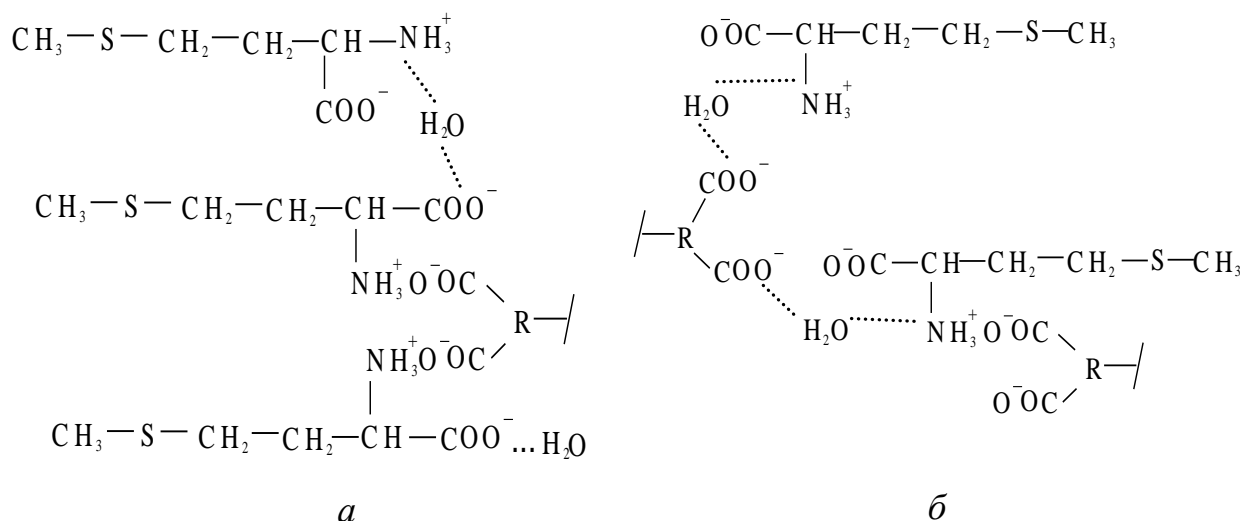
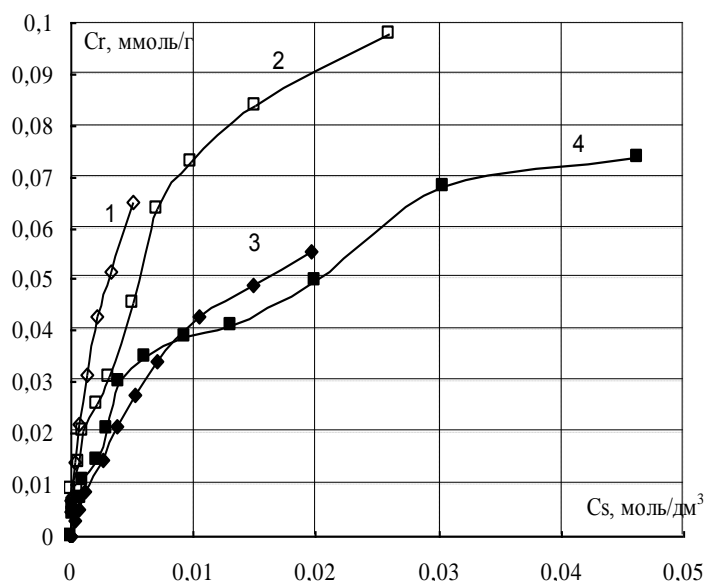


Рисунок 3.12 – Предполагаемая структура супрамолекулярных соединений в фазе карбоксильного катионообменника в протонированной форме (*a*) и при необменном поглощении (*б*) метионина

3.1.4 Сорбция метионина на карбоксильных катионообменниках в натриевой и кальциевой формах

Поскольку катионы кальция влияют на многие биохимические процессы в живых организмах, образуют соединения с фосфолипидами, белками, органическими кислотами, контролируют активность ряда ферментов и участвуют в регуляции проницаемости клеточных мембран, при этом Ca^{2+} практически не образует координационных соединений и при его ионообменном поглощении матрица полимера остается ионизированной, в работе изучено взаимодействие метионина с карбоксильными катионообменниками в кальциевой форме.

Изотермы сорбции L,D-метионина кальциевыми формами катионообменников приведены на рисунке 3.13.



1, 2 – КБ-2; 3, 4 – КБ-4; 1, 3 – рН 6,0; 2, 4 – рН 10,0.

Рисунок 3.13 – Изотермы сорбции L,D-метионина на карбоксильных ионообменниках в кальциевой форме

Поглощение метионина кальциевой формой протекает незначительно, имеет весьма низкие коэффициенты распределения, не превышающие $4 \cdot 10^{-3}$ на КБ-2 и $1,5 \cdot 10^{-3}$ – на КБ-4. Сделано предположение, что практическое отсутствие сорбции метионина обусловлено практически полной диссоциацией кальциевых солей карбоновых кислот в фазе ионообменника. Матрица полиэлектролита остается ионизированной, поэтому проявляется электростатическое отталкивание сорбтива и карбоксильной группы смолы за счет чего условия сорбции резко ухудшаются.

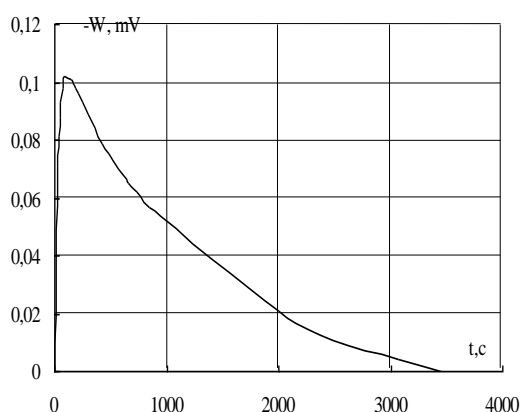
В отличие от катионов кальция ионы натрия не проявляют комплексообразующих способностей, поэтому сорбция метионина возможна по обменному механизму (см. рисунок 3.12, б). Однако попытки изучения взаимодействия метионина с КБ-2 и КБ-4 в натриевой форме, в частности изотермы

сорбции, показали, что поглощение аминокислоты происходит на уровне погрешности количественного определения метионина.

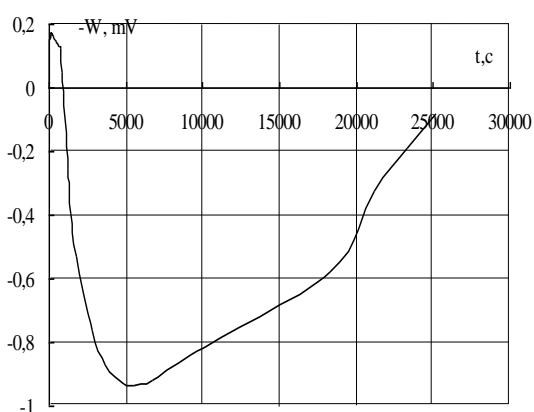
Выяснение изменений, происходящих в фазе карбоксильных ионообменников при контакте натриевой формы с раствором метионина, продолжено более чувствительными калориметрическим и ИК-спектроскопическим методами.

По термокинетическим кривым установлено, что максимальное тепловыделение при взаимодействии депротонированных форм катионообменников с раствором метионина с любым изученным рН приходится на 1-2 мин, а продолжительность процесса не превышает 2,5 ч.

Важно отметить, что при взаимодействии аминокислоты с КБ-4 происходит изменение знака теплового эффекта процесса (рисунок 3.14). В кислых и нейтральных растворах (при $\text{pH} \leq 8$) наблюдается выделение тепла, а в щелочных растворах – поглощение. Изменение знака теплового эффекта процесса происходит и в ходе развития взаимодействия метионина с КБ-4 (см. рисунок 3.14, б). Незначительная сорбция аминокислоты ионообменником заканчивается достаточно быстро, далее в течение 2 ч, вероятно, протекает очень слабое взаимодействие метионина с матрицей, сопровождающееся различными конформационными перестройками в фазе сорбента.



a



б

Рисунок 3.14 – Термокинетические кривые взаимодействия метионина с КБ-4 (Na^+) при $\text{pH}=2,4$ (*a*) и $\text{pH}=11,1$ (*б*).

Энтальпия взаимодействия метионина с обоими катионообменниками в депротонированной форме имеет достаточно низкие значения, не превышающие 2,5 кДж/моль для КБ-2 и 1,5 кДж/моль – для КБ-4 (рисунок 3.15).

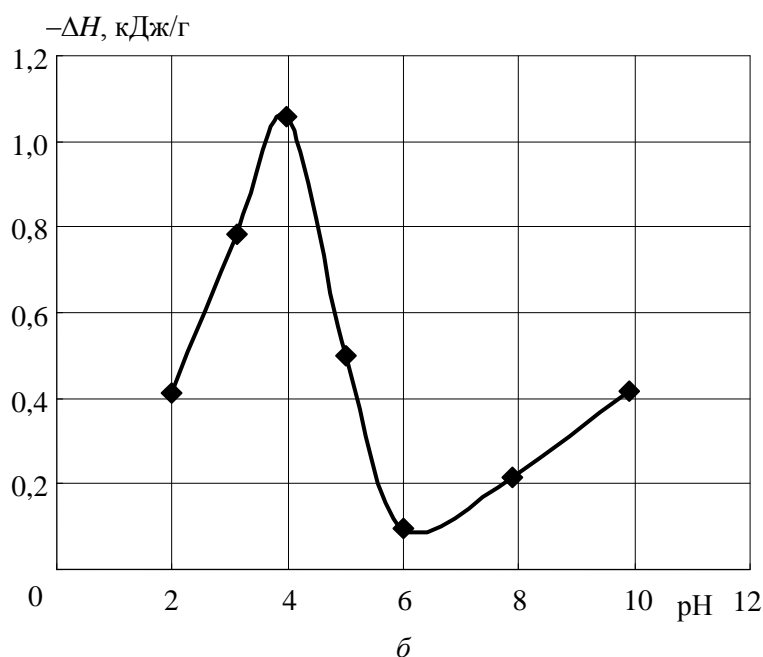
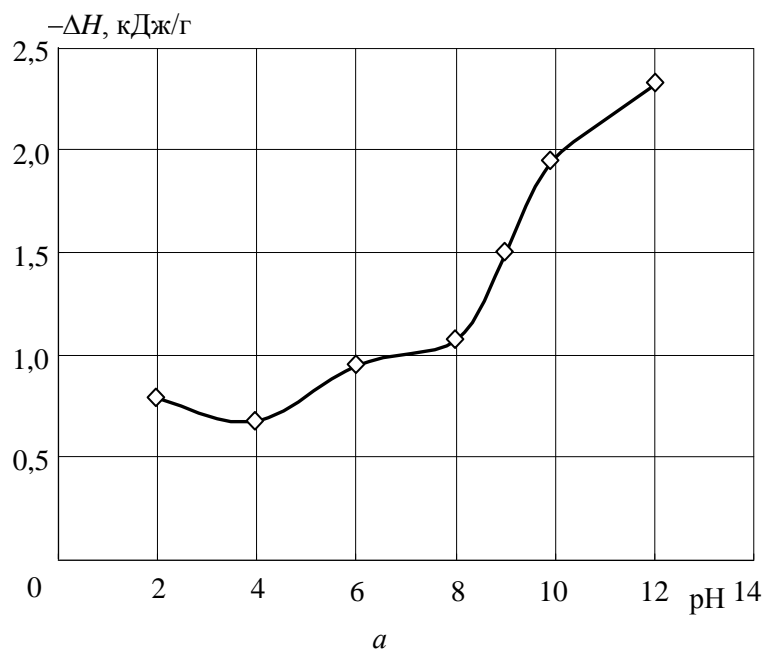
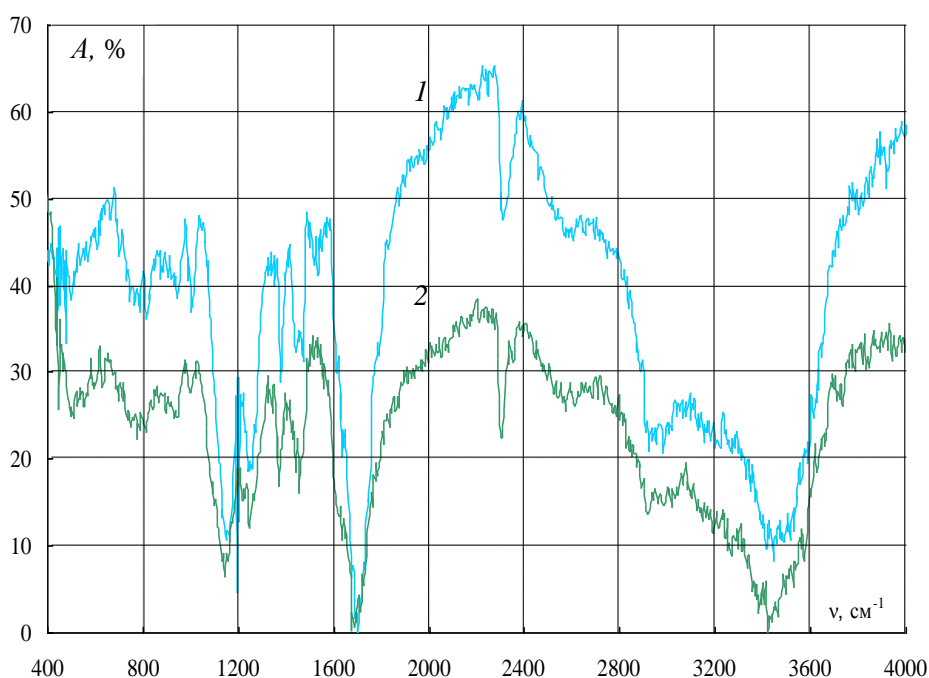


Рисунок 3.15 – Энтальпия взаимодействия L,D-метионина с КБ-2 (а) и КБ-4 (б) в депротонированной форме при различных pH и равновесной концентрации сорбтива 0,045 моль/дм³

Тепловые эффекты взаимодействия ионов метионина с КБ-2 практически монотонно увеличиваются при переходе из кислой в щелочную область и

достигают максимума к рН 12. Энтальпия взаимодействия КБ-4 с аминокислотой имеет более сложный характер зависимости от водородного показателя раствора: в области рН 4 наблюдается максимум, а в области изоэлектрической точки – минимум, но необходимо помнить, что тепловые эффекты имеют очень низкие значения и их изменения не имеют особого значения.

Незначительное взаимодействие натриевой формы катионообменников с метионином, отмечено и при проведении ИК-спектроскопических исследований. Вид спектров сорбента до и после взаимодействия с раствором метионина практически одинаков (рисунок 3.16). Малое количество метионина может поглощаться из растворов с $\text{pH} \cong 2$ по механизму ионного обмена по уравнению (3.19), что подтверждается единственными измеренными невысокими значениями COE в данной области и незначительными энтальпиями взаимодействия.



1 – до сорбции метионина; 2 – после сорбции метионина

Рисунок 3.16 – ИК-спектры КБ-4(Na^+) до и после сорбции метионина из раствора с $\text{pH} = 6,0$

Согласно диаграмме, приведенной на рисунке 2.7 при $\text{pH} < 1$ в водном растворе метионин присутствует только в виде катионов, поэтому те-

пловой эффект взаимодействия аминокислоты при этом рН соответствует энтальпии сорбции катионов метионина на карбоксильных катионообменниках (таблица 3.10). В области изоэлектрической точки тепловой эффект взаимодействия метионина с карбоксильными катионообменниками соответствует взаимодействию биполярного иона. И наконец при рН > 12 в водном растворе присутствует только однозарядный анион метионина и тепловой эффект соответствует энтальпии взаимодействия анионов аминокислоты с карбоксильными катионообменниками.

Т а б л и ц а 3.10 – Энтальпии взаимодействия (ΔH , Дж/г) карбоксильных катионообменников с метионином при 298 К

Схема взаимодействия	КБ-2 (Na ⁺)	КБ-4 (Na ⁺)
$\overline{\text{RCOO}^-} + \text{CH}_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH}_3^+ \end{matrix}$	793 ± 24	414 ± 12
$\overline{\text{RCOOH}} + \text{CH}_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH} \begin{matrix} \text{COO}^- \\ \text{NH}_3^+ \end{matrix}$	950 ± 29	94 ± 3
$\overline{\text{RCOOH}} + \text{CH}_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH} \begin{matrix} \text{COO}^- \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	1944 ± 58	417 ± 13

Величины, приведенные в таблицах 3.9 и 3.10, и значения мольных долей, образующихся в фазе ионообменников соединений (α), позволяют рассчитать по уравнениям (3.11) – (3.13) энтальпии сорбции L,D-метионина на карбоксильных катионообменниках при любом водородном показателе системы.

3.1.5 Влияние рН на распределение алифатических аминокислот между карбоксильным катионообменником и водным раствором

Согласно проведенным исследованиям водородный показатель водного раствора аминокислоты оказывает существенное влияние на характеристики сорбции карбоксильными катионообменниками. Кроме того, варьируя водородный показатель внешнего раствора, возможно разделить смеси аминокислот, катионов металлов или аминокислот с катионами металлов на ионообменнике на стадии сорбции или элюирования. В данном пункте обобщаются

сведения о влиянии рН растворов аминокислот на их сорбцию карбоксильными катионообменниками.

Получены зависимости коэффициентов распределения ионов глицина ($K_d = c_{г,ак} / c_{с,ак}$) между карбоксильными катионообменниками в протонированной форме и водным раствором от рН среды (рисунок 3.17). Аналогично приведенным выше выводам в интервале $3 < \text{pH} < 8$ коэффициенты распределения глицина имеют величины меньше 1, то есть поглощение из раствора незначительно. С ростом рН до 10 или 11 происходит значительное увеличение коэффициентов распределения, то есть активное поглощение наступает в области присутствия анионов глицина. Однако затем отмечено некоторое снижение коэффициентов распределения, для КБ-2 в большей степени, чем для КБ-4. Поскольку константы кислотно-основного равновесия карбоксильных ионообменников различаются почти на порядок, ионизация сорбентов происходит с разницей примерно на единицу рН и аминокислота в меньшей степени сорбируется частично депротонированными полиэлектролитами.

Зависимости коэффициентов распределения глицина между натриевой формой карбоксильного катионообменника и водным раствором от водородного показателя среды показаны на рисунке 3.18. В узкой сильнокислой области коэффициенты распределения немного превышают 1 за счет сорбции глицина только в катионной форме в результате электростатического взаимодействия ионизированного полиэлектролита с положительно заряженными ионами. Затем в широком интервале водородного показателя $4 < \text{pH} < 8$ коэффициенты распределения ниже 1, и содержание глицина в ионообменнике незначительное. Максимум K_d глицина для обоих катионообменников наблюдается при рН 10, что вероятно объясняется сорбцией биполярного иона аминокислоты, свободного от межмолекулярных взаимодействий с катионами в растворе на натриевой отрицательно заряженной матрице. Наконец при $\text{pH} > 10$ с уменьшением количества биполярных ионов и увеличением анионов отмечено снижение коэффициентов распределения глицина между ионизированным катионообменником и водным раствором.

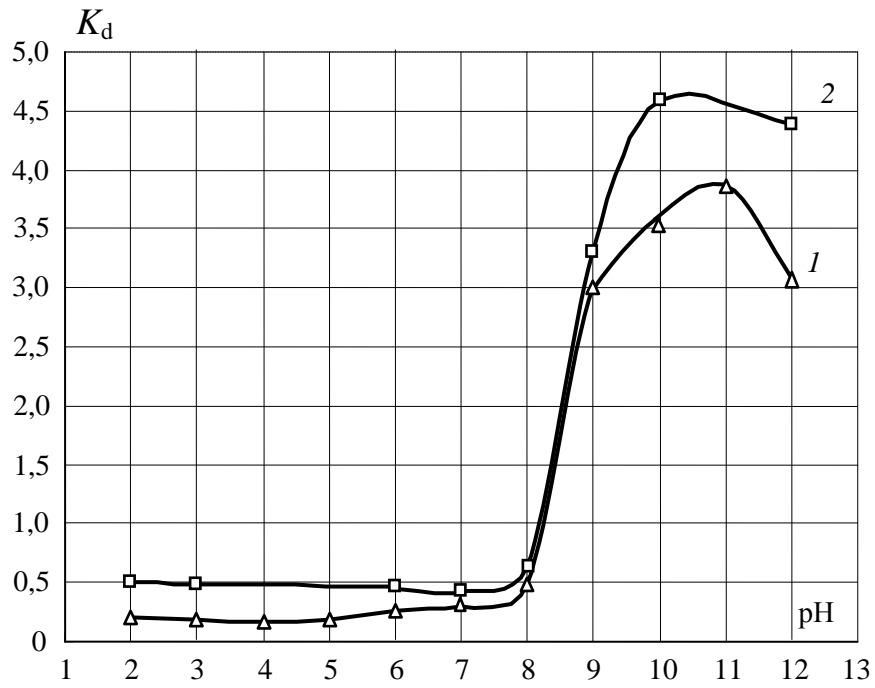


Рисунок 3.17 – Коэффициенты распределения глицина между КБ-2 (1) или КБ-4 (2) в протонированной форме и водным раствором с различным рН

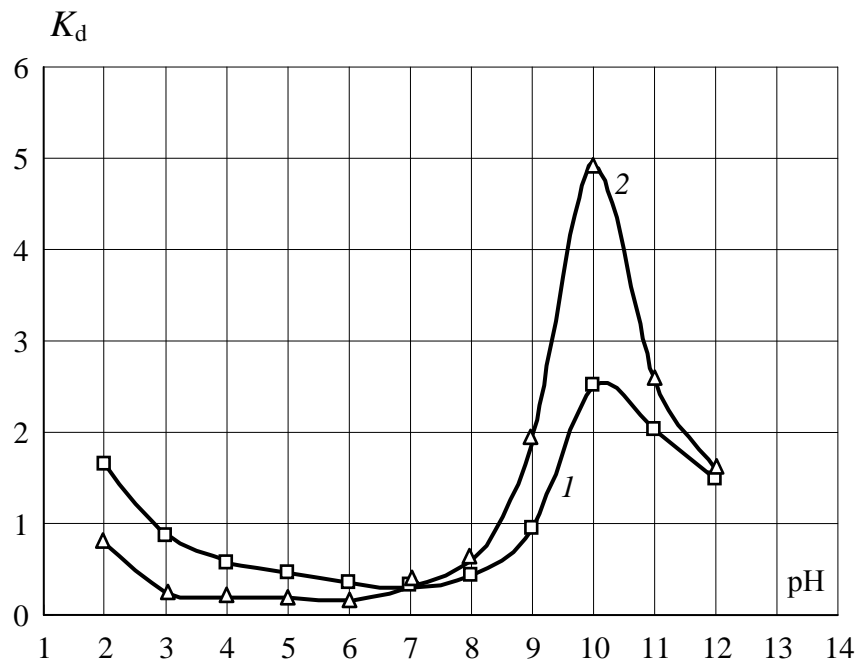


Рисунок 3.18 – Коэффициенты распределения глицина между КБ-2 (Na^+) (1) или КБ-4 (Na^+) (2) и водным раствором с различным рН

Изменение характера сорбционных взаимодействий при различной кислотности внешнего раствора достаточно хорошо отражается видом ИК-спектров, пример которых показан на рисунке 3.19.

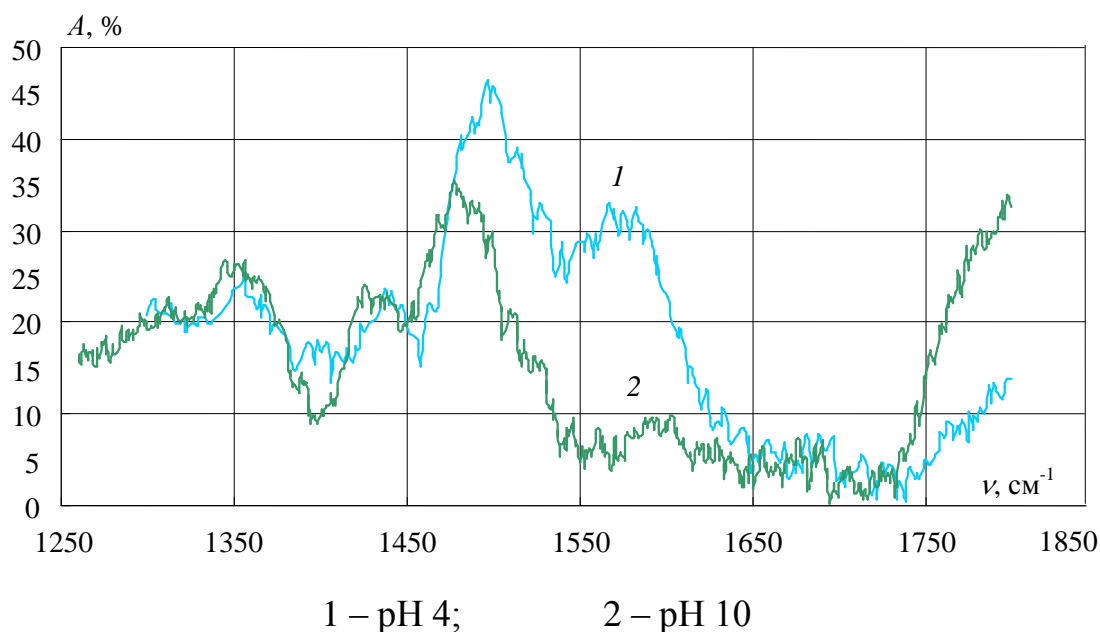


Рисунок 3.19 – ИК-спектры КБ-2 после сорбции глицина на протонированной форме

В зависимости от ионной формы аминокислоты, преимущественно поглощенной катионообменником, спектры имеют некоторые отличия. Например, на ИК-спектрах КБ-2 после сорбции глицина из раствора с рН 4,0 появляются максимумы в области $1580-1610 \text{ см}^{-1}$, отсутствующие после сорбции глицина из раствора с рН 10,0. Изменение характеристических полос в спектрах сорбента свидетельствует об изменении формы противоиона при поглощении его из растворов с различным водородным показателем.

Таким образом, установлены общие закономерности сорбции на обоих катионообменниках в протонированной и депротонированной формах. При сорбции из кислых и нейтральных растворов ($4 < \text{pH} < 8$) коэффициенты распределения имеют практически постоянное значение меньше единицы. Увеличение коэффициентов распределения происходит при сорбции из щелочных растворов в интервале рН 9 – 11.

Необходимо напомнить, что водородный показатель водного раствора оказывает существенное влияние также на термокинетические характери-

ки и энтальпию сорбции глицина на катионообменниках (см. рисунок 3.5, таблицу 3.6). Коэффициенты распределения глицина, как и энтальпии сорбции, имеют одинаковую тенденцию к увеличению при переходе из кислого в щелочной раствор, что является признаком энтальпийного характера образования ассоциатов глицина в фазе ионообменника. Можно предположить, что сорбция глицина сопровождается небольшими конформационными перестройками матрицы полимера в процессе формирования соединений аминокислоты с ионообменниками. Кроме того, поскольку ионная форма самих карбоксильных катионообменников весьма чувствительна к изменению pH внешнего раствора, необходимо учитывать изменение рабочей формы сорбента в сильнокислых и сильнощелочных средах. Особенно это заметно для протонированных катионообменников в щелочном растворе, из которого происходит проникновение гидроксид ионов в фазу сорбента с частичной нейтрализацией карбоксильных групп. Таким образом, сорбция глицина из щелочных растворов происходит не на водородной форме, а на смешанной протонированно-депротонированной форме карбоксильного катионообменника.

В работе получены коэффициенты распределения метионина между карбоксильным катионообменником в протонированной форме и водным раствором в широком интервале pH (рисунок 3.20), подтверждающие результаты, приведенные в пункте 3.1.2.

Коэффициенты распределения метионина имеют достаточно сложную зависимость от pH и большие, чем у глицина, значения практически во всем интервале. Повышенные величины K_d метионина на обоих катионообменниках отмечены при pH 2, в условиях сорбции катионов аминокислоты в интервале $3 < \text{pH} < 7$ коэффициенты распределения снижаются и затем достигают максимальных значений между карбоксильными катионообменниками в протонированной форме и щелочным раствором. В общем случае сорбция частиц аминокислоты, имеющих заряд, происходит более интенсивно, чем биполярных ионов.

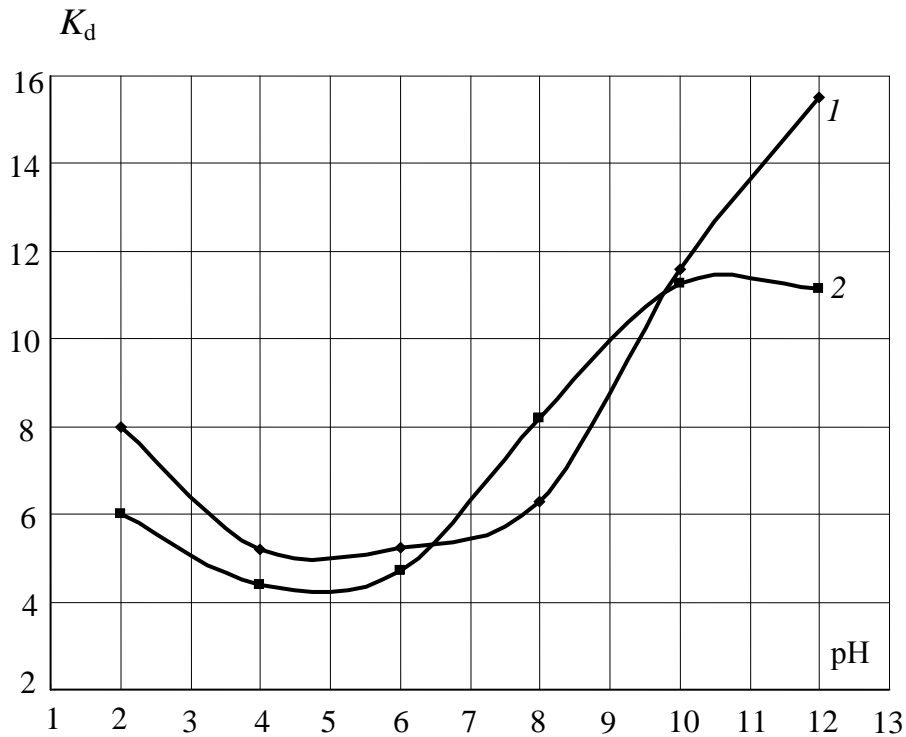


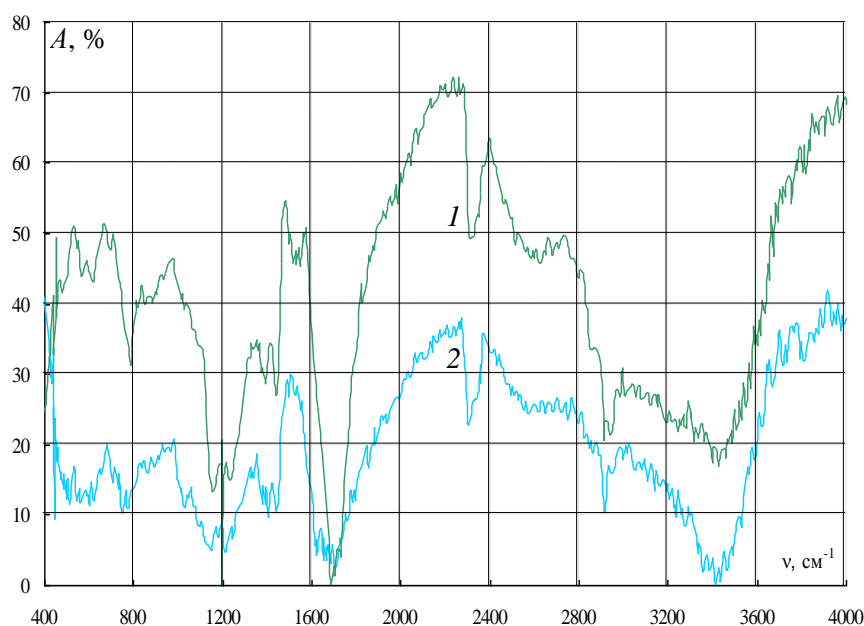
Рисунок 3.20 – Коэффициенты распределения метионина между КБ-2 (H^+) (1) или КБ-4 (H^+) (2) и водным раствором с различным pH

Таким образом, установлены закономерности влияния кислотности на сорбцию метионина протонированными карбоксильными катионообменниками КБ-2 и КБ-4: максимальная емкость наблюдается в щелочных растворах, повышенное сродство проявляет КБ-2. Из слабокислых и нейтральных растворов сорбция метионина на обоих катионообменниках снижается. Значения COE в этом интервале имеют практически постоянные величины и незначительно растут с уменьшением pH.

Как и при сорбции глицина, водородный показатель водного раствора метионина влияет на термокинетические характеристики и энтальпию сорбции аминокислоты на катионообменниках, что обусловлено изменением как природы сорбционных центров, так ионной формы сорбтива. Их благоприятное сочетание наиболее заметно для протонированной формы катионообменника в слабощелочной области. Частичная ионизация матрицы гидроксид-ионами приводит к увеличению сорбции анионов метионина не с протонированной, а со смешанной протонированно-депротонированной формой сор-

бента. Энтальпии сорбции метионина из щелочных растворов на катионообменниках имеют наибольшие величины (см. рисунок 3.11).

Изменение водородного показателя внешнего раствора, приводящее к изменению рН внутри зерна ионообменника, влияет на природу образующихся сорбционных соединений метионина, что адекватно отражается видом ИК-спектров. Характерные изменения в интенсивности пропускания в спектрах отмечены после сорбции метионина из растворов с рН 4,0 и 10,0, показанных на рисунке 3.21.



1 – рН 10,0; 2 – рН 4,0

Рисунок 3.21 – ИК-спектры КБ-2 (H^+) после сорбции L,D-метионина на протонированной форме

Интенсивности пропускания КБ-2 после сорбции метионина из раствора с рН 4,0 меньше, чем после сорбции из раствора с рН 10,0, что свидетельствует об увеличении количества сорбата, поглощенного из щелочного раствора, что ранее было установлено сорбционным методом. Кроме различия в интенсивности, обнаружены новые характеристические полосы в спектрах после сорбции метионина из кислого или щелочного растворов в области

1100 – 2800 см^{-1} , что свидетельствует об изменении природы сорбционного соединения и поглощении либо катиона, либо биполярного иона.

При сравнении K_d (см. рисунок 3.20) и ΔH (см. рисунок 3.11) сорбции метионина на исследуемых катионообменниках обнаружено, что энтропийная составляющая близка для всех форм в соответствующей кислотности раствора, наибольшее изменение обнаружено при взаимодействии метионина с КБ-2 (H^+) при pH 10,0. Подобное соотношение термодинамических величин, вероятно, объясняется схожестью органической природы сорбента и сорбата, поэтому конформационная составляющая сорбции не играет существенной роли. Однако поскольку размер молекулы метионина немного больше, чем глицина, энтропийная составляющая энергии несколько выше при сорбции метионина, чем глицина.

3.1.6 Влияние ионной формы и марки карбоксильных катионообменников на сорбцию аминокислот

В работе установлено, что катионообменники КБ-4 и КБ-2 в протонированных формах поглощают глицин практически в равных количествах: сорбционные емкости близки и увеличиваются в щелочных растворах. Изменения в положении функциональных групп ионообменников более значимы при сорбции метионина, чем глицина, поскольку молекула метионина имеет несколько больший размер. Смола марки КБ-4 является более эффективным сорбентом для выделения метионина.

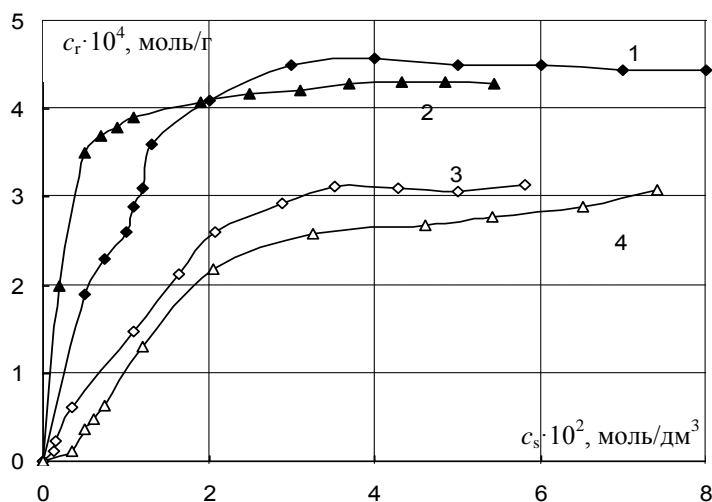
В депротонированной форме обе марки смолы поглощают глицин в большем количестве из щелочных растворов, а меньшем – из нейтральных, при этом сохраняется закономерность: КБ-4 (Na^+) сорбирует больше глицина, чем КБ-2 (Na^+). Однако с практической точки зрения депротонированные ионообменники имеют мало перспектив для выделения глицина. Кальциевая и натриевая формы обоих марок катионообменников практически не сорбируют метионин.

Высказанные закономерности проявляются в различии спектров после сорбции глицина или метионина двумя карбоксильными катионообменниками. Сорбентам в протонированной форме свойственна ассоциация карбоксильных групп за счет водородных связей и наличие жесткого каркаса, что, несомненно, отражается на природе сорбционных центров и образующихся соединений. Введение аминокислот в фазу сорбента разрушает его межчастичные связи [6, 98]. На ИК-спектрах отражается образование гидратных оболочек гидрофильных аминогрупп биполярных ионов аминокислот с более прочной связью молекул воды, чем между молекулами растворителя межгранульного пространства.

В работе предпринята попытка оценить влияние матрицы карбоксильного катионообменника, изменяющейся за счет природы кросс-агента, на сорбционные характеристики аминокислоты сравнением слабокислотных карбоксильных катионообменников гелевой структуры промышленного КБ-2 и опытного КБ-2э, полученного сополимеризацией метакриловой кислоты и дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ).

Введение в матрицу сорбента в качестве мостикообразователя ДВЭДЭГ приводит к образованию более гибкой пространственной сетки, что должно улучшить сорбционных характеристик опытного ионообменника по сравнению с промышленным КБ-2. Кроме того, изменение сорбционных свойств может быть вызвано проявлением электронодонорных свойств атомов кислорода, присутствующего в сшивающем агенте. Такое предположение выдвинуто по аналогии с описанными в работе [444] сорбционными свойствами ионообменника КБ-2Т, который имеет в качестве сшивающего агента тетравиниловый эфир пентаэритрита (ТВЭПЭ).

Изотермы сорбции и сорбционные характеристики протонированных форм катионообменников по катионам глицина и α -аланина представлены на рисунке 3.22 и в таблице 3.11.



1 – Gly⁺ на КБ-2Э; 2 – Ala⁺ на КБ-2Э; 3 – Gly⁺ на КБ-2; 4 – Ala⁺ на КБ-2

Рисунок 3.22 – Изотермы сорбции катионов глицина и α -аланина на карбоксильных катионообменниках при 298 К

Т а б л и ц а 3.11 – Характеристики сорбции глицина и α -аланина на КБ-2 и КБ-2Э при 298 К

Катионо-обменник	k		COE, ммоль/г		I/K_d	
	Gly ⁺	Ala ⁺	Gly ⁺	Ala ⁺	Gly ⁺	Ala ⁺
КБ-2	0,21	0,17	0,36	0,32	0,08	0,06
КБ-2Э	0,26	0,26	0,43	0,43	0,10	0,08

Установлено, что на опытном образце происходит некоторое увеличение количества сорбируемых аминокислот, возрастают равновесные характеристики: коэффициенты сорбционного равновесия, коэффициенты распределения и сорбционная емкость. Сделано предположение, что подвижные «мостики» длинноцепного сшивающего агента ДВЭДЭГ делают более доступными функциональные группы катионообменника, что способствует и ионообменному поглощению аминокислот, и образованию сорбат-сорбатных ассоциатов.

Необходимо отметить, что структура гелевого ионообменника КБ-2 оказывает влияние на поглощение аминокислот с различной длиной углеводородного радикала в области насыщения, а пористого КБ-2Э – в области

низких степеней заполнения. Так, КБ-2 имеет более высокую емкость по глицину, чем по α -аланину, а на КБ-2э сорбция значительно различается в линейной области изотермы.

Опытный катионообменник КБ-2э благодаря дополнительным электронодонорным атомам кислорода сшивающего агента, высокой проницаемости и снижению жесткости полимерного каркаса не уступает промышленному катионообменнику КБ-2 по сорбционным характеристикам к аминокислотам. Смола марки КБ-2э может достаточно эффективно заменить КБ-2 при выделении и концентрировании аминокислот и в целом биологически активных веществ из водных растворов.

Проведенные исследования позволили установить, что сорбция глицина эффективнее происходит из щелочных растворов на протонированной форме карбоксильных катионообменников КБ-2 и КБ-4. В фазе депротонированного катионообменника происходит образование малого количества сорбционных соединений глицина, вероятно, вследствие кулоновского притяжения. Низкие значения энтальпий сорбции глицина на натриевой форме ионообменников в области $8 < \text{pH} < 10$ также свидетельствуют о незначительном поглощении ионов глицина ионизированным катионообменником. Из таких растворов может поглощаться лишь биполярный ион, а сорбция анионов осложнена вследствие электростатического отталкивания. Незначительное увеличение количества сорбированного глицина отмечено из сильнокислых растворов при $\text{pH} \cong 2$.

Сорбция метионина на карбоксильных катионообменниках в протонированной форме протекает интенсивнее, чем глицина. Максимальное поглощение L,D-метионина установлено, как и глицина, из щелочных растворов. Для анионов метионина отмечено увеличение емкости сорбента, достигающее максимума при $\text{pH} 10 - 12$. Смола марки КБ-4 является более эффективным сорбентом для выделения метионина, чем КБ-2. Так же как и при сорбции глицина, увеличение количества метионина в фазе обоих ионообменни-

ков отмечено при рН близких к 2, то есть при поглощении катионов аминокислоты. Сорбция метионина на кальциевой и натриевой формах катионообменников практически не происходит, что обусловлено плохой комплексообразующей способностью кальция и ионизацией матрицы катионообменника в депротонированной форме. Отсутствие значимой сорбции аминокислот ионизированными карбоксильными катионообменниками объясняется невозможностью дополнительного необменного поглощения за счет межмолекулярных взаимодействий сорбат-сорбат и сорбат-матрица сорбента. На протонированной форме напротив основное количество аминокислоты удерживается в фазе ионообменника именно за счет необменной сорбции.

Влияние ионной формы карбоксильных катионообменников на сорбцию алифатических аминокислот имеет одинаковую тенденцию для обеих аминокислот: простейшей – глицина и обладающей свойствами ПАВ – метионина. Сорбционные емкости карбоксильных катионообменников по обоим аминокислотам увеличивается от натриевой к водородной форме, *СОЕ* по метионину увеличивается в ряду натриевая – кальциевая – водородная формы. Значения коэффициентов сорбционного равновесия свидетельствуют о большем сродстве глицина и метионина к протонированной форме КБ-4. Анализ проведенных исследований позволяет сделать вывод, что сорбция аминокислот на КБ-2 (H^+) и КБ-4 (H^+) протекает со сменой характера сорбционного взаимодействия с ростом степени заполнения ионообменника сорбентом. На натриевой форме возможно лишь необменное поглощение за счет кулоновского притяжения, на водородной форме после модификации сорбента небольшим количеством аминокислоты, поглощенной по ионообменному механизму, дальнейшая сорбция протекает за счет специфических взаимодействий между аминокислотой и матрицей, включающих гидрофильные и гидрофобные эффекты.

С применением калориметрического метода установлены симбатные зависимости от рН в широком интервале между энтальпиями сорбции аминокислот на карбоксильных катионообменниках и коэффициентами сорбции-

онного равновесия. Энтальпийная составляющая энергии сорбции несколько ниже для метионина, чем глицина. Увеличение энтропийной составляющей при поглощении метионина, вероятно, обусловлено увеличением размера молекулы метионина и наличием у него гидрофобного радикала при схожей органической природе сорбента и сорбата.

Целесообразно напомнить, что первые работы по изучению сорбции БАВ ионообменниками – Г.В. Самонова [7], Л.К. Шатаевой [6], Г.С. Либинсона [102] и др., были посвящены именно карбоксильным сорбентам. Сравнение полученных в настоящей работе характеристик сорбционных систем «карбоксильные ионообменники – алифатические аминокислоты глицин и метионин» с изученными ранее системами «сульфакатионообменник – ароматических аминокислоты» [334] и «высокоосновный анионообменник – ароматические и гетероциклические аминокислоты» [345] показало преимущество КБ-2 и КБ-4 при выделении аминокислот из растворов с различным водородным показателем. Так, коэффициент распределения, изученных в работе [334] биполярных ионов аминокислот на КУ-2, сопоставим с коэффициентом распределения глицина и ниже в два раза K_d метионина, возможности выделения других ионных форм в работе Д.Л. Котовой не рассматриваются. Сорбция же анионов аминокислот на АВ-17-2п протекает со значительно более низкими коэффициентами равновесия обмена, чем на карбоксильных ионообменниках.

3.2 Сорбция алифатических аминокислот на фосфорнокислых катионообменниках

Тип химического или межчастичного взаимодействия в ионообменнике определяется природой функциональных групп полимера, степенью его протонированности и структурой полимерной матрицы. В фосфорнокислых ионообменниках количество равновесий химической и нехимической природы значительно больше, чем в карбоксильных. Кроме межчастичных сорбент-сорбатных и сольватных взаимодействий, реализуются также кислот-

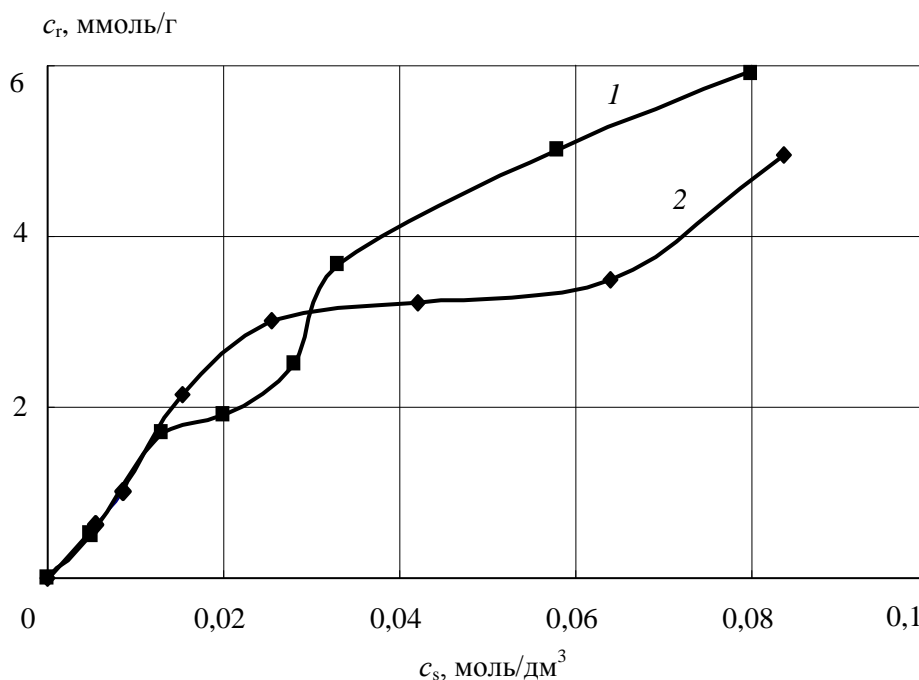
но-основные двухступенчатые равновесия, причем константы равновесия в фазе сорбента и растворе, как правило, сильно отличаются друг от друга. При определенных условиях в фазе комплексообразующих ионообменников осуществляются все виды взаимодействий. С многозарядными катионами фосфорнокислые ионообменники могут образовывать комплексные соединения или ионитные комплексы

3.2.1 Сорбция метионина на фосфорнокислых катионообменниках в протонированной форме

Методом переменных концентраций в работе получены изотермы сорбции L,D-метионина на фосфорнокислом ионообменнике КРФ-5п из кислого и щелочного растворов, пример которых приведен на рисунке 3.23. Выбор области рН для изотерм сорбции обусловлен, с одной стороны, присутствием в водном растворе преимущественно одной ионной формы аминокислоты, а с другой стороны, установленными для карбоксильных ионообменников водородными показателями с эффективными сорбционными характеристиками по метионину.

Согласно полученным изотермам при низких концентрациях сорбтива поглощение метионина при обоих значениях рН происходит в одинаковой степени. С ростом концентрации аминокислоты в равновесном растворе изотермы выходят на незначительное плато, после него наблюдается увеличение содержания метионина в ионообменнике. Такой вид изотерм сорбции не наблюдался для карбоксильных ионообменников, как отмечалось, они относились к I типу по классификации IUPAC. Кривые на фосфорнокислом ионообменнике относятся ко II типу. При низких концентрациях сорбтива изотермы выпуклые, что может свидетельствовать о преимущественном взаимодействии ионов метионина с функциональными группами сорбента по механизму ионного обмена. После модификации активных центров сорбента противоионами метионина происходит изменение вида зависимости, что может

характеризовать иную природу сорбционных взаимодействий или тип образующихся соединений в фазе ионообменника.



1 – рН 2,0; 2 – рН 11,0

Рисунок 3.23 – Изотермы сорбции метионина из растворов на протонированной форме КФР-5п при 298 К

В практике описания подобного рода сложных равновесий формально применяют закон действующих масс без учета коэффициентов активности компонентов в обеих фазах. К аппроксимации равновесия сорбции в статических условиях применены как феноменологические модели [253], так и специальные уравнения ионного обмена Кокотова и Савицкой [362, 443, 446] и сорбции биполярных соединений Либинсона [102], приведенные в таблице 2.9. Получены коэффициенты или константы уравнений и определены коэффициенты корреляции с экспериментальными данными (приложение А, таблица А1). Оптимальные изотермы применены для писания изучаемых систем и нахождения емкостей сорбентов и коэффициентов обмена.

Полученные кривые описаны изотермами Ленгмюра - Фрейндлиха в линейной форме (2.11), позволяющими количественно оценить многокомпонентную сорбцию на энергетически однородных поверхностях. Данное урав-

нение содержит три неизвестных константы, поэтому их нахождение проведено по процедуре минимизации с помощью программы Origin 7.5. Величины достоверности R^2 для данного уравнения составляют 96-99 %.

Поскольку сделано предположение об изменении природы сорбционных взаимодействий с ростом степени заполнения ионообменника метионином, проведено отдельное описание начального участка изотермы. Определение сорбционной обменной емкости ионообменников по биполярному иону и аниону аминокислоты проводили по уравнениям:

$$\frac{1}{c_r^\pm} = \frac{1}{COE_\pm} + \frac{1}{COE_\pm \cdot \tilde{k}_\pm \cdot c_s^\pm}, \quad (3.23)$$

$$\frac{1}{c_r^-} = \frac{1}{COE_-} + \frac{1}{COE_- \cdot \tilde{k}_- \cdot c_s^-}, \quad (3.24)$$

где \tilde{k}_i ($\tilde{k}_\pm, \tilde{k}_-$) – коэффициенты сорбционного равновесия отдельных ионных форм аминокислоты; COE_i (COE_\pm, COE_-) – сорбционная обменная емкость ионообменника по соответствующему иону аминокислоты.

Уравнения (3.23) и (3.24) применены для описания сорбции метионина из растворов с определенным рН. Эти области выбраны таким образом, чтобы аминокислота в растворе находилась лишь в одной ионной форме: биполярный ион метионина присутствует в растворе при рН 4,0 -7,0, анион – рН > 10,5. Полученные в этих условиях изотермы можно считать изотермами сорбции моноионных форм аминокислоты.

Выбрать область рН, в которой в растворе присутствовал бы только катион метионина, достаточно сложно. Для описания сорбции катиона использован подход, предложенный Либинсоном для бифункциональных соединений, и получена зависимость равновесных концентраций в двух фазах из уравнений материального баланса аминокислоты в различных ионных формах для раствора и сорбента. Для расчета COE_+ использовали уравнение сорбции метионина в двух ионных формах – катиона и биполярного иона:

$$COE = (COE_+ + COE_{\pm}) = \frac{\tilde{k}_+ \cdot c_s \cdot c_{H^+}}{c_{H^+} \cdot \tilde{k}_+ \cdot c_s + (c_{H^+}^2 + K_2 c_{H^+} + K_2 K_3)} + \frac{\tilde{k}_{\pm} \cdot c_{H^+} \cdot c_s}{c_{H^+}^2 + K_2 \cdot c_{H^+} + K_2 K_3}, \quad (3.25)$$

где c_{H^+} , – равновесная концентрация выходящих из сорбента ионов водорода; K_2 и K_3 – ступенчатые константы кислотно-основного равновесия метионина в водном растворе.

Для определения суммарной сорбционной емкости ионообменника по катиону и биполярному иону аминокислоты использовали уравнение (2.13). Разделение изотерм сорбции и анализ результатов расчетов позволили определить как характеристики сорбции ионов метионина фосфорнокислыми катионообменниками (CE_i и k), включающими обменные и необменные составляющие, так и характеристики поглощения по ионообменному механизму (COE_i и \tilde{k}_i), представленные в таблице 3.12.

Т а б л и ц а 3.12 - Характеристики сорбции ионов L,D-метионина на катионообменнике КРФ-5п (H^+) по при 298 К

Поглощаемый ион	CE_i , ммоль/г	COE_i^* , ммоль/г	\tilde{k}_i	COE_i^{**}	k
Met [±]	4,95	0,99	0,14	0,87	0,21
Met ⁻	5,70	1,12	0,27	0,98	0,41

* – COE_i определено по уравнениям (3.23) или (3.24),

** – COE_i определено по уравнению (3.25).

Согласно данным таблицы 3.12 значения сорбционных емкостей выше для аниона метионина, при этом доля обменно-поглощенной аминокислоты составляет около 18,5 % для обеих ионных форм метионина.

Для подтверждения смены природы сорбционного взаимодействия с ионообменного на необменное использовано уравнение Никольского в координатах, предложенных Кокотовым (3.9).

Подтверждено, что на КРФ-5п происходит смена природы сорбционного взаимодействия с метионином, поскольку изотермы в линейных координатах,

показанные в приложении А на рисунке А8, состоят из двух линейных участков. При низких концентрациях аминокислоты в растворе наклон линейной изотермы характерен для сорбции по ионообменному механизму. При увеличении равновесной концентрации сорбтива в кислом растворе до $0,018$ моль/дм³ и в щелочном – до $0,025$ ммоль/дм³ происходит модификация активных центров, что приводит к смене природы поглощения с изменением наклона линейной изотермы в координатах Кокотова.

Иными словами, для малых степеней заполнения сорбентов метионин характерна обменная сорбция, после некоторого насыщения активных центров – необменная или сверхэквивалентная сорбция. Поглощенная на первой стадии аминокислота становится дополнительным активным центром, принимающим в дальнейшем участие в сорбат-сорбатном взаимодействии.

Для идентификации типа образующихся в фазе ионообменника соединений методом ИК-спектроскопии исследована смола КРФ-5п в протонированной форме после сорбции анионов метионина. Полученные спектры показаны на рисунке 3.24.

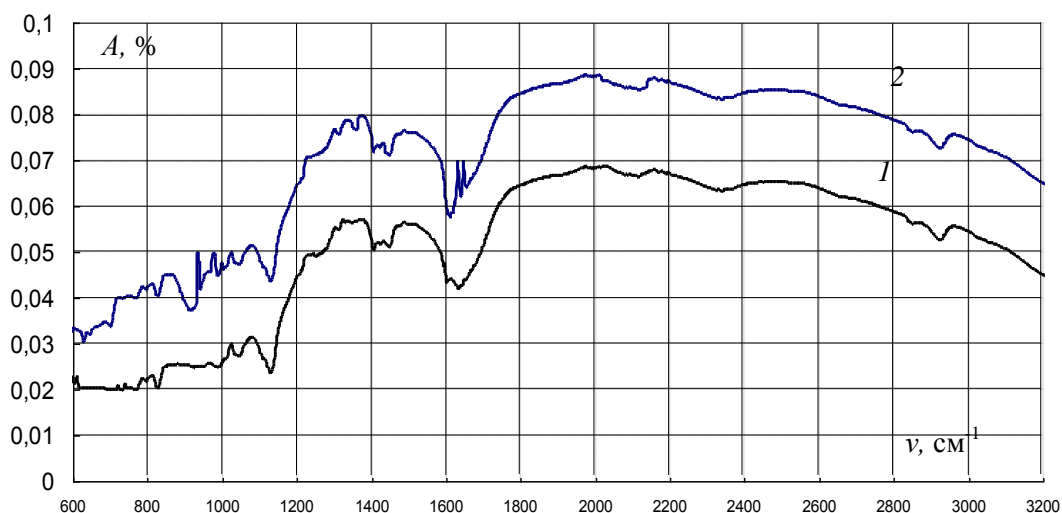


Рисунок 3.24– ИК-спектры КРФ-5п (H⁺) до (1) и после сорбции L,D-метионина из раствора с pH 10,0 (2)

После сорбции метионина из щелочного раствора на спектрах КРФ-5п появляются характерные максимумы в области $900-1000$ см⁻¹, асимметрич-

ные деформационные колебания протонированных аминогрупп в состоянии сорбированных биполярных ионов метионина проявляются в области 1630 - 1610 см⁻¹ и симметричные деформационные колебания – 1563 – 1546 см⁻¹. В области 2700-2650 см⁻¹ появляется полоса колебаний ОН-групп, характеризующая наличие водородной связи фосфоновых групп, образующейся в протонированном ионообменнике.

Важной характеристикой химических взаимодействий, отражающей энергетические изменения в системе, являются тепловые эффекты протекающих процессов. Поэтому определение энтальпий сорбции, образования комплексов в водных растворах и в ионообменнике, а также сопровождающих эти реакции процессов – набухания ионообменных материалов, нейтрализации и протонирования функциональных групп сорбента – необходимо для описания равновесий в изучаемых системах.

Ионный обмен сопровождается не очень высокими энтальпиями сорбции, если же ему сопутствуют дополнительные взаимодействия, энтальпии, как правило, увеличиваются. Для измерения тепловых эффектов использованы два типа калориметрических установок: жидкостный калориметр, работающий в изопериболическом режиме, и теплопроводящий микрокалориметр МИД-200, который пригоден для длительных сорбционных процессов.

В работе получены энтальпии набухания КРФ-5п и поглощения метионина сорбентом в протонированной форме из водного раствора с рН 11,0, приведенные в таблице 3.13.

Суммарная энтальпия взаимодействия аминокислоты с фосфорнокислым ионообменником состоит из энтальпий нескольких сопряженных процессов:

$$\Delta_{ad}H = \Delta H_{\text{exp}} - (\Delta_{dpl}H + \Delta_{dil}H_r + \Delta_{dil}H_L), \quad (3.26)$$

то есть является результатом следующих энергетических изменений: связи лиганда с функциональными группами ионообменника (ΔH_{exp}), деформации полимерной сетки при образовании сорбционных центров ($\Delta_{dpl}H$),

сольватации (или разбавления) функциональных групп ионообменника ($\Delta_{dil}H_r$) и лиганда ($\Delta_{dil}H_L$).

Т а б л и ц а 3.13– Энтальпии набухания* ($\Delta_{swel}H$) ионообменника КРФ-5п (H^+) и сорбции** ($\Delta_{ad}H$) L,D-метионина из водного раствора с рН 11,0 при 298 К

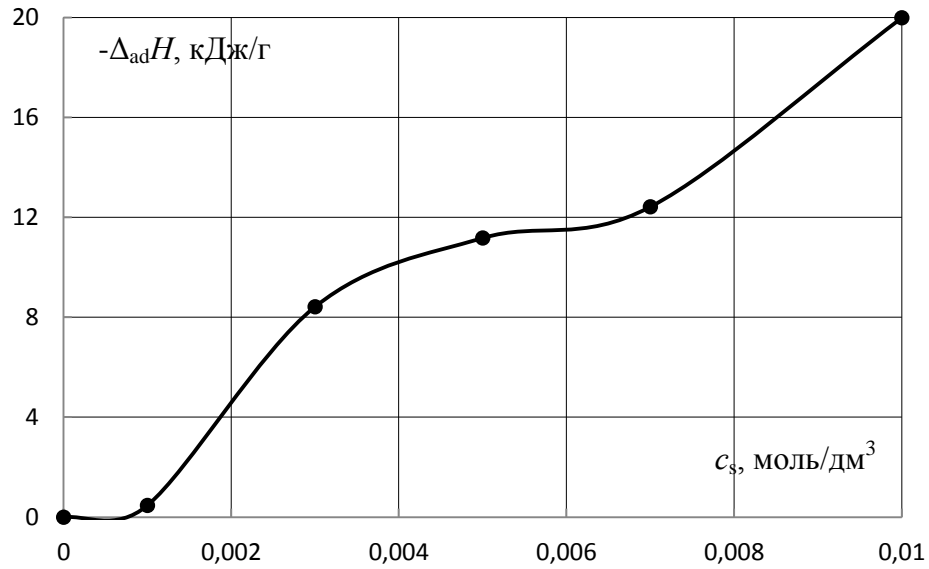
Навеска смолы, г	Концентрация метионина, моль/дм ³	ΔT , К	Q , Дж	ΔH , кДж/моль
0,1014	0	0,0018	1,003	9,89*
0,1007	0,001	0,0019	1,036	10,36**
0,1017	0,003	0,0100	5,587	18,31**
0,1021	0,005	0,0196	10,754	21,07**
0,1006	0,007	0,0286	15,714	22,31**
0,1002	0,010	0,0545	29,939	29,88**

Энтальпии сорбции метионина из растворов различной кислотности позволили определить энтальпию сорбции аниона аминокислоты на КРФ-5п, используя диаграммы распределения ионных форм и условие аддитивности функции состояния, она оказалась невысокой и равной – 11,7 кДж/г.

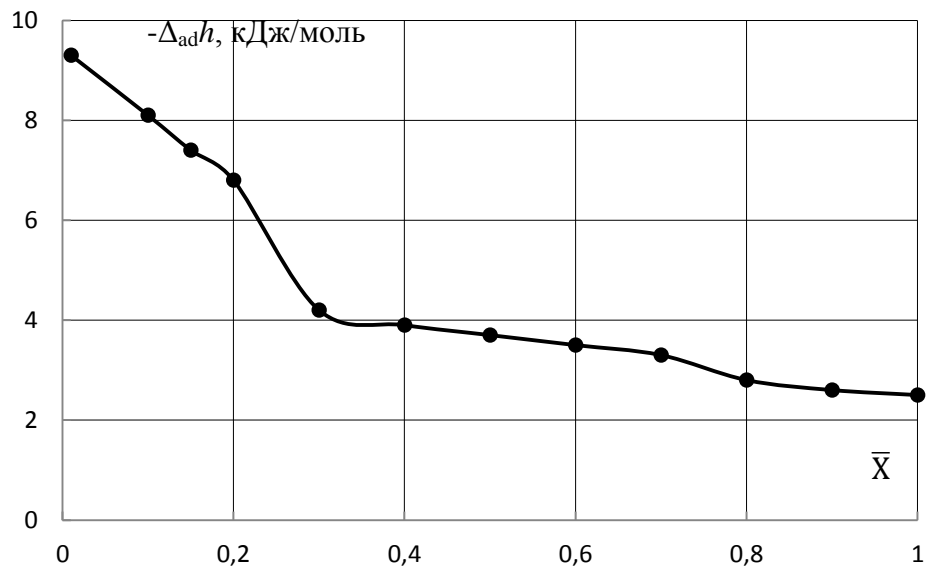
Зависимости энтальпий сорбции метионина на фосфорнокислом ионообменнике КРФ-5п в протонированной форме от концентрации сорбтива или степени заполнения аминокислотой сорбента представлены на рисунке 3.25. Отмечено совпадение вида изотерм сорбции (рисунок 3.23, кривая 2) с зависимостью интегральной энтальпии сорбции от концентрации, показанной на рисунке 3.25 а.

Зависимость дифференциальной энтальпий сорбции анионов метионина от степени заполнения КРФ-5п (\bar{X}) показывает (см. рисунок 3.25, б), что с ростом содержания органических ионов в фазе сорбента Δ_{adh} снижается, то есть нарастает эндотермичность теплового эффекта. По мере того как ионообменник поглощает все большее количество аминокислоты, на процесс сорбции начинает оказывать влияние не только взаимодействие сорбата с полимерной матрицей или ее функциональными группами, но и взаимо-

действие противоионов друг с другом. Кроме того, может также изменяться энергия электростатического взаимодействия анионов аминокислоты с фосфовыми группами из-за частичной нейтрализации заряда в процессе образования сорбционных соединений.



a

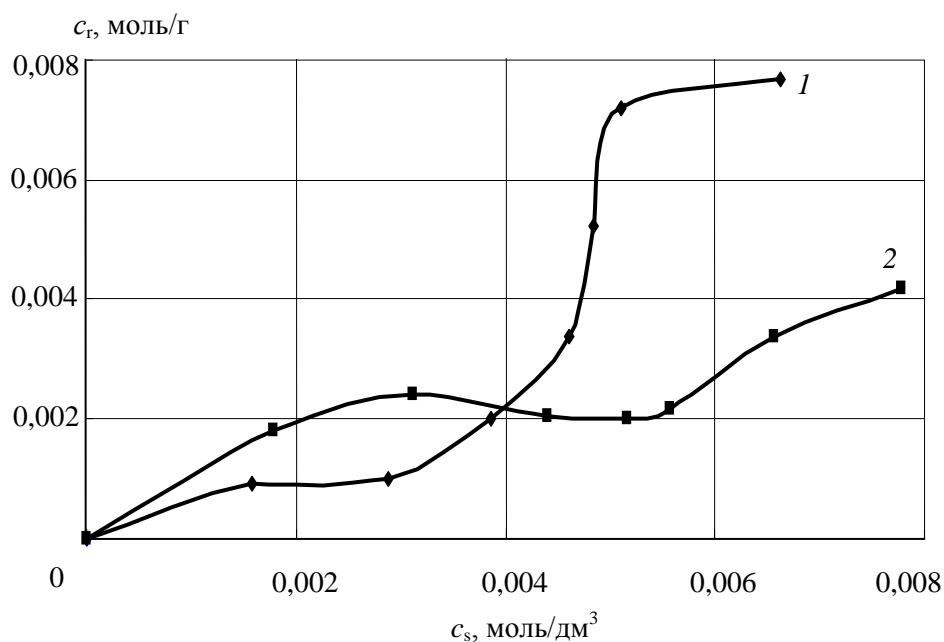


б

Рисунок 3.25 – Интегральные (*a*) и дифференциальные (*б*) энтальпии сорбции на КРФ-5п (H^+) L,D-метионина из водного раствора с рН 10 при 298 К

Энтальпии сорбции имеют симбатные изотермам сорбции закономерности изменения с ростом концентрации сорбтива, что дает возможность энергетической оценки характеристик поглощения вещества и типа взаимодействия по термохимическим данным.

Методология исследования равновесия сохранялась при изучении сорбции метионина на фосфорнокислом катионообменнике КФ-7 в протонированной форме. Полученные изотермы приведены на рисунке 3.26.



1 – pH 1,9; 2 – pH 11,5

Рисунок 3.26 – Изотермы сорбции L,D-метионина на КФ-7 (H^+) при 298 К

При низких концентрациях метионин интенсивнее поглощается в форме аниона, чем биполярного иона, с увеличением концентрации более высокая сорбция наблюдается из кислого раствора. Сделано предположение, что на моноформу полимера аминокислота сорбируется по ионообменному механизму. После незначительной модификации активных центров противоионами метионина сорбция происходит по необменному механизму за счет сорбат-сорбатных взаимодействий. Аналогичные выводы сделаны и для сорбции метионина фосфорнокислым катионообменником КРФ-5п.

По классификации IUPAC данные изотермы, так же как и изотермы КРФ-5п, относятся ко II типу. Определение сорбционной емкости проводили

по линейной форме уравнения Ленгмюра-Фрейндлиха (2.11), описание начального участка изотерм – с использованием уравнений (3.23) – (3.25) (приложение А, рисунок А10). Коэффициенты корреляции находились в интервале 0,97 – 0,98 (см. приложение А, таблицу А1). Оценка изменения природы сорбционных взаимодействий однозарядных ионов метионина проведена с использованием уравнения (3.9) (приложение А, рисунок А11).

Сорбционные характеристики фосфорнокислого ионообменника КФ-7 по метионину: смешенные (обменные и необменные) (CE_i и k) и по ионообменному механизму (COE_i и \tilde{k}_i) представлены в таблице 3.14.

Т а б л и ц а 3.14 - Характеристики сорбции ионов L,D-метионина на ионообменнике КФ-7 (H^+) при 298 К

Поглощаемый ион	CE_i , ммоль/г	COE_i^* , ммоль/г	\tilde{k}_i	COE_i^{**}	k
Met [±]	3,84	0,69	0,20	-	0,12
Met ⁻	3,93	0,71	0,25	0,84	0,18

* – COE_i определено по уравнениям (3.23) или (3.24),

** – COE_i определено по уравнениям (3.25).

Сорбционные емкости и обменные емкости ионообменника по анионам и биполярным ионам метионина соизмеримы, коэффициенты сорбционного равновесия различаются незначительно.

Идентификация соединений, образующихся в фазе катионообменника КФ-7 после сорбции анионов метионина, проведена методом ИК-спектроскопии. Полученные спектры представлены на рисунке 3.27. Поскольку водородная связь между фосфовыми группами сильнее, чем между карбоновыми группами, в спектрах проявляется полоса колебаний в области 2700-2650 cm^{-1} , характеризующая протонированные ОН-группы. После сорбции аниона метионина в ИК-спектрах КФ-7 появляются максимумы в области 900-1000 cm^{-1} , также полосы колебаний аминогрупп сорбированной аминокислоты в областях 1563 – 1546 cm^{-1} и 1630 – 1610 cm^{-1} .

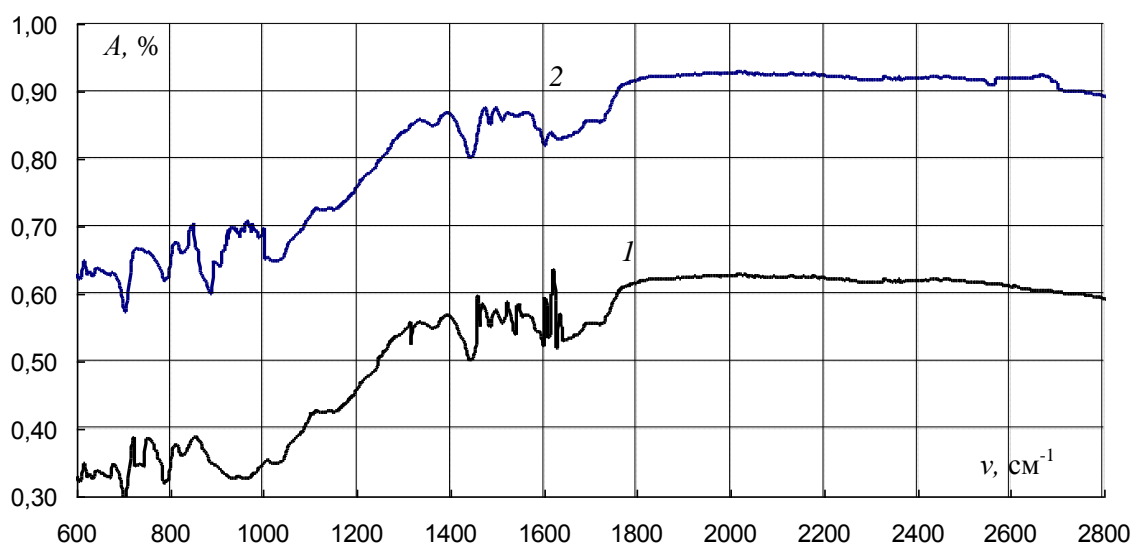
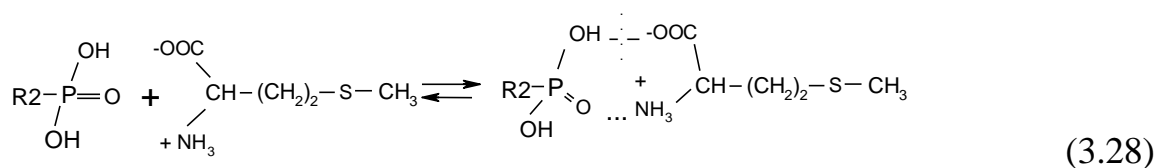
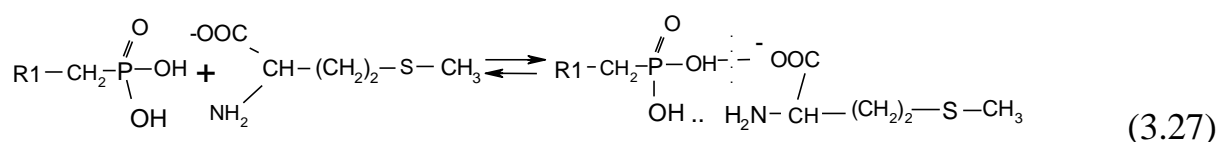


Рисунок 3.27– ИК-спектры КФ-7 (H^+) до (1) и после сорбции L,D-метионина из раствора с рН 10,0 (2)

Несмотря на двукратное превышение количества ионогенных групп на ячейку матрицы полимера в КРФ-5п по сравнению с КФ-7, значения сорбционной емкости в обоих случаях соизмеримы. Это позволило предположить, что сорбция аминокислоты на фосфорнокислых катионообменниках определяется расположением активных групп в матрице сорбента и формой поглощаемой аминокислоты, строение же матрицы полимера слабо влияет на равновесные сорбционные характеристики.

В фазе протонированных ионообменников КРФ-5п и КФ-7 могут реализовываться следующие равновесия:



Сорбция по ионообменному механизму как аниона, так и биполярного иона метионина, происходит с переносом выходящего протона от фосфоновой

группы полиэлектролита к карбоксильной группе аминокислоты по уравнению (3.27). Кроме того, возможно образование дополнительной координационной связи аминогруппы с фосфорильным или гидроксильным кислородом функциональной группы ионообменника согласно уравнению (3.28).

Тепловые эффекты набухания КФ-7 в протонированной форме и сорбции метионина из водного раствора с рН 10,0, определенные методом прямых измерений на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре и калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой, представлены в таблице 3.15.

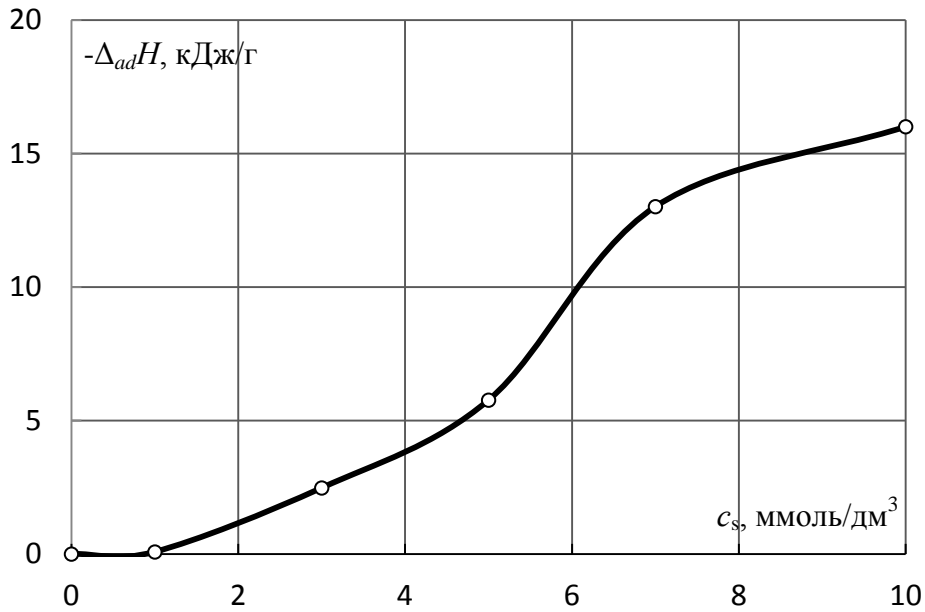
Т а б л и ц а 3.15 – Энтальпии набухания* ($\Delta_{swel}H$) ионообменника КФ-7(H^+) и сорбции** ($\Delta_{ad}H$) L,D-метионина из водного раствора с рН 10,0 при 298 К

Навеска смолы, г	Концентрация метионина, моль/дм ³	ΔT , К	Q , Дж	ΔH , кДж/моль
0,1011	0	0,0017	0,865	8,56*
0,1009	0,001	0,0009	0,468	4,63**
0,1002	0,003	0,0040	2,115	7,03**
0,1003	0,005	0,0098	5,178	10,32**
0,1010	0,007	0,0262	13,839	19,57**
0,1040	0,010	0,0406	21,391	20,57**

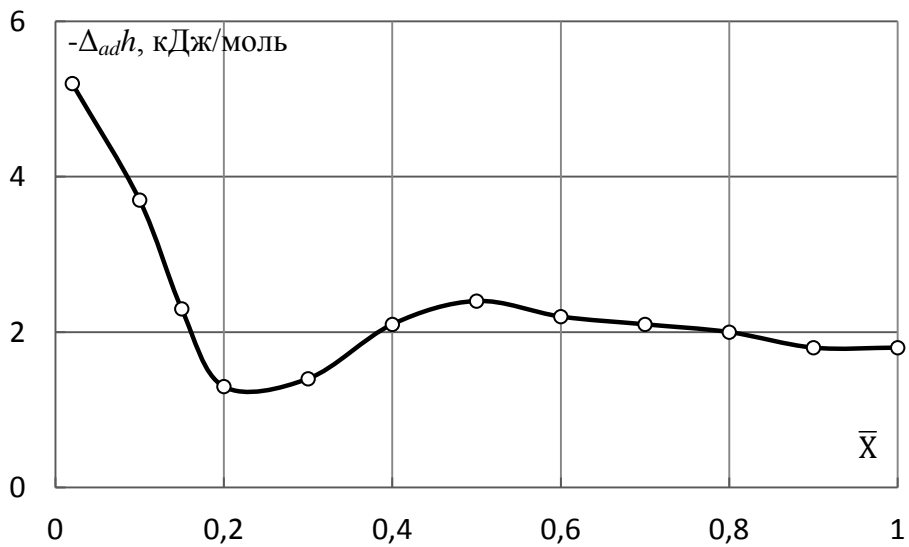
Энтальпия сорбции аниона метионина на КФ-7, определенная с использованием диаграммы распределения ионных форм и условия аддитивности, оказалась равной $-8,3$ кДж/г и ниже энтальпии сорбции на КРФ-5п.

Зависимости дифференциальной энтальпии сорбции анионов метионина от степени заполнения КФ-7 и интегральной энтальпии от концентрации метионина имеют сложный характер (рисунок 3.28).

При низких концентрациях наблюдается невысокий эндотермический эффект, с ростом содержания органических ионов в фазе сорбента $\Delta_{ad}H$ переходит в экзотермическую область.



а



б

Рисунок 3.28 – Интегральные (а) и дифференциальные (б) энтальпии сорбции метионина на КФ-7 из водного раствора с рН 10 при 298 К

Сравнение энтальпий сорбции метионина фосфорнокислыми катионообменниками КРФ-5п и КФ-7 в протонированных формах, приведенных в таблицах 3.13, 3.15 и на рисунках 3.25, 3.28 показало, что при одинаковых концентрациях сорбтива или степенях заполнения сорбентов аминокислотой

величины $\Delta_{ad}H$ на КФ-7 несколько ниже, чем на КРФ-5п. Как известно, изменение в строении матрицы ионообменника может оказывать сложное влияние на энергетические характеристики сорбции. В данном случае различия в энтальпиях сорбции, вероятно, связаны со стерическими затруднениями, возникающими при координации ионогенными группами КРФ-5п.

3.2.2 Влияние природы фосфорнокислых катионообменников на сорбцию метионина

В работе установлено, что строение матрицы полимеров оказывает незначительное влияние на равновесные сорбционные характеристики фосфорнокислых катионообменников по метионину. Напомним, что КРФ-5п представляет собой фосфорилированный сополимер стирола с *n*-дивинилбензолом, а КФ-7 является продуктом сополимеризации ди- β, β' -хлорэтилового эфира винилфосфоновой кислоты, винилацетата и дивинилбензола с последующим омылением эфирных групп (см. пункте 2.1.1). На одну элементарную полимерную ячейку в катионообменнике КРФ-5п приходится две ионогенные группы – $\text{PO}(\text{OH})_2$, а в КФ-7 - только одна, полная сорбционная емкость КРФ-5п выше в 1,5 раза, чем ПОЕ КФ-7, а константы кислотно-основного равновесия различаются на порядок.

Однако данные различия слабо сказываются при сорбции метионина. Сорбционные обменные емкости по аминокислоте и коэффициенты ионообменного равновесия близки, некоторые различия обнаружены в суммарных сорбционных емкостях. Для катионообменника с большим количеством функциональных групп (КРФ-5п) они выше, чем для сорбента с меньшим количеством ионогенных групп (КФ-7) и по биполярному иону, и по аниону метионина. Причем различия в ПОЕ сорбентов существенно выше, чем в СЕ по метионину. Данное несоответствие, вероятно, объясняется низкой способностью фосфоновых групп КРФ-5п координироваться в наиболее выгодное соединение с сорбируемым ионом из-за достаточно плотного их расположения в полимере и наличия гидрофобного фрагмента в молекуле метионина.

Таким образом, на сорбцию метионина фосфорнокислыми катионообменниками КРФ-5п и КФ-7 большее влияние оказывает ионная форма поглощаемой аминокислоты и меньшее – расположение функциональных групп в матрице сорбента. Проведенные исследования позволили предложить типы образующихся на фосфоновых группах катионообменников соединений с метионином (рисунок 3.29).

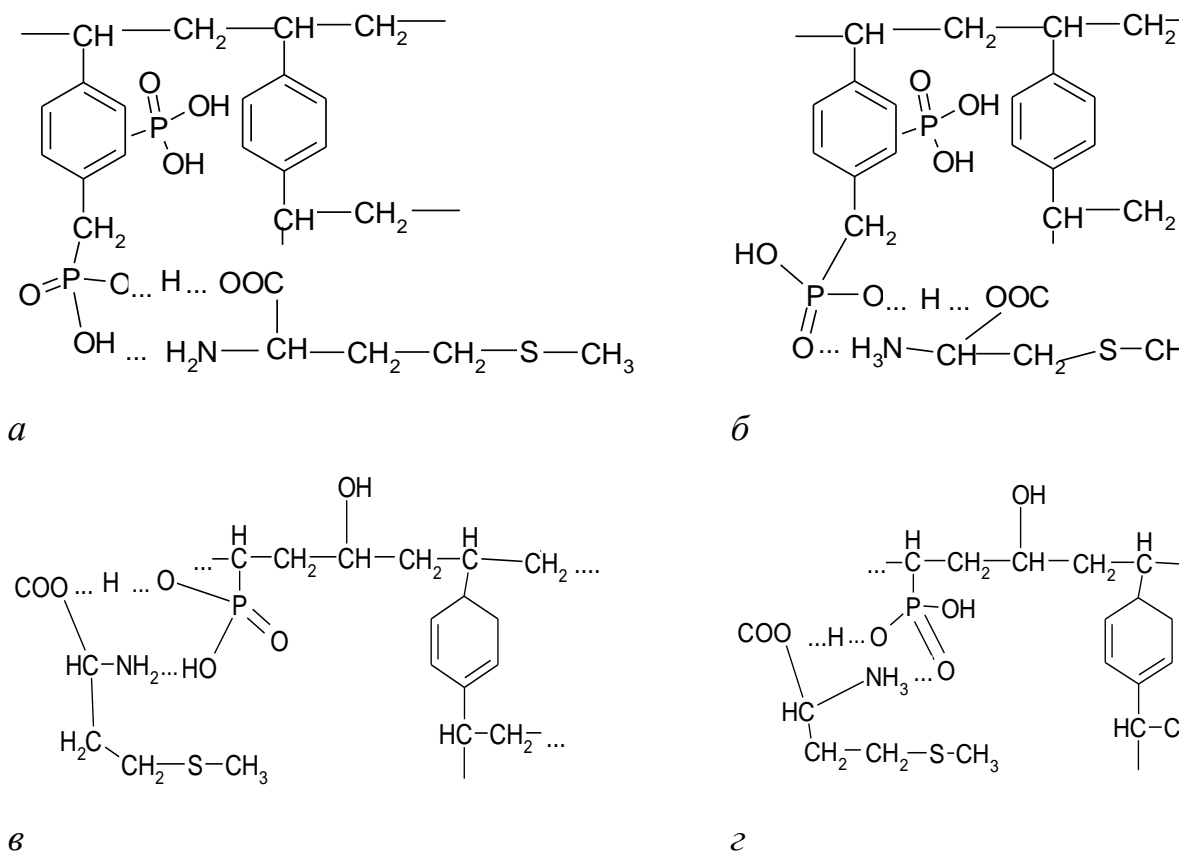


Рисунок 3.29 – Предполагаемая структура супрамолекулярных соединений в фазе протонированного фосфорнокислого катионообменника КРФ-5п (а, б) и КФ-7 (в, г) с анионом (а, в) и биполярным ионом метионина (б, г)

Связывание метионина фосфоновыми группами катионообменников КРФ-5п и КФ-7 происходит по схемам (3.27) и (3.28). Ионообменник может сорбировать биполярный ион по ионообменному механизму с переходом протона от фосфоновой группы сорбента к карбоксильной группе сорбата. Протонированный ионообменник поглощает аминокислоту из щелочных растворов преимущественно в виде аниона по ионообменному механизму при низких концентрациях сорбтива. С ростом степени заполнения возника-

ет дополнительная необменная сорбция с биполярным ионом. Образующиеся в фазе сорбента соединения между фосфоновой группой и аминокислотой становятся дополнительными сорбционными центрами, способными присоединять определенное количество ионов метионина. Сорбция биполярного иона аминокислоты происходит в результате образования функциональной группой ионообменника ионной связи с карбоксильной и координационной — с аминогруппой сорбата; водородной и других межмолекулярных связей, что обуславливает достаточную устойчивость соединений, образующихся в фазе сорбента.

Таким образом, установлено увеличение сродства фосфорнокислых ионообменников к метионину по сравнению с карбоксильными. Сорбционные характеристики среднекислотных ионообменников менее чувствительны к изменению водородного показателя среды по сравнению со слабокислотными карбоксильными ионообменниками, а природа полимерной матрицы в обоих случаях оказывает несущественное влияние на сорбционные емкости по ионам метионина.

Важно отметить, что на протонированных формах сорбентов сверхэквивалентная сорбция начинает протекать при разной степени заполнения ионообменников аминокислотой. Для возникновения дополнительных сорбционных взаимодействий в карбоксильных катионообменниках достаточно модификации функциональных групп аминокислотными противоионами на 2–3 %, а в фосфорнокислых – на 18–19 %. Поглощенная на первой стадии аминокислота становится дополнительным активным центром, принимающим в дальнейшем участие в сорбат-сорбатном взаимодействии и образовании аминокислотных ассоциатов.

Глава 4 РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИАМФОЛИТ – АЛИФАТИЧЕСКАЯ АМИНОКИСЛОТА

Особенности сорбции на полиамфолитах (комплекситах) обусловлены образованием более устойчивых, чем на катионообменниках, координационных центров за счет формирования циклических (хелатных) структур. В них аминогруппы ответственны за образование координационной связи при сорбции ионов из слабокислых, нейтральных и щелочных сред, группы кислотной природы – карбоновые или фосфоновые – способны к ионному взаимодействию с сорбатом. Оптимальная сорбционная емкость полиамфолита определяется концентрацией кислотных групп, селективность же сорбционного процесса – основностью аминогрупп и стереохимией лигандных групп ионообменника. Комплекситы как бифункциональные соединения способны образовывать в водном растворе биполярные ионы. В сильнокислых средах при pH раствора меньше изоэлектрической точки амфолита сорбция происходит вследствие анионного обмена. В щелочной или нейтральной средах при pH раствора больше изоэлектрической точки амфолита сорбция осуществляется по различным механизмам: за счет образования ионной связи (катионный обмен ионов с противоионами карбоксильной или фосфорнокислой групп); ионной связи с карбоксильной или фосфорнокислой группой и координационной – с аминогруппами низкомолекулярного бифункционального соединения или, наоборот, координационной связи с аминогруппами полиамфолита; водородной и других межмолекулярных связей.

Ионная сила раствора почти не влияет на сорбционные характеристики иминокислотных полиамфолитов [447], поскольку экранирующее действие малых ионов на ионизированные карбоксильные группы нивелируется ростом электронодонорных свойств азота аминокислотных групп. С этой точки зрения комплексообразующие полиамфолиты весьма перспективны для выделения органических ионов из растворов высокой ионной силы. Возможность изменения степени ионизации комплекситов позволяет регулиро-

вать энергию их межмолекулярного взаимодействия с органическими противоионами, создавая обратимо диссоциирующие полимерные комплексы на основе специфического связывания и осуществляя полную десорбцию биологически активных веществ.

4.1 Сорбция алифатических аминокислот на иминокарбоксильном ионообменнике

Сорбция ионообменниками органических ионов отличается от сорбции неорганических ионов. Аминокислоты удерживаются в фазе полимера за счет специфических взаимодействий: сорбаты взаимодействуют друг с другом, с растворителем и матрицей ионообменника [105]. В работе исследовано взаимодействие аминокислот с полиамфолитом АНКБ-35, которое позволит приблизиться к пониманию механизма селективности ионообменника и сверхэквивалентного поглощения им бифункциональных соединений.

4.1.1 Сорбция метионина на иминокарбоксильном ионообменнике АНКБ-35

В работе изучено взаимодействие водного раствора метионина с иминокарбоксильным ионообменником АНКБ-35, получены равновесные сорбционные характеристики полиамфолита в протонированной и депротонированной (натриевой) формах по аминокислоте в растворах с различным водородным показателем.

Типичные изотермы сорбции метионина из кислого, нейтрального и щелочного растворов приведены на рисунках 4.1 – 4.4. Полученные изотермы относятся ко II типу по классификации IUPAC.

При низких концентрациях сорбтива кривые 1 (см. рисунки 4.2 и 4.4) выпуклые, что свидетельствует о преимущественном взаимодействии ионов метионина с функциональными группами сорбента по механизму ионного обмена. Изотермы сорбции анионов и биполярных ионов на начальном участке имеют линейную или слегка вогнутую форму. После некоторого насы-

щения функциональных групп ионообменника сорбатом происходит изменение форм изотерм, что соответствует дополнительным необменным взаимодействиям типа сорбат-сорбат и сорбат-матрица ионообменника.

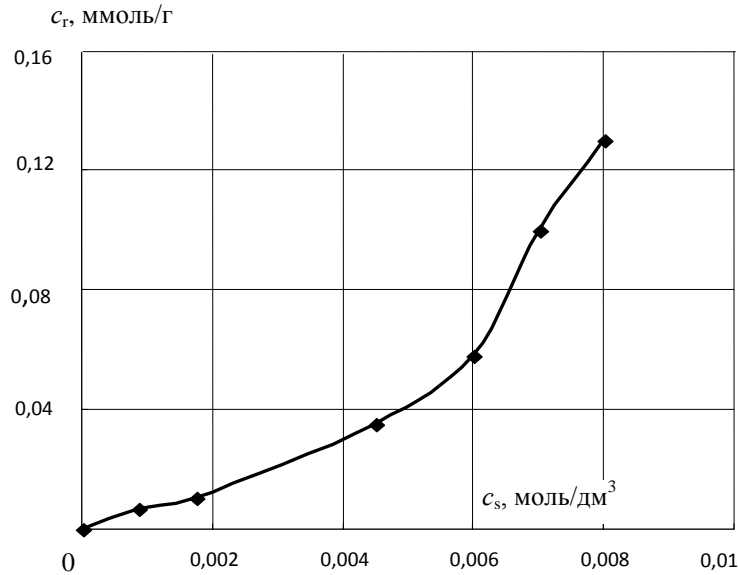
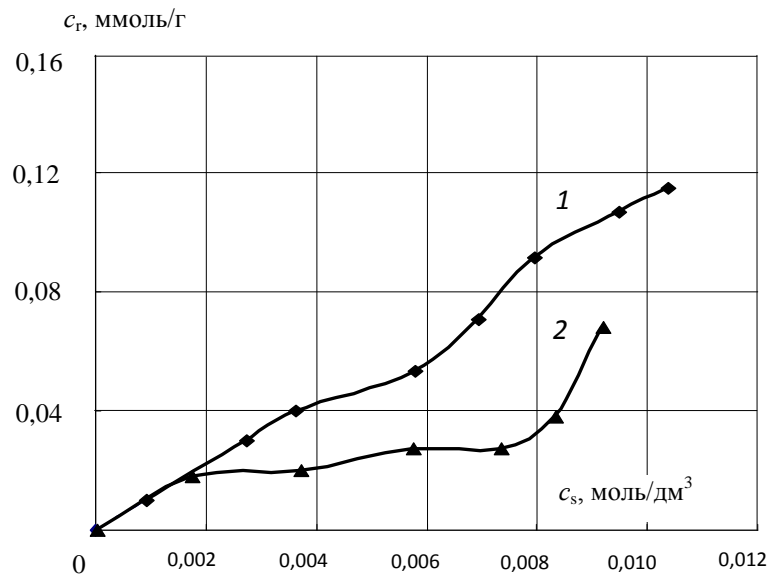


Рисунок 4.1 – Изотерма сорбции L,D-метионина из раствора с pH 11,4 на протонированной форме АНКБ-35 при 298 К



1 – pH 1,4; 2 – pH 6,5

Рисунок 4.2 – Изотермы сорбции L,D-метионина из раствора на протонированной форме АНКБ-35 при 298 К:

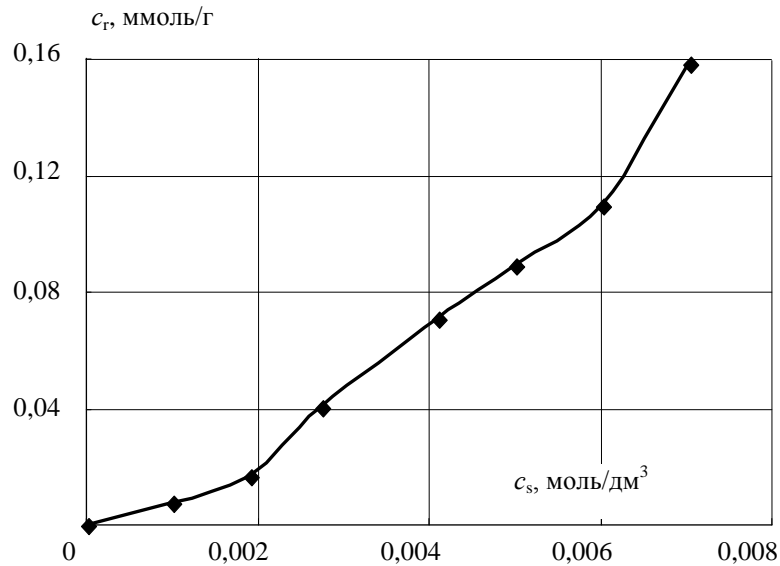
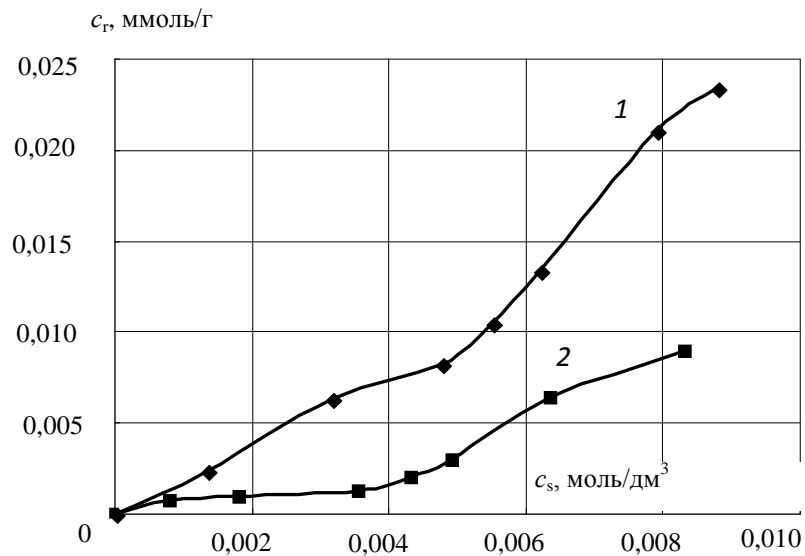


Рисунок 4.3 – Изотерма сорбции L,D-метионина из раствора с рН 6,5 на депротонированной форме АНКБ-35 при 298 К



1 – рН 1,4; 2 – рН 11,4

Рисунок 4.4 – Изотермы сорбции L,D-метионина из раствора на депротонированной форме АНКБ-35 при 298 К

В ходе эксперимента контролировали водородный показатель исходного и равновесного растворов аминокислоты и определили, что рН изменяется незначительно на уровне 1,3–1,8 единиц.

Описание изотерм сорбции различных ионных форм проводили с использованием уравнений Ленгмюра-Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и Фрейндлиха, моделей Кокотова и Либинсона (см. таблицу 2.9). Значения коэффициентов корреляции уравнений аппроксимации с экспериментальными результатами представлены в приложении А, таблице А1. Поскольку линейное уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха содержит три неизвестных параметра, для нахождения коэффициентов уравнения использована процедура минимизации с помощью программы Origin 7.5. Для эмпирического уравнения Ленгмюра-Фрейндлиха величины достоверности R^2 составляют 96-99 %, что позволяет его применять для количественной оценки сорбции бифункциональных соединений на энергетически однородных поверхностях.

Рассчитанные коэффициенты и константы уравнений, описывающие исследуемые системы, представлены в таблице 4.1.

Т а б л и ц а 4.1 – Параметры уравнений для моделей сорбции L,D-метионина на иминокарбоксильном ионообменнике

Модель	Параметры	Ионообменник					
		АНКБ-35 (H ⁺)			АНКБ-35 (OH ⁻)		
Сорбируемый ион		Met ⁺	Met [±]	Met ⁻	Met ⁺	Met [±]	Met ⁻
Фрейндлих	K_F	0,54	1,71	0,63	0,81	0,98	0,53
	$1/n$	0,33	0,36	0,39	0,32	0,35	0,48
Редлих-Петерсон	α_R	10,48	26,32	9,74	9,71	21,35	5,38
	β	0,86	1,04	0,78	0,95	0,81	0,99
Ленгмюр-Фрейндлих	K_{LF}	3,52	19,36	2,08	5,71	13,84	6,42
	α_{LF}	1,98	12,57	1,19	2,02	8,76	4,04

В некотором смысле коэффициент K_{LF} уравнения Ленгмюра-Фрейндлиха можно считать количественной мерой сродства поглощенного иона к сорбенту, их величины соответствуют высокому сродству ионообменника АНКБ-35 в протонированной и депротонированной формах к биполярному иону метионина. Из значений показателя степени ($1/n$) < 0,5 видно, что

силы, управляющие процессом сорбции ионов метионина на АНКБ-35 в H^+ и Na^+ - формах, сопоставимы.

Значение коэффициента β уравнения Редлиха-Петерсона близкое к 1 указывает, что в системах АНКБ-35 (Na^+) - Met^+ , АНКБ-35 (H^+) - Met^\pm , АНКБ-35 (Na^+) - Met^- сорбция аминокислоты протекает на активных центрах, обладающих равной энергией сорбции, которыми в ионообменнике являются функциональные группы.

Описания начальных участков изотерм проведены по уравнению сорбции бифункциональных соединений Либинсона (3.10), полученному с учетом изменения ионных форм сорбента и аминокислоты из уравнений материального баланса. (Уравнения имеют коэффициенты корреляции 0,97 – 0,99.)

При планировании эксперимента по изучению сорбции в статических условиях рН исходных растворов отвечал, как обычно, одной ионной форме метионина: в интервале рН от 4-7 в растворе присутствует только биполярный ион, при рН выше 11 – анион аминокислоты. Изотермы, полученные в этих условиях, принимали соответствующими поглощению моноионных форм метионина и проводили расчет сорбционных характеристик ионообменников по аниону и биполярному иону аминокислоты по уравнениям (3.23) и (3.24).

Область рН растворов, в которой присутствовал бы только катион метионина, выбрать сложно, поэтому для расчета COE_+ применяли уравнение совместной сорбции двух ионных форм метионина – катиона и биполярного иона:

$$COE = (COE_+ + COE_\pm) = \frac{\tilde{k}_+ \cdot c_s \cdot c_{H^+}}{c_{H^+} \cdot \tilde{k}_+ \cdot c_s + (c_{H^+}^2 + K_2 c_{H^+} + K_2 K_3)} + \frac{\tilde{k}_\pm \cdot c_{H^+} \cdot c_s}{c_{H^+}^2 + K_2 \cdot c_{H^+} + K_2 K_3}, \quad (4.1)$$

где COE_+ , COE_\pm – сорбционная обменная емкость ионообменника по катионам и биполярным ионам аминокислоты соответственно; c_{H^+} – равновесная концентрация ионов водорода; K_2 и K_3 – ступенчатые константы кислотно-

основного равновесия метионина; $\tilde{k}_+, \tilde{k}_\pm$ – коэффициенты ионообменного равновесия катионов и биполярных ионов аминокислоты соответственно.

Суммарную сорбционную емкость ионообменника по катионам и биполярным ионам аминокислоты рассчитывали по уравнению (3.1). По линейным уравнениям (3.1), (3.23), (3.24), приведенным в приложении А на рисунках А13 – А17 рассчитаны сорбционные характеристики полиамфолита АНКБ-35, представленные в таблице 4.2. Разделение изотерм сорбции на два участка и анализ полученных результатов позволили определить суммарные обменные и необменные характеристики сорбции (CE_i и k) и их часть, соответствующую ионообменному поглощению (COE_i и \tilde{k}_i).

Т а б л и ц а 4.2 – Характеристики сорбции ионов метионина на АНКБ-35 при 298 К

Форма ионообменника	Поглощаемый ион	CE_i , ммоль/г	COE_i^* , ммоль/г	\tilde{k}_i	COE_i^{**}	k
АНКБ-35 (H ⁺)	Met ⁺	2,42	0,14	1,47	0,12	1,35
	Met [±]	0,74	0,08	0,37	0,09	0,33
	Met ⁻	5,35	0,99	0,57	0,95	0,50
АНКБ-35 (OH ⁻)	Met ⁺	0,15	0,16	0,19	0,12	0,15
	Met [±]	4,54	0,15	0,39	0,14	0,36
	Met ⁻	1,03	0,19	0,28	-	-

* – COE_i определено по уравнениям (3.23) или (3.24),

** – COE_i определено по уравнениям (3.25).

Установлено значительное различие в сорбционных свойствах различных ионных форм метионина. Сорбционные емкости различаются более чем в 30 раз, а коэффициенты сорбционного равновесия – практически в 8 раз. Подобных изменений не наблюдалось при сорбции метионина на монофункциональных катионообменниках. Наибольшее сродство к протонированной форме ионообменника проявляют анионы метионина, к депротонированной форме – биполярные ионы. Сорбция биполярных ионов амино-

кислоты происходит, вероятно, за счет одновременного взаимодействия ионизированных функциональных групп ионообменника с амино- и карбоксильной группами метионина.

Для определения ионообменной составляющей сорбции однозарядных ионов использовали уравнение Ю.А. Кокотова в линейных координатах (3.9). Рассчитанные по данному уравнению значения COE_i^{**} и \tilde{k}_i достаточно хорошо совпадают с соответствующими сорбционными характеристиками, определенными по уравнению Либинсона (см. таблицу 4.2). Ионообменная составляющая сорбции в целом выше у протонированной формы полиамфолита, максимальные значения коэффициентов ионообменного равновесия характеризуют поглощение катионов метионина.

Изотермы в координатах Кокотова, представленные в приложении А на рисунках А16, А17, а, состоят из двух прямых линий с различающимся угловым коэффициентом. Линейная функция, описывающая начальный участок с низким степеням заполнения, характеризует сорбцию по ионообменному механизму. По этой зависимости рассчитывали COE_i^{**} и \tilde{k}_i . Изменение углового коэффициента линейной изотермы свидетельствует о смене механизма сорбции аминокислоты на ионообменнике. После насыщения некоторого количества функциональных групп противоионами метионина они становятся дополнительными активными центрами, на которых происходит необменное поглощение метионина.

Изотерма сорбции аниона метионина на депротонированном полиамфолите (приложение А, рисунок А17, б) имеет вид одной прямой линии с положительным угловым коэффициентом. Можно предположить, что поглощение аминокислоты в данной системе протекает только по необменному механизму.

Уточнение природы образующихся сорбционных соединений в фазе ионообменника с наибольшей сорбционной емкостью проводили методом ИК-спектроскопии. Пример полученных спектров приведен на рисунке 4.5.

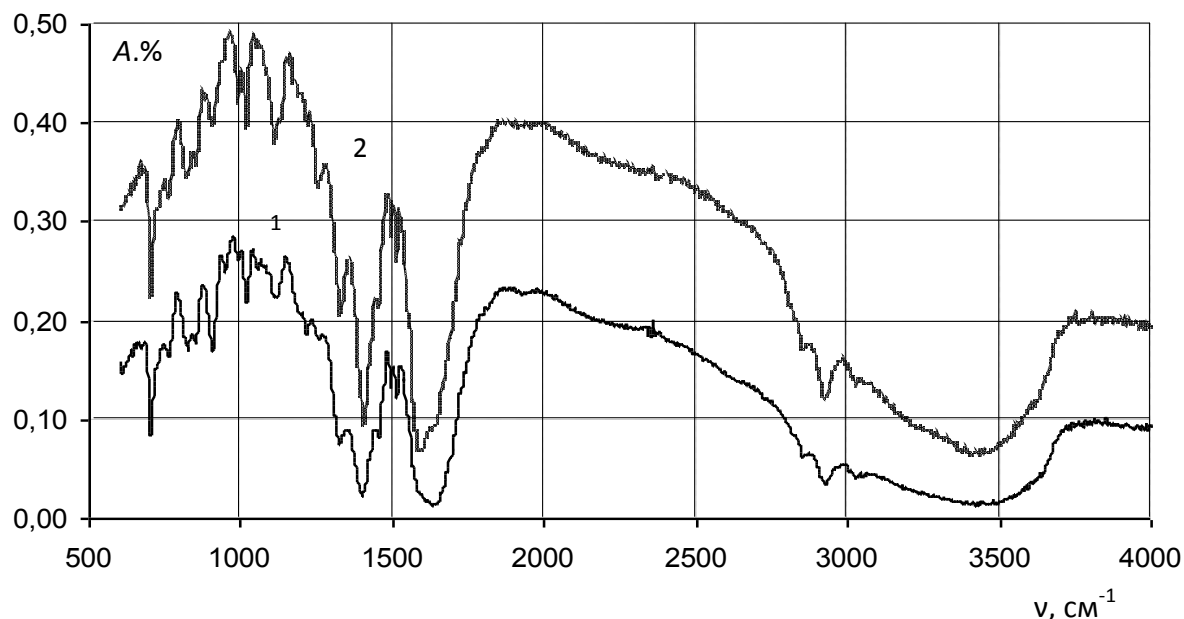
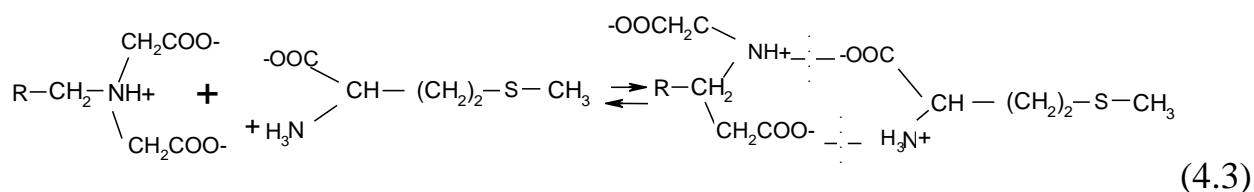
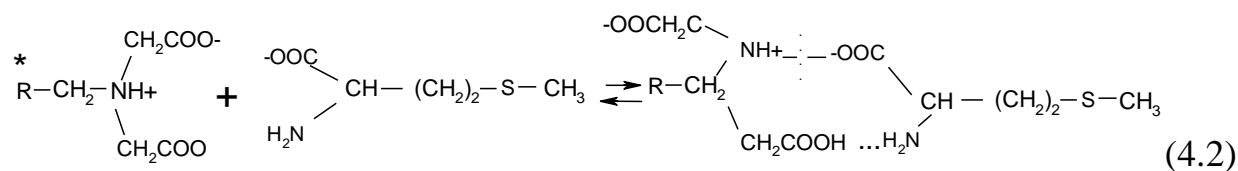


Рисунок 4.5 - ИК-спектры депротонированной формы АНКБ-35 до (1) и после сорбции биполярного иона L,D-метионина (2)

Частоты валентных колебаний С-Н в группах $-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-$ обнаружены в области 2900 см^{-1} , деформационных колебаний, вероятно, – в области $1400-1300 \text{ см}^{-1}$. Специфические полосы поглощения аминов в ИК-спектрах связаны с колебаниями связей N–H и C–N, проявляющимися для валентных колебаний связи N–H в области $3500-3300 \text{ см}^{-1}$, деформационных колебаний аминогруппы – в области $1650-1500 \text{ см}^{-1}$ и полосы поглощения, вызванные участием связи C–N в скелетных колебаниях молекулы амина, – в области $1360-1250 \text{ см}^{-1}$. Интенсивное поглощение в частоте $1420-1200 \text{ см}^{-1}$ вызвано деформационными колебаниями O–H и валентными колебаниями C–O.

Отличительной особенностью систем «АНКБ-35 - алифатические аминокислоты» является то, что оба компонента имеют идентичные функциональные группы (карбоксильные и амино-), поэтому обнаружение и идентификация изменений в полосах поглощения достаточно сложная задача, требующая специальных дополнительных исследований. Из рисунка 4.5 видно, что характеристические полосы в обоих спектрах практически совпадают.

Однако опыт проведенных исследований и полученные результаты позволили предположить характер равновесия в системе «АНКБ-35 - раствор метионина». В фазе протонированного или депротонированного полиамфолита могут существовать равновесия:



В водном растворе бифункциональные соединения образуют биполярные ионы. Благодаря этой особенности иминокарбоксильный ионообменник во внутрисолевой форме в слабых, нейтральных или слабощелочных растворах способен удерживать компоненты благодаря координационной связи с азотом. Из кислых растворов при pH ниже pI_{Met} сорбция происходит по механизму анионного обмена согласно уравнению (4.2); из щелочных растворов при pH выше pI_{Met} – в результате образования ионной связи с аминогруппой и карбоксильной группой по уравнению (4.3), а также возможно образование координационной связи с аминогруппами полимера, водородной и другими межмолекулярными связями.

Как известно, важной характеристикой изучаемых взаимодействий является энтальпия сорбции и сопровождающих её процессов – набухания ионообменных материалов, нейтрализации и протонирования функциональных групп ионообменника. Калориметрическим методом определены энтальпии набухания ионообменника АНКБ-35 в протонированной форме и сорбции аниона аминокислоты (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Энтальпии набухания* ($\Delta_{swel}H$) ионообменника АНКБ-35 (H^+) и сорбции** ($\Delta_{ad}H$) L,D-метионина из водного раствора с рН 11,0 при 298 К

Навеска АНКБ-35, г	Концентрация метионина, моль/дм ³	ΔT	Q , Дж	$-\Delta H$, кДж/г
0,1002	0	0,0041	2,193	21,89*
0,1017	0,001	0,0532	2,741	26,96**
0,1063	0,005	0,0843	3,681	34,63**
0,1007	0,010	0,0112	6,436	63,91**

Определение энтальпий реакций с участием полиамфолита калориметрическим методом требует учета тепловых эффектов сопряженных процессов: комплексообразования, гидратации и гидролиза его ионогенных групп и изменения степени набухания полимера. Поскольку тепловые эффекты сопровождающих процессов зависят от условий проведения эксперимента, природы противоиона и ионогенных групп ионообменника, не представляется возможным перенести величины энергии и предполагаемый механизм реакций низкомолекулярных соединений на ионообменники с аналогичными группами. Сопряженные процессы моделировали в калориметрических опытах, и их энтальпии определили для каждой системы отдельно.

Калориметрические исследования позволили рассчитать энтальпию сорбции метионина ($\Delta_{ab}H$), которая складывается из нескольких параллельных процессов:

$$\Delta_{ab}H = \Delta_{cb}H + \Delta_{dehyd}H + \Delta_{hyd}H + \Delta_{dpl}H + \Delta_rH, \quad (4.4)$$

то есть определяется суммой энтальпий образования химических связей ($\Delta_{cb}H$); энтальпии вытеснения низкомолекулярных лигандов или растворителя из первой координационной сферы ионов металла-комплексообразователя ($\Delta_{hyd}H$); энтальпии дегидратации депротонированных функциональных групп и вытеснения противоионов ($\Delta_{dehyd}H$); энтальпии деформации полимерной сетки при образовании координационных центров ($\Delta_{dpl}H$); энтальпии реакции образования комплексных соединений в фазе сорбента (Δ_rH). Все вышеперечис-

численные процессы энергетически неравноценны. После окончания основного этапа сорбционного взаимодействия наблюдается слабый тепловой эффект, характеризующий конформационные изменения в ионообменнике.

Интегральная энтальпия сорбции на АНКБ-35 в протонированной форме метионина при различной степени заполнения им ионообменника показана на рисунке 4.6.

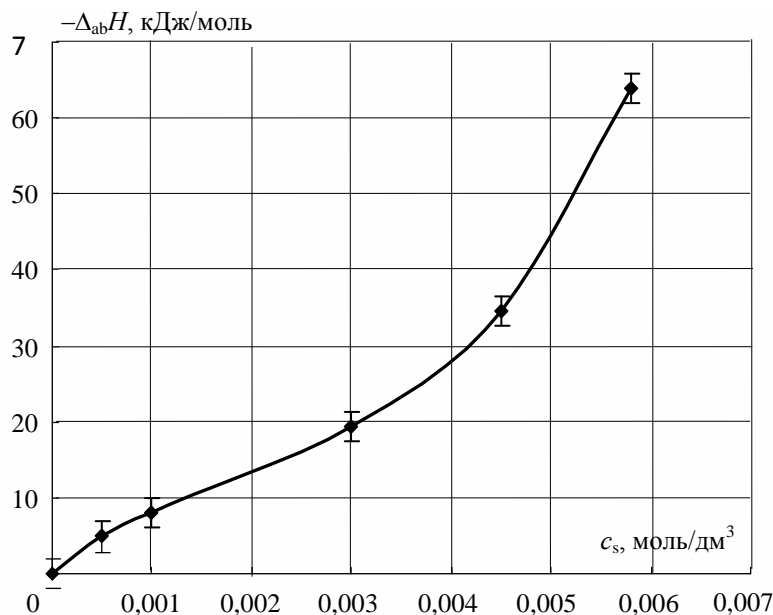


Рисунок 4.6 – Интегральная энтальпия сорбции аниона L,D-метионина на АНКБ-35 (H^+) при 298 К

При малых концентрациях сорбтива энтальпия сорбции имеет невысокие значения, сопровождающие ионообменное поглощение метионина ионообменником. С ростом концентрации аминокислоты в фазе сорбента увеличивается доля необменной сорбции, которая сопровождается повышением экзотермического теплового эффекта процесса, который достигает достаточно высоких значений при насыщении полиамфолита анионами метионина. Вероятно, в начале сорбционного процесса происходит изменение фазы полимера ионами аминокислоты, поглощаемыми по ионообменному механизму. С ростом концентрации обменная и необменная сорбции протекают параллельно с преобладанием процессов необменного поглощения, с переходом в дальнейшем к взаимодействию аминокислоты с перезаряженными функцио-

нальными группами. На этой стадии в образование ассоциатов сорбата в фазе полиамфолита принимают участие аминогруппы, что, вероятно, обуславливает высокие значения энтальпии сорбции. Кроме того, по мере накопления в сорбенте ионов аминокислоты затрудняется сближение сорбата с ионогенными группами сорбента, что приводит к ослаблению электростатического взаимодействия. Энергия последнего снижается, что приводит к увеличению энтальпии сорбции.

Сравнение зависимости энтальпии сорбции (см. рисунок 4.6) и количества метионина в полиамфолите АНКБ-35 (см. рисунок 4.1) от концентрации сорбтива показало симбатный ход этих кривых. Такая зависимость неоднократно отмечалась для других исследованных ионообменных систем с алифатическими аминокислотами, что позволяет сделать вывод о преобладании энтальпийной составляющей в энергии сорбции анионов метионина на протонированном полиамфолите АНКБ-35.

Анализ сорбции метионина на иминокарбоксильном ионообменнике в статических условиях в рамках различных моделей позволил заключить, что протонированная форма полиамфолита наибольшее сродство проявляет к аниону аминокислоты, а депротонированная – к биполярному иону. Первичными центрами образования соединений в фазе ионообменника являются его функциональные группы, обладающие равной энергией сорбции, дополнительными – поглощенные аминокислоты, которые принимают участие в сорбат-сорбатных взаимодействиях. Участие аминогрупп сорбента и сорбата в образовании ассоциатов в фазе полиамфолита приводит к упрочнению связи метионина с ионообменником.

Проведенные исследования позволяют утверждать, что процесс сорбции аминокислоты на полиамфолите АНКБ-35 протекает по нескольким параллельным обменному и необменным механизмам. Энергетические характеристики сорбции ионов аминокислоты показывают, что ионный обмен характерен при небольших степенях заполнения фазы сорбента метионином,

доминирующую роль в увеличении содержания сорбата играет дополнительное сверхэквивалентное поглощение.

Установлено увеличение сродства иминокарбоксильного ионообменника к L,D-метионину по сравнению с фосфорнокислыми и тем более с карбоксильными катионообменниками. Сорбционные характеристики полиамфолита по метионину более чувствительны к изменению водородного показателя среды по сравнению с монофункциональными сорбентами.

4.1.2 Сорбция валина на иминокарбоксильном ионообменнике АНКБ-35

В работе изучено взаимодействие валина с иминокарбоксильным ионообменником АНКБ-35, получены характеристики сорбции на депротонированной (натриевой) форме сорбента в статических условиях. Установлено, что ионного обмена при взаимодействии анионов валина с депротонированной формой АНКБ-35 практически не происходит, поскольку изменение концентрации аминокислоты в равновесном растворе по сравнению с исходным находится на уровне погрешности определения.

При взаимодействии биполярных ионов аминокислоты с АНКБ-35 (Na^+) наблюдалось незначительное уменьшение рН в равновесном растворе при увеличении концентрации сорбтива (см. рисунке 4.7). Изотерма сорбции биполярных ионов аминокислоты на депротонированном полиамфолите (рисунок 4.8) имеет сложный вид и относится к III типу по классификации УРАС. Сделано предположение о протекании нескольких сорбционных процессов – ионного обмена и сорбат-сорбатного взаимодействия.

Природа сорбционного взаимодействия биполярного иона валина существенно зависит от концентрации аминокислоты в растворе. Начальный участок изотермы (см. рисунок 4.8) отвечает за ионообменные взаимодействия. В области c_s от 2,5 до 4,5 ммоль/дм³ для Val[±] возможны незначительные ионообменные взаимодействия. Увеличение концентрации внешнего равновесного раствора аминокислоты до 4,5 ммоль/дм³ приводит к резкому повышению количества сорбата, вероятно, данное содержание сорбтива достаточ-

но для протекания сорбат-сорбатных взаимодействий биполярных ионов в фазе ионообменника. То есть после модификации определенного количества функциональных групп полиамфолита ионами валина, взаимодействие аминокислоты с АНКБ-35 протекает как сверхэквивалентная сорбция.

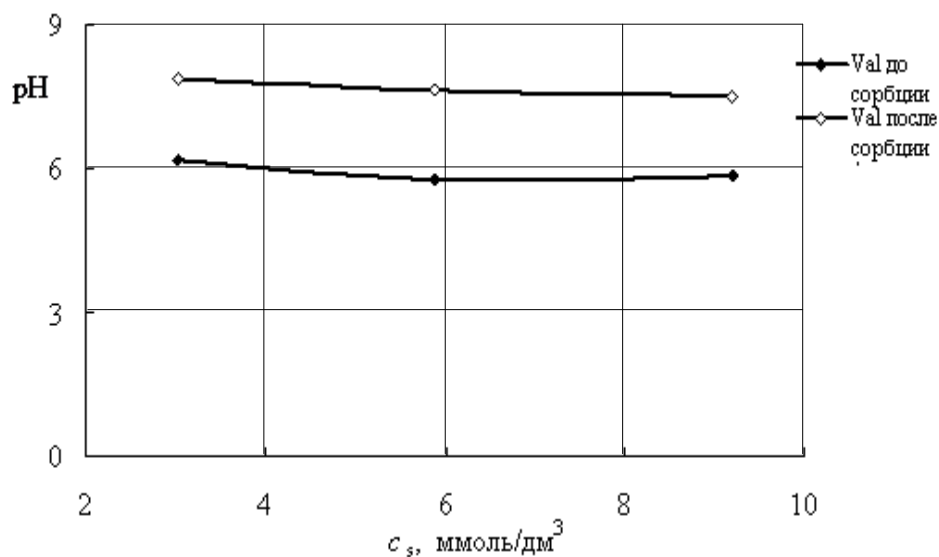


Рисунок 4.7 – pH раствора валина до и после взаимодействия с депротонированной формой АНКБ-35

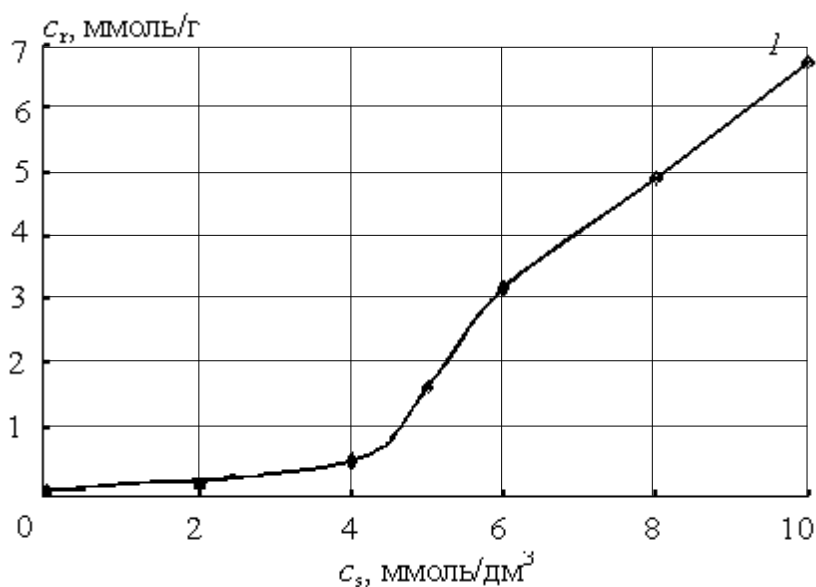


Рисунок 4.8 – Изотерма сорбции биполярного иона валина на депротонированной форме полиамфолита АНКБ-35

В ИК-спектрах (приложение А, рисунок А12) присутствуют максимумы поглощения в области $3100 - 3070 \text{ см}^{-1}$, что указывает на образование связи между ионизированной карбоксильной группой и аминогруппой $-\text{COO}^- \dots \text{NH}^+$.

Проведенные исследования позволили предложить схему образующегося в фазе депротонированного ионообменника АНКБ-35 соединения с биполярными ионами валина (рисунок 4.9):

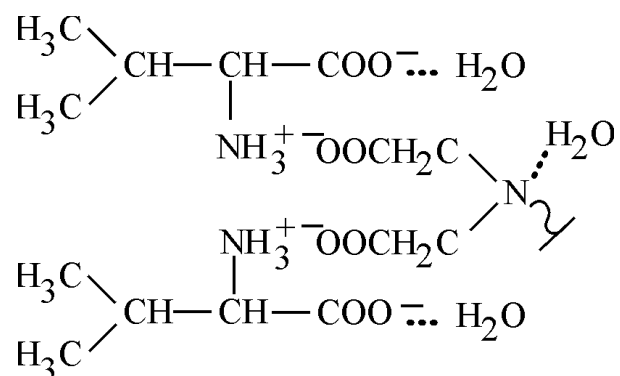


Рисунок 4.9 – Предполагаемая структура супрамолекулярного соединения в фазе депротонированного иминокарбоксильного ионообменника при поглощении валина

В ионообменных системах с аминокислотами определение констант обмена осложнено образованием ассоциатов с ростом количества сорбата [108]. При сверхэквивалентной сорбции коэффициент равновесия определен как коэффициент распределения биполярных ионов аминокислоты:

$$K_d = c_r / c_s V_s, \quad (4.5)$$

где c_r – количество поглощенных ионов аминокислоты в фазе ионообменника, ммоль/г; V_s – удельный объем ионообменника, $\text{дм}^3/\text{г}$; c_s – концентрация аминокислоты в равновесном растворе, ммоль/ дм^3 .

Увеличение коэффициентов распределения с ростом степени заполнения полиамфолита ионами валина (\bar{X}) показано на рисунке 4.10.

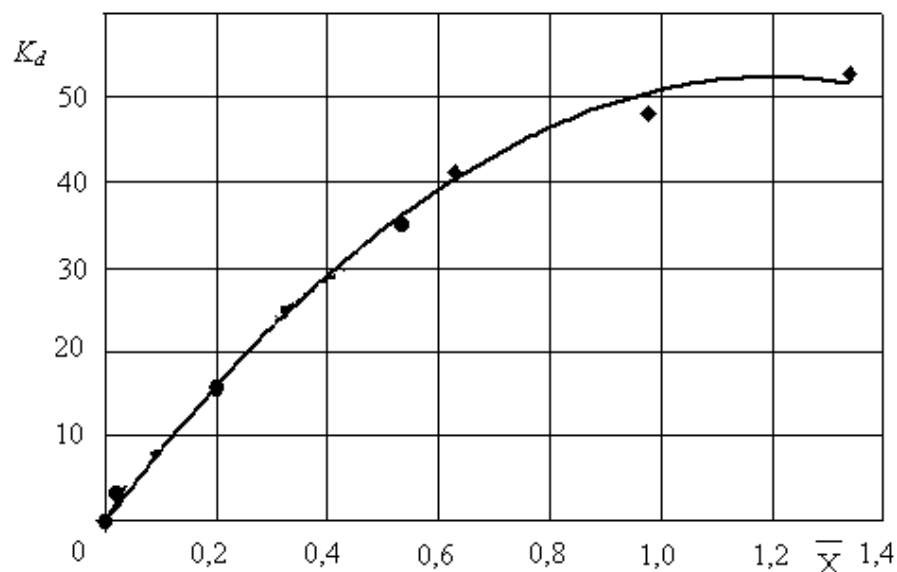


Рисунок 4.10 – Зависимость коэффициента распределения валина от степени заполнения АНКБ-35

Как сказано выше, при увеличении количества валина в фазе полиамфолита повышается доля сорбента, поглощенного за счет не ионообменных, а межчастичных взаимодействий между ионами аминокислоты, что приводит к увеличению энергии связывания сорбированных противоионов. Данный эффект можно отнести к проявлению кооперативности, в основе которого лежат «дополнительные» взаимодействия в системе «сорбат-сорбент». Ассоциаты аминокислоты, образующиеся в фазе полиамфолита, становятся новыми сорбционными центрами, способными присоединять к себе определенное количество биполярных ионов валина. Увеличение степени заполнения ионообменника происходит до тех пор, пока электростатические и конформационные эффекты не остановят данный процесс.

Взаимодействие между валином и иминокарбоксильным ионообменником изучено калориметрическим методом (см. пункт 2.2.4). Поскольку ожидаемые тепловые эффекты невысоки, определена дифференциальная энтальпия сорбции аминокислоты, приведенная на рисунке 4.11.

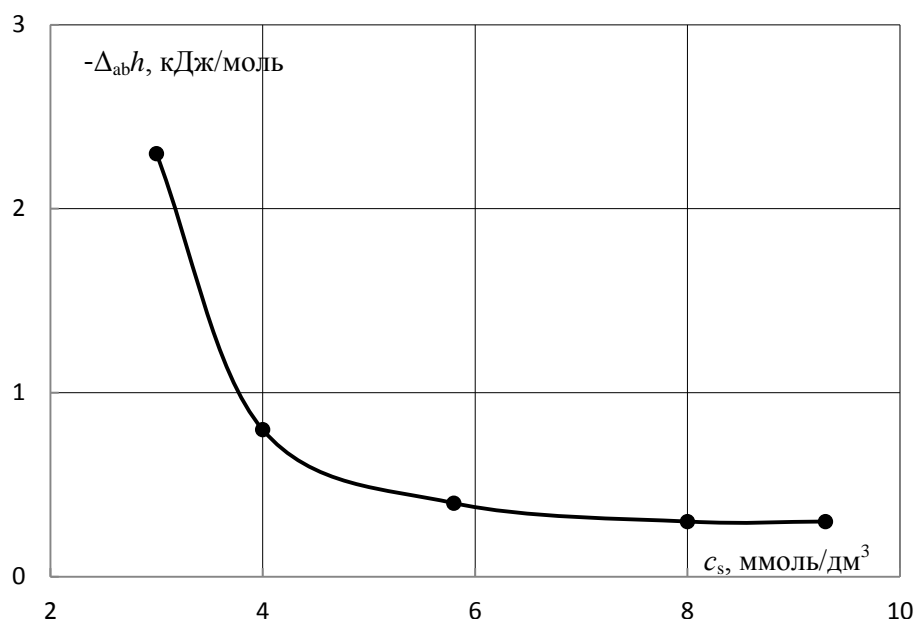


Рисунок 4.11 – Дифференциальная энтальпия сорбции биполярного иона валина на АНКБ-35 (Na^+) при 298 К

Дифференциальная энтальпия сорбции биполярных ионов валина резко снижается с увеличением концентрации аминокислоты. Определяемый тепловой эффект является суперпозицией ряда параллельных процессов, в том числе изменения гидратации ионов аминокислоты и функциональных групп ионообменника, конформационных перестроек матрицы полимера и прочих явлений (см. уравнение (4.4)). Поэтому с увеличением содержания валина в сорбенте начинают сказываться не только взаимодействия сорбата с сорбентом, но и противоионов друг с другом, могут увеличиваться энергетические затраты на электростатическое взаимодействие ионов аминокислоты с ионизированными группами полиамфолита.

Однако наиболее значительный вклад в энергетические характеристики вносят дополнительные связывания противоионов друг с другом. Возможны межчастичные взаимодействия по типу сорбент-сорбтив, то есть между аминокислотой, удерживаемой иминокарбоксильной группой полиамфолита, и аминокислотой в равновесном растворе (рисунок 4.12, I). Также возможно взаимодействие между противоионами аминокислоты, расположенными на ближайших цепях полиамфолита (см. рисунок 4.12, II). Энерге-

тические затраты на образования двух типов ассоциатов, приведенных на рисунке 4.12, неравноценны: первый тип вносит больший вклад в энтальпию сорбции, чем второй.

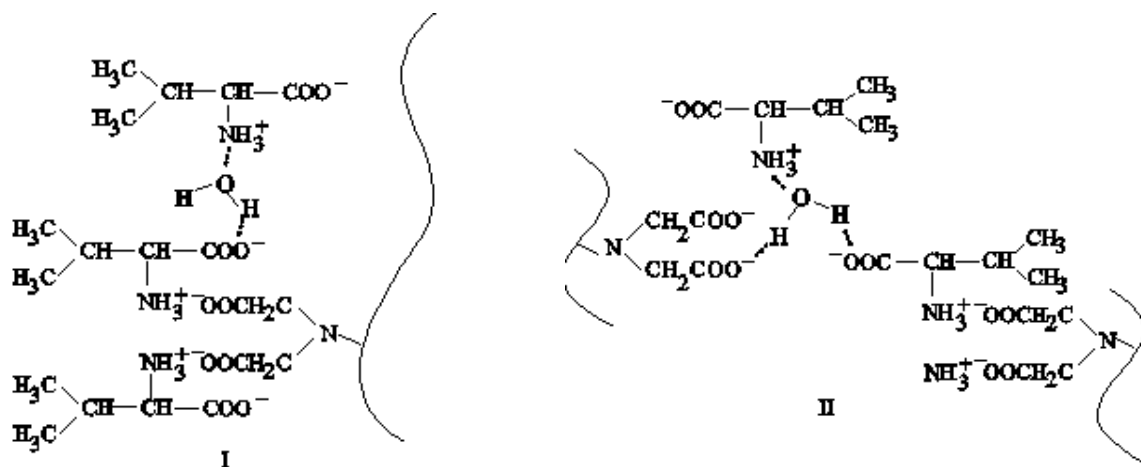


Рисунок 4.12 – Предполагаемые схемы дополнительных взаимодействий биполярных ионов валина в фазе АНКБ-35

Таким образом, дифференциальная энтальпия сорбции валина имеет наибольшую экзотермическую величину при низких степенях заполнения полиамфолита в условиях поглощения аминокислоты по ионообменному механизму. С ростом содержания валина в фазе сорбента, то есть с увеличением доли необменной сорбции, повышаются энергетические затраты на конформационную перестройку, вызванную межчастичными взаимодействиями. Сорбция бифункциональных соединений на карбоксильных группах, модифицированных аминокислотой, энергетически более выгодна, чем сорбция непосредственно на функциональных группах ионообменника [448].

4.1.3 Влияние гидрофобности аминокислот на сорбцию иминокарбоксильным ионообменником

Длительное время считалось, что увеличение избирательности обменной сорбции при увеличении углеводородного радикала сорбтива связано с разупорядочиванием структуры воды во внешнем растворе при уходе из него ионов органических соединений [102]. Однако при поглощении ионов алифа-

тических соединений в ионообменниках протекают процессы, связанные с изменением состава ионообменника и структуры воды в нем.

В работе изучено влияние гидрофобности аминокислот на характеристики сорбции их АНКБ-35. Гидрофобность аминокислот выражает степень, в которой они предпочитают неполярное окружение по сравнению с полярным окружением, таким как вода. Для оценки гидрофобности используются две шкалы (таблица 4.4). Шкала Фроммеля [449] выражает свободную энергию переноса из гидрофобной среды в воду. Это внутреннее свойство аминокислоты, не зависящее от роли аминокислоты в белке. ОМН шкала [450] является мерой того, насколько вероятна замена данной аминокислоты другой гидрофобной аминокислотой.

Т а б л и ц а 4.4 – Характеристики гидрофобности алифатических аминокислот

Аминокислота алифатическая	Обозначение	Значение гидрофильности	Гидрофильность	Растворимость в воде 25°C, г/100 г	ΔG переноса из гидрофобной среды в воду, кДж/моль	ОМН
Глицин	Gly	0	-0,67	25,0	10,89	0,65
α -Аланин	Ala	-0,5	-0,40	16,6	-0,42	0,50
Валин	Val	-1,5	0,91	8,8	-6,20	-0,90
L.D-Метионин	Met	-1,3	1,02	3,4	-5,87	-1,10

Непосредственно от степени гидрофобности зависит растворимость аминокислот в воде, количественно представленная в таблице 4.4. Необходимо заметить, что растворимость уменьшается от глицина к метионину, а показатели гидрофильности валина и метионина близки.

В работе определена зависимость мольных интегральных энтальпий растворения ($\Delta_{sol}H$) глицина и метионина в воде от концентрации раствора и представлена на рисунке 4.13.

Как известно, энтальпия растворения аминокислот состоит из эндотермического эффекта разрушения условной кристаллической решетки органического соединения и экзотермического эффекта гидратации.

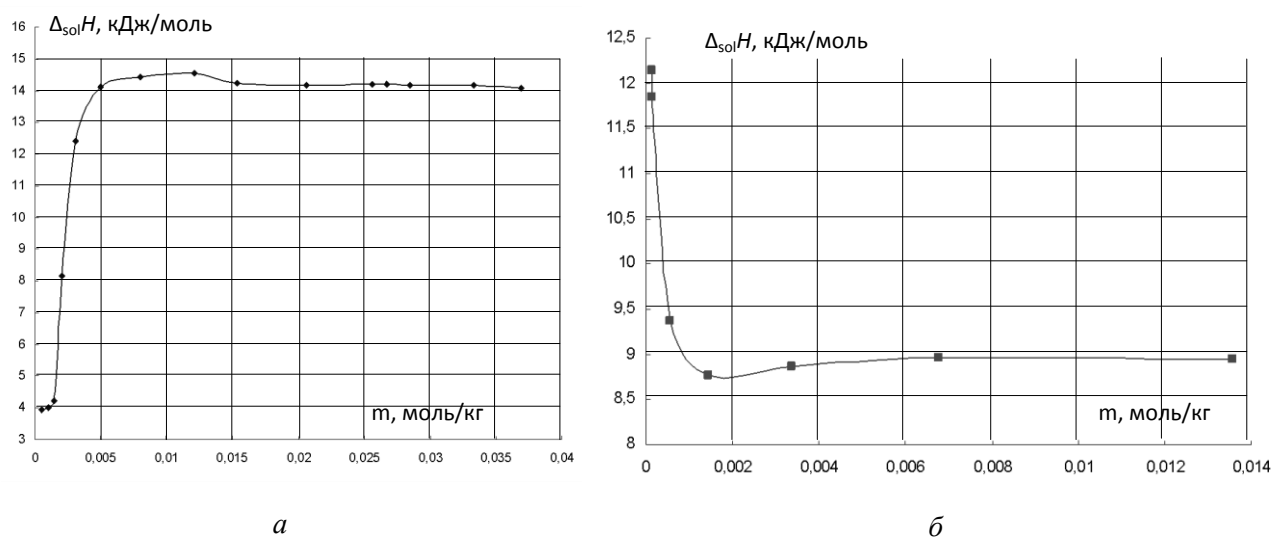


Рисунок 4.13 – Интегральные молярные энтальпии растворения глицина (а) и метионина (б) в воде при 298 К

Интегральные энтальпии растворения обеих аминокислот с увеличением их содержания в растворе до определенной величины перестают зависеть от концентрации. Последнее характерно и для некоторых других аминокислот [451]. В разбавленных растворах проявляется различие в природе аминокислот, так $\Delta_{sol}H$ глицина увеличивается до постоянного значения 14,62 кДж/моль, а метионина – уменьшается до 8,95 кДж/моль. Данная зависимость отражает вклад гидрофобной гидратации углеводородного радикала метионина, упрочняющей структуру воды вокруг молекул растворенного вещества, в совокупный гидратный эффект.

Однако характеристики поведения органических ионов в сорбентах существенно отличаются от таковых в водном растворе. Влияние степени гидрофобности аминокислот (или длины их углеводородного радикала) на сорбционные характеристики оценено для АНКБ-35 (таблица 4.5).

Т а б л и ц а 4.5 – Равновесные характеристики сорбции алифатических аминокислот на иминокарбоксильном ионообменнике АНКБ-35

Ионная форма	Gly [±]			Val [±]			Met [±]		
	CE, ммоль/г	pK	- $\Delta_{ab}H$, кДж/г	CE, ммоль/г	pK	- $\Delta_{ab}H$, кДж/г	CE, ммоль/г	pK	- $\Delta_{ab}H$, кДж/г
H ⁺	4,6±0,2	0,8±0,1	8,9±0,1	1,5±0,1	0,4±0,1	6,6±0,1	0,8±0,0	0,5±0,1	5,1±0,1
OH ⁻	0,1±0,0	0,3±0,0	3,1±0,0	3,5±0,2	0,7±0,0	3,6±0,0	4,6±0,1	0,4±0,1	2,5±0,1

Согласно данным таблицы 4.5 емкость протонированного ионообменника увеличивается от Met к Val и далее к Gly, а депротонированного, наоборот, уменьшается в указанном ряду. Можно предположить, что плотность глобулярной формы протонированного АНКБ-35 способствует сорбции большего количества гидрофильной аминокислоты, стерические препятствия возрастают по мере увеличения размера углеводородного радикала аминокислоты. Напротив фибриллярная депротонированная форма ионообменника, имеющая до 40 % больше объема, сорбирует в большем количестве гидрофобную аминокислоту. При этом выраженная зависимость коэффициентов сорбционного равновесия от степени гидрофобности отсутствует.

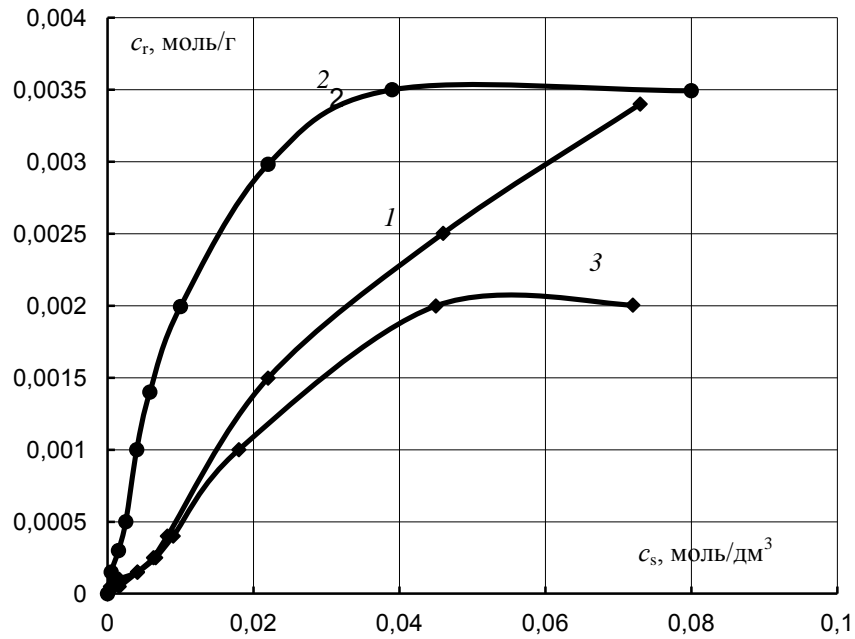
4.2 Сорбция алифатических аминокислот на аминифосфоновом полиамфолите Purolite S950

В работе изучена сорбция глицина и α -аланина на полиамфолите Purolite S950 и получены изотермы сорбции. С использованием диаграмм распределения водородный показатель исходных растворов (см. рисунки 2.4, 2.5) подбирали таким образом, чтобы сорбция аминокислот осуществлялась в моноформе: при рН 11,0 из раствора сорбируется только анионы, при рН 5,0 – только биполярные ионы, при рН 2,0 – преимущественно катионы аминокислоты.

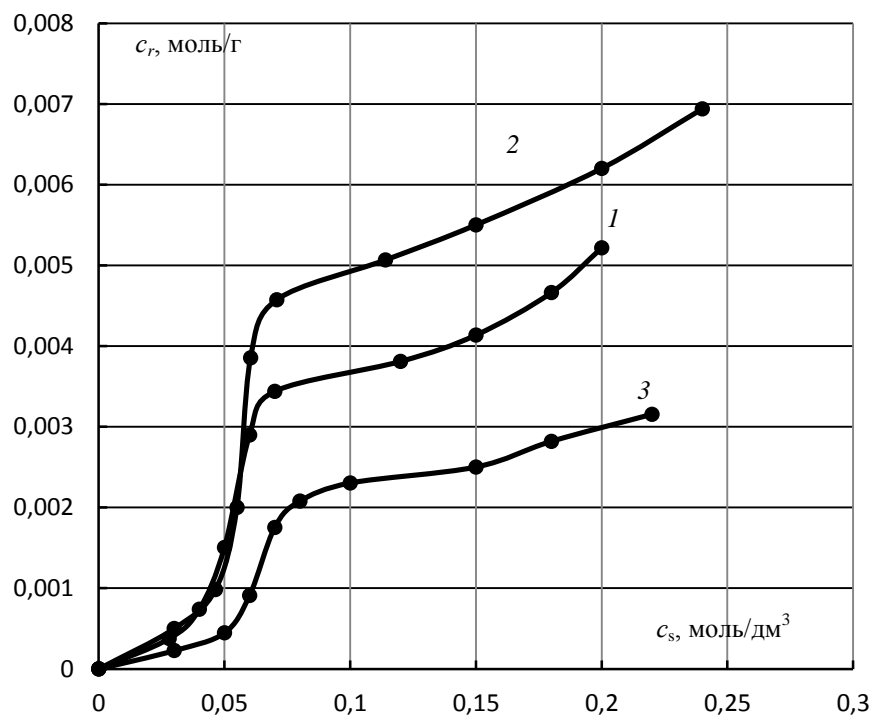
Полученные изотермы имеют S-образную форму (рисунки 4.14 и 4.15) и характерны для макропористых сорбентов с сильным (тип II по классификации IUPAC) или ослабленным (тип III) взаимодействием между сорбентом и сорбатом. Сделано предположение, что при взаимодействии аминокислот с Purolite S950 происходит смена природы сорбционного взаимодействия.

Сравнение изотерм сорбции показало, что при низкой концентрации аминокислот в равновесном растворе поглощение анионов аланина, биполярных ионов глицина и аланина происходит в практически одинаковом количестве. С ростом концентрации сорбтива содержание аминокислоты в фазе полиамфолита значительно увеличивается, в данной области погло-

щение происходит по механизму необменной сорбции с дополнительными межчастичными взаимодействиями.



a



1 – рН 2,0; 2 – рН 5,0; 3 – рН 11,0

б

Рисунок 4.14 – Изотермы сорбции α -аланина (*a*) и глицина (*б*) на полиамфолите Purolite S950 (H^+) при 298 К

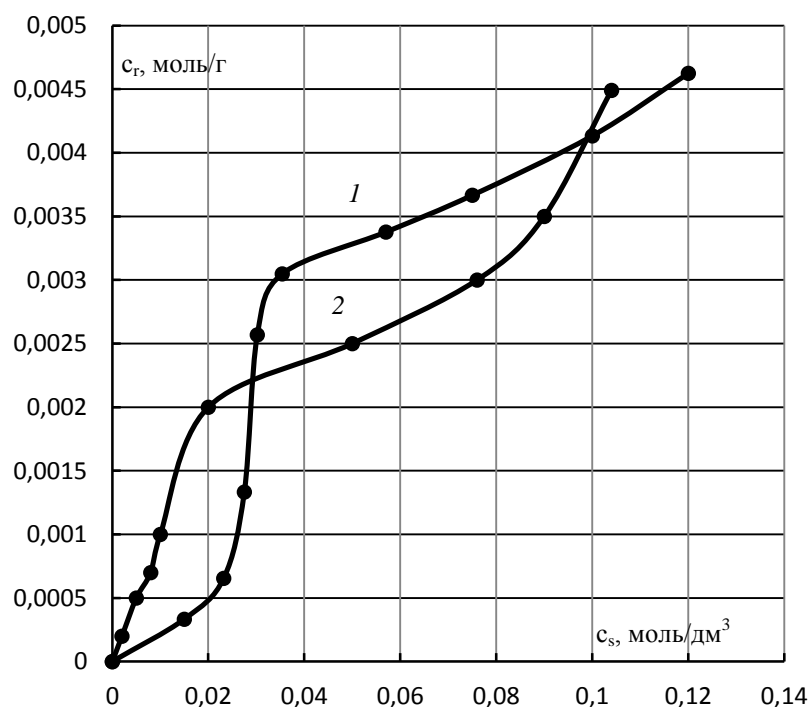


Рисунок 4.15 – Изотермы сорбции биполярных ионов глицина (1) и α -аланина (2) на депротонированной форме Purolite S950 при 298 К

Полученные ИК-спектры Purolite S950 в протонированной и аминокислотной формах (рисунок 4.16) имеют схожий вид и близкие характеристические полосы поглощения. В области 3000 см^{-1} проявляются валентные колебания группы $-\text{NH}_3^+$. Колебания в области $1750\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ характеризуют образование связей $\text{C}-\text{N}-\text{O}$ или $\text{C}-\text{N}$ между фосфоновой группой полиамфолита и ионом алифатической аминокислоты. Полосы поглощения, свидетельствующие о колебании аминогруппы, идентичны для спектра ионообменника в исходной депротонированной форме и в аланиновой форме, то есть после насыщения сорбента аминокислотой.

Проблема идентификации соединений, образовавшихся в фазе аминокислотного сорбента, схожа с возникшей при изучении поглощения на иминокислотном ионообменнике. В полимере и аминокислоте присутствуют аминокислотные группы, затрудняющие качественную и однозначную расшифровку ИК-спектров.

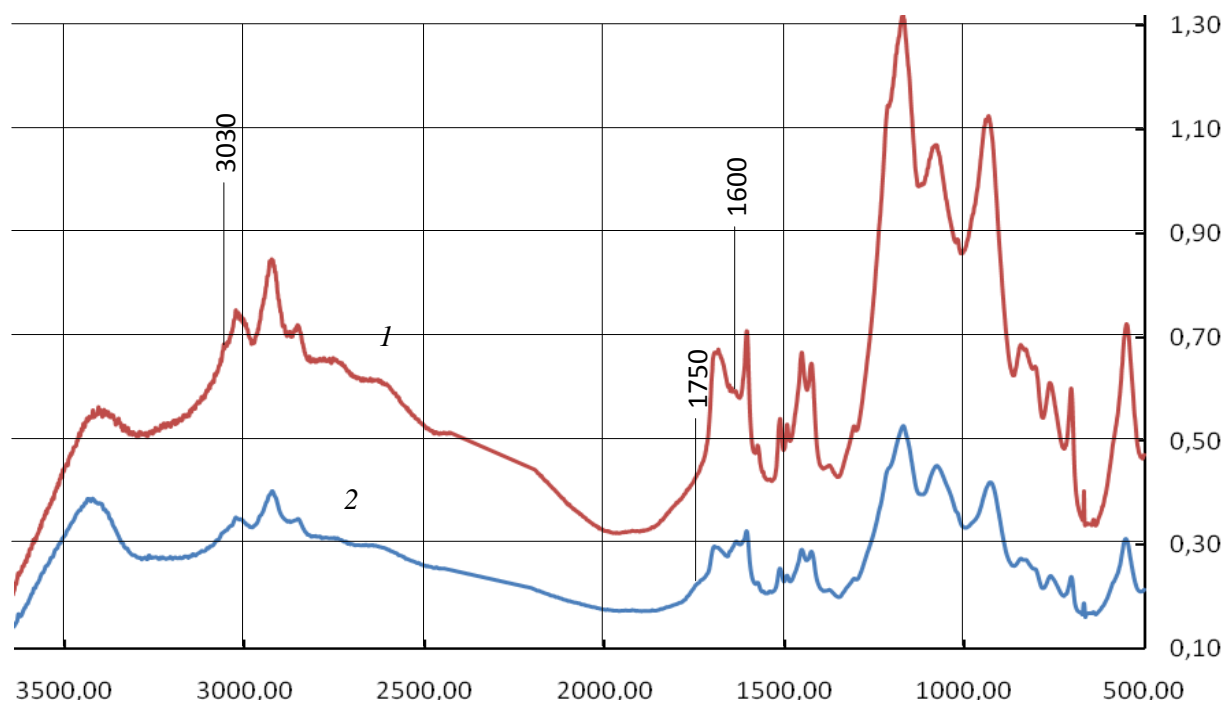
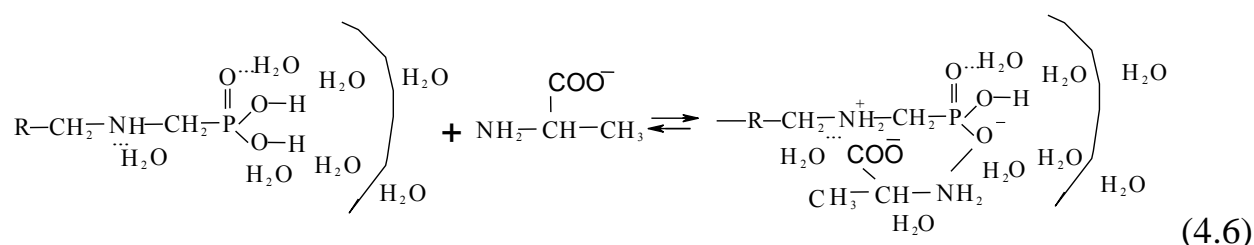


Рисунок 4.16 – ИК-спектры полиамфолита Purolite S950 в протонированной (1) и алаиновой (2) формах

Тем не менее, накопленный опыт исследований, анализ литературы и в некоторой степени ИК-спектроскопические данные позволили высказать предположение о том, что на аминофосфоновом ионообменнике из разбавленного раствора анионы аланина сорбируются по ионообменному механизму с переносом протона от ионогенной группы полиамфолита к карбоксильной группе аминокислоты по уравнению:



С ростом концентрации аминокислоты в равновесном растворе закрепленные в ионообменнике биполярные ионы аланина становятся дополнительными центрами поглощения, участвующими в сорбат-сорбатных взаимодействиях. Аналогичное (4.6) равновесие может осуществляться при обмене биполяр-

ных ионов аланина. Модификация функциональных групп Purolite S950 происходит катионами аминокислоты, образованными в результате переноса протона от аминфосфоновых групп.

Расчет коэффициентов ионного обмена (\tilde{k}), приведенных в таблице 4.6, выполнен по уравнению материального баланса:

$$\tilde{k} = \frac{c_r c_{H^+}}{(ПОВ - c_r) \cdot c_s} \quad (4.7)$$

где c_r – равновесное количество сорбированных ионов аминокислоты, моль/г, при концентрации аминокислоты в равновесном растворе c_s , моль/дм³; c_{H^+} – концентрация ионов водорода в равновесном растворе, моль/дм³; $(ПОВ - c_r)$ – равновесное количество протонированных функциональных групп, моль/г (в пересчете на массу сухого сорбента).

Поскольку изотермы имеют сложный вид, на их начальных участках рассчитанный коэффициент изменялся в пределах погрешности, однако с увеличением количества аминокислоты в ионообменнике постоянство \tilde{k} нарушалось. Данное обстоятельство свидетельствует об изменении типа сорбционного равновесия. Степени заполнения полиамфолита различными ионами аминокислот, достаточные для смены природы взаимодействия сорбата, близки между собой для протонированной формы, но отличаются для натриевой формы ионообменника. Например, необменное поглощение биполярных ионов аланина возникает при степени заполнения Purolite S950 на 10 %, а глицина – на 7 %.

Выявленные особенности сорбции аминокислот на ионообменнике привели к необходимости разделить изотерму на два участка: начальный небольшой участок, соответствующий ионообменному поглощению, и остальная часть изотермы, описывающая необменную сорбцию.

Сорбционные обменные емкости (COE , ммоль/г), рассчитанные по начальному участку изотермы, и полные емкости (CE , ммоль/г), установленные

экспериментально по равновесным концентрациям сорбтива в исходном растворе и при насыщении ионообменника аминокислотам, совместно с другими равновесными характеристиками приведены в таблице 4.6.

Т а б л и ц а 4.6 – Характеристики сорбции ионов аминокислот на Purolite S950 при 298 К

Форма ионообменника	рН равновесного раствора	Поглощаемый ион аминокислоты	COE , ммоль/г	\bar{X} по обменному механизму	CE , ммоль/г	\tilde{k}
Водородная	1,5	Ala ⁺	0,3±0,02	0,11	2,8±0,06	2,9
	4,6	Ala [±]	0,5±0,03	0,13	3,8±0,08	3,1
	10,3	Ala ⁻	0,2±0,01	0,11	1,8±0,04	0,5
	1,3	Gly ⁺	0,8±0,04	0,15	5,3±0,11	4,1
	3,9	Gly [±]	1,1±0,05	0,12	8,8±0,18	3,3
	9,8	Gly ⁻	0,5±0,03	0,16	3,2±0,06	3,0
Натриевая	1,3	Ala ⁺	0,6±0,03	0,22	2,7±0,06	2,1
	1,2	Gly ⁺	0,7±0,04	0,23	3,0±0,06	2,0

Согласно соотношению величин COE и CE , степени заполнения сорбента по обменному механизму (\bar{X}) количество обоих аминокислот, поглощенных по необменному механизму, значительно превосходит емкость сорбента по обменному механизму.

Наибольшая сорбционная емкость определена для полиамфолита в протонированной форме по биполярным ионам изученных аминокислот, причем CE по глицину в 2,3 раза выше, чем по аланину. Можно предположить, что поскольку коэффициенты сорбционного равновесия сравнимы, увеличение количества поглощаемого глицина происходит за счет более глубокой диффузии данной аминокислоты в зерне. Минимальные значения COE , и CE установлены для полиамфолита в протонированной форме по анионам аланина, что может быть обусловлено частичной ионизацией ионообменника в щелочном растворе. На депротонированной форме полиамфолита происходит поглощение только катионов глицина и аланина, остальные

ионные формы аминокислот сорбируются на уровне погрешности определения их концентрации в растворах.

Таким образом, наибольшую селективность полиамфолиты АНКБ-35 и Purolite S950 проявляют к биполярным ионам аминокислот в условиях образования ассоциатов в фазе сорбента по необменному механизму с увеличением концентрации биполярного иона во внешнем растворе. Полученные в работе термодинамические характеристики взаимодействия иминокарбоксильного и аминофосфорнокислого полиамфолитов с растворами аминокислот и особенности сорбционной системы, учитывающие влияние водородного показателя среды, могут использоваться при разработке процессов разделения и выделения аминокислот в лабораторных и производственных условиях.

Сорбционные взаимодействия алифатических аминокислот с полиамфолитами протекают по нескольким механизмам ионообменного и необменного поглощения. Ионный обмен характерен при небольших концентрациях ионов аминокислот в фазе сорбента. Дополнительные взаимодействия играют ведущую роль в увеличении содержания концентрации аминокислот в ионообменниках. Первичными активными центрами являются бифункциональные группы ионообменников, обладающие равной энергией, а дополнительными становятся поглощенные аминокислоты, участвующие в дальнейшем в сорбат-сорбатных взаимодействиях. При сорбции биполярных ионов и анионов аминокислот протонированными ионообменниками обменивающийся ион водорода переходит к функциональной группе сорбата.

Наибольшую селективность полиамфолиты АНКБ-35 и Purolite S950 проявляют к биполярным ионам аминокислот, в то время как на карбоксильных и фосфорнокислых катионообменниках преимущественно сорбируется анион. Сорбционные емкости увеличиваются последовательно от карбоксильных к иминокарбоксильному, фосфорнокислым и аминофосфоновому ионообменникам (таблица 4.7).

Т а б л и ц а 4.7 – Сорбционная емкость комплексообразующих ионообменников по ионам аминокислот при 298 К

Аминокислота	Ионообменник								
	КБ-2(H ⁺)	КБ-2(Na ⁺)	КБ-4(H ⁺)	КБ-4(Na ⁺)	АНКБ(H ⁺)	АНКБ(Na ⁺)	КРФ-5п(H ⁺)	КФ-7(H ⁺)	Purolite S950(H ⁺)
Gly ⁺	0,4	0,2	0,5	0,3	–	–	–	–	4,1
Gly [±]	0,4	0,	0,6	0,2	4,6	0,3	–	–	3,3
Gly ⁻	0,5	0,4	0,6	0,4	–	–	–	–	3,0
Met ⁺	–	–	–	–	2,4	0,2	< 0,01	< 0,01	–
Met [±]	0,5	<0,01	1,9	< 0,01	0,7	4,5	5,0	3,8	–
Met ⁻	1,9	<0,01	2,1	< 0,01	5,3	1,0	5,7	3,9	–
Val [±]	–	–	–	–	1,5	3,5	–	–	–
Ala ⁺	–	–	–	–	–	–	–	–	2,8
Ala [±]	–	–	–	–	–	–	–	–	3,8
Ala ⁻	–	–	–	–	–	–	–	–	1,8

Проведенные исследования позволяют утверждать, что полиамфолит в большем количестве поглощает биполярный ион в отличие от катионообменников, на которых преимущественно сорбируется ион, в обоих случаях происходит изменение ионной природы сорбтива при переходе к сорбату. Использование для описания сорбционных равновесий феноменологических моделей, специальных уравнений ионного обмена и сорбции бифункциональных соединений позволило выделить ионообменные емкости, а также определить характеристики поглощения моноионных форм аминокислот. Необменная сорбция возникает при степени заполнения ионообменников в интервале 2 – 20 % для различных сорбционных систем.

Интегральные и дифференциальные энтальпии сорбции ионов глицина, L,D-метионина и валина карбоксильными и фосфорнокислыми моно- и бифункциональными ионообменниками имеют симбатную зависимость от степени заполнения ионообменника или водородного показателя среды с коэффициентами сорбционного равновесия, что указывает на энтальпийный характер образования соединений аминокислот в фазе ионообменника.

Глава 5 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ И КАТИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕЖДУ ИОНООБМЕННИКОМ И ВОДНЫМ РАСТВОРОМ

В водах биохимического, фармацевтического, пищевого и другого производства достаточно часто содержатся смеси катионов переходных металлов и биологически активных веществ (БАВ). При ионообменной очистке могут поглощаться как катионы переходных металлов, так и ионы БАВ, в частности аминокислот, в различной последовательности. Происходит проникновение ионов металлов в матрицу ионообменника, в результате чего моноформа сорбента перестает быть таковой. Представляет интерес изучение распределения аминокислот между моно- или смешанными формами ионообменников и равновесным водным раствором.

Выполненные исследования показали, что кроме природы сорбента и сорбтива, существенное влияние на взаимодействия между алифатическими аминокислотами и комплексообразующими ионообменниками в протонированной и депротонированной формах оказывает водородный показатель среды. С практической точки зрения представляет интерес изучение более сложных, приближенных к реальным систем, состоящих из ионообменников, аминокислот и катионов переходных металлов.

В работе исследовали распределение ионов двухвалентных металлов (например, меди (II) и никеля (II)) между комплексообразующими ионообменниками и находящимися в растворе алифатическими аминокислотами (глицином, аланином, валином и метионином) в зависимости от рН среды.

Сложность системы «комплексообразующий ионообменник – аминокислота – катионы металлов» заключается в наборе гетерогенных сорбционных и ряда сопутствующих равновесий, сопровождающих целевой процесс. В равновесном водном растворе, оказывающем влияние на сорбционный

процесс, реализуются кислотно-основные равновесия аминокислоты. Наиболее сложные взаимодействия происходят при введении в систему катионов, способных к комплексообразованию. В ионообменнике количество равновесий химической и нехимической природы значительно больше. Кроме межчастичных сорбат-сорбатных и сольватных взаимодействий, реализуются также кислотно-основные равновесия, причем ступенчатые константы равновесия в фазе сорбента и растворе, как правило, сильно отличаются друг от друга. В присутствии низкомолекулярного лиганда катион металла может распределяться между ионообменником и раствором, образуя комплексные соединения в обеих фазах. При определенных условиях возможно образование смешаннолигандных соединений в сорбенте.

Особенностью равновесий на межфазной границе в ионообменных системах со слабо- и среднекислотными ионообменниками является незначительность интервала значений рН, в котором функциональные группы ионизированы, а аминокислота находится в форме катионов и в растворе, и в ионообменнике. Алифатические аминокислоты с двумя функциональными группами у одного атома углерода (простейшая аминокислота – глицин и его производные – валин, аланин, метионин) имеют близкие термодинамические свойства и различную длину углеводородного радикала. Последнее приводит к различию в сродстве к полимерной матрице и особенностям молекулярного поглощения у глицина, который не является поверхностно-активным соединением (ПАВ), и аминокислот, обладающих свойствами ПАВ, – аланина и метионина.

На рисунке 5.1 приведен алгоритм исследований и анализа полученных результатов, необходимый для достижения поставленной задачи изучения сложной многокомпонентной гетерогенной системы.



Рисунок 5.1 – Схема проведения исследований в системе «комплексообразующий ионообменник – аминокислота – катионы переходных металлов» и анализа полученных результатов

5.1 Взаимодействие аминокислоты с металлической формой карбоксильных катионообменников

5.1.1 Взаимодействие глицина с карбоксильными катионообменниками в медной форме

Методология исследования особенностей взаимодействия аминокислот с медной формой карбоксильных катионообменников КБ-2 и КБ-4 в целом совпадает с использованной в главе 3.

Изотермы сорбции глицина на катионообменниках в медной форме из растворов с различным рН представлены на рисунках 5.2 – 5.3. Количество поглощаемой аминокислоты снизилось по сравнению с протонированной и натриевой формой ионообменников. Максимальная сорбция глицина происходит из щелочных растворов, минимальная – из кислых, причем КБ-4 поглощает аминокислоту в большем количестве, чем КБ-2 при соответствующих рН.

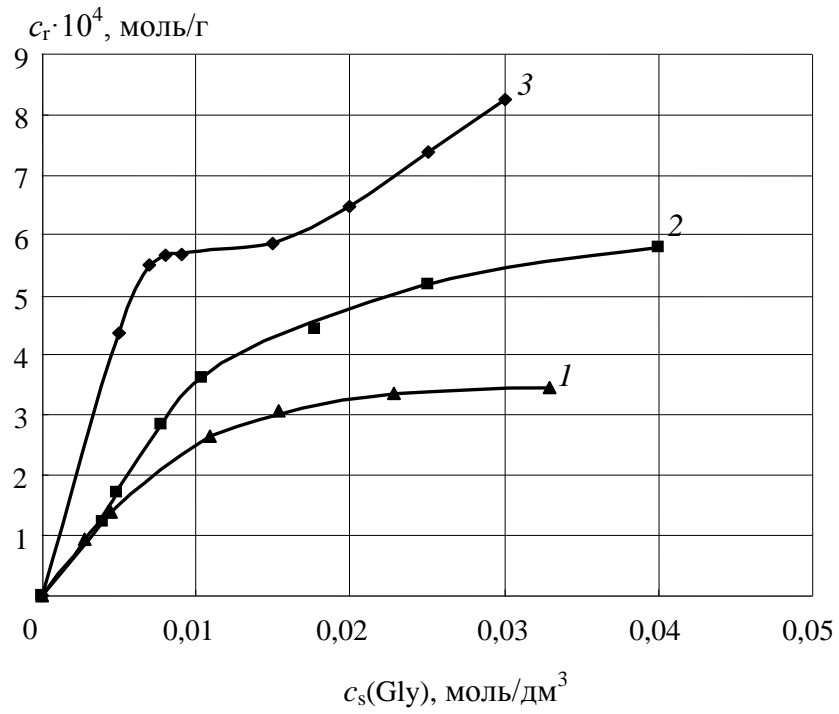
Изотермы сорбции при рН 2,0 и 7,0 относятся к I типу, характеризующему поглощение на локализованных сорбционных центрах, так же как на Na^+ и H^+ - формах (см. пункт 3.1). Поэтому сорбционная обменная емкость определена по линейной изотерме в координатах $1/c_r = f(1/c_s)$. Уравнения, описывающие прямые (3.1) для катионообменника КБ-2 (Cu^{2+}), имеют следующий вид:

$$\text{pH } 2,0 \quad 1/c_r = 2332,2 \cdot 1/c_s + 2287,7,$$

$$\text{pH } 7,0 \quad 1/c_r = 1085,6 \cdot 1/c_s + 1673,8,$$

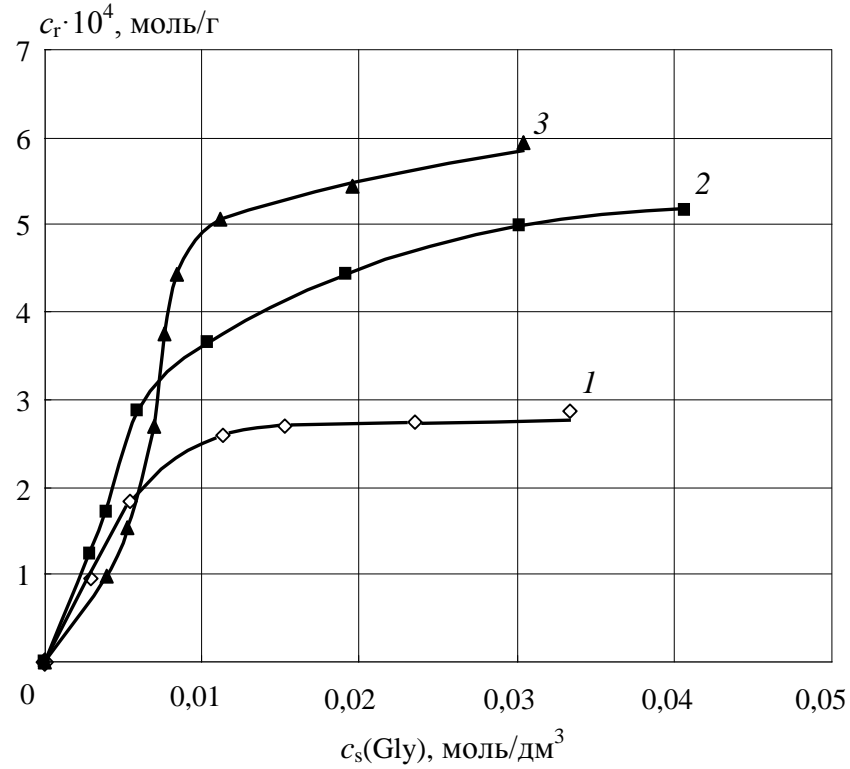
$$\text{pH } 9,0 \quad 1/c_r = 3843,2 \cdot 1/c_s - 1002,6.$$

Изотермы сорбции глицина при рН 9,0 относятся ко II типу, что делает некорректным применение данного метода линеаризации. Сделано предположение, что сорбция из щелочных растворов осуществляется по сложному механизму и со сменой природы образования соединений в фазе ионообменника. Вид последнего уравнения показывает справедливость предположения о невозможности определения характеристик сорбции КБ-2 (Cu^{2+}) из щелочного раствора данным способом.



1 – pH 2,0; 2 – pH 7,0; 3 – pH 9,0

Рисунок 5.2 – Изотермы сорбции глицина на КБ-4 в медной форме



1 – pH 2,0; 2 – pH 7,0; 3 – pH 9,0

Рисунок 5.3 – Изотермы сорбции глицина на КБ-2 в медной форме

При низких равновесных концентрациях сорбтива, примерно до 15 ммоль/дм³ (см. рисунок 5.2, кривая 3), на КБ-2 происходит поглощение аминокислоты до предельного значения сорбционной емкости 0,74 ммоль/г с коэффициентом сорбционного равновесия $2,38 \pm 0,02$, установленным по линейной форме уравнения (3.1) на данном участке изотермы. При увеличении концентрации глицина в растворе отмечено резкое повышение количества сорбата, поглощающегося по другому, вероятно, необменному механизму. Однако на данном этапе исследования говорить о механизме сорбционного процесса однозначно сложно, возможный ионный обмен на локализованных центрах и необменное поглощение, вероятно, протекают параллельно.

Уравнения, описывающие линейные изотермы сорбции на катионообменнике КБ-4 (Cu^{2+}), имеют вид:

$$\text{pH } 2 \quad 1/c_r = 2365,3 \cdot 1/c_s + 1867,6,$$

$$\text{pH } 7 \quad 1/c_r = 1637,9 \cdot 1/c_s + 1295,7,$$

$$\text{pH } 9 \quad 1/c_r = 521,9 \cdot 1/c_s + 1177,9.$$

Результаты определения *COE* катионообменников по глицину и коэффициентов сорбционного равновесия *k* приведены в таблице 5.1.

Т а б л и ц а 5.1 – Равновесные характеристики сорбции глицина на КБ-2 и КБ-4 в медной форме при 298 К

Характеристики	pH					
	2		7		9	
	КБ-2	КБ-4	КБ-2	КБ-4	КБ-2	КБ-4
<i>COE</i> , ммоль/г	0,44	0,54	0,59	0,77	–	0,85
<i>k</i>	0,98	0,79	1,54	0,79	–	2,25

Емкость обоих марок катионообменников по глицину увеличивается от сорбции из кислых растворов к нейтральным, достигая максимального значения для КБ-4 (Cu^{2+}) из щелочного раствора. Аналогичная зависимость соблюдается и для коэффициентов сорбционного равновесия, однако *k* на КБ-4 (Cu^{2+}) в кислой и нейтральной средах близки.

Построенные в координатах Кокотова изотермы (см. уравнение (3.9) приведены в приложении А на рисунке А18. Функция имеет вид одной прямой при описании сорбции на КБ-2 и КБ-4 катионов глицина, а также на КБ-2 биполярных ионов и на КБ-4 анионов. Зависимость состоит из двух пересекающихся прямых при описании сорбции на КБ-4 биполярных ионов и на КБ-2 анионов. В первом случае можно говорить об одном типе взаимодействия в фазе ионообменников, причем сорбция, вероятно, протекает по необменному механизму. Во втором случае происходит смена характера взаимодействий между карбоксильными катионообменниками в медной форме и ионами аминокислоты.

В координатах уравнения (3.10) построены изотермы сорбции биполярных ионов, позволяющие рассчитать сорбционную емкость катионообменников по биполярному иону глицину (таблица 5.2).

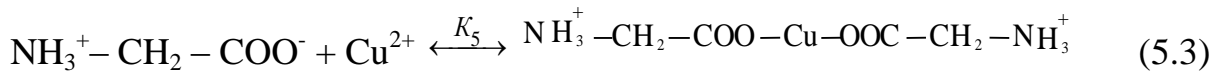
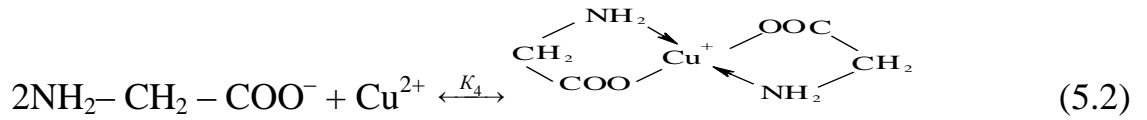
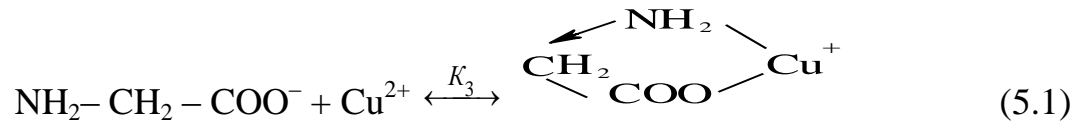
Т а б л и ц а 5.2 – Равновесные характеристики сорбции биполярных ионов глицина на КБ-2 и КБ-4 в медной форме при 298 К

Катионообменник	COE , ммоль/г	$p\tilde{k}_{\pm}$
КБ-2	0,57	1,6
КБ-4	1,57	2,3

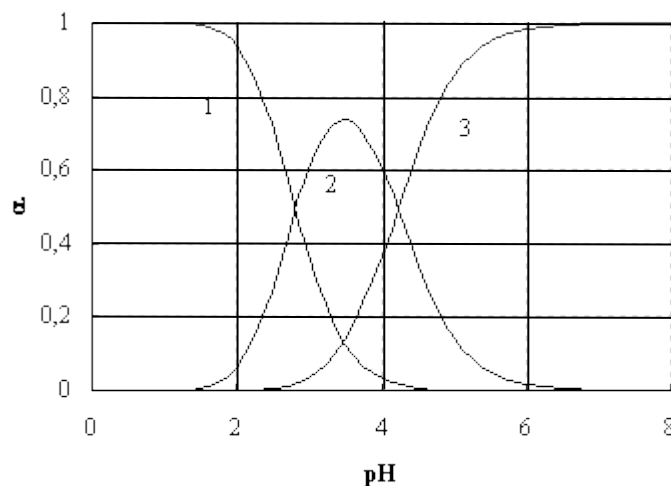
Значения COE катионообменников по биполярному иону практически совпадают с рассчитанными по уравнению (3.1), то есть при рН 7,0 на ионообменниках сорбируются лишь биполярные ионы.

Катионы меди (II) образуют с группой $-COO^-$ карбоксильных катионообменников координационные соединения, характеризующиеся асимметричными колебаниями $\nu_{as}COO^-$ в области $1530 - 1580 \text{ см}^{-1}$ (см. приложение А, рисунок А1). Установлено, что ионы меди могут формировать два типа ионитных комплексов различной прочности [23]. Появление в матрице ионообменника сорбированной аминокислоты приводит к появлению новых и изменению интенсивности отдельных полос поглощения, характеризующих колебания, вызванные координационной связью между функциональной группой

и сорбатом. Сделано предположение, что в системе, содержащей карбоксильный катионообменник в медной форме и ионы глицина, при различных рН будут осуществляться равновесия (3.3), (3.4), а также:



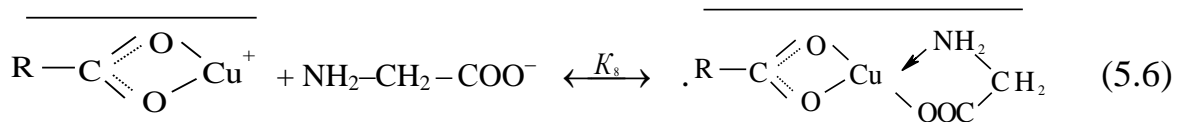
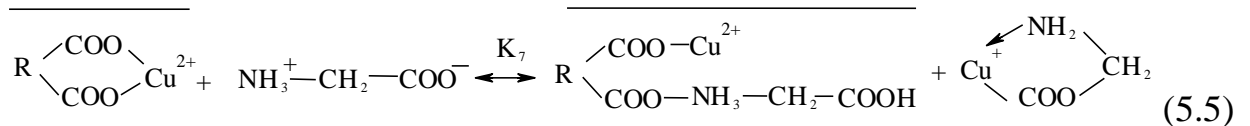
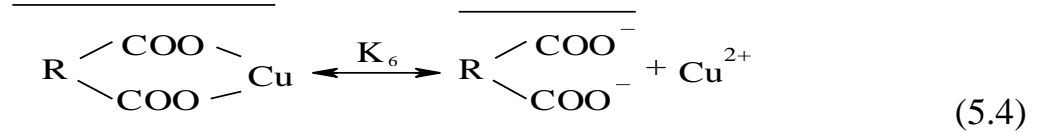
Поскольку в присутствии лигандов аминокислоты гидролиз ионов меди (II) подавляется, в том числе и по первой ступени с образованием CuOH^+ ($\text{p}K = 7,57$ [452]), данное равновесие при описании системы не учитывалось. Константы кислотно-основного равновесия глицина описываются уравнениями (3.3) и (3.4), приведенными в пункте 3.1.1. Константы устойчивости комплексов меди (II) с аминокислотой в воде, определенные в нескольких работах [452, 453], имеют значения $\lg K_{3,y} = 8,10 \pm 0,02$, $\lg K_{4,y} = 14,75 \pm 0,03$. Перечисленные константы равновесия позволили построить диаграмму распределения ионных форм глицинатов меди (II), показанную на рисунке 5.4.



1 – Cu^{2+} ; 2 – CuGly^+ ; 3 – CuGly_2 .

Рисунок 5.4 – Диаграмма распределения частиц в системе Cu^{2+} - глицин, при соотношении $\text{Cu}^{2+} : \text{Gly} = 1 : 5$.

Таким образом, при $3 < \text{pH} < 6$ в растворе преимущественно реализуются равновесия (3.3) и (5.1), при $\text{pH} > 6$ – (3.4) и (5.2). В фазе ионообменников могут существовать равновесия, схемы которые приведены ниже:



При pH раствора около 9 и низких концентрациях биполярного иона глицина на карбоксильных катионообменниках может осуществляться ионообменная реакция (5.5). При более высоких pH присутствуют преимущественно анионы аминокислоты, и могут образовываться смешаннолигандные комплексы по уравнению (5.6). Предположение об образовании подобного комплекса в фазе ионообменника следует из отсутствия увеличения концентрации катионов меди (II) в равновесном растворе при низких концентрациях глицина.

Сложный, зависящий от водородного показателя раствора, характер взаимодействия в изучаемой системе подтвержден микрокалориметрическими исследованиями. В частности, термокинетические кривые взаимодействия ионов глицина с катионообменниками в медной форме имеют различный вид при разных pH . Типичные кривые в трех различных средах приведены на рисунке 5.5.

Взаимодействие глицина с КБ-4 в растворах с pH 2,0 и 6,0 сопровождается поглощением тепла, и термокинетические кривые имеют классический вид, однако в кислом растворе W_{max} в 1,5 раза выше, чем в нейтральном при

практически одинаковой продолжительности процесса. При взаимодействии глицина с КБ-4 в растворе с рН 12 обнаружено изменение знака теплового потока: в первые 2,5 ч протекает экзотермический процесс с $W_{\max} = 0,16$ мВ, переходящий затем в эндотермический процесс продолжительностью до 5 ч и с $W_{\max} = -0,309$ мВ. На первой стадии идет образование смешанных ионитных комплексов меди с аминокислотой и ионообменником, затем, вероятно, протекает необменное поглощение, сопровождающееся различными конформационными перестройками в матрице смолы.

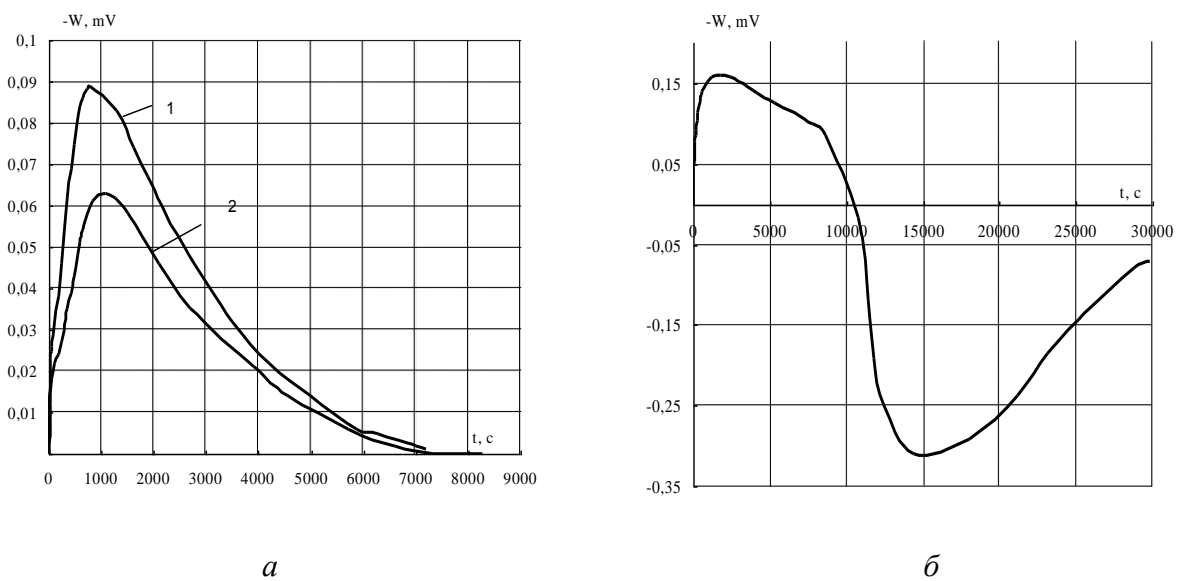
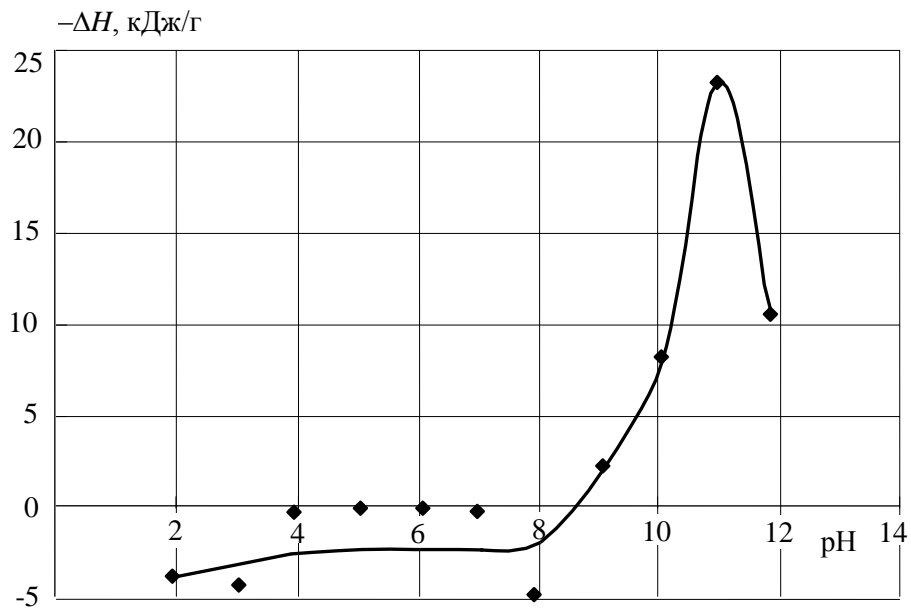


Рисунок 5.5 – Термокинетические кривые взаимодействия глицина с КБ-4 в медной форме при рН 2,0 (1) и рН 6,0 (2) (а) и при рН 12,0 (б) и равновесной концентрации сорбтива (2) 0,025 моль/дм³, (1 и б) 0,040 моль/дм³

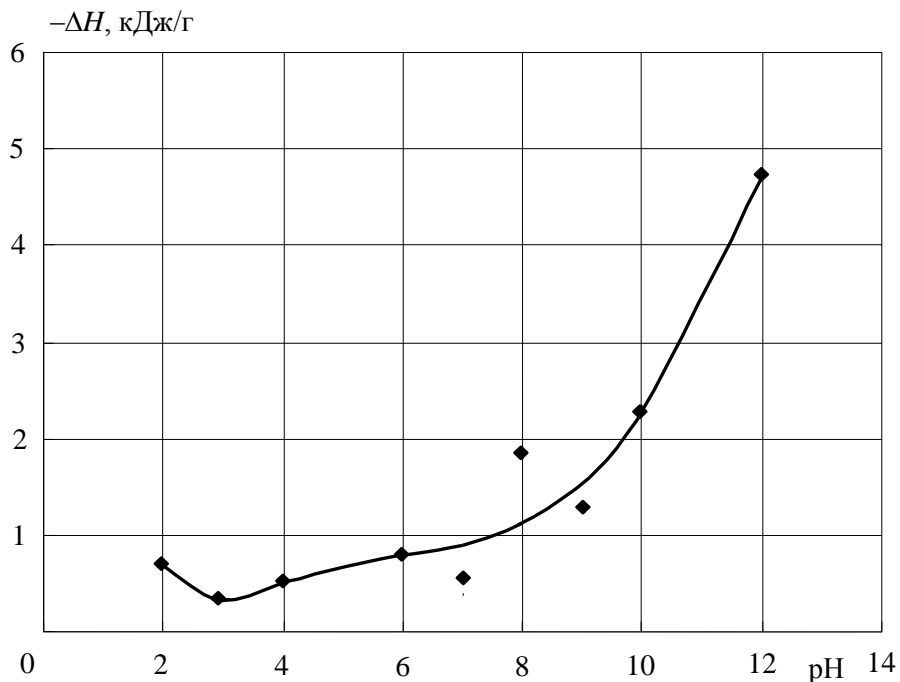
По термокинетическим кривым и уравнению (2.24) рассчитаны энтальпии сорбции глицина карбоксильными катионообменниками в медной форме при различных рН водного раствора, представленные на рисунке 5.6.

Как неоднократно отмечалось, энтальпия сорбции органических ионов складывается из нескольких процессов [7, 193]: взаимодействия аминокислоты с функциональными группами ионообменника и ионов аминокислоты между собой, гидратации или дегидратации аминокислоты и сорбента, деформации полимерной сетки при образовании соединений в фазе ионообменника. Важно

отметить, что энтальпия реакции образования комплексов меди в водном растворе определена в отдельных опытах и учтена согласно уравнению (3.14).



a



б

Рисунок 5.6 – Энтальпия сорбции глицина на КБ-2 (*a*) и КБ-4 (*б*) в медной форме при различных рН

Катионообменником КБ-2 глицин сорбируется из нейтральных растворов с незначительным поглощением тепла, достигающим 8084 ± 161 Дж/г при рН 8,0, из щелочных растворов – с заметным экзотермическим эффек-

том, достигающим до -23214 ± 360 Дж/г при рН 11,0. Изменение знака энтальпии косвенно подтверждает различный характер реакций, протекающих в фазе сорбента. В нейтральных средах происходит ионный обмен глицина и образование комплексных соединений аминокислоты с медью (II) в равновесном растворе. В щелочных средах поглощение аминокислоты происходит за счет формирования смешанных комплексов в фазе ионообменника. Кроме того, различие в строении координационных соединений меди (II) с КБ-2 при различных рН внутри зерна ионообменника [114] не может не повлиять на природу образующихся смешанных комплексов с глицином.

По методике, аналогичной примененной для протонированной и депротонированной форм ионообменников, рассчитаны энтальпии сорбции глицина на КБ-2 (Cu^{2+}) и КБ-4 (Cu^{2+}) и приведены в таблице 5.3.

Т а б л и ц а 5.3 – Энтальпии сорбции глицина на карбоксильных катионообменниках в медной форме при 298 К

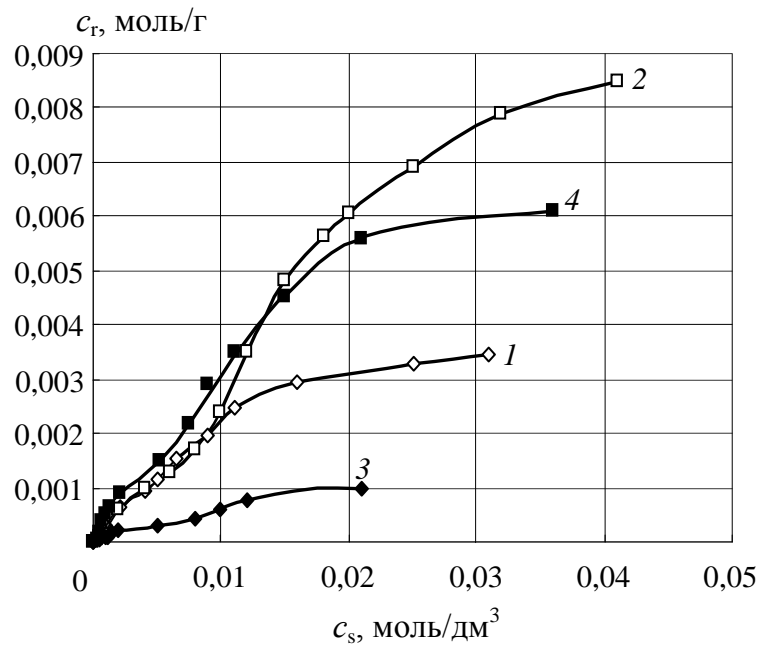
Схема взаимодействий	$\Delta_{ab}H$, Дж/г	
	КБ-2	КБ-4
$\text{R} - \text{COOCu} + \text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	3750 ± 90	-700 ± 20
$\text{R} - \text{COOCu} + \text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$	210 ± 9	-780 ± 20
$\text{R} - \text{COOCu} + \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$	-10400 ± 210	-4720 ± 100

Значения $\Delta_{ab}H$ позволяют рассчитывать энтальпии сорбции карбоксильными катионообменниками в медной форме катионов, биполярных ионов и анионов глицина из водных растворов с различным рН по уравнениям (3.11) – (3.13).

5.1.2 Взаимодействие метионина с карбоксильными катионообменниками в медной форме

В работе изучена сорбция L,D-метионина карбоксильными катионообменниками в медной форме из водных растворов с рН 5,5 и рН 11,0, полученные изотермы показаны на рисунке 5.7. Аминокислота поглощается в

максимальном количестве на КБ-2 из щелочного раствора, а в минимальном – на КБ-4 из нейтрального раствора.



1 – КБ-2, рН 5,5; 2 – КБ-2, рН 11,0;
3 – КБ-4, рН 5,5; 4 – КБ-4, рН 11,0

Рисунок 5.7 – Изотермы сорбции L,D-метионина на КБ-2 и КБ-4 в медной форме

Поскольку форма изотерм сорбции на медной форме близка к I типу, в работе оценена сорбционная обменная емкость и коэффициенты сорбционного равновесия. Линейные изотермы в координатах $1/c_r = f(1/c_s)$ для катионообменника КБ-2 (Cu^{2+}) имеют вид:

$$\text{pH } 5,5 \quad 1/c_r = 288,6 \cdot 1/c_s + 260,11,$$

$$\text{pH } 11,00 \quad 1/c_r = 582,0 \cdot 1/c_s + 105,32,$$

а для КБ-4 (Cu^{2+}):

$$\text{pH } 5,5 \quad 1/c_r = 882,9 \cdot 1/c_s + 832,09,$$

$$\text{pH } 11,0 \quad 1/c_r = 178,3 \cdot 1/c_s + 160,61.$$

Сорбционная емкость катионообменников по метионину и коэффициенты равновесия приведены в таблице 5.4. *СОЕ* КБ-2 по метионину увеличи-

вается при переходе из нейтрального в щелочной раствор в 2,5 раза, КБ-4 – в 5 раз. В целом КБ-2 является предпочтительным сорбентом для удерживания метионина, его емкость выше в 3 раза при рН 6 и в 1,5 раза – при рН 10 по сравнению с КБ-4, коэффициенты сорбционного равновесия на КБ-2 в нейтральном растворе в 5 раз выше, чем в щелочной, а на КБ-4 – практически одинаковы.

Т а б л и ц а 5.4 – Равновесные характеристики сорбции L,D-метионина на карбоксильных катионообменниках в медной форме при 298 К

Катионообменник	рН 6		рН 10	
	<i>COE</i> , ммоль/г	<i>k</i>	<i>COE</i> , ммоль/г	<i>k</i>
КБ-2	3,8	0,90	9,3	0,18
КБ-4	1,2	0,94	6,4	0,90

Важно отметить, что медной формой карбоксильных катионообменников метионин сорбируется в значительно большем количестве, чем протонированной или натриевой, причем во всех формах для обоих катионообменников максимальное *COE* по аниону аминокислоты.

Некоторое отклонение изотерм от классического I типа (см. рисунок 5.7) связано с особенностями взаимодействия метионина с катионообменниками в медной форме, а возможность образования комплексных соединений между аминокислотой и ионами меди (II) в фазе ионообменника обуславливает их достаточно высокую сорбционную емкость.

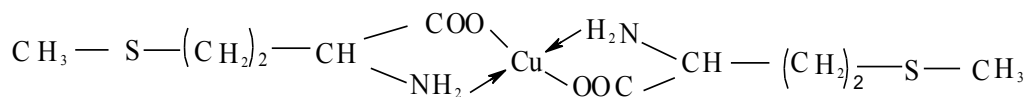
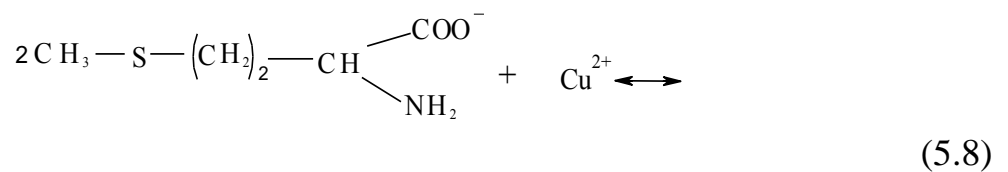
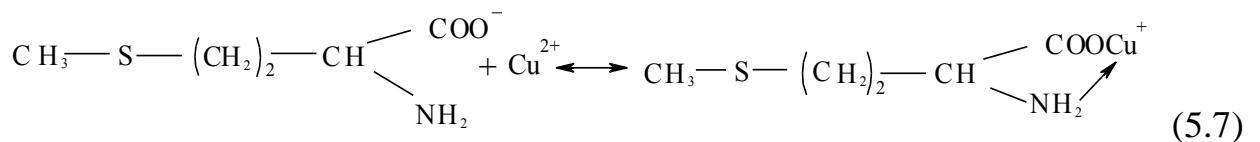
Изотермы сорбции анионов и биполярных ионов метионина, аппроксимированные в координатах Кокотова, приведены в приложении А на рисунке А20. Функция имеет сложную форму, состоящую из трех прямых линий при сорбции на обоих катионообменниках анионов и двух прямых – при поглощении биполярных ионов. В целом результат указывает на смену природы сорбции, а наклон прямых линий – на преобладание необменного поглощения.

Построенные в координатах уравнения (3.10) изотермы сорбции биполярных ионов приведены в приложении А на рисунке А21. По ним рассчитаны сорбционные характеристики медной формы катионообменников по биполярным ионам метионина и представлены в таблице 5.5. *COE* КБ-2 выше, чем КБ-4 и обе величины, сравнимы с определенными по уравнению (3.1).

Т а б л и ц а 5.5 – Равновесные характеристики сорбции биполярных ионов L,D-метионина на КБ-2 и КБ-4 в медной форме при 298 К

Катионообменник	<i>COE</i> , ммоль/г	$p\tilde{k}_{\pm}$
КБ-2	5,70	3,7
КБ-4	0,94	1,6

Проведенные исследования позволили предположить схемы равновесий в системе «карбоксильный катионообменник в медной форме – метионин в водном растворе» с соответствующими константами K_i при различных рН. Катионы меди (II) и метионин образуют в водном растворе моно- и билигандные комплексные соединения [416]



с константами устойчивости $\lg K_{3,y} = 7,87$, $\lg K_{4,y} = 6,85$. Как и при описании равновесия с глицином, гидролизом меди (II), в том числе по первой ступени с образованием CuOH^+ ($pK = 7,57$ [452]), пренебрегали, в присутствии аминокислоты он подавляется. В пункте 3.1.2. приведены константы кислотно-

основного равновесия метионина, описывающегося уравнениями (3.15) и (3.16). В результате построена диаграмма распределения L,D-метионина, показанная на рисунке 5.8.

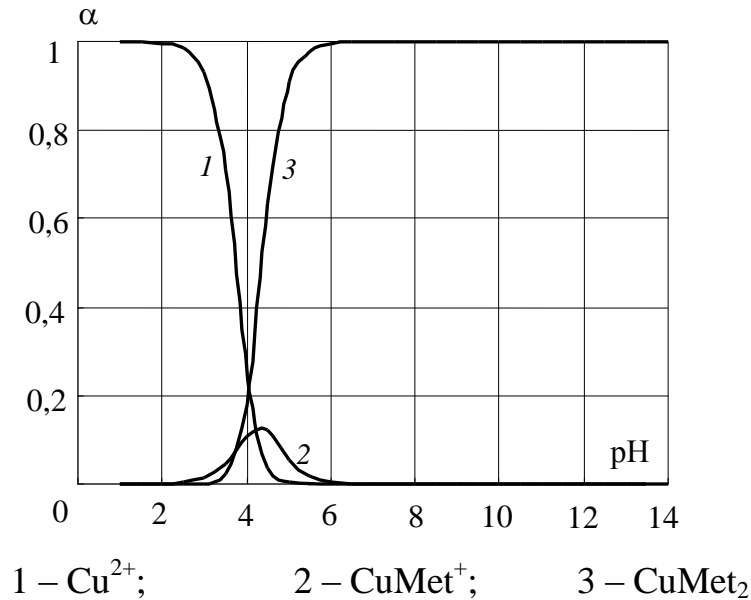
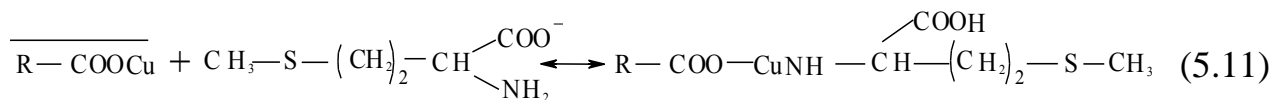
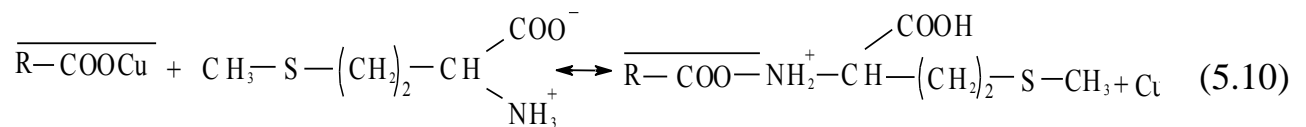
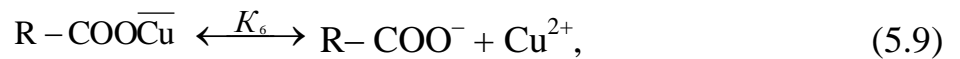


Рисунок 5.8 – Диаграмма распределения частиц в системе «медь (II) – метионин» при соотношении Cu²⁺ : Met=1:5

В фазе ионообменника могут осуществляться сорбционные равновесия, схемы которых приведены ниже:



Таким образом, в интервале pH от 2 до 9 в карбоксильных катионообменниках велика вероятность реализации равновесий (5.9) и (5.10), при pH около 9 и низких концентрациях метионина в равновесном растворе может осуществляться равновесие (5.11). Предположение об образовании смешанного комплекса в фазе ионообменника сделано, во-первых, из-за

отсутствия появления катионов меди (II), во-вторых, уменьшения концентрации метионина в равновесном растворе. В щелочном растворе присутствуют преимущественно анионы аминокислоты и при наличии катионов меди (II) может осуществляться равновесие (5.7), а при высоких концентрациях метионина – (5.8).

Микрокалориметрическим методом определены термокинетические характеристики и тепловые эффекты сорбции метионина на карбоксильных катионообменниках в медной форме. Во всем изученном интервале pH процессы сопровождаются выделением теплоты, на КБ-2 максимального значения поток достигает на 20–40 мин, а на КБ-4 – на 7–15 мин, значения W_{\max} сравнимы для обеих марок смолы.

Энтальпии сорбции на карбоксильных катионообменниках в медной форме метионина из растворов с различным водородным показателем приведены на рисунке 5.9.

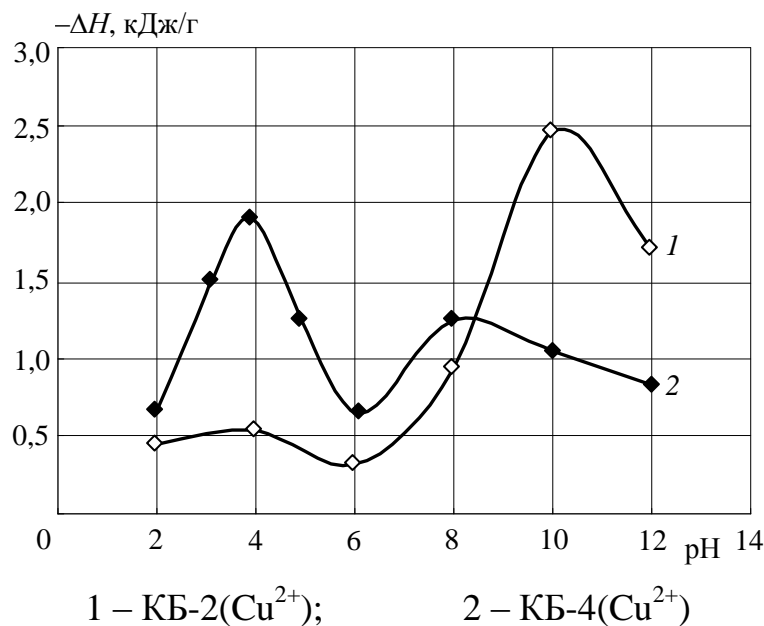


Рисунок 5.9 – Энтальпии сорбции L,D-метионина на карбоксильных катионообменниках в медной форме при различных pH

Поскольку результатом взаимодействия метионина с медной формой карбоксильных катионообменников может быть как ионный обмен по уравнению (5.10), так и образование ионитных смешанных комплексов между

медью (II) и анионом аминокислоты по схеме (5.11), полученная зависимость энтальпии сорбции от рН водного раствора имеет сложный вид.

По методике, аналогичной примененной для других форм карбоксильных катионообменников, определены энтальпии сорбции ионов метионина на КБ-2 (Cu^{2+}) и КБ-4 (Cu^{2+}) и приведены в таблице 5.6.

Т а б л и ц а 5.6 – Энтальпии сорбции L,D-метионином на карбоксильных катионообменниках в медной форме при 298 К

Схема взаимодействия	$-\Delta_{ab}H$, Дж/моль	
	КБ-2	КБ-4
$\overline{\text{R-COOCu}} + \text{C H}_3 - \text{S} - (\text{C H}_2)_2 - \text{C H} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH}_3^+ \end{matrix}$	440 ± 10	670 ± 20
$\overline{\text{R-COOCu}} + \text{C H}_3 - \text{S} - (\text{C H}_2)_2 - \text{C H} \begin{matrix} \text{COO}^- \\ \text{NH}_3^+ \end{matrix}$	320 ± 10	650 ± 20
$\overline{\text{R-COOCu}} + \text{C H}_3 - \text{S} - (\text{C H}_2)_2 - \text{C H} \begin{matrix} \text{COO}^- \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	2460 ± 70	1040 ± 30

Значения $\Delta_{ab}H$ позволяют рассчитывать энтальпии сорбции на карбоксильных катионообменниках в медной форме катионов, биполярных ионов и анионов метионина из водных растворов с различным рН по уравнениям (3.11) – (3.13).

Таким образом, на медной форме карбоксильных катионообменников в щелочных растворах образуются смешанные ионитные комплексы с анионами аминокислот согласно схеме (5.6) для глицина и (5.11) для метионина, поглощение аминокислот из кислых и нейтральных растворов протекает по ионообменному механизму по схемам (5.5) и (5.10). Анализ равновесий сорбции позволяет определить концентрационные соотношения компонентов системы, а также термодинамические функции, описывающие специфичность процесса избирательного поглощения ионов ка-

тионообменником, что дает возможность эффективного выбора условий селективной сорбции.

5.1.3 Влияние рН на распределение алифатических аминокислот и катионов меди (II) между карбоксильным катионообменником и водным раствором

Проведенные исследования показали, что водородный показатель водного раствора аминокислот оказывает значимое влияние на характер взаимодействия с карбоксильными катионообменниками в медной форме.

Зависимость коэффициента распределения глицина между ионообменником и водным раствором от рН представлена на рисунке 5.10.

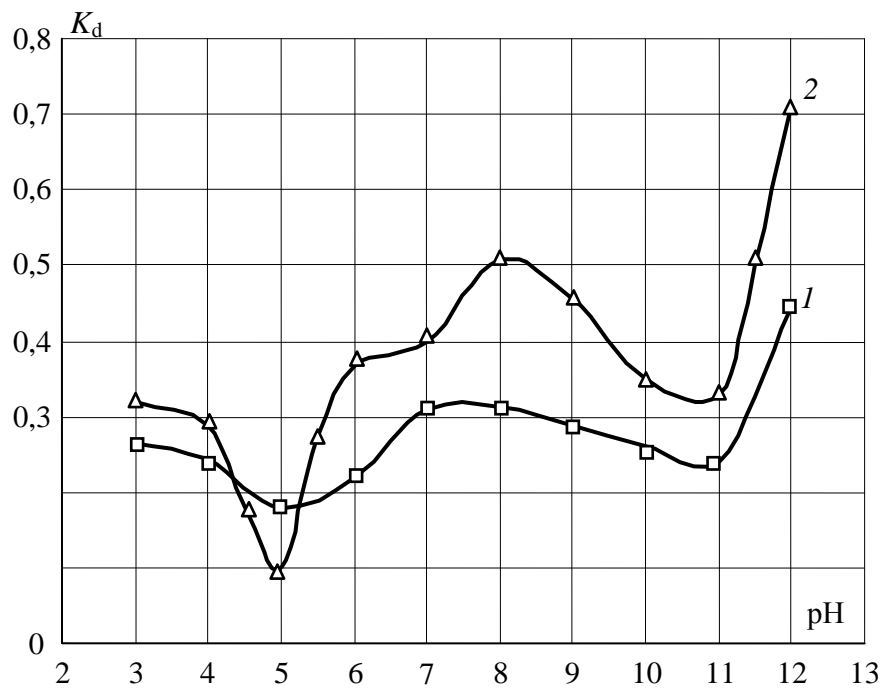


Рисунок 5.10 – Коэффициенты распределения глицина между КБ-2 (1) или КБ-4 (2) в медной форме и водным раствором с различным рН

В нейтральных и слабощелочных растворах ($6 < \text{pH} < 10$), то есть в интервале близком от $\text{p}I = 6,2$ до $\text{p}K_2 = 9,6$, происходит увеличение K_d глицина, обусловленное ионообменным поглощением биполярных ионов формы по уравнению (5.5). В сильнощелочных растворах ($\text{pH} > 11$) увеличение K_d свя-

зано с образованием смешанных комплексов в фазе ионообменника и поглощением аниона аминокислоты по уравнению (5.11).

Влияние pH раствора также сказывается на термокинетических характеристиках и энтальпии сорбции глицина (см. рисунок 5.6). Например, максимальная энтальпия сопровождает сорбцию глицина на КБ-2 (Cu^{2+}) из кислых растворов, на КБ-2 (Na^+) – из нейтральных и на КБ-4 (H^+) – из щелочных.

В работе получены коэффициенты распределения метионина между карбоксильными катионообменниками в медной форме и водным раствором в широком интервале pH (рисунок 5.11).

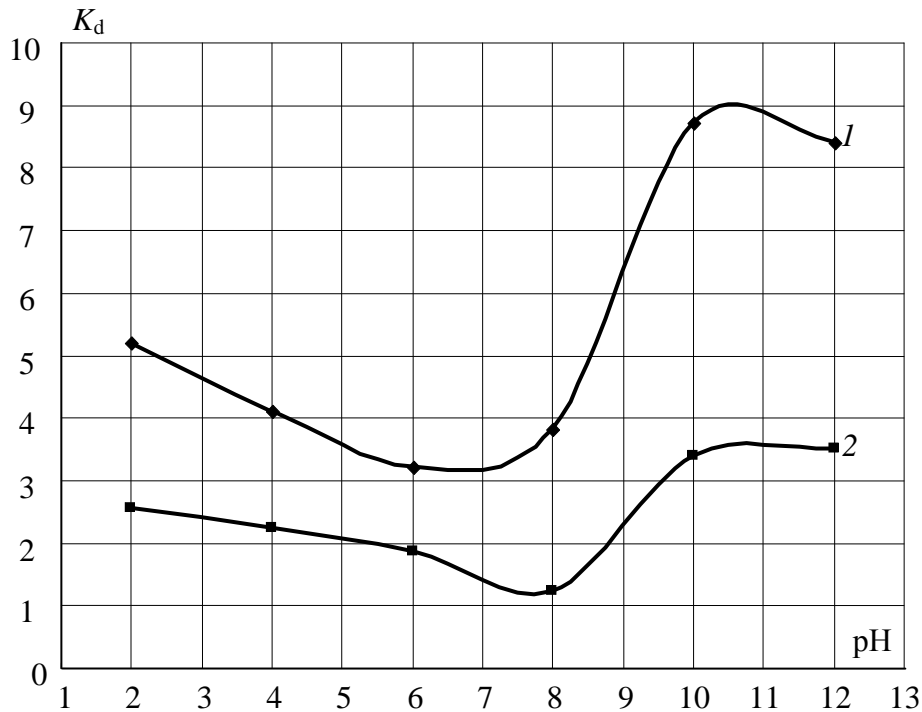


Рисунок 5.11 – Коэффициенты распределения метионина между КБ-2 (1) или КБ-4 (2) в медной форме и водным раствором с различным pH

В слабокислых и нейтральных растворах коэффициенты распределения имеют практически постоянную величину и незначительно увеличиваются с ростом кислотности. Минимальные коэффициенты распределения установлены в области pH, близкой к изоэлектрической точке аминокислоты. Увеличение коэффициентов распределения происходит в области pH от 8 до 12, причем в этом интервале на КБ-2 сорбция метионина в 1,5 -2,0 раза

выше, чем на КБ-4. Как известно, полная статическая обменная емкость КБ-2 выше, чем КБ-4 примерно в 1,5, и установленная в настоящей работе предельная сорбционная емкость по анионам метионина также выше практически в 1,5 раза (см. таблицу 5.4). Кроме того, как следует из литературных данных [23, 33], КБ-2 более селективен к ионам двухвалентных металлов, чем КБ-4, и поэтому на КБ-2 образуется большее количество координационно-ненасыщенных центров, способных удерживать аминокислоту.

На карбоксильных катионообменниках при низких концентрациях метионина в растворе осуществляется ионообменная реакция. Как говорилось выше, доказательством образования комплекса в фазе ионообменника является отсутствие роста концентрации ионов меди (II) в равновесном растворе и увеличение сорбции анионов метионина на медной форме полиэлектролитов.

Изменения pH равновесного раствора и внутри зерна, приводящие к модификации комплексов меди (II) в фазе КБ-2 [33], влияют на природу образующихся комплексов металла с метионином. При взаимодействии КБ-2 или КБ-4 в медной форме с аминокислотой наиболее вероятно формирование координационного соединения между карбоксильной группой катионообменника и ионом меди (II) с метионином при pH выше изоэлектрической точки аминокислоты.

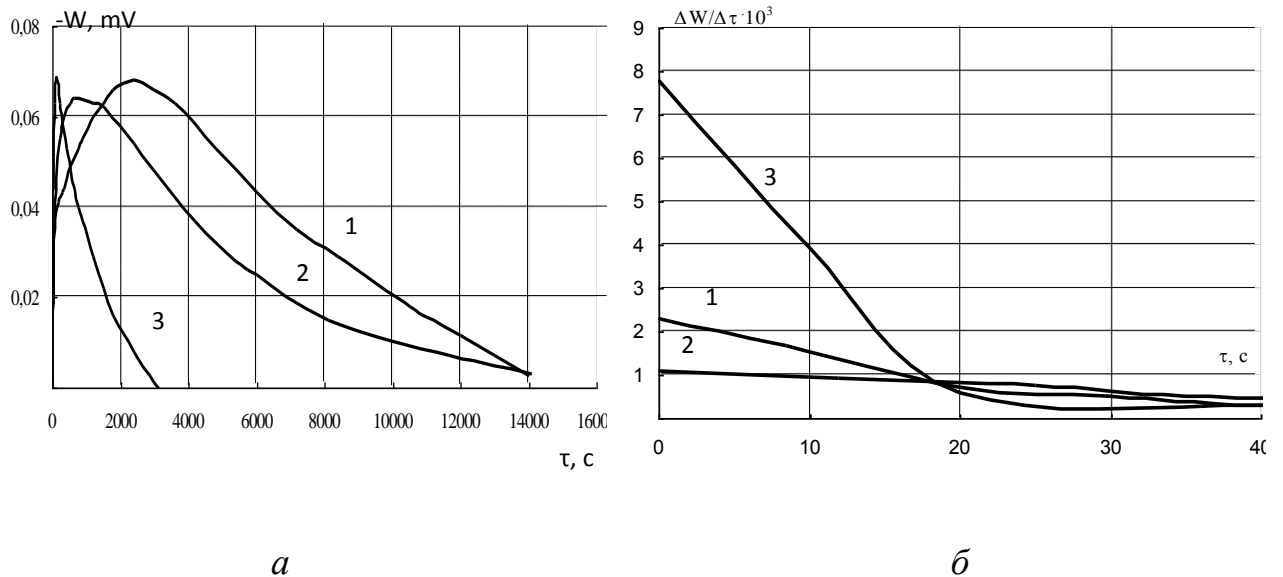
Полученные микрокалориметрическим методом кинетические характеристики взаимодействия глицина и метионина с карбоксильными катионообменниками (приложение А, таблица А2) и термокинетические кривые, показанные на примере сорбции метионина на ионообменнике КБ-4, свидетельствуют, что интенсивность теплового потока во времени значительно зависит от ионной формы карбоксильного ионообменника (рисунок 5.12, а) и от кислотности внешнего раствора (см. рисунок 5.5), но мало изменяется для различных полимерных матриц гелевых катионообменников.

Протонированная и депротонированная формы катионообменников.

Наиболее быстро процесс сорбции обеих аминокислот протекает на депротонированной (натриевой) форме катионообменника, максимальное теп-

ловыделение приходится на 1-2 мин процесса, причем интенсивность теплового потока при любом значении водородного показателя достаточно высока, W_{\max} может достигать 0,400 мВ. Напротив, на протонированной форме карбоксильных катионообменников время достижения максимального тепловыделения наибольшее и при сорбции глицина достигает 40 мин, а метионина – 35 мин, при невысоких величинах W_{\max} (приложение А, таблица А2).

Продолжительность теплового потока для протонированной и медной форм изученных катионообменников не превышает 4,5 ч, а для депротонированной формы тепловыделение заканчивается в 5 раз быстрее (приложение А, таблица А2, рисунок 5.12 а).



1 – протонированная; 2 – медная; 3 – натриевая формы

Рисунок 5.12 – Термокинетические кривые сорбции на КБ-4 L,D-метионина из раствора с рН 8,0 и равновесной концентрации сорбтива 0,040 моль/дм³ в интегральных (а) и дифференциальных (б) координатах

Начальная скорость сорбции метионина на депротонированной форме в среднем выше в 3,5 раза, чем на протонированной, и в 7,5 выше, чем на медной, что объясняется особенностью структурной организации катионообменника, обусловленной его ионной формой: натриевая форма имеет фибриллярную структуру, а водородная – глобулярную [4]. На натриевой форме

сорбция осуществляется от межфазной границы к центру зерна последовательно, а в протонированной форме ионы сорбата распределяются по всему объему зерна равномерно, продвигаясь вглубь через межглобулярное пространство. Энергетические затраты на изменение положений функциональных групп полимера и диффузию ионов в водородной форме выше [292].

В ходе исследований установлено, что определяющее влияние на термокинетические характеристики взаимодействия и глицина, и метионина с катионообменниками оказывает водородный показатель водного раствора аминокислоты.

Время тепловыделения, сопровождающего сорбцию на протонированной форме КБ-4 метионина из кислых растворов, в 2 раза меньше, чем из щелочных растворов, что объясняется изменением состояния катионообменника наиболее заметного для протонированной формы при высоких рН. В этом случае происходит частичная ионизация полимерных молекул катионообменника, и сорбция метионина из щелочных растворов происходит не на водородной форме, а на смешанной протонированно-депротонированной. В то время как при рН близких к рI происходит ионный обмен протонов и катионов аминокислоты или присоединение биполярного иона с переносом иона водорода к карбоксильной группе аминокислоты.

Несмотря на то что глицин имеет более высокую гидрофильность по сравнению с метионином, их функциональные группы одинаковы, поэтому связывание обеих аминокислот по ионообменному механизму происходит практически в равной степени, но с различной скоростью. Начальная скорость сорбции на КБ-2 метионина выше, чем глицина на протонированной форме, а глицина выше, чем метионина на депротонированной. В остальных процессах начальные скорости сорбции аминокислот соизмеримы.

Медная форма катионообменников.

Зависимость термокинетических характеристик от водородного показателя раствора при сорбции аминокислот на катионообменниках в медной форме имеет сложный вид (см. рисунок. 5.5, б, приложение А, таблицу А2).

Установлено, что при поглощении обеих аминокислот из щелочных растворов ($\text{pH} \geq 10,5$) наблюдается переход от экзотермического процесса в эндотермический, кроме того, знакопеременный процесс отмечен при сорбции глицина на КБ-2 уже из нейтрального раствора.

Сорбция метионина из щелочных растворов на КБ-4 (см. рисунок 5.5, б) сопровождается экзотермическим тепловым эффектом с $W_{\text{max1}} = -0,16$ мВ через 30 мин, переходящим в эндотермический процесс через 2,5 ч и достигающим $W_{\text{max2}} = 0,309$ мВ через 60 мин, с общей продолжительностью процесса до 5 ч. Изменение знака теплового эффекта обусловлено, вероятно, образованием на первой стадии смешанных комплексов с аминокислотой в фазе ионообменника, которая заканчивается достаточно быстро. После чего в течение более чем 3 ч протекает необменное поглощение и различные конформационные перестройки матрицы сорбента. Из кислого раствора (см. рисунок 5.5, а) поглощение метионина имеет W_{max} в 1,5 раза выше, чем из нейтрального при одинаковой общей продолжительности процесса.

Термокинетические кривые сорбции глицина на КБ-4 из кислой и нейтральной среды имеют классическую форму, а при поглощении из щелочного раствора также отмечен знакопеременный процесс, экзотермический эффект по времени протекания составляет 1/10 часть от процесса в целом, а по величине – экзотермический эффект ниже примерно в 3 раза эндотермического.

Изменение pH равновесного раствора и внутри зерна ионообменника оказывает влияние на природу комплексных соединений меди с аминокислотами не только в растворе, но и в фазе сорбента, поскольку исходные ионитные комплексы на КБ-2 имеют различное состояние. Следовательно, при взаимодействии медной формы карбоксильных ионообменников с глицином или метионином наиболее вероятно формирование смешанных координационных соединений при pH , выше изоэлектрической точки аминокислоты. В водном растворе при $3 < \text{pH} < 6$ присутствуют в примерно равных долях комплексные соединения состава CuL^+ и CuL_2 , а с ростом водородного показателя преобладают CuL_2 . В работе [23] показано, что структурная организация ме-

таллсодержащих ионообменников является сложной, могут образовываться не только изолированные координационные соединения различного состава, но и их ассоциаты благодаря как обменным взаимодействиям, так и диполь-дипольным.

Для уточнения механизма сорбционного процесса получены зависимости количества поглощенного глицина от времени заполнения ионообменника КБ-4 аминокислотой (рисунок 5.13).

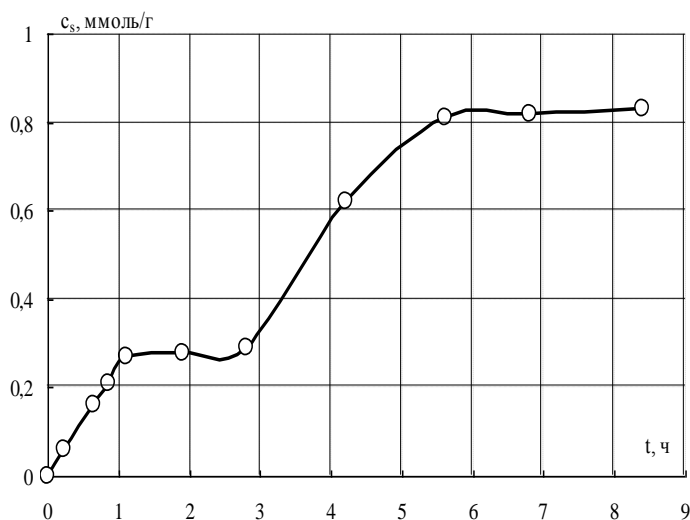
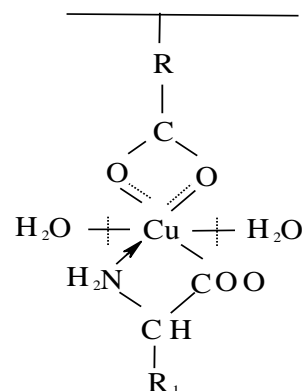


Рисунок 5.13 – Зависимость концентрации Gly в катионообменнике КБ-4 от времени его заполнения в статических условиях из раствора с pH 12

Определено, что сорбционное равновесие наступает через 5,5 ч. В интервале от 1 до 3 ч с начала поглощения глицина происходит «торможение» процесса, которое близко ко времени смены экзотермического эффекта на эндотемический.

Согласно проведенным исследованиям при низкой степени заполнения КБ-4 глицином в фазе ионообменника образуются смешаннолигандные комплексы, с ростом концентрации глицина происходит распределение ионов меди (II) между двумя фазами с образованием комплексных соединений и в ионообменнике, и в растворе.



5.1.4 Влияние степени заполнения ионообменника катионами металла на сорбцию глицина

Вышеприведенная гипотеза о влиянии степени заполнения катионообменников катионами меди (II) потребовала дополнительных исследований, поскольку в литературе не обнаружены исследования на смешанных формах. В работе изучено влияние на сорбцию глицина степени заполнения катионообменника ионами меди (II), и, наоборот, влияние на сорбцию катионов меди (II) степени заполнения катионообменника глицином.

Для приготовления натриево-медных форм катионообменников КБ-2 и КБ-4 получены данные о степени заполнения смолы катионами, определены *COE* обеих смол, получены и приведены к линейному виду изотермы сорбции меди (II) (приложение А, рисунок А22).

Несмотря на то что *COE* КБ-2 по меди (II) выше, чем КБ-4, дальнейшие исследования в смешанной $\text{Na}^+ - \text{Cu}^{2+}$ -форме проводили на КБ-4, поскольку его *COE* по глицину выше, чем КБ-2. На рисунке 5.14 представлена изотерма в координатах «коэффициенты распределения глицина между фазами ионообменника и раствора ($K_d = c_r/c_s$) – степень заполнения (\bar{X}) катионообменника ионами меди (II)».

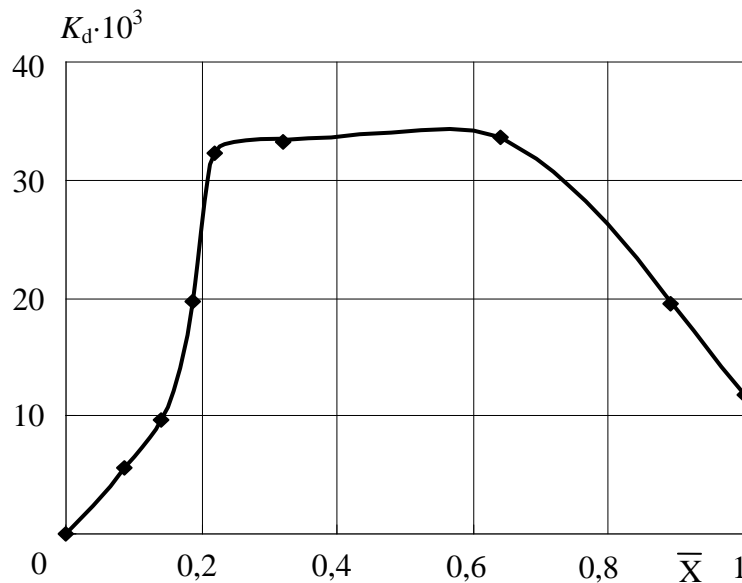


Рисунок 5.14 – Распределение глицина между КБ-4 с разной степенью заполнения ионами меди (II) и водным раствором с pH 10 при 298 К

Увеличение содержания меди (II) в ионообменнике сложным образом сказывается на сорбции глицина из раствора с pH 10. При степенях заполнения до 0,22 количество глицина в фазе сорбента увеличивается, в интервале $0,22 < \bar{X} < 0,68$ распределение глицина остается практически постоянным, при \bar{X} выше 0,68 происходит снижение коэффициента распределения.

Согласно коэффициентам обмена, приведенными в таблицах 3.7 и 5.1, сродство глицина к катионообменнику в медной форме выше, чем в натриевой. Кроме того, медь (II) имеет более высокую селективность к карбоксильному катионообменнику, чем аминокислота, а в водном растворе образует достаточно устойчивые комплексы с глицином. Установлено, что при низких степенях заполнения сорбента медью глицин может поглощаться катионообменником по схеме (5.6). С ростом \bar{X} происходит элюирование катионов меди (II) с образованием в равновесном водном растворе глицинатных комплексов и уменьшением содержания ионов меди (II) в фазе ионообменника (табл. 5.7).

Т а б л и ц а 5.7 – Количество ионов меди (II) в ионообменнике ($\overline{c(\text{Cu}^{2+})_{\text{кон}}}$) после сорбции глицина из растворов с концентрацией 0,005 моль/дм³ и 0,01 моль/дм³ при разных исходных степенях заполнения КБ-4 ионами Cu^{2+}

$\bar{X}_{\text{Cu}^{2+}}$	0,22	0,41	0,64	0,83	0,87	0,92	1,00
$\overline{c(\text{Cu}^{2+})_{\text{кон}}}$, ммоль/г при 0,01 моль/дм ³	0,28	1,43	2,31	3,28	3,23	3,19	2,94
$\overline{c(\text{Cu}^{2+})_{\text{кон}}}$, ммоль/г при 0,005 моль/дм ³	1,85	1,86	1,84	1,92	2,62	2,43	2,23

При поглощении глицина из раствора с концентрацией 0,005 моль/дм³ катионы меди (II) вытесняются в раствор в большем количестве при $\bar{X} > 0,8$. Отмечено, что при $0,2 < \bar{X} < 0,7$ равновесная концентрация элюированной меди (II) в растворе остается практически постоянной. Как сказано выше, в дан-

ной системе происходит преимущественное образование смешанных координационных соединений (см. уравнение (5.6) в фазе ионообменника.

Поскольку на смешанной натриево-медной форме КБ-4 обнаружена аномальная сорбция глицина, в работе проведено изучение поглощения меди (II) смешанной натриево-глициновой формой (таблица 5.8).

Т а б л и ц а 5.8 – Сорбционная емкость КБ-4 ($\text{Na}^+\text{-Gly}$) по ионам меди (II) при различной степени заполнения катионообменника глицином

$\overline{c(\text{Gly})}$, моль/г	0,01026	0,0275	0,0393	0,0687
COE , ммоль/г	2,12	2,44	2,57	2,39

Содержание глицина в ионообменнике практически не оказывает влияния на сорбцию меди (II). Как и следовало ожидать, COE КБ-4 данной формы по меди (II) ниже, чем COE натриевой формы.

Распределение меди (II) между водным раствором и КБ-4 с разной степенью заполнения глицином представлено на рисунке 5.15.

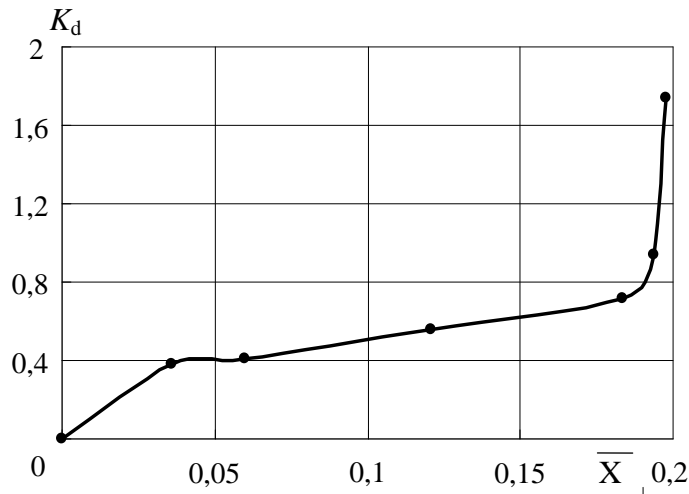


Рисунок 5.15 – Распределение меди (II) между КБ-4 с разной степенью заполнения глицином и водным раствором с pH 10 при 298 К

Необходимо отметить, что при степени заполнения катионообменника глицином выше 0,2 коэффициент распределения меди (II) увеличивается более чем в 2 раза.

И наконец в работе получена изотерма сорбции на КБ-4 (Na^+) комплекса меди (II) с глицином при соотношении $c_{\text{Me}^{2+}} : c_{\text{L}} = 1:3$ в водном рас-

творе с рН 10 (см. рисунок 5.16). Она имеет S-образную форму с выраженным плато в интервале концентраций сорбтива от 1,5 до 4,8 ммоль/дм³. После увеличения концентрации глицинатного комплекса меди (II) в растворе до 5 ммоль/дм³ резко возрастает его содержание в катионообменнике.

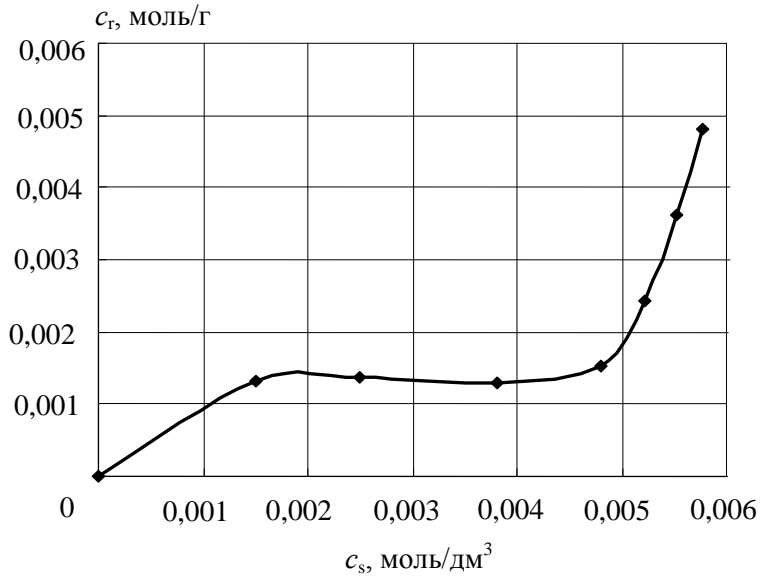


Рисунок 5.16 – Изотерма сорбции на КБ-4 (Na⁺) комплексного соединения CuGly₂ из раствора с рН 10 при 298 К

Установлено, что сорбции глицина на смешанной натриево-медной форме КБ-4, меди (II) на смешанной натриево-глициновой форме и глицинатного комплекса меди (II) на натриевой форме имеют общие закономерности и схожий вид изотерм. В частности, обнаружена сложная зависимость количества и глицинатного комплекса, и глицина от степени заполнения катионообменника обменивающимися коионами. При увеличении концентрации сорбтива до некоторого значения на изотермах наблюдается постоянство количества того же сорбента в катионообменнике, с дальнейшим ростом концентрации в растворе происходит резкое изменение его содержания в фазе ионообменника, вызванное изменением природы сорбционных комплексов в фазе ионообменника или механизма протекающего процесса.

Таким образом, изменяя исходную концентрацию ионов в фазе сорбента и регулируя состав координационного центра, можно направленно менять сорбционную емкость ионообменника.

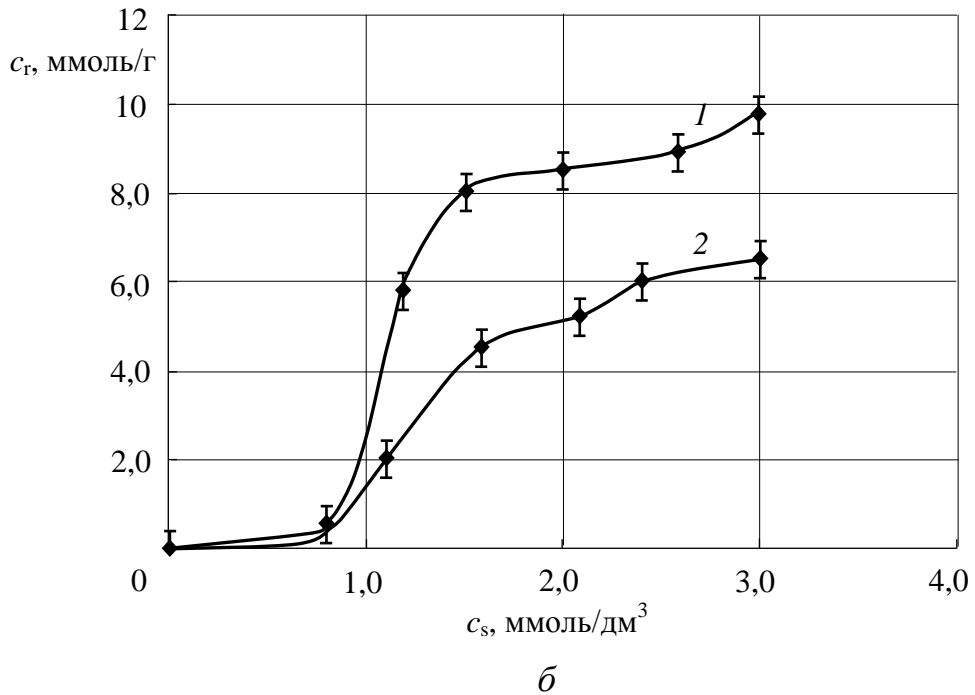
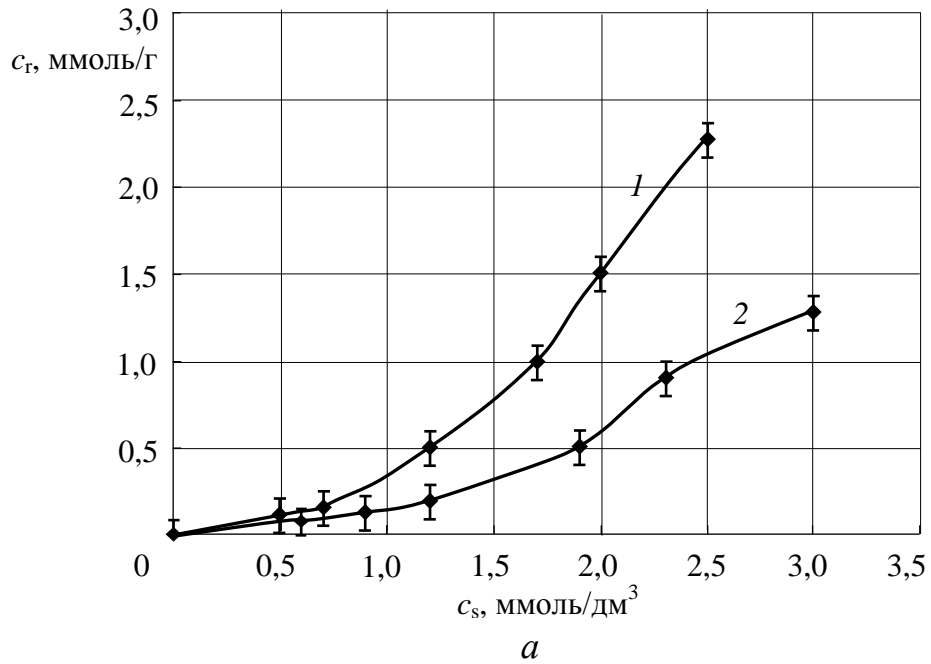
5.2 Взаимодействие метионина с металлическими формами фосфорнокислых катионообменников

При планировании исследований систем, состоящих из фосфорнокислого ионообменника в металлической форме (медной или никелевой) и раствора метионина с различной концентрацией ионов водорода, сделано предположение, что возможно как разрушение ионитного комплекса, так и образование координационно-ненасыщенной формы ионообменника с последующим появлением способности сорбировать ионы, имеющие донорные свойства.

Разрушение ионитного комплекса происходит более сильным, чем лигандные группы сорбента, донором электронов или более сильным, чем ионы закомплексованного металла, акцептором электронов. Образование координационно-ненасыщенных лигандных групп ионообменника предопределяет введение в фазу сорбента компонента, содержащего акцептор электронов.

В работе исследована сорбция на фосфорнокислых катионообменниках КРФ-5п и КФ-7 в никелевой и медной формах L,D-метионина из растворов с различным водородным показателем. Традиционно полученные методом переменных концентраций изотермы сорбции аминокислоты на КРФ-5п из кислого и щелочного растворов приведены на рисунке 5.17. Они относятся к III типу изотерм согласно классификации IUPAC. Форма зависимости описывает сложную природу взаимодействия метионина с ионообменником с возможной сменой типа образующихся сорбционных соединений.

Экспериментально установлено, что при взаимодействии анионов метионина (рН 11,5) из КРФ-5п происходит элюирование катионов меди (II) во внешний раствор. Сделано предположение, что десорбция меди (II) протекает по механизму ионного обмена: ионы аминокислоты замещают катионы металла на функциональной группе сорбента. При взаимодействии биполярных ионов метионина катионы меди (II) выделяются в раствор в следовых количествах.



1 – рН 2; 2 – рН 11,5

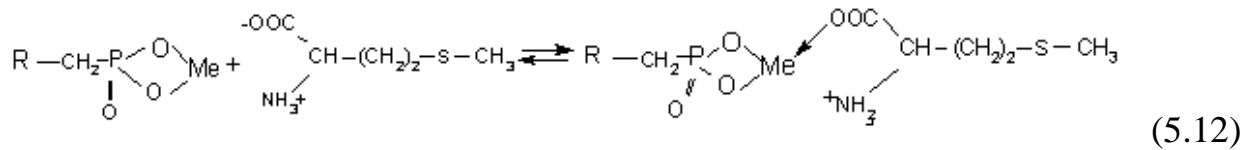
Рисунок 5.17 – Изотермы сорбции L,D-метионина на КРФ-5п в никелевой (а) и медной (б) формах при 298 К

Сорбционная емкость ионообменника КРФ-5п в медной и никелевой формах по метионину рассчитана по уравнению равновесия для бифункциональных соединений Г.С. Либинсона (3.10), полученные результаты приведены в таблице 5.9.

Т а б л и ц а 5.9 – Характеристики сорбционного равновесия L,D-метионина на катионообменнике КРФ-5п в медной и никелевой формах при 298 К

Форма ионообменника	Поглощаемый ион	CE_i , ммоль/г
КРФ-5п (Cu^{+2})	Met^{\pm}	0,15
	Met^-	0,07
КРФ-5п (Ni^{+2})	Met^{\pm}	0,11
	Met^-	0,03

Сорбционная емкость КРФ-5п как медной, так и никелевой форм, по биполярному иону выше, чем по аниону. Поглощение биполярных ионов металлической формой ионообменника происходит с образованием малоустойчивых соединений, поскольку координация ионом-комплексобразователем аминокислот совершается без участия заряженных аминогрупп. В данных системах поглощение аминокислоты катионообменником КРФ-5п (Me^{+2}), вероятно, происходит по схеме



Сорбция анионов метионина (рН 11,0) на катионообменнике марки КФ-7 в медной форме изучена методом переменных концентраций с помощью спектрофотометрического определения состава исходного и равновесного растворов. Установлено, что так же как и на КРФ-5п происходит разрушение ионитного комплекса с элюированием катионов меди в раствор.

Константы устойчивости нормальных комплексов типа MeL_2 метионина с медью (II) ($\lg K_y = 14,72$) и никелем (II) ($\lg K_y = 9,84$) [454] выше устойчивости соответствующих комплексов на фосфорнокислых ионообменниках ($\lg K_y \sim 7,25$) [3]. То есть разрушение ионитного комплекса происходит более «сильным» лигандом, способным элюировать катионы металлов в раствор. Взаимодействие аминокислоты в форме аниона с КРФ-5п (Cu^{2+}) и КФ-7 (Cu^{2+}) сопровождается элюированием катионов меди (II) из сорбента в раствор при $7 < \text{pH} < 11$.

При сорбции биполярных ионов метионина медь (II) выделяется в следовых количествах, что позволяет сделать вывод об образовании в фазе ионообменника смешаннолигандного комплекса. Однако сравнить константы устойчивости протонированных комплексов металлов по литературным данным [455] не удалось, поскольку не обнаружено достоверных сведений о составе и устойчивости комплексов типа $MeHL_n$. Поэтому в работе изучена возможность образования и получены характеристики протонированных метионинатов меди (II) и никеля (II).

5.2.1 Образование протонированных соединений L,D-метионина с катионами меди (II) и никеля (II) в водном растворе

Для изучения равновесия в системе «аминокислота – катионы металла» использованы совместно потенциметрический и спектрофотометрический методы, которые позволяют с хорошей воспроизводимостью и достаточно быстро определять состав раствора без изменения равновесия. Непосредственно измеряемые активности дают возможность рассчитать константы равновесия в указанных системах (см. пункт 2.2.7).

УФ-спектры водных растворов меди (II) с метионином при различных рН приведены на рисунке 5.18. Изменения формы и положения характеристических полос поглощения на спектрах 2 и 3 по сравнению со спектром раствора метионина свидетельствуют об образовании новых соединений в растворах, содержащих катионы металлов.

Для изучения состава и свойств протонированных комплексов метионина с ионами меди (II) в водных растворах проведены потенциметрические исследования, построены интегральные и дифференциальные кривые титрования растворов аминокислоты и её соединений с медью (II) в интервале рН от 1 до 7, примеры которых показаны на рисунке 5.19.

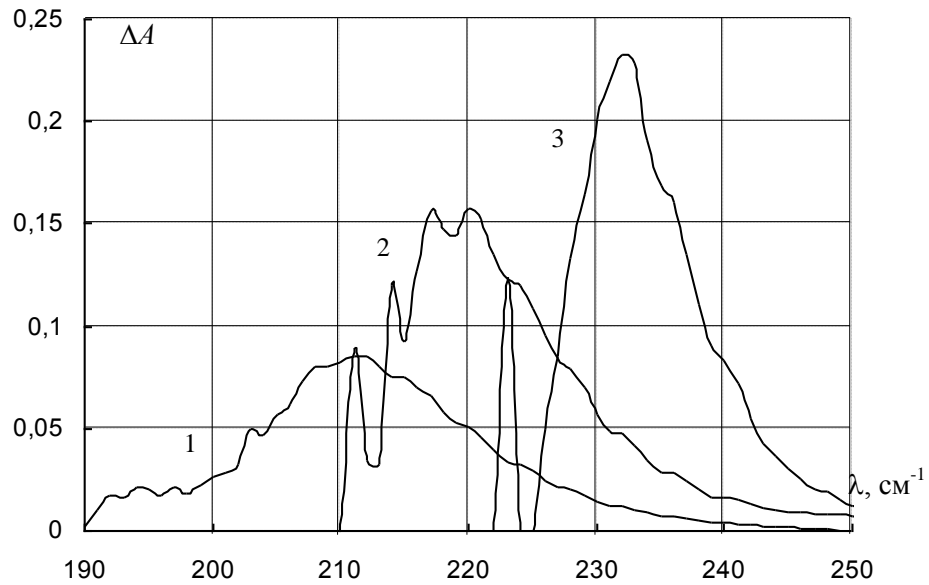


Рисунок 5.18 – Дифференциальные УФ-спектры L,D-метионина (1) и его соединений с медью (II) в растворах с pH 5 (2) и pH 3 (3)

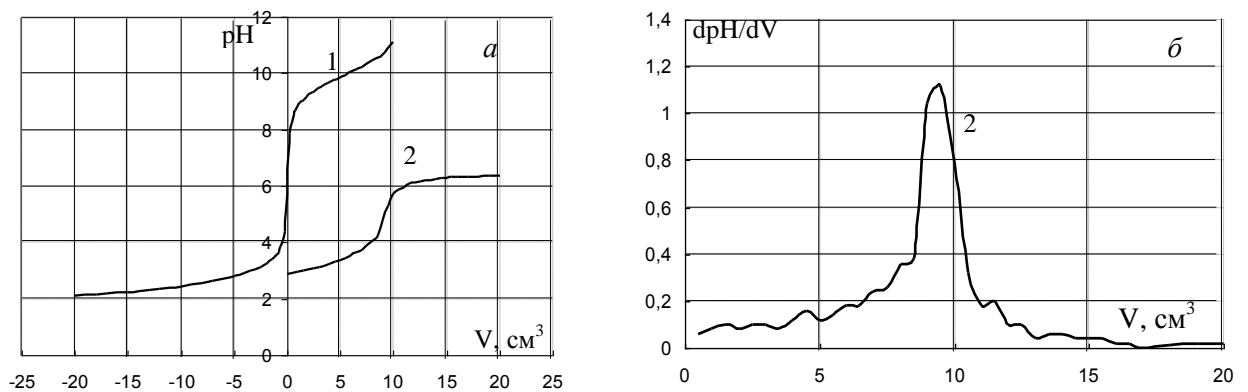


Рисунок 5.19 – Интегральные (а) и дифференциальная (б) кривые потенциометрического титрования L,D-метионина (1) и L,D-метионина с медью (II) (2), концентрация метионина – 0,01 моль/дм³, нитрата меди – 0,03 моль/дм³, КОН или HCl 0,01 моль/дм³

Помимо информации об эквивалентном объеме титранта, график содержит сведения о стехиометрическом соотношении в полученных соединениях. Для установления состава метионината меди в работе использован метод определения общего числа частиц в равновесном растворе, основанный на зависимости светопоглощения от количества молекул данного типа. Регистрировали спектры поглощения в УФ- и видимой области для серии раство-

ров по методике, описанной в пункте 2.2.7. Каждый тип частиц вносит свой вклад в измеряемое поглощение в соответствии с фактором интенсивности, измеренные величины приведены в приложении А, таблице А3. Экспериментальные значения с u_{ij} исправляли с учетом разницы суммарных поглощений всех частиц. Функция интенсивности поглощения от состава раствора, так называемая зависимость Жоба, приведена на рисунке 5.20.

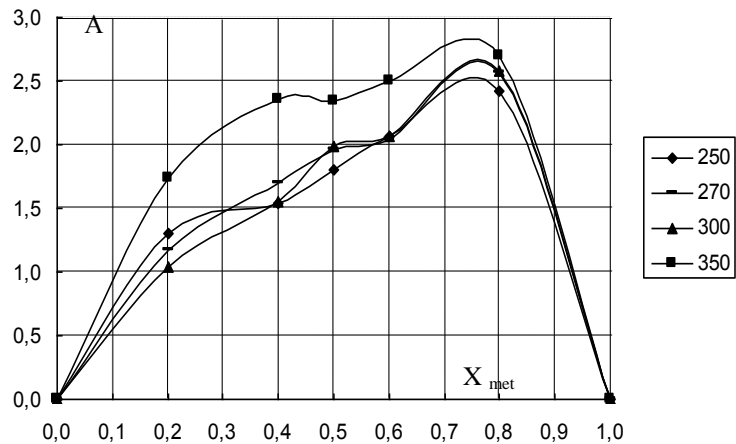


Рисунок 5.20 – Графический метод определения состава частиц в системе «медь (II) – метионин» методом изомолярных серий

Система «метионин – медь (II)» на зависимости Жоба имеет одно экстремальное значение, положение которого соответствует образованию протонированного соединения состава $[\text{Cu}(\text{met}_4)^{2+}]$.

Расчет константы устойчивости данного соединения проведен по методу Бьеррума, то есть определением функции образования \bar{n} . В каждой точке кривой титрования с учетом разбавления устанавливали аналитические концентрации метионина ($[\text{met}]_T$), ионов водорода ($[\text{H}]_T$) и катионов меди (II) ($[\text{Cu}]_T$), по уравнениям (2.37)–(2.39) определяли α_{met} и \bar{n}_{met} , используя предварительно рассчитанные по уравнению (2.25) константы кислотно-основного равновесия L,D-метионина [456] и значения pH. Результаты расчетов функции образования при различной концентрации метионина приведены в приложении А, таблице А4, графическая зависимость для определения константы устойчивости протонированного метионината меди (II) – на рисунке 5.21.

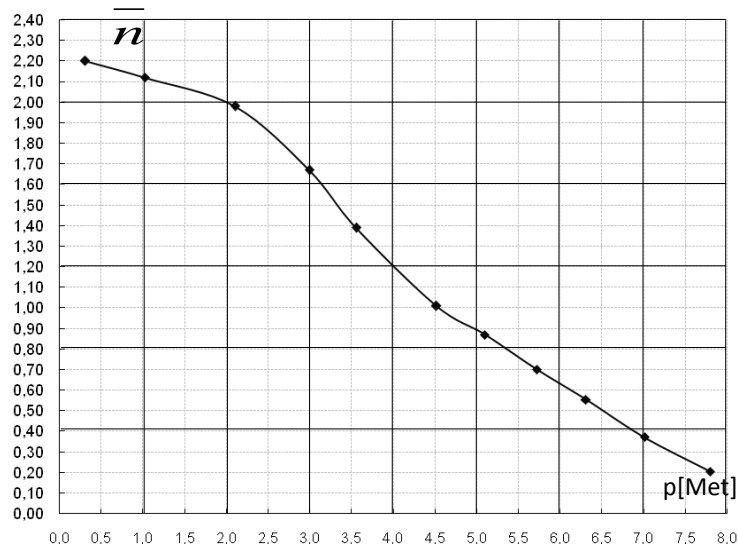


Рисунок 5.21 – Функция образования (\bar{n}) при различных концентрациях метионина для системы «медь (II) – L,D-метионин»

Вид функции образования дает возможность непосредственно графически определить значения ступенчатых констант устойчивости (K_{1y} , K_{2y}) при $\bar{n} = 0,5$ и $\bar{n} = 1,5$: $\lg K_{1y} = 6,5$ и $\lg K_{2y} = 3,3$.

Существование протонированного метионината меди (II) в водном растворе подтверждено сравнением ИК-спектров кристаллических аминокислоты и выделенного соединения (рисунок 5.22). В спектрах поглощения аминокислот вместо обычных валентных колебаний NH в области $3500 - 3300 \text{ см}^{-1}$ появляется полоса группы NH_3 вблизи 3070 см^{-1} . Если поглощает соль аминокислоты, то на спектре вновь обнаруживается группа NH_2 , с обычными полосами валентных колебаний группы NH. Однако в данном случае депротонирования аминогруппы не происходит, то есть внутрикомплексное соединение не образуется, а связь катионов металла с аминокислотой осуществляется через карбоксильную группу. Кроме того на ИК-спектрах не обнаружены полосы поглощения в областях 2100 , 1550 и 1410 см^{-1} , то есть идентифицируемое соединение не имеет структуры биполярного иона [433, 434].

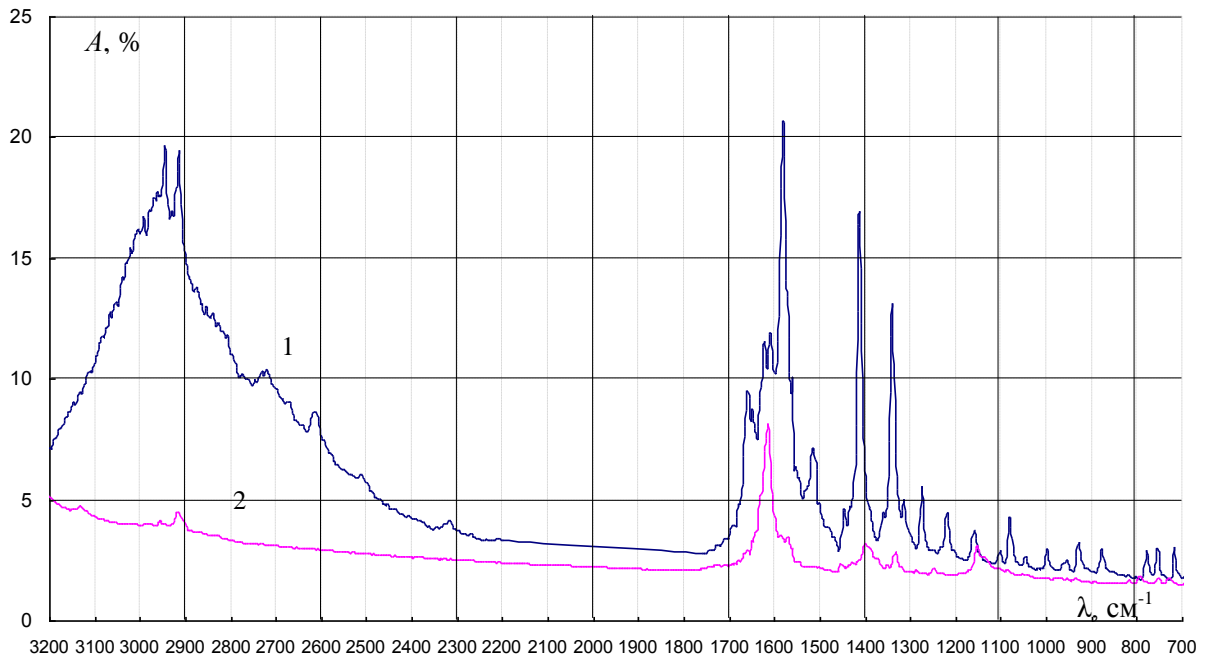


Рисунок 5.22– ИК-спектры L,D-метионина (1) и метионината меди(II) (2)

Система «метионин - катионы никеля (II)» в водных растворах изучалась теми же методами, что и «метионин - катионы меди (II)». УФ-спектры поглощения водных растворов L,D-метионина с никелем (II) при двух значениях pH показаны на рисунке 5.23.

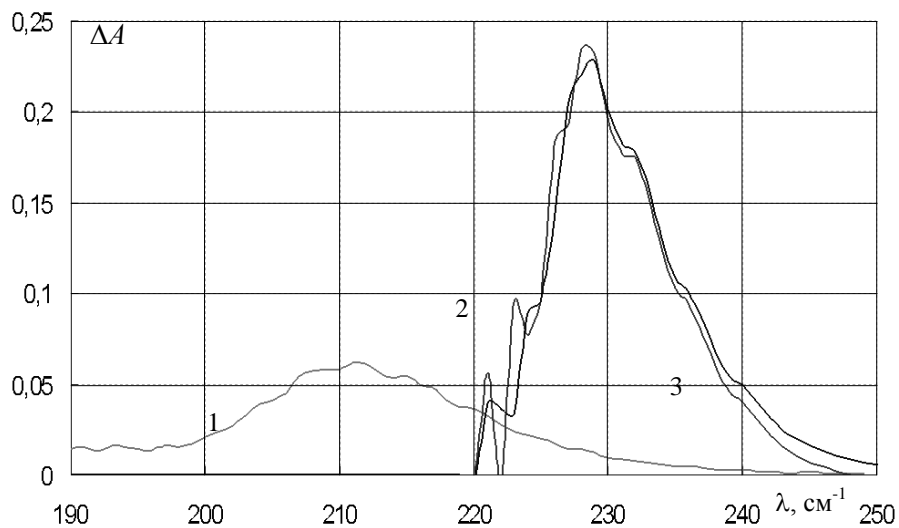


Рисунок 5.23 – Дифференциальные УФ-спектры L,D-метионина (1) и его соединений с никелем (II) в растворах с pH 5 (2) и pH 3 (3)

Кривые потенциометрического титрования растворов метионина в присутствии и в отсутствие катионов никеля (II), пример которых приведен на рисунке 5.24, получали в интервале pH от 1 до 7.

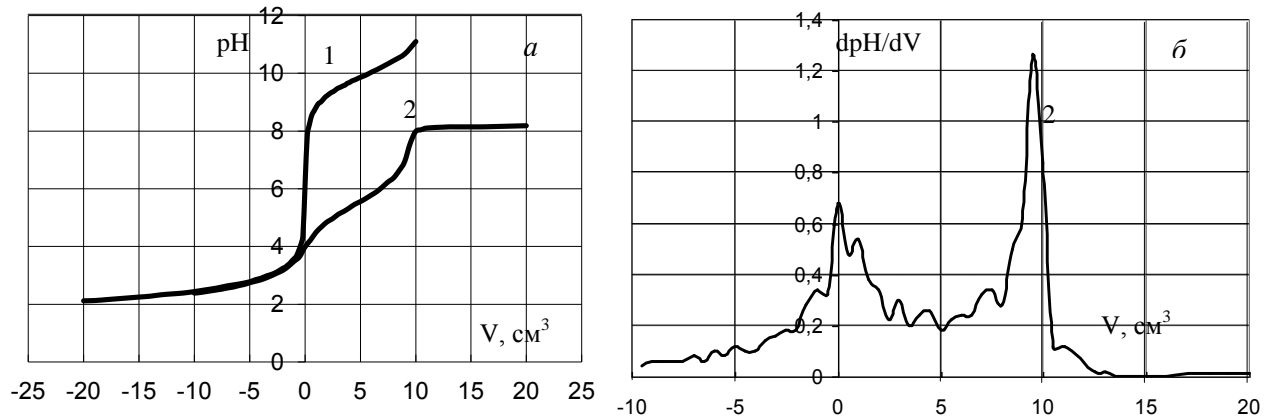


Рисунок 5.24 – Интегральные (а) и дифференциальная (б) кривые потенциометрического титрования L,D-метионина (1) и L,D-метионина с никелем (II) (2), концентрация метионина – 0,01 моль/дм³, нитрата никеля – 0,03 моль/дм³, КОН или HCl 0,01 моль/дм³

Асимметричность пиков относительно точки эквивалентности на дифференциальной кривой титрования вынуждает предположить образование двух типов соединений с отклонением хотя бы одного от стехиометрии 1:1. Для уточнения числа частиц в растворе использован метод изомолярных отношений, для установления природы существующих в системе никель (II) – метионин соединений получена зависимость Жоба.

Поскольку для изучаемой системы соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бера (уравнение (2.26), для подтверждения образования двух типов соединений метионина с никелем в водном растворе использован подход, основанный на матричном анализе. На основе измерения оптических плотностей по функциям для установления числа типов частиц в растворе, характеру зависимостей a_{mj}/a_{nj} от a_{ij}/a_{nj} , тестам и расчетам (см. пункт 2.2.7, таблица 2.11) получено ожидаемое семейство прямых линий, выходящих из начала координат, подтверждающее присутствие в растворе двух типов поглощающих частиц (рисунок 5.25).

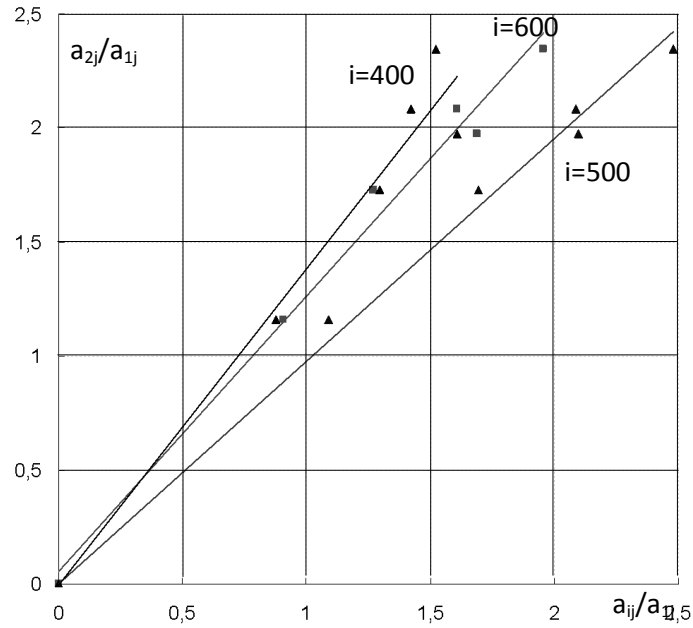


Рисунок 5.25 – Тест на присутствие двух типов частиц в системе «L,D-метионин - никель (II)»

Результаты расчетов состава обоих соединений приведены в приложении А, таблице А5, а графическая зависимость Жоба – на рисунке 5.26. По положению экстремумов функций определено, что в системе образуются соединения состава $[\text{Ni}(\text{met})_4]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{met})]$.

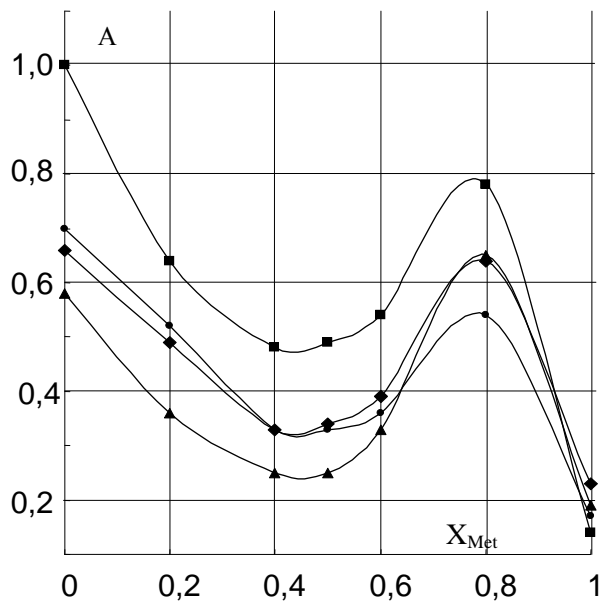


Рисунок 5.26 – Графический метод определения состава частиц в системе «L,D-метионин – никель (II)» методом изомолярных серий

Константы устойчивости данных соединений определены методом, аналогичным описанному для метионината меди (II), с использованием функции образования Бьеррума. Результаты расчетов приведены в приложении А, таблицах А6, А7, зависимости \bar{n} от $p[\text{Met}]$ для двух соединений никеля (II) с метионином – на рисунке 5.27.

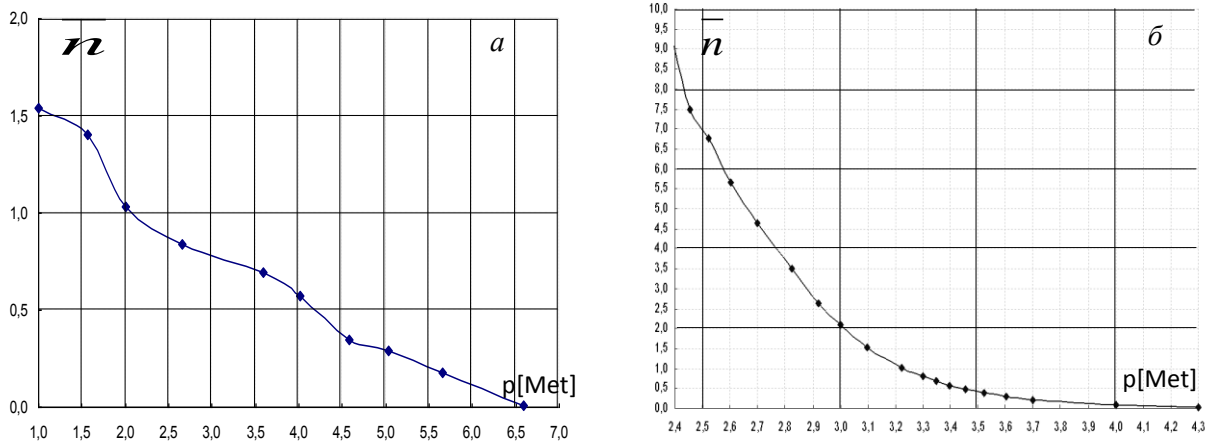


Рисунок 5.27 – Функции образования (\bar{n}) при различных концентрациях метионина для системы «никель (II) – L,D-метионин» при pH 4 (а) и pH 7,5 (б)

Ступенчатые константы устойчивости соединения $[\text{Ni}(\text{met})_4]^{2+}$ определены графически: $\lg K_{1y} = 4,2$ и $\lg K_{2y} = 1,7$; константа устойчивости соединения $[\text{Ni}(\text{met})] - \lg K = 3,1$.

Таким образом установлено, что константы устойчивости протонированных комплексов метионина с медью (II) и никелем (II) ниже устойчивости соответствующих ионитных комплексов с фосфорнокислыми ионообменниками ($\lg K_y = 7,24$) [3]. При введении в фазу ионообменника метионина из кислых и нейтральных растворов происходит образование координационно-ненасыщенной формы ионообменника с последующим образованием смешанного ионитного комплекса.

В работе получены зависимости коэффициентов распределения катионов металлов между фосфоновыми катионообменниками и водным раствором ($K_d = c_r/c_s$) с различным pH среды, содержащим метионин, представленные на рисунке 5.28. В интервале $\text{pH} < 4$ и при $\text{pH} > 8$ наблюдается пониже-

ние содержания катионов меди в ионообменнике. В нейтральных растворах содержание катионов в смоле достигает максимума благодаря активному поглощению аминокислоты из раствора без элюирования катионов.

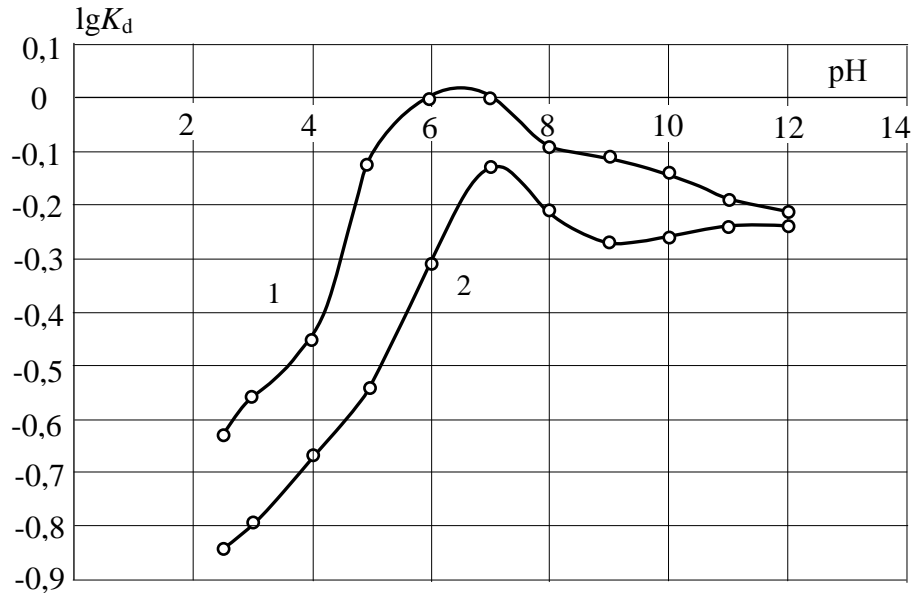


Рисунок 5.28 – Коэффициенты распределения ионов меди (II) (1) и никеля (II) (2) между КРФ-5п и L,D-метионином в водном растворе при 298 К

Определено, что максимальная степень извлечения катионов металлов фосфорнокислыми катионообменниками достигается из нейтральных растворов. Поскольку ионы переходных металлов в щелочных растворах подвергаются гидролизу, данное обстоятельство является удобным для сорбционного извлечения ионов меди (II) и никеля (II).

Таким образом, на ионообменнике в форме переходного металла возможно образование новых сорбционных центров, которые проявляют себя при сорбции аминокислот. Сорбированные катионы взаимодействуют с лигандами, содержащимися во внешнем растворе, без разрыва координационной связи металл – функциональная группа ионообменника. Такая возможность определяется координационной ненасыщенностью центрального иона-комплексобразователя в кислом или нейтральном растворе. Внешняя сфера ионитного комплекса может обмениваться с низкомолекулярными лигандами раствора в условиях благоприятного сочетания констант устойчивости.

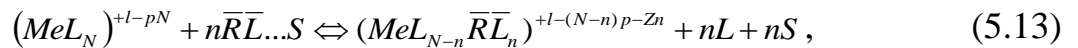
5.3 Взаимодействие аминокислот с металлическими формами иминокарбоксильного ионообменника

5.3.1 Конкуреннтное комплексообразование в системе «АНКБ-35–анионы валина–катионы меди (II) или никеля (II)»

Для выяснения перспектив применения иминокарбоксильного ионообменника для разделения ионов переходных металлов и аминокислот изучена конкурентоспособность функциональных групп полиамфолита по отношению к анионам низкомолекулярных лигандов на примере системы «бифункциональный сорбент АНКБ-35 – анионы валина – катионы меди (II) или никеля (II)».

Аминокислотные комплексы в водном растворе готовились в соотношении $Me^{2+}:L$ равном 1:3 и применялись для сорбционных исследований. Избыток концентрации анионов аминокислоты обеспечивал образование нормальных комплексов состава MeL_2 .

Сорбция аминокислотных комплексов переходных металлов $(MeL_N)^{+l-pN}$ комплексообразующими ионообменниками может быть представлена в общем виде уравнением [3]



где Me – катионы металла-комплексообразователя с зарядами $+l$ и координационными числами N ; L – водорастворимые лиганды с зарядами p (здесь анионы аминокислоты); \bar{L} – закрепленные на ионообменнике лигандные группы (здесь иминодикарбоксильные группы ионообменника); n – их число с зарядом Z , координируемых 1 моль катионов-комплексообразователей.

Положительные заряды катионов металла в фазе ионообменника компенсируются отрицательными зарядами как иминодикарбоксильных групп ионообменника, так и анионов аминокислоты. Изотермы сорбции $CuVal_2$ и $NiVal_2$, представленные на рисунке 5.29, имеют вид обычных изотерм локализованной сорбции.

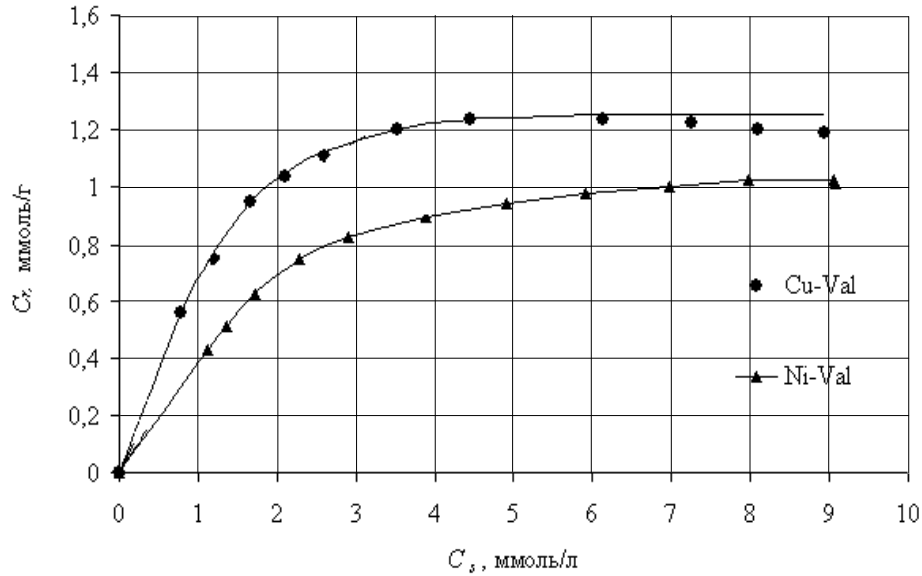


Рисунок 5.29 – Изотермы сорбции на АНКБ-35 (Na^+) комплексных соединений металлов (II) с валином из растворов с рН 11 при 298 К

Полученные изотермы описывались изотермами в координатах Коковова $c_r = f(\sqrt[3]{P})$ (см. приложение А, рисунок А23):

$$C_r = CE_{\max} - \frac{1}{\tilde{K}_p} \sqrt[3]{P}, \quad (5.14)$$

где c_r – равновесное количество катионов металла в ионообменнике, ммоль/г; CE_{\max} – сорбционная емкость АНКБ-35 при $\sqrt{P} \rightarrow 0$, ммоль/г; $z = z_1/z_2$ (z_1 – заряд сорбируемого иона, z_2 – заряд вытесняемого иона); P – коэффициент распределения.

Величины зарядов в уравнении (5.14) подбирались таким образом, чтобы значения достоверной аппроксимации (R^2) были максимальными. Для этого z назначались равными 1 или 2. Наибольшие величины для всех исследуемых систем R^2 имеют при $z = 1$ (см. приложение А, таблица А8). Следовательно, в фазу ионообменника входит однозарядный комплексный ион металла, соединенный с аминокислотным анионом. Прямолинейность изотерм в приложении А на рисунке А23 позволяет утверждать, что в фазе ионообменника образуются сорбционные комплексы одного состава.

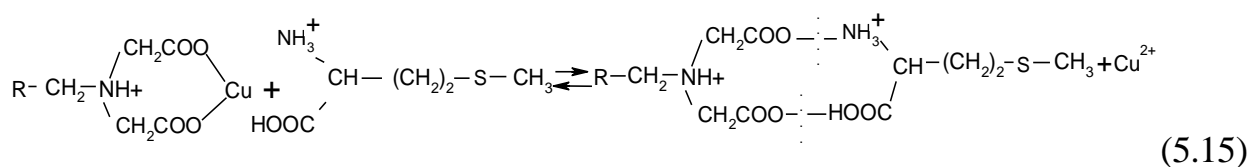
В щелочной среде ($\text{pH} \geq 11$) полиамфолит находится в депротонированной, то есть координационно-активной форме, поэтому сорбция комплексов меди (II) или никеля (II) с валином происходит благодаря вытеснению иминоксидной группой полиамфолита одного аниона аминокислоты. В фазе АНКБ–35 происходит частичное разрушение аминокислотных комплексов меди и никеля и образование смешанного ионитного комплекса.

Таким образом, образование смешанного комплекса в фазе сорбента может проходить не только при введении аминокислоты из раствора в ионитный комплекс, но и при взаимодействии водорастворимого комплексного соединения металла и аминокислоты с полиамфолитом АНКБ-35.

5.3.2 Взаимодействие метионина с медной формой иминоксидного ионообменника

В работе изучена сорбция иминоксидным полиамфолитом АНКБ-35 в медной и никелевой формах L,D-метионина из кислого и щелочного растворов. Методом переменных концентраций получены изотермы сорбции аминокислоты на медной форме АНКБ-35 (рисунок 5.30).

Установлено, что при взаимодействии катионов метионина с АНКБ-35 в медной форме происходит элюирование ионов металла в раствор. Зависимость концентрации вытесненной меди (II) (рисунок 5.31) и pH равновесного раствора (рисунок 5.32) от исходной концентрации аминокислоты позволяет предположить, что десорбция меди (II) происходит по ионообменному механизму, метионин замещает катионы металла в фазе сорбента:



Во внешнем растворе происходит повышение pH, появляются биполярные ионы метионина, взаимодействующие с выделившимися катионами

меди (II), и образуется протонированное соединение меди (II) с метионином (см. пункт 5.2.1).

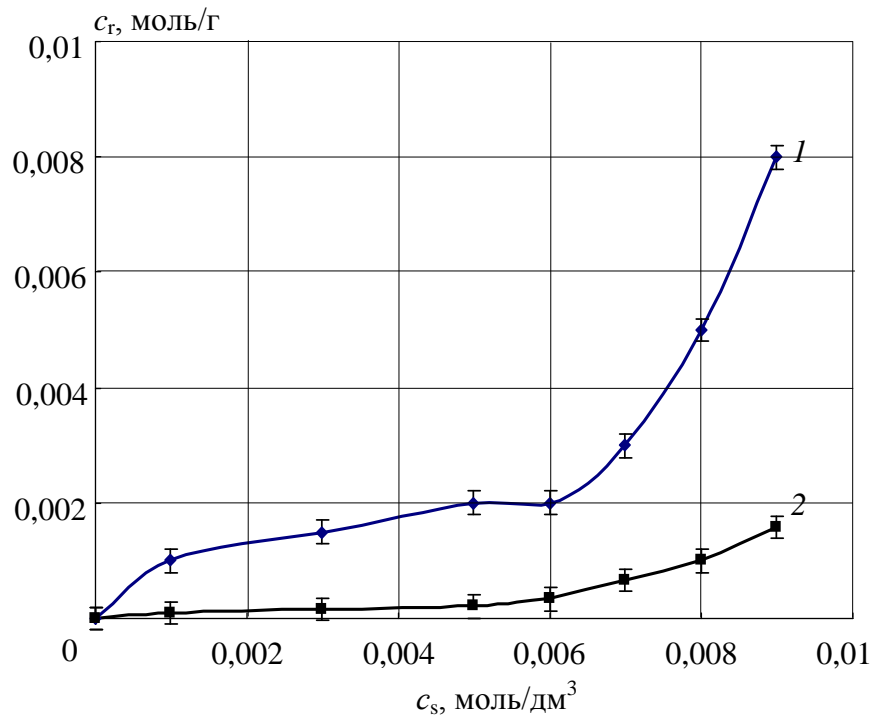


Рисунок 5.30 – Изотермы сорбции анионов (1) и катионов (2) L,D-метионина на АНКБ-35 в медной форме при 298 К

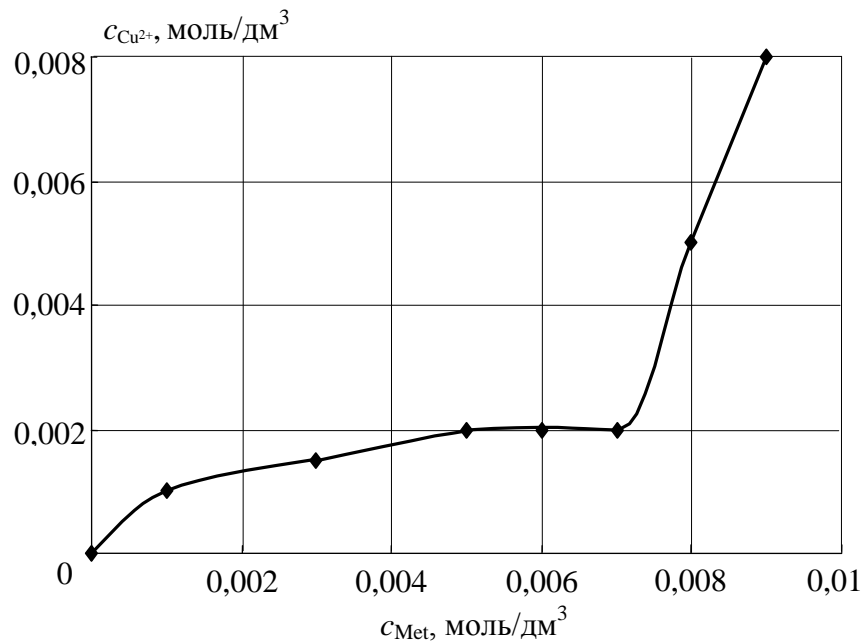


Рисунок 5.31 – Зависимость концентрации меди (II), вытесненной из АНКБ-35, от концентрации анионов L,D-метионина в растворе

Константа устойчивости комплексного соединения меди с иминокарбоксильными группами ионообменника (\tilde{K}_y) меньше, чем меди (II) с метионином в слабокислом растворе (K_y), поэтому происходит элюирование катионов меди в кислый раствор, а ионитный комплекс разрушается [157].

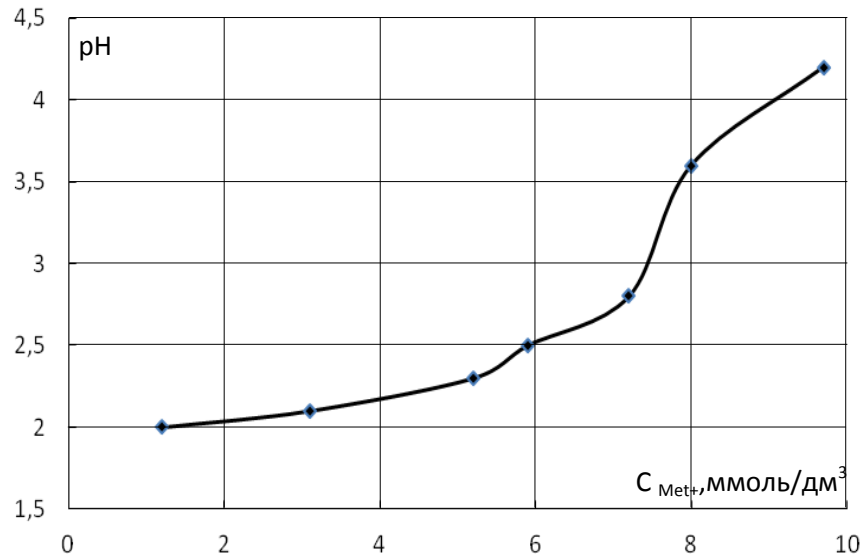


Рисунок 5.32 – Зависимость pH равновесного раствора от концентрации L,D-метионина в растворе

Иная ситуация выявлена при взаимодействии АНКБ-35 (Cu^{+2}) с анионами метионина. Катионы металла выделяются в раствор в следовых количествах. В данной системе, вероятно, происходит сорбция аминокислоты с образованием смешаннолигандных ионитных комплексов меди, причем данные соединения достаточно устойчивы, поскольку элюирования катионов металла в раствор не наблюдается. При сорбции аниона метионина имеет место соотношение $\tilde{K}_y > K_y$, поэтому аминокислота не разрушает ионитный комплекс меди. При условии, что медь (II) в сорбенте находится в координационно-ненасыщенном состоянии, существует возможность образования смешаннолигандных комплексов, что обуславливает относительно высокую предельную сорбционную емкость АНКБ-35 по метионину.

По уравнению Г.С. Либинсона (3.10) и полученным изотермам рассчитана сорбционная емкость АНКБ-35 в медной форме по метионину (таблица 5.10).

Т а б л и ц а 5.10 – Характеристики сорбционного равновесия L,D-метионина на ионообменнике АНКБ-35 (Me^{+2}) при 298 К

Форма ионообменника	Поглощаемый ион	CE_i , ммоль/г
АНКБ-35 (Cu^{+2})	Met^{\pm}	2,8
	Met^-	10,3
АНКБ-35 (Ni^{+2})	Met^{\pm}	3,5
	Met^-	8,0

Метод ИК-спектроскопии в определенной степени позволяет выяснить природу образующихся в ионообменнике соединений, а сравнение спектров полиамфолита в исходной форме и насыщенного сорбатом позволяет оценить влияние природы протовоионов и внешних условий на структурные изменения в полимере. ИК-спектры поглощения ионообменника АНКБ-35 в медной форме и после сорбции L,D-метионина из растворов с различным водородным показателем показаны в приложении А на рисунках А24, А25.

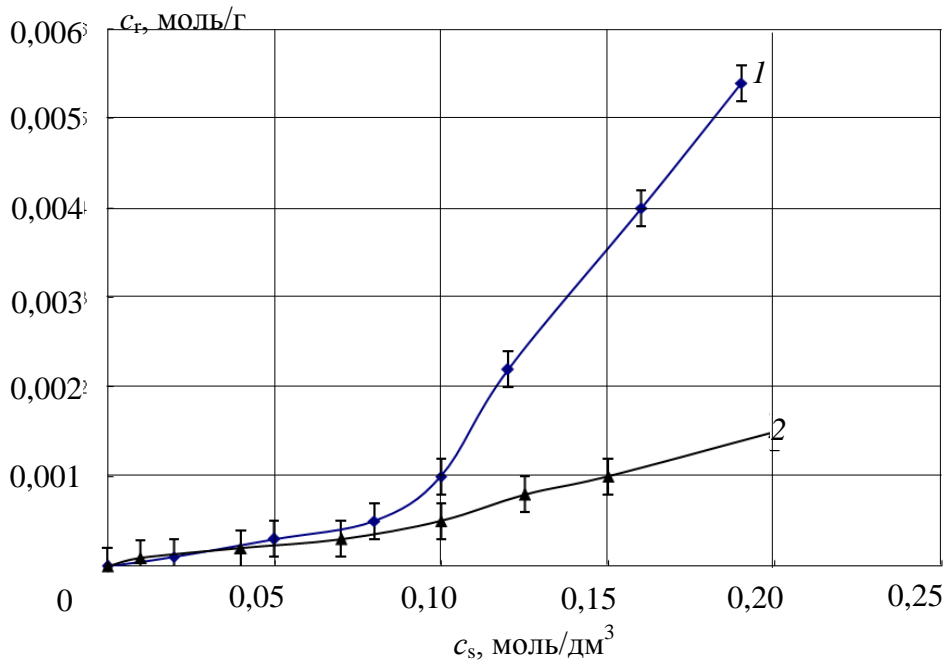
Наиболее существенные изменения в полосах колебания функциональных групп отмечены в АНКБ-35 после сорбции аминокислоты из кислого раствора (см. приложение А, рисунок А24). После закрепления в ионообменнике биполярных ионов метионина в ИК-спектрах появляются новые полосы поглощения, характеризующие колебаниями этих противоионов, и снижается интенсивность полос, ответственных за связь иминокарбоксильных групп с катионами меди. Специфические полосы поглощения появляются во многих областях: валентные колебания связи N-H в области $3500\text{-}3300\text{ см}^{-1}$ (справочная 3437 см^{-1}), деформационные колебания аминогруппы в $1650\text{-}1500\text{ см}^{-1}$ (справочная 1639 см^{-1}), полосы поглощения, обусловленные участием C-N в скелетных колебаниях аминов, $1360\text{-}1250\text{ см}^{-1}$ (справочная 1300 см^{-1}), а также деформационные колебания O-H проявляются интенсивным поглощением в области $1420\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ и валентные колебания C-O – в области 1398 см^{-1} .

ИК-спектры поглощения АНКБ-35 после сорбции метионина из щелочного раствора имеют мало качественных отличий, что в полной мере подтверждает наличие ионитного комплекса меди в обеих формах ионообменника (см. приложение А, рисунок А25). Введение аминокислоты практически не приводит к появлению новых полос на ИК-спектрах ионообменника и изменяется лишь интенсивность некоторых из них, поскольку неподвижный и низкомолекулярный лиганды имеют схожие группы – иминокарбоксильные и аминокарбоксильные, кроме того, в АНКБ-35 в небольшом количестве имеются аминогруппы (ПОЕ до 0,1–0,3 ммоль/г).

Таким образом, при взаимодействии L,D-метионина с медной формой иминокарбоксильного ионообменника происходит как разрушение ионитного комплекса с элюированием катионов в раствор, так и образование смешаннолигандных комплексов в фазе сорбентов. Водородный показатель среды играет определяющую роль в изменении природы взаимодействия между сорбтивом и ионообменником в медной форме. В условиях благоприятного сочетания констант устойчивости комплексов металла с конкурирующими лигандами $\tilde{K}_y > K_y$ сорбированные катионы взаимодействуют с входящими низкомолекулярными лигандами без разрыва координационной связи металл – функциональная группа ионообменника. При рН 2,0 и 5,5 по ионообменному механизму происходит разрушение ионитного комплекса с элюированием катионов меди (II) в раствор. При рН 11 и наличии координационно-ненасыщенной формы ионообменника формируются смешаннолигандные комплексы в фазе сорбентов.

5.3.3 Взаимодействие метионина с никелевой формой иминокарбоксильного ионообменника

Изотермы сорбции АНКБ-35 в никелевой форме L,D-метионина из кислого и щелочного растворов приведены на рисунке 5.33.



1 – pH 11,5;

2 – pH 2,0

Рисунок 5.33 – Изотермы сорбции L,D-метионина на АНКБ-35 в никелевой форме при 298 К

В отличие от ситуации на АНКБ-35 в медной форме при взаимодействии и катионов, и анионов метионина с ионообменником в никелевой форме происходит поглощение низкомолекулярного лиганда с одновременным элюированием катионов никеля (II) в раствор.

Сорбционная емкость АНКБ-35 в никелевой форме по метионину рассчитана по уравнению Г.С. Либинсона (см. таблицу 5.10). Установлено, что сорбционная емкость полиамфолита при сорбции аминокислоты из щелочного раствора для медной формы в 3,7 раз выше, чем из кислого раствора, для никелевой – в 2,3 раз.

Наиболее характерные изменения в ИК-спектрах никелевой формы АНКБ-35 отмечены после сорбции L,D-метионина из кислых растворов (приложение А, рисунок А26). Возникают полосы поглощения, вызванных колебаниями связей C–N и N–H: валентные колебания связи N–H в области 3500–3300 см⁻¹, деформационные колебания аминогруппы в области 1650–1500 см⁻¹ и скелетные колебания связи C–N в аминогруппах в области 1360–1250 см⁻¹.

ИК-спектры поглощения АНКБ-35 после сорбции метионина из щелочного раствора имеют значительно меньше отличий (приложение А, рисунок А27).

Сравнение особенностей взаимодействия медной и никелевой форм АНКБ-35 с метионином позволило сделать вывод о том, что из кислых растворов аминокислота поглощается практически в равных количествах на обеих формах полиамфолита, при этом катионы металлов десорбируются в раствор с образованием протонированных метионинатов. Взаимодействие анионов метионина с медной формой ионообменника приводит к образованию смешаннолигандных ионитных комплексов, в то время как взаимодействие анионов метионина с никелевой формой полиамфолита приводит к выделению металла с образованием нормальных моно- и билигандных комплексов в зависимости от концентрации аминокислоты в растворе. Иминокарбоксильный ионообменник АНКБ-35 может быть использован как для выделения катионов меди и никеля после сорбции на смоле, так и для сорбции метионина из раствора путем варьирования водородного показателя среды.

Таким образом, в общем случае при взаимодействии алифатических аминокислот с металлическими формами комплексообразующих ионообменников может происходить как разрушение ионитного комплекса с элюированием катионов в раствор, так и образование смешаннолигандных комплексов в фазе сорбентов. Однако установлено различие во влиянии водородного показателя раствора на взаимодействие L,D-метионина с медными формами комплексообразующих ионообменников.

В системе с карбоксильными моно- (КБ-2 и КБ-4) и бифункциональным (АНКБ-35) ионообменниками в кислых и нейтральных растворах метионин разрушает ионитный комплекс, происходит элюирование катионов меди (II) в раствор. В щелочных растворах формируются смешаннолигандные комплексы аминокислоты в фазе сорбентов: КБ-2 и КБ-4 при низких концентрациях аминокислот (при более

высоких концентрациях аминокислота десорбирует ионы меди в раствор), АНКБ-35 – в широком интервале концентраций. Коэффициент распределения аминокислоты между карбоксильным катионообменником и водным раствором имеет максимальное значение при pH 10 и в 2 раза больше на КБ-2, чем на КБ-4. В условиях благоприятного сочетания pH среды и концентрации раствора метионина сорбированные катионы меди взаимодействуют с входящими низкомолекулярными лигандами без разрыва координационной связи металл-функциональная группа ионообменника. Емкости карбоксильных сорбентов в медной форме по аниону метионина выше, чем по катиону или биполярному иону.

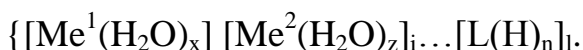
Противоположная ситуация наблюдается в системах с фосфорнокислыми ионообменниками КРФ-5п и КФ-7. В кислых и нейтральных растворах образуются смешаннолигандные ионитные комплексы аминокислоты, в щелочных растворах метионин разрушает комплекс меди в фазе ионообменника и происходит элюирование металла (II) в раствор. Емкости фосфорнокислых сорбентов в медной форме по аниону метионина ниже, чем по катиону или биполярному иону.

Влияние водородного показателя среды сказывается, в первую очередь, на изменении природы образующихся комплексных соединений в фазе сорбента и равновесном растворе и соотношении их констант устойчивости. Если константа устойчивости ионитного комплекса (\tilde{K}_y) выше константы устойчивости соединения с низкомолекулярным лигандом (K_y), то сорбированные катионы меди взаимодействуют с входящими ионами метионина без разрыва координационной связи металл – функциональная группа ионообменника. Если наоборот, $\tilde{K}_y < K_y$, то происходит преимущественное элюирование катионов меди (II) с образованием комплексных соединений с метионином в водном растворе.

5.4. Комплексы переходных металлов с полиэтиленполиамино-N-метилфосфовыми кислотами

Несмотря на близость химических свойств ионов переходных металлов, в литературе мало описаны их гетероядерные комплексы с любыми комплексо-нами [457–460]. В обзоре [461] приведены K_f полиядерных комплексов, в которых катионы Be^{3+} , Al^{3+} , La^{3+} , Cd^{2+} и Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} имеют сильно отличное друг от друга сродство к этилендиаминодиизопротилфосфоновой кислоте. Комплексы Be^{3+} с Co^{2+} изучены также в [462]. В обеих работах отмечено значительное понижение устойчивости биядерных комплексов по сравнению с моноядерными. Средние биядерные комплексы имеют полимерную структуру, включающую цепочечные $-\text{PO}_3^{2-}$ - группы [463].

С целью изучения возможности разделения катионов переходных металлов из водных растворов исследовано образование полиядерных смешанных комплексов этилендиамин-N,N'-диметилфосфовая кислота (ЭДФ). В первую очередь, установлена неаддитивность равновесных характеристик комплексонов. Сделано предположение, что ЭДФ образует с бинарными смесями ионов $\text{Ni}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$, $\text{Zn}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+}$ как моноядерные, так и смешанные комплексы общей формулой



Величины сродства катионов Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} к полиидентантному лиганду близки между собой и поэтому в бинарных смесях $\text{Ni}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$, $\text{Zn}^{+2} - \text{Cu}^{+2}$, $\text{Ni}^{+2} - \text{Zn}^{+2}$ могут образовываться смешанные комплексы с преобладанием того или иного катиона в соединении.

Как показывают величины концентрационных констант устойчивости комплексонов (таблица 5.11), рассчитанных по данным потенциометрического титрования (рисунок 5.34) модифицированным методом Бьеррума (пункт 2.2.7), конкуренция катионов для всех систем значительно снижает устойчивость смешанных комплексов по сравнению с моноядерными хелатами. Снижение устойчивости образующихся соединений по сравнению с моно-

ядерными комплексами связано с особенностями образования гетероядерных комплексонатов.

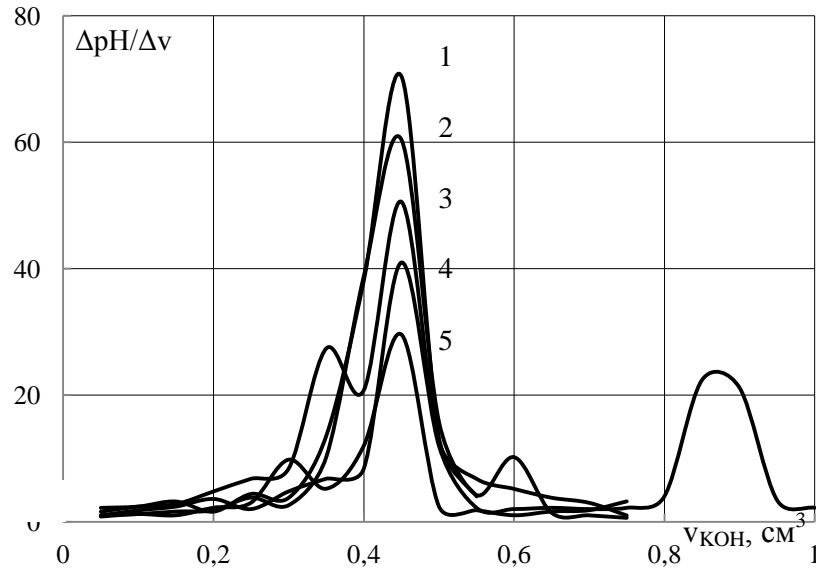
Т а б л и ц а 5.11 – Значения логарифмов констант устойчивости ($\lg K_y$) нормальных комплексонатов металлов с ЭДТФ при 298 К $I = 0,1$

Мольные доли катионов	$Ni^{2+} : Zn^{2+}$	$Ni^{2+} : Cu^{2+}$	$Cu^{2+} : Zn^{2+}$
0,2 : 0,8	$7,52 \pm 0,38$	$6,35 \pm 0,32$	$7,09 \pm 0,35$
0,5 : 0,5	$6,79 \pm 0,34$	$8,61 \pm 0,43$	$11,03 \pm 0,55$
0,8 : 0,2	$8,13 \pm 0,41$	$7,91 \pm 0,39$	$7,43 \pm 0,37$

В смесях ионов с различающимся сродством ($Fe^{3+} - Zn^{2+}$) падения устойчивости практически не наблюдается (рисунок 5.35). В данном случае, вероятно, образуются гомоядерные комплексы с катионами железа (III), а катионы цинка входят во внешнюю сферу комплексного соединения.

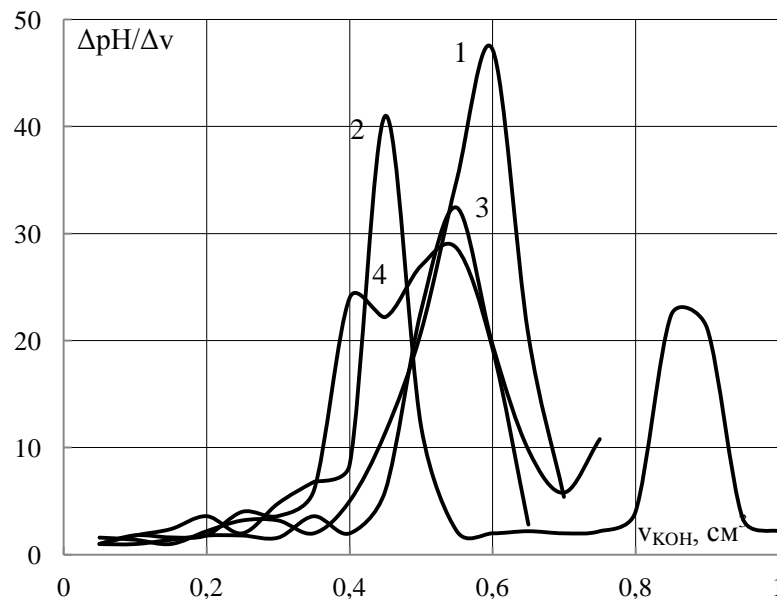
Катионы изученных металлов с близким сродством к ЭДТФ и сравнимыми константами устойчивости моноядерных комплексов проявляют антагонистические свойства при образовании биядерных комплексонатов металлов. В общем случае на устойчивость комплексов металлов, как и на их состав, оказывает влияние ряд внутренних и внешних параметров системы: природа катиона, его ионный радиус, электростатические свойства, природа комплексона, дентатность, стереохимия, размер хелатного цикла. Причем имеет значение не только, сколько звеньев в кольце, но и сколько циклов приходится на одну функциональную группу.

Значения энтальпии взаимодействия ЭДТФ с бинарными смесями катионов $Ni^{2+} - Cu^{2+}$; $Zn^{2+} - Cu^{2+}$; $Zn^{2+} - Ni^{2+}$; $Cu^{2+} - Fe^{3+}$; $Zn^{2+} - Fe^{3+}$ сложно зависят от соотношения концентраций катионов (рисунок 5.36). Так, например, энтальпия реакции комплексообразования смеси катионов $Ni^{2+} - Cu^{2+}$ и $Zn^{2+} - Cu^{2+}$ в зависимости от относительной мольной доли катионов в водном растворе ($\Delta_r H = f(x)$, где x – мольная доля одного из катионов) имеет отрицательные значения в областях избытка ионов Cu^{2+} , а также при концентрациях катионов, близких к эквивалентным.



Соотношение концентрации ионов $\text{Ni}^{2+} : \text{Cu}^{2+}$:
 1 – 4 : 1; 2 – 1:4; 3 – 1 : 1; 4 – 1 : 0; 5 – 0 : 1

Рисунок 5.34 – Дифференциальные кривые потенциметрического титрования раствора ЭДТФ с концентрацией $0,01 \text{ моль/дм}^3$ в присутствии нитратов никеля (II) и меди (II) с суммарной концентрацией $0,005 \text{ моль/дм}^3$



Соотношение концентрации ионов $\text{Fe}^{3+} : \text{Zn}^{2+}$:
 1 – 1 : 4; 2 – 0 : 1; 3 – 4 : 1; 4 – 1 : 1

Рисунок 5.35 – Дифференциальные кривые потенциметрического титрования раствора ЭДТФ с концентрацией $0,01 \text{ моль/дм}^3$ в присутствии нитратов железа (III) и цинка (II) с суммарной концентрацией $0,005 \text{ моль/дм}^3$

Значения функций $\Delta_r H = f(x)$ для указанных бинарных смесей близки, что, вероятно, связано с близостью свойств ионов в каждой паре (заряда, радиуса катионов, электронной конфигурации и особенно преимущественной формы полиэдров). В области средних величин x на кривых наблюдаются экстремальные значения $\Delta_r H$. Не менее сложный характер обнаружен для кривой $\Delta_r H = f(x)$ для смеси $Zn^{2+} - Ni^{2+}$, которая расположена в области эндотермических значений и имеет три экстремальных значения $\Delta_r H$ при мольных долях меди (II) 0,1; 0,3 и 0,8.

Функция $\Delta_r H = f(x)$ бинарной смеси $Cu^{2+} - Fe^{3+}$ имеет два экстремальных значения при мольных долях железа (III) 0,2 и 0,5 (рисунок 5.37).

Сложные формы кривых $\Delta_r H = f(x)$ для бинарных смесей $Cu^{2+} - Ni^{2+}$; $Cu^{2+} - Zn^{2+}$; $Zn^{2+} - Ni^{2+}$ и $Fe^{3+} - Cu^{2+}$ могут быть объяснены образованием смешанноядерных комплексов различного состава, что характерно для ионов с близким сродством к комплексону. В области значительного избытка одного из катионов преимущественно образуются комплексные соединения с одним металлом. Резкое изменение $\Delta_r H$ при добавлении второго катиона свидетельствует о высокой конкуренции катионов в образовании связей с ЭДТФ при любых значениях мольных долей.

Кривая $\Delta_r H = f(x)$ бинарной смеси $Zn^{2+} - Fe^{3+}$ (см. рисунок 5.37) имеет форму отличную от рассмотренных выше. Экстремальные значения выражены неявно, кривая плавно переходит из эндотермической области $\Delta_r H$, характеризующей реакцию комплексона с ионами Zn^{2+} , в область экзотермических значений. Данная закономерность может быть объяснена большим различием сродства катионов железа (III) и цинка (II) к комплексону и невозможностью в связи с этим образования смешанноядерных комплексных соединений. При наличии в растворе катионов Fe^{3+} ионы Zn^{2+} остаются во внешней сфере комплекса.

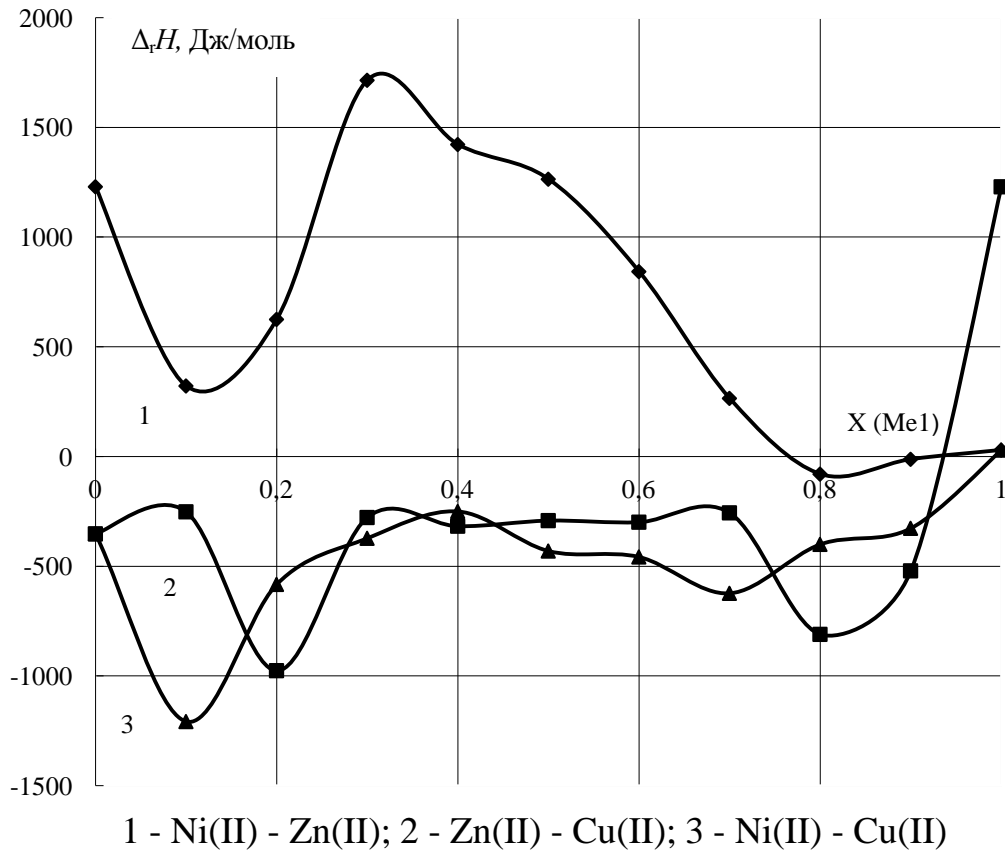


Рисунок 5.36 – Энтальпия реакции взаимодействия бинарных смесей катионов (II) с ЭДФТ при 289 К и $I = 0,1$

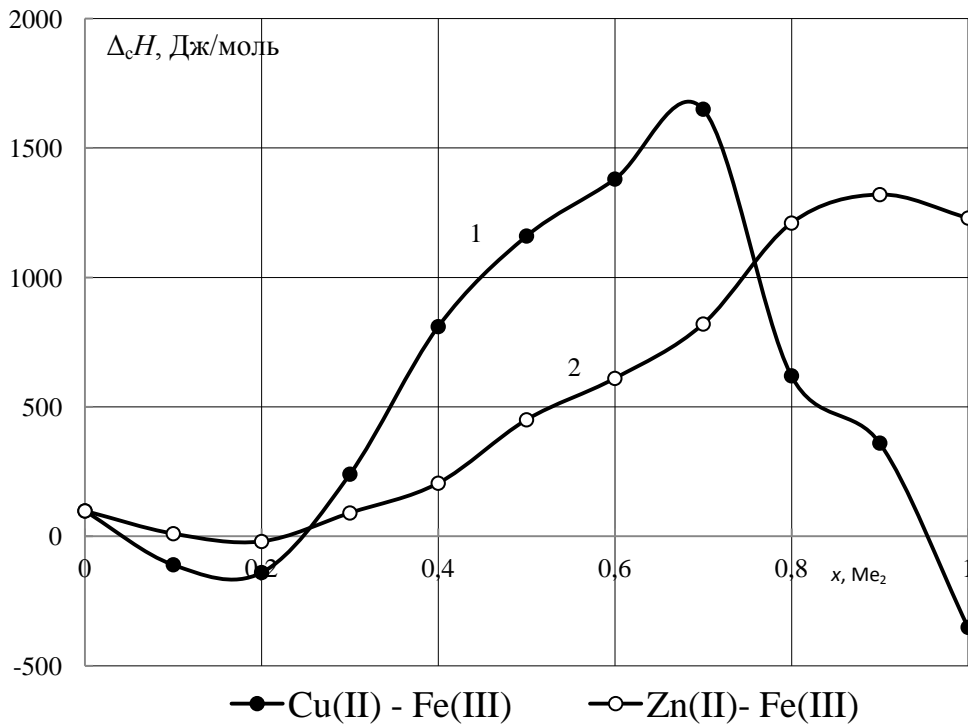


Рисунок 5.37 – Энтальпия реакции взаимодействия бинарных смесей разнозарядных катионов с ЭДФТ при 289 К и $I = 0,1$

Энтальпия реакции комплексообразования катионов металлов, в частности Cu^{2+} и ЭДФ, сильно зависит от водородного показателя среды (таблица 5.12), поскольку сильно изменяется ионный состав раствора. Различие в значениях констант кислотно-основного равновесия ЭДФ не более чем на 1-1,5 порядка не позволяет выбрать область существования какой-либо одной частицы комплексона и количественно оценить $\Delta_r H$ комплексообразования отдельного соединения. Это возможно только для нормального комплексона, который получается в щелочном растворе ($\text{pH} > 11$) при эквимольном соотношении Cu^{2+} : L. Взаимодействие ионов Cu^{2+} с ЭДФ не происходит лишь в сильноокислом растворе (при $\text{pH} < 1$), в данном случае протонированными оказываются все фосфоновые группы и атомы азота, то есть ЭДФ в растворе присутствует только в виде катионов.

Т а б л и ц а 5.12 – Энтальпии реакций комплексообразования полипротонированных комплексов меди (II) с ЭДФ при 298 К

рН исходного раствора	1,1	1,7	2,2	4,7
$-\Delta_r H$, кДж/моль	$0,08 \pm 0,02$	$-30,34 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,01$	$-0,54 \pm 0,01$
рН исходного раствора	6,9	8,0	9,3	10,5
$-\Delta_r H$, кДж/моль	$2,32 \pm 0,09$	$1,93 \pm 0,09$	$3,41 \pm 0,09$	$6,96 \pm 0,09$

С увеличением рН возникает структура биполярного иона, и образование связей Cu^{2+} с ЭДФ становится возможным. Однако в области кислых значений рН раствора ($1,0 < \text{pH} < 2,5$) отмечены высокие эндотермические значения $\Delta_r H$. Незначительное увеличение рН от 1,1 до 1,4 приводит к диссоциации полиамфолита по первой ступени. При этом образуется анион, способный взаимодействовать с катионами Cu^{2+} , в результате чего в растворе содержатся неустойчивые полипротонированные комплексы. Возникновение данных соединений сопровождается высоким эндотермическим тепловым эффектом, характерным для ионного типа связи между центральным атомом и кислородом фосфоновых групп комплексона.

В зоне слабокислых и нейтральных растворов значение $\Delta_r H < 0$, что более характерно для реакций с образованием координационных связей.

В области $6,0 < \text{pH} < 10,5$ наблюдается уменьшение энтальпии образования комплексных соединений меди (II) и ЭДФ с ростом pH среды. Так, например, при повышении pH с 9,1 до 9,5 происходит уменьшение $\Delta_r H$ с $-2,31$ до $-4,90$ кДж/моль. Такое резкое изменение энтальпии реакции комплексообразования может быть объяснено тем, что в данном интервале pH в растворе присутствует смесь протонированных соединений меди (II), к которым при незначительном сдвиге pH в щелочную область добавляется слабопротонированные и депротонированные соединения. Иными словами, причиной столь сильного уменьшения энтальпии реакции комплексообразования является депротонирование комплексона и увеличение способности к образованию комплексонатов меди (II) с преимущественно координационным типом связей.

Тепловой эффект образования слабопротонированных и депротонированных комплексов имеет достаточно высокие экзотермические значения. Данное обстоятельство может свидетельствовать об увеличении доли связывания Cu^{2+} с депротонированным азотом. Катионы меди (II), которые не относятся к легкогидролизующимся ионам, не образуют гидроксокомплексы, по крайней мере, в пределах изученных значений pH.

В широком интервале pH значительное различие энтальпий взаимодействия меди (II) с ЭДФ обусловлено образованием комплексонатов металлов разной степени протонированности.

Уменьшение эндотермического теплового эффекта взаимодействия полиэтиленамино-N-метилфосфоновой кислоты в протонированной форме с ростом концентрации катионов меди (II) (рисунок 5.38), вероятно, является следствием изменения состава комплекса.

Следует отметить, что фосфоновые группы полиамфолита не вполне эквивалентны. Значения длин связей P–O в рамках одного фрагмента близки и свидетельствуют о выравнивании отрицательного заряда на концевом

(P–O) и координированном (Cu–O) атомах кислорода. Распределение длин связей P–O во второй алкилфосфоновой ветви фрагмента указывает на существенную локализацию отрицательного заряда на координированном атоме кислорода, при этом координационная связь Cu–O значительно короче концевой связи Cu–O [461].

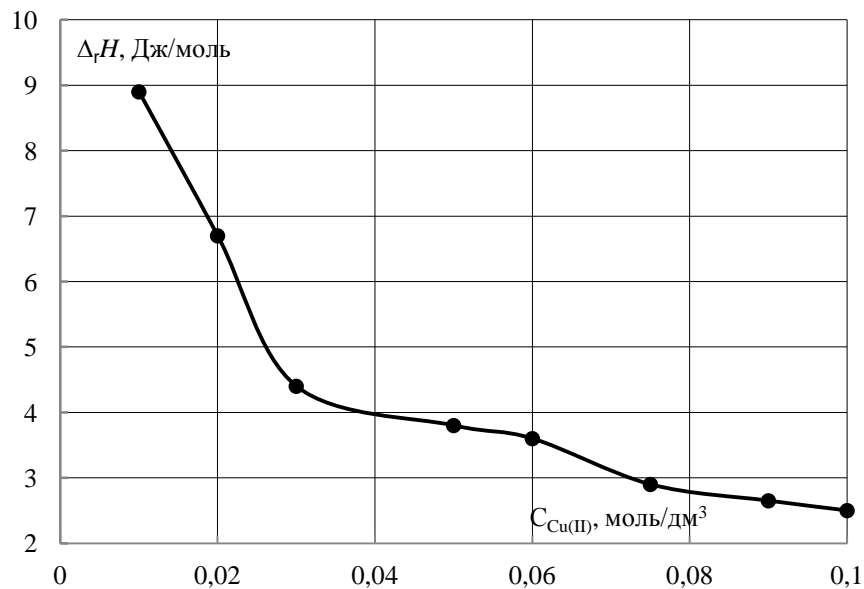


Рисунок 5.38 – Энтальпии реакции комплексообразования меди (II) с полиэтиленполиамин-*N*-метилфосфоновой кислотой в водном растворе при 298 К и pH 2,5

На основе проведенных исследований влияния pH, степени насыщения и присутствия конкурирующего катиона на комплексообразование ионов переходных металлов с полиэтиленполиамино-*N*-метилфосфоновой кислотой и ЭДФ подтверждено, что аминокислоты могут образовывать смешанные комплексы или элюировать металл из внешней сферы смешанного комплекса.

Глава 6 РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЯ В ОБРАЗОВАНИИ СОРБЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В ИОНООБМЕННИКЕ

Селективность ионообменника к извлекаемому компоненту зависит от среднего количества растворителя, приходящегося на его функциональную группу. Поэтому моделирование выделения целевых компонентов из водных растворов требует учета не только характеристик сорбции, но и распределения поглощенной воды в ионообменнике. Кроме того, межфазные взаимодействия происходят во внешнем и внутреннем водных растворах, и растворитель участвует в химических реакциях, переносе ионов в растворе и фазе сорбента.

Выявление роли воды в образовании супрамолекулярных соединений между полимерными звеньями ионообменника и молекулами аминокислоты необходимо для определения типов сорбционного взаимодействия, выявления природы активных центров и в целом для установления возможности использования указанных ионообменников для выделения или разделения целевых компонентов.

Определение гидратационных характеристик ионообменников проведено с использованием методов изопиестирования, дериватографии, калориметрии и ИК-спектроскопии.

По формам связи воду, поглощенную полимерными сорбентами, принято разделять на три вида: ближней гидратации – сорбционно-связанную и структурно-связанную; средней гидратации – капиллярную и дальней гидратации – свободную (осмотическую) воду [464].

6.1 Гидратация иминокарбоксильного ионообменника в различных ионных формах

В пункте 4.1.3 оценен вклад гидрофобной гидратации углеводородных радикалов аминокислот, упрочняющей структуру воды вокруг молекул растворенного вещества, в совокупный сорбционный процесс. Влияние степени гидрофобности аминокислот (или длины их углеводородного радикала) на

сорбционные характеристики определено на примере полиамфолита АНКБ-35. Для выяснения роли воды в механизме сорбции аминокислот сопоставлена гидратация иминокарбоксильного ионообменника в исходных формах неорганических ионов и насыщенного аминокислотами.

Наиболее распространенным методом определения количества поглощенного растворителя является изопиестирование, то есть получение изотерм сорбции ионообменником паров воды с различным относительным давлением (p/p_0), которое прямо пропорционально активности растворителя. В работе получены изотермы сорбции паров воды ионообменником АНКБ-35, представленные на рисунке 6.1 и позволяющие определить изменение гидратации ионитных форм от дегидратированного состояния до предельного набухания. Полученные зависимости имеют S-образный вид, характеризующий полимолекулярную сорбцию с различным типом удерживания воды на каждом участке.

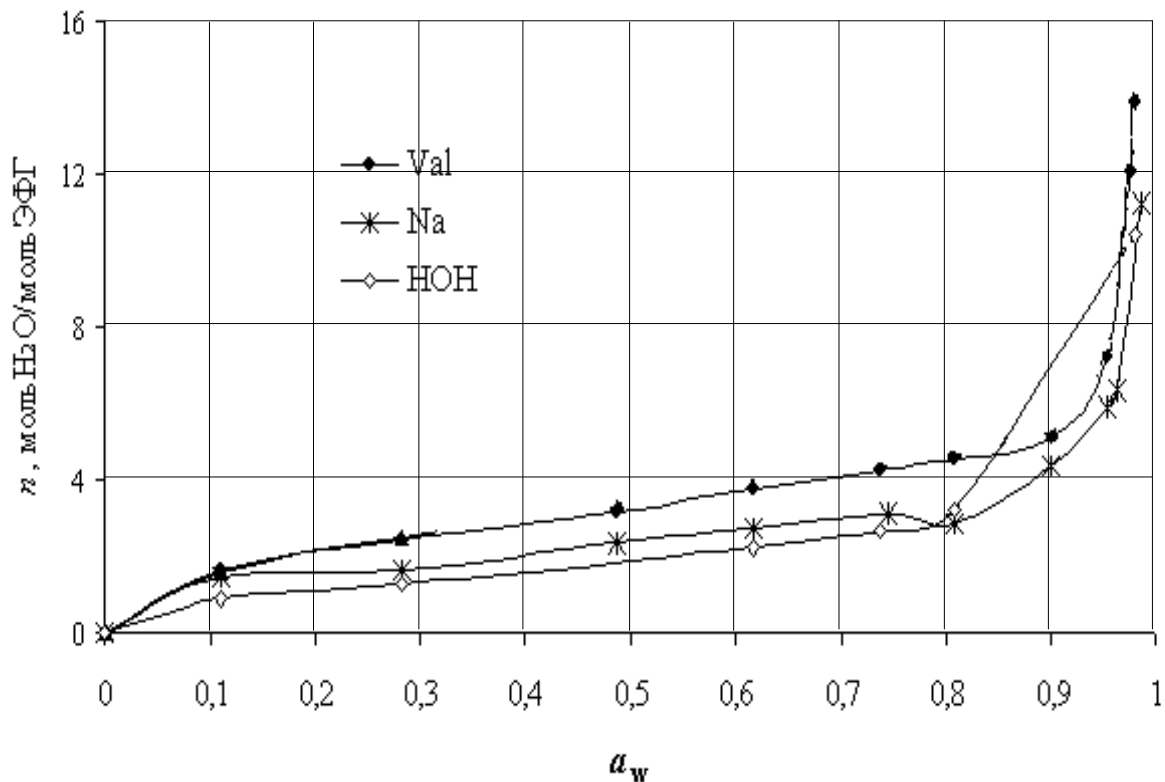


Рисунок 6.1 – Изотермы сорбции воды ионообменником АНКБ-35 при 298 К

Начальный участок изотерм сорбции описывает образование монослоя поглощенных молекул воды, связанных с наиболее гидрофильными группами, то есть характеризует первую стадию набухания. Средний участок соответствует образованию гидратных слоев на менее активных центрах. Конечный участок соответствует второй стадии набухания, то есть поглощению по диффузионному механизму свободной воды [465]. Изотерма сорбции растворителя ионообменником в валиновой форме расположена несколько выше изотерм натриевой и внутрисолевой форм. На ИК-спектрах поглощения АНКБ-35 в форме биполярных ионов валина в области $3700-3220\text{ см}^{-1}$ присутствует большое количество характеристических полос (приложение А, рисунок А12), чем в форме неорганических ионов, поскольку концевые функциональные группы образуют с водой ассоциаты различной степени прочности. Растворитель связывается с карбоксильными группами как полиамфолита, так и аминокислоты, что подтверждается полосами поглощения в первом случае в области $3300-3250\text{ см}^{-1}$, во втором – 3180 см^{-1} .

Известно, что присутствие в сульфокатионообменниках аминокислот [466] вызывает снижение содержания растворителя по сравнению с исходными ионными формами. Данное несоответствие результатам, полученным в настоящей работе, следует объяснить появлением новых центров сорбции воды, которыми становятся поглощенные биполярные ионы валина. Поскольку гидрофильность иминокарбоксильного ионообменника по сравнению с сульфокатионообменником ниже, то добавление новых полярных групп может приводить к увеличению количества поглощаемой воды. Кроме того, для карбоксильных ионообменников за счет образования водородных связей характерна ассоциация функциональных групп, формирующая жесткий каркас. Появление в качестве противоионов аминокислот разрушает эту ассоциацию [98]. И наконец, макропористая матрица ионообменника способствует образованию гидратных слоев аминогрупп валина, имеющих большее групповое гидрофильное число, чем карбоксильные группы, и поэтому более прочно удерживающих молекулы воды [467].

По интенсивности полос ИК-спектров (см. приложение А, рисунок А12) видно, что Val^{\pm} -форма ионообменника набухает больше, чем натриевая и внутрисолевая формы. Энергия водородной связи (приложение А, таблица А9) $\text{NH}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ для Val^{\pm} -формы АНКБ-35 равна 13,4 кДж/моль, а молекул $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ в этой же форме – 20,5 кДж/моль. Колебания упорядоченных молекул воды в АНКБ-35 характеризуют полосы поглощения в области 3440–3400 cm^{-1} . На ИК-спектрах ионообменника во внутрисолевой форме обнаружены полосы поглощения в области 1639 и 1397 cm^{-1} , соответствующие валентным симметричным и асимметричным колебаниями ионизированной карбоксильной группы. Основной вклад в энергию вносят молекулы воды, связанные с функциональными группами ионообменника. На спектрах АНКБ-35 в металлических формах полосы поглощения асимметричных валентных колебаний смещены в область меньших волновых чисел, а также отсутствует расщепления этих полос, что свидетельствует о равноценности связей карбоксильного и карбонильного кислорода функциональных групп с катионами никеля (II) и меди (II).

Изменения энергии Гиббса поглощения воды полимером ($\Delta_{hyd}G$) в वालीновой, натриевой и внутрисолевой формах ионообменника рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{hyd}G = n_w RT \ln(P/P_0) - \int_0^{P/P_0} n_w RT d(P/P_0) = RT \int_0^{n_w} \ln(P/P_0) dn_w, \quad (6.1)$$

где n_w – количество воды, приходящейся на моль функциональных групп. Для этого изописеты разбивали на отдельные участки, описывали интерполяционными уравнениями, суммировали их и проводили интегрирование.

Наибольшие изменения $\Delta_{hyd}G$ (рисунок 6.2) соответствуют низким активностям воды, то есть в условиях образования первых гидратных слоев у наиболее активных центров полимера. Поглощение последующих молекул растворителя компенсируется меньшими энергетическими затратами, и изменение энергии гидратации происходит более плавно.

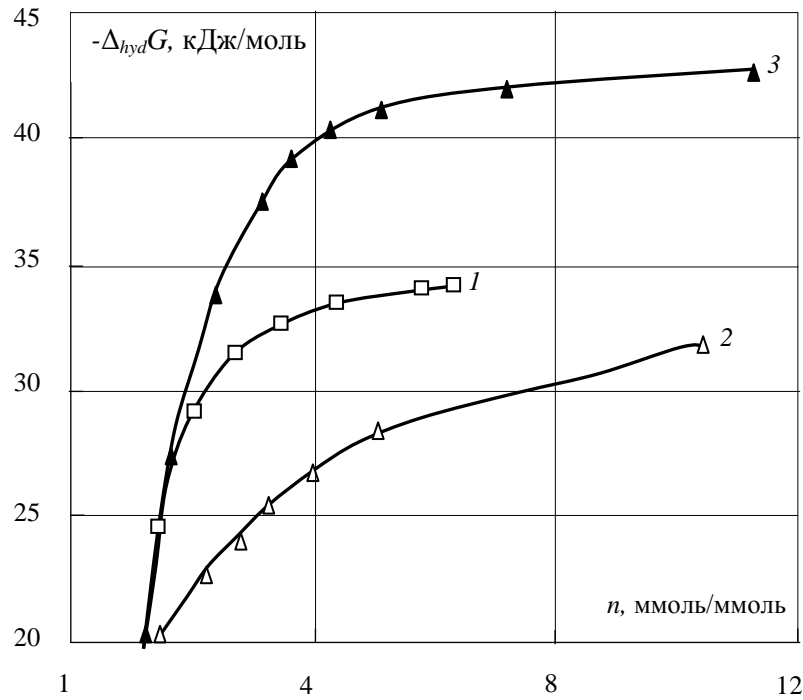


Рисунок 6.2 – Энергия Гиббса гидратации АНКБ-35 при 298 К в натриевой (1), внутрисолевой (2) и валиновой (3) формах

Изобарно-изотермический потенциал гидратации внутрисолевой формы ионообменника изменяется более равномерно, чем натриевой или валиновой, что объясняется насыщенностью сорбционных центров водородной связью. Различия в величинах свободной энергии для ионообменника в (H^+ -OH $^-$)-, Na^+ - и аминокислотной формах обусловлены образованием ассоциатов аминокислоты в фазе сорбента и появлением новых гидрофильных центров.

Количество энергетически неравноценной воды в фазе ионообменника, механизм формирования гидратных слоев и возможное перераспределение воды, вызванное изменением противоионов функциональных групп сорбента, позволяют определить методы термического анализа и термогравиметрии.

В работе получены термоаналитические кривые процесса дегидратации полиамфолита АНКБ-35 в различных ионных формах и оценено количество кинетически неравноценной воды в ионообменнике. Для этого участок термогравиметрической кривой (ТГ) изменения массы образца, отвечающий за дегидратацию ионообменника, преобразовывали в зависимость степени превращения α (отношение изменения массы образца при данной температуре к

общему изменению массы в конце процесса) от обратной температуры. Полученные функции, приведенные на рисунке 6.3 и состоящие из трех линейных участков, указывают на три неравноценных формы связи воды.

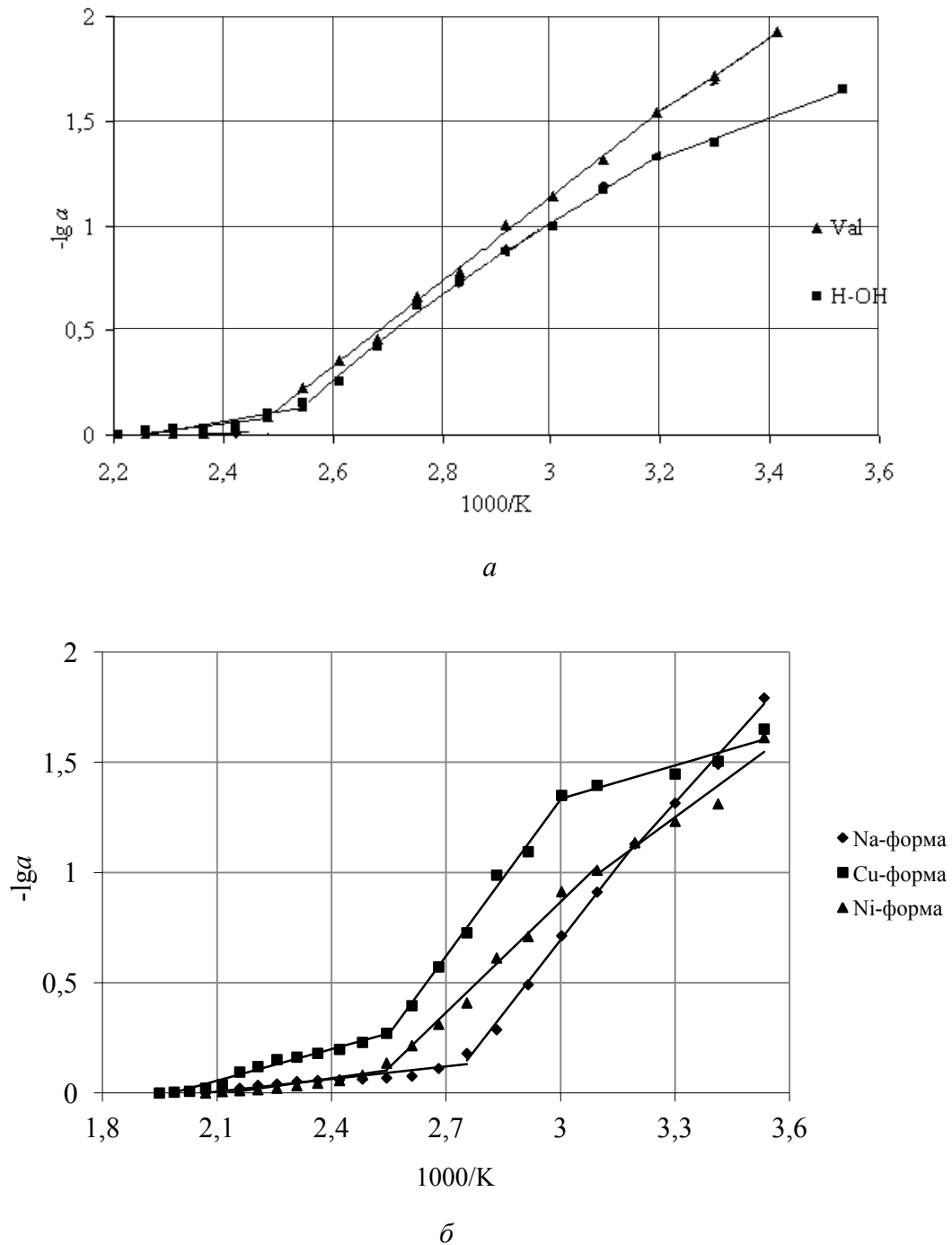


Рисунок 6.3 – Зависимость степени превращения от температуры набухшего ионообменника АНКБ-35 в протонированной, валиновой (а) и металлических (б) формах

Начальный линейный участок описывает выделение молекул растворителя дальней гидратации, образующих диполь-дипольные связи. Второй участок отвечает за выделение молекул воды средней гидратации, образующих ассоциаты вблизи гидрофильных группировок сорбата и сорбента. На третьей последней ступени выделяются молекулы воды, образующие по ион-дипольному взаимодействию гидратную оболочку противоионов и фиксированных функциональных групп ионообменника. В этой области дегидратируются аквагруппировки типа $[N(H_2O)_m]^+ \bar{L}$, где N – противоионы; \bar{L} – функциональные группы ионообменника [468, 469].

Полученная зависимость степени превращения от температуры позволила рассчитать количество кинетически неравновесной воды в фазе ионообменника АНКБ-35 в металлических, валиновой и внутрисолевой формах при предельном набухании (таблица 6.1). Установлено, что наличие в фазе ионообменника ионов переходных металлов приводит к увеличению в 2 раза воды ближней гидратации по сравнению с внутрисолевой формой АНКБ-35. Катионы меди (II) и никеля (II) образуют с иминодикарбоксильной группой ионообменника в основном комплексы состава 1:1.

Введение аминокислотного противоиона в фазу ионообменника приводит к изменению содержания воды на всех ступенях гидратации полиамфолита. Количество воды ближней гидратации в валиновой форме АНКБ-35 уменьшается в 1,6 раза по сравнению с натриевой формой. Аминокислотная форма АНКБ-35 характеризуется наибольшим содержанием воды, выделяющейся на второй ступени. Поглощение воды на этой стадии обусловлено образованием дополнительных гидратных слоев гидрофильных групп аминокислоты, участвующих в образовании ассоциатов. Количество воды, выделяющейся на первой ступени, в аминокислотной форме АНКБ-35 уменьшается, что вызвано избыточным давлением гидратированных ионов аминокислоты на молекулы растворителя, находящиеся в порах ионообменника.

Т а б л и ц а 6.1 – Количественные характеристики энергетически неравноценной воды в ионообменнике АНКБ-35*

<i>i</i>	$m_{\text{H}_2\text{O}}$, г	ΔT , К	$\omega_{\text{H}_2\text{O}}$, %	x , моль H_2O / $m_{\text{аб.с.и.}}$	n , моль H_2O / мольФГ
Н-ОН- форма					
I	0,002	283 – 313	4	0,001	0,2
II	0,030	313 – 393	65	0,017	2,7
III	0,014	393 – 453	31	0,008	1,3
Na^+ - форма					
I	0,002	283 – 313	7	0,002	0,3
II	0,018	313 – 363	60	0,014	2,2
III	0,010	363 – 483	33	0,008	1,2
Val^{\pm} - форма					
I	0,001	293 – 313	1	0,001	0,2
II	0,072	313 – 403	91	0,056	9,1
III	0,006	403 – 443	8	0,005	0,7
Cu^{2+} - форма					
I	0,002	283 – 333	5	0,002	0,2
II	0,024	333 – 393	55	0,019	3,0
III	0,018	393 – 513	40	0,014	2,9
Ni^{2+} - форма					
I	0,004	283 – 323	11	0,003	0,4
II	0,023	323 – 393	62	0,018	2,8
III	0,015	393 – 483	27	0,012	2,9

* *i* – степень дегидратации; ΔT – интервал температуры ступеней дегидратации; x – количество выделившейся воды, отнесенное к массе дегидратированного ионообменника; ω – массовая доля воды, выделившейся на каждой ступени.

Ионный обмен должен сопровождаться перестройкой первой гидратной оболочки функциональных групп ионообменника. Установлено, что при переходе из исходной натриевой формы в медную или никелевую количество воды ближней гидратации увеличивается примерно на 2 моля, а в целом происходит дегидратация. Сорбция валина на внутрисолевой форме приводит к увеличению общего количества растворителя в полиамфолите, при этом содержание воды ближней гидратации практически не изменяется.

Изменение массы на кривой ТГ, позволяющей установить начало и конец процесса дегидратации, сопровождается эндотермическим эффектом на дифференциальной термоаналитической кривой (ДТА). Минимумы на кривых ДТА в области температур 283-513 К вызваны десорбцией растворителя из ионообменника. По кривой ДТА определены энтальпии дегидратации ($\Delta_{dehyd}H$) при предельной степени набухания полиамфолита АНКБ-35 в различных ионных формах. Энтальпию дегидратации ионообменника, приведенную в таблице 6.2, рассчитывали с учетом вклада энтальпии испарения воды ($\Delta_{vap}H$) из сорбента при нагревании: $\Delta_{dehyd}H = \Delta H_{exp} - \Delta_{vap}H$.

Т а б л и ц а 6.2 – Энтальпия дегидратации предельно набухшего АНКБ-35

Форма АНКБ-35	$\Delta_{dehyd}H$, кДж/моль H ₂ O
H-OH	51,8
Na ⁺	50,3
Val [±]	39,0
Ni ²⁺	56,0
Cu ²⁺	60,6

Установлено, что наибольшие затраты теплоты необходимы для дегидратации медной формы ионообменника. Поскольку значения $\Delta_{dehyd}H$ иминокарбоксильного полиамфолита в металлических и внутрисолевой формах в целом близки, можно предположить, что энтальпия дегидратации определяется в большей степени взаимодействием молекул воды с функциональными группами ионообменника, нежели с подвижными ионами.

Таким образом, количество поглощенной воды и энергия Гиббса гидратации максимальны для валиновой формы полиамфолита АНКБ-35, минимальны для – внутрисолевой формы. Присутствие валина в фазе ионообменника вызывает образование дополнительных гидратных слоев, и общее количество воды в аминокислотной форме увеличивается примерно в 3 раза по сравнению с натриевой формой. Количество связанной воды уменьшается в ряду ионных форм $Cu^{2+} > Na^{+} > H^{+}-OH^{-} > Ni^{2+} > Val^{\pm}$. Максимальная

энтальпия дегидратации наблюдается для медной формы полиамфолита, а минимальная – для валиновой.

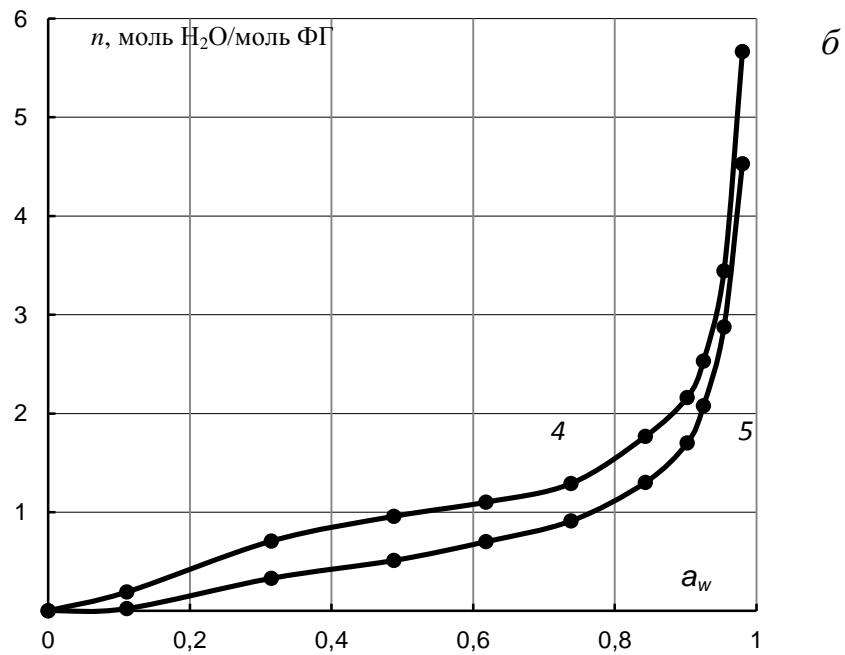
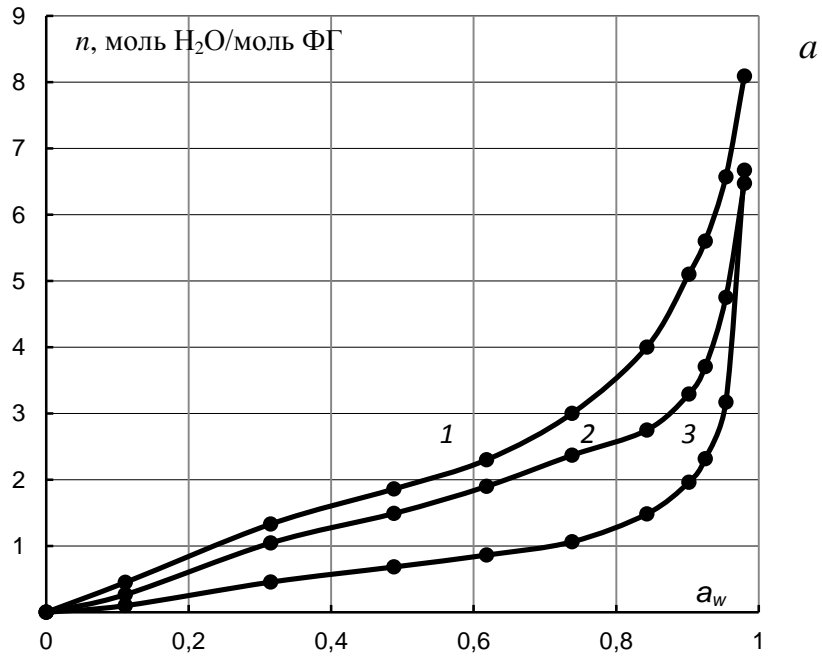
6.2 Гидратация аминокислотного ионообменника в различных ионных формах

В работе исследована гидратация полиамфолита Purolite S950 в протонированной, натриевой, медной, никелевой и аланиновой формах. На основе данных изопиестического метода построены изотермы сорбции паров воды ионообменником в координатах $n = f(a_w)$ (где a_w – активность воды; n , моль H_2O /моль функциональных групп полиамфолита), показанные на рисунке 6.4.

Как обычно, для гидрофильных соединений изотермы имеют S-образный вид, указывающий на изменение характера взаимодействия растворителя с ионообменником при увеличении активности воды. Сравнение изотерм металлических форм сорбента (см. рисунок 6.4, а) показало, что при активности ниже 0,315 количество поглощенной воды несколько выше в натриевой форме полиамфолита, чем никелевой и особенно медной. При $0,315 < a_w < 0,925$ влияние активности воды на гидратацию снижается, а при $a_w > 0,925$ напротив – резко возрастает. В этих областях максимальное количество растворителя поглощается натриевой формой ионообменника, наименьшее – медной. Ионизированная Na^+ -форма полимера имеет наибольшую гидрофильность и способна удерживать большее количество воды средней и дальней гидратации.

В целом набухание Purolite S950 обусловлено наличием в гидрофобной матрице полимера гидрофильных аминокислотных группировок и подвижных катионов натрия, меди (II) или никеля (II). Согласно проведенным исследованиям и литературным данным гидратационная способность зависит не только от природы полимера, но и в значительной мере от природы противоиона. С одной стороны, натриевая форма ионообменника ионизирована в большей степени, чем медная и никелевая, что увеличивает гидрофильность,

но, с другой стороны, двухзарядные ионы могут быть дополнительными центрами поглощения воды.



1 – Na^+ ; 2 – Ni^{2+} ; 3 – Cu^{2+} ; 4 – Ala^\pm ; 5 – H^+ – формах

Рисунок 6.4 – Изотермы сорбции воды Purolite S950 в металлических (а) и протонированных (б) формах при 298 К

Изотермы сорбции воды протонированными формами ионообменника (см. рисунок 6.4, б) также имеют S-образный вид. При активности воды

меньше 0,315 количество растворителя, поглощенного аланиновой формой ионообменника выше, чем водородной. В интервале $0,315 < a_w < 0,925$ гидратация слабо зависит от активности воды, а при $a_w > 0,925$ количество поглощенного растворителя резко возрастает. Водородная форма ионообменника в целом сорбирует меньше воды, чем аминокислотная. Глобулярная структура протонированных форм полиамфолита, образующаяся за счет внутри- и межмолекулярных водородных связей и проявляющаяся в большей степени в водородной форме, приводит к сжатию межцепочных расстояний полимера и уменьшению количества удерживаемой воды средней и дальней гидратации.

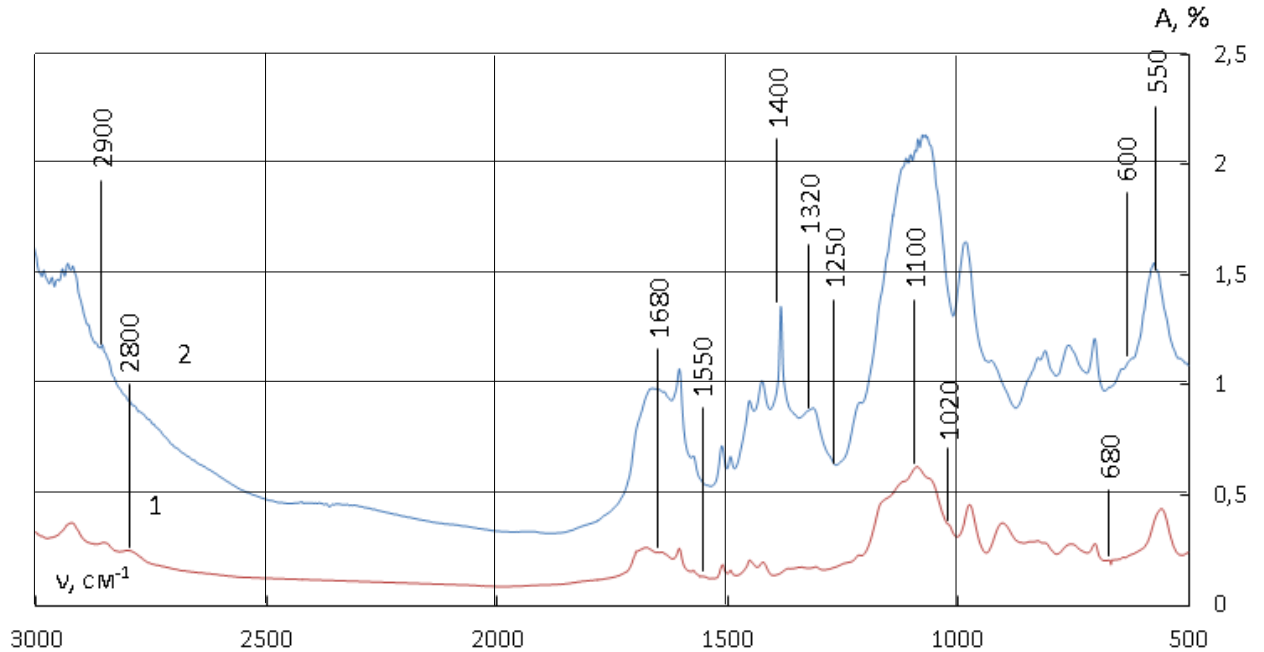
Максимальное количество воды, поглощенной различными ионными формами сорбента, приведено в таблице 6.3. Как и следовало ожидать, наибольшая гидратация характеризует ионообменник Purolite S950 в Na^+ -форме, а наименьшая в H^+ -форме.

Т а б л и ц а 6.3 – Количество воды, поглощенной Purolite S950 при предельном набухании

Форма ионообменника	H^+	Ala^\pm	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Na^+
n , ммоль H_2O /ммоль ФГ	4,53	5,66	6,47	6,67	8,09

Отличием гидратации аминокислотного ионообменника от иминокислотного является то, что предельная степень набухания аланиновой формы выше, чем натриевой, но ниже чем всех металлических форм. В реакциях ионного обмена на сорбентах вода является не только средой, но и реагентом, активно влияющим на ход процесса. При этом возникают различные силы межмолекулярного взаимодействия, за счет которых происходит перестройка в структуре воды, гидратирующей противоионы. Присутствие в фазе Purolite S950 катионов металлов или биполярных ионов аланина приводит к образованию дополнительных гидратных слоев. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в натриевой и аминокислотной формах полиамфолита формируются ассоциаты $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$, которым соответствуют

полосы поглощения в области 3400 см^{-1} (см. рисунки 4.16, 6.5). В аланиновой форме образуются ассоциаты карбоксильных групп с водой – $\text{COO}^- \dots \text{H}_2\text{O}$, проявляющиеся в области колебаний 3180 см^{-1} .



1 – натриевая ; 2 – никелевая формы

Рисунок 6.5 – ИК-спектры ионообменника Purolite S950.

О равноценности связи катионов никеля (II) и меди (II) с фосфоновыми группами ионообменника свидетельствует отсутствие расщепления полос и смещение в область меньших волновых чисел асимметричных валентных колебаний в спектрах металлических форм Purolite S950 (см. рисунок 6.5).

На ИК-спектрах ионообменника в форме биполярных ионов аланина (см. рисунок 4.16) обнаружено большое количество полос поглощения в области $3700\text{--}3220\text{ см}^{-1}$ по сравнению с полиамфолитом в никелевой форме. Как и в иминокислотном ионообменнике, концевые аминокислоты образуют при гидратации ассоциаты с водой различной степени прочности. Удерживание молекул растворителя происходит и аминогруппой, что проявляется колебаниями в области $3300\text{--}3250\text{ см}^{-1}$, и фосфоновой группой полиамфолита, имеющей колебания в области 3180 см^{-1} .

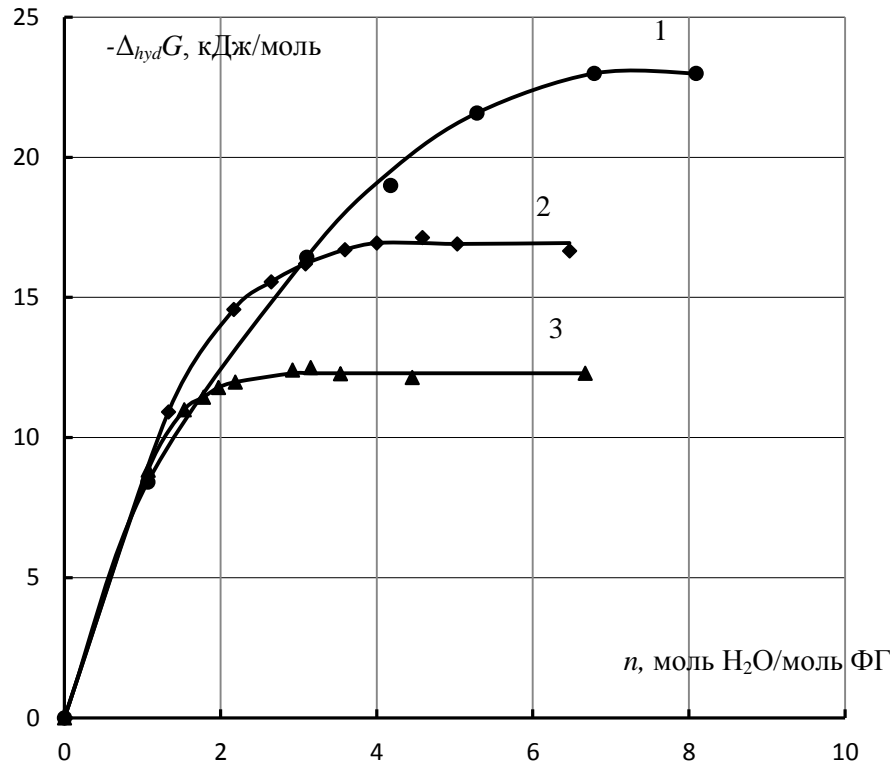
Известно, что введение аминокислот в фазу сильнокислотного ионообменника приводит к снижению набухания по сравнению с натриевой формой сорбента [83]. Для слабокислотного ионообменника в настоящей работе установлена обратная зависимость (см. пункте 6.1). Аминофосфоновый среднекислотный полиамфолит поглощает большее количество воды в аланиновой форме, чем в протонированной, но меньшее, чем в натриевой. Вероятно, одновременно с функциональными группами и противоионами ионообменника центрами сорбции воды являются полярные группы аминокислоты. Фосфорнокислым катионообменникам ассоциация PO_3H_2 за счет образования водородных связей свойственна в меньшей степени, чем карбоксильным. Введение аминокислоты в матрицу Purolite S950 приводит к разрушению «жесткого каркаса» в меньшей степени, чем в АНКБ-35, но гидрофильность самого полимера значительно выше, чем иминокарбоксильного.

Таким образом, гидратационная способность ионообменника и характер ее изменения для различных ионных форм определяется природой функциональных групп полимера, в первую очередь, степенью их полярности.

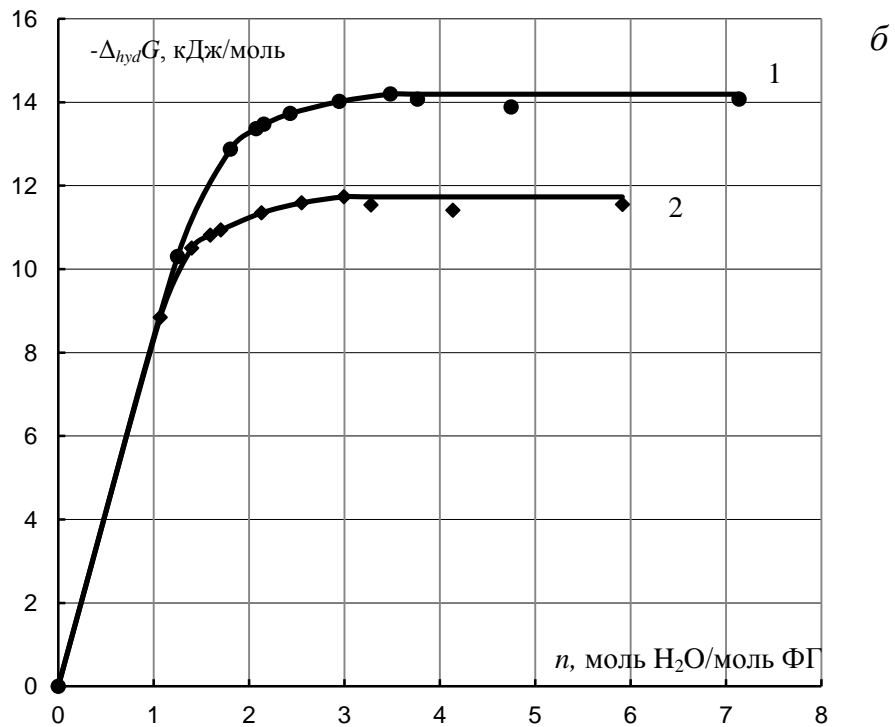
По изопиестическим данным и интегральному уравнению (6.1) рассчитаны значения энергии Гиббса гидратации ($\Delta_{hyd}G$), представленные для различного количества поглощенной воды на рисунке 6.6. Наиболее значительное изменение $\Delta_{hyd}G$ наблюдается для протонированной и медной форм при $n \leq 1$, никелевой и аминокислотной – при $n < 2$, натриевой – при $n \leq 5$. Для всех изученных форм ионообменника изменение $\Delta_{hyd}G$ с дальнейшим увеличением количества сорбированной воды незначительно, то есть повышение величины $\Delta_{hyd}G$ сопровождается поглощением растворителя ближней гидратации, а свободная вода сорбируется практически при постоянном значении энергии Гиббса.

Энергия Гиббса гидратации при предельном набухании полиамфолита Purolite S950 представлена в таблице 6.4.

а



натриевая (1), никелевая (2) и медная (3) формы



аланиновая (1) и водородная (2) формы

Рисунок 6.6 – Энергия Гиббса гидратации Purolite S950 в металлических (а) и протонированных (б) формах при 298 К

Т а б л и ц а 6.4 – Энергии Гиббса ($\Delta_{hyd}G$) предельной гидратации ионообменника Purolite S950 при 298 К

Форма полиамфолита	H ⁺	Cu ²⁺	Ala [±]	Ni ²⁺	Na ⁺
$-\Delta_{hyd}G$, кДж/моль	11,7±0,5	12,3±0,6	14,2±0,7	17,0±0,8	23,0±1,0

Максимальная энергия Гиббса отмечена для гидратации ионообменника в депротонированной (натриевой) форме, минимальная – в протонированной (водородной). Значения $\Delta_{hyd}G$ сорбента в форме переходных металлов отличаются друг от друга: медная форма имеет меньшую энергию гидратации, чем никелевая, поглощая при этом больше воды.

Если сорбционный процесс рассматривать как двухстадийный: первая стадия – изменение гидратации ионообменника, вторая стадия – переход из одной ионной формы в другую, то можно рассчитать энергию Гиббса первой стадии, используя свойство аддитивности функции состояния. При сорбции катионов Cu²⁺ и Ni²⁺ вкладом, определяющим селективность, является образование ионитных комплексов, а изменение гидратации, являясь энергетически выгодным процессом, облегчает сорбционный процесс в целом. Увеличение гидратации при поглощении аминокислот подтверждает предположение о энергетически более выгодной сверхэквивалентной сорбции, по сравнению с сорбцией непосредственно на аминифосфоновых группах ионообменника.

Различия в энергиях гидратации ионных форм полиамфолита могут определяться либо разницей в энтальпиях сорбции воды, либо изменениями в структуре полимера, отражающимися в величинах энтропии. В связи с этим калориметрическим методом определены энтальпии гидратации ($\Delta_{hyd}H$) ионообменника в различных формах, приведенные в таблице 6.5.

Максимальное значение экзотермического теплового эффекта сопровождает гидратацию натриевой формы ионообменника, а минимальное – аланиновой. Энтальпия набухания медной формы выше, чем никелевой, а тепловые эффекты сорбции воды аминокислотными формами полиамфолита – соизмеримы. Молекулы воды, находящиеся в фазе ионообменника, участву-

ют в образовании различных связей, в частности водородных с функциональными группами полимера и ионами аминокислоты, координационных с катионами металлов, диполь-дипольных между собой, поэтому гидратная вода неоднородна и условно распределяется на воду ближней, средней и дальней гидратации. Поскольку при набухании тепловой эффект сопровождается поглощением связанной воды, сделано предположение, что никелевой и медной формами ионообменника сорбируется наибольшее количество воды, удерживаемой активными центрами.

Т а б л и ц а 6.5 – Энтальпия предельной гидратации ($\Delta_{hyd}H$) ионообменника Purolite S950 при 298 К

Форма ионообменника	m , г	ΔT_1 , °	ΔT_2 , °	Q , Дж	$-\Delta_{hyd}H$, Дж/г
H ⁺	0,1090	0,0040	0,0082	89,70	820±10
Na ⁺	0,1089	0,0053	0,0098	110,20	1010±10
Ala [±]	0,1100	0,0042	0,0068	78,98	720±10
Gly [±]	0,1039	0,0054	0,0066	79,27	760±10
Ni ²⁺	0,1060	0,0044	0,0073	90,41	850±10
Cu ²⁺	0,1020	0,0056	0,0093	97,30	950±10

В работе получены термоаналитические кривые процесса дегидратации образцов полиамфолита Purolite S950 в различных ионных формах, пример которых представлен на рисунке 6.7.

Эндотермический эффект на кривой ДТА сопровождается изменением массы, фиксируемой кривой ТГ, и минимумом на кривой ДТГ. Совпадение характера трех зависимостей с учетом дополнительно проведенных термомеханических исследований (см. пункт 2.13 и рисунок 2.23) позволяет определить начало и окончание процесса дегидратации. Из всех изученных форм ионообменника удаление воды происходит в интервале температур 298 – 443 К, а последующее нагревание приводит к термоокислительной деструкции полимера, которая заканчивается примерно при 870 К. Общее количество удалившегося из сорбента растворителя зависит от его ионной формы: из натриевой формы десорбируется больше растворителя, чем из никелевой, медной и аланиновой,

а из водородной формы выделяется минимальное количество воды, что соответствует данным, полученным методом изопиестирования.

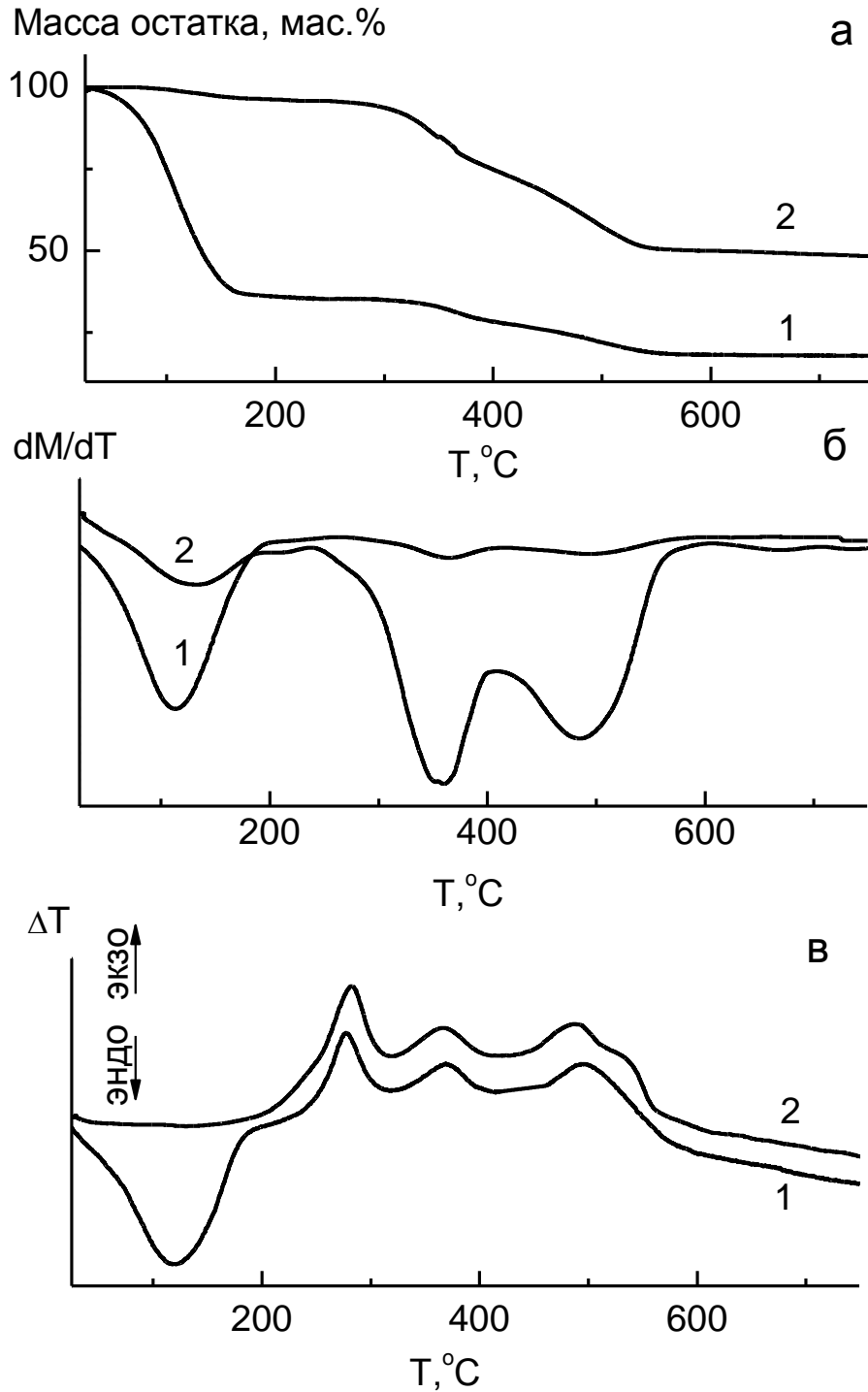


Рисунок 6.7 – Кривые ТГА (а), ДТГ (б) и ДТА (в) набухшего (1) и дегидратированного (2) ионообменника Purolite S950 в натриевой форме

Важно отметить, что в дегидратированном ионообменнике, то есть в высушенном под вакуумом, присутствует растворитель, о чем свидетельствует пик потери массы на кривой ДТГ (рисунок 6.7, б, кривая 2) и степень в области температур 293 – 443 К на кривой ДТА (рисунок 6.7, в, кривая 2). В зависимости от ионной формы сорбента различие в количестве поглощенной воды, определенной методом изопиестирования, и выделившейся в результате нагревания составляет 7–9 %. Вероятно, некоторая доля связанной воды не удаляется высушиванием при 343 К под вакуумом, а десорбируется лишь при температурах для натриевой формы выше 420 К, а для медной и никелевой выше – 400 К [470].

По методике, приведенной в пункте 2.2.3, рассчитаны энтальпии дегидратации ($\Delta_{dehyd}H$) полиамфолита Purolite S950 в различных ионных формах при предельной степени набухания. Энтальпию дегидратации ионообменника рассчитывали с учетом вклада энтальпии испарения воды ($\Delta_{vap}H$) из сорбента при нагревании: $\Delta_{dehyd}H = \Delta H_{exp} - \Delta_{vap}H$. Результаты приведены в таблице 6.6.

Т а б л и ц а 6.6 –Энтальпия дегидратации предельно набухшего Purolite S950

Форма ионообменника	Na ⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Ala [±]	H ⁺
$\Delta_{dylne}H$, Дж/г	1040±25	1090±25	910±20	740±10	880±20

Тепловые эффекты дегидратации определяются не только природой матрицы и функциональных групп полиамфолита, но и в значительной степени спецификой взаимодействия молекул воды с противоионами. Максимальная энтальпия дегидратации натриевой формы Purolite S950 превышает минимальную $\Delta_{dehyd}H$ аланиновой формы практически в 1,5 раза.

Как и следовало ожидать, для обратимого процесса энтальпия гидратации, определенная калориметрическим методом, и энтальпия дегидратации, полученная методом термического анализа, коррелируют между собой. Однако некоторые различия между этими величинами существуют и составля-

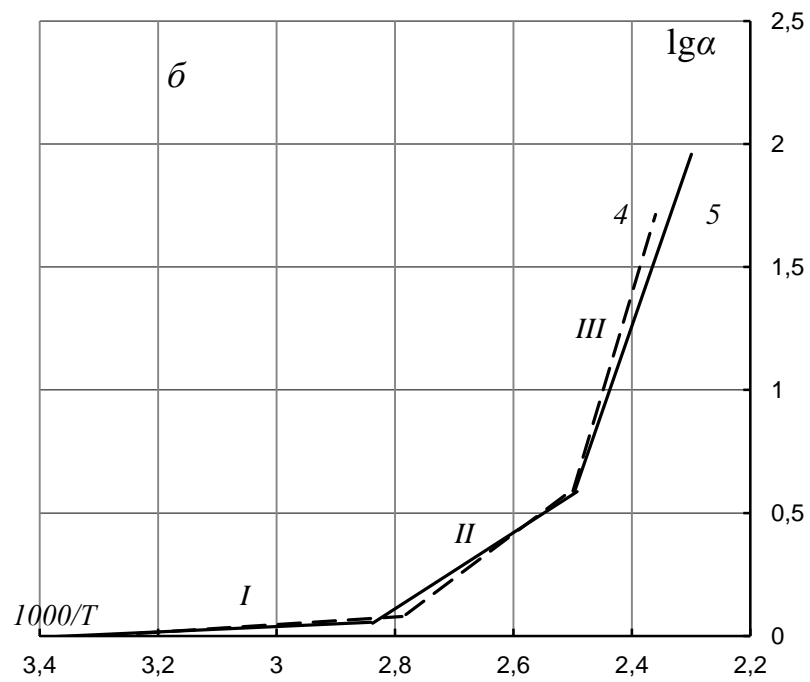
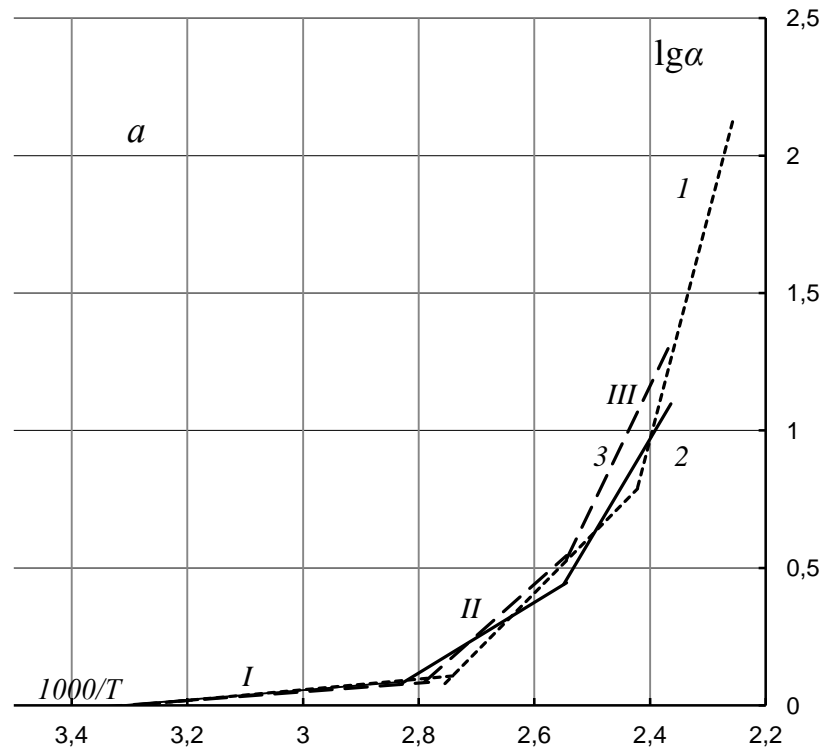
ют от 3 до 14 % для различных ионных форм полиамфолита. Поскольку тепловой эффект сопровождается поглощением первых гидратных слоев [464] и методом ТГА установлено, что при высушивании весь растворитель из ионообменника не удаляется, то в калориметрическом сосуде происходит набухание полимера, содержащего некоторое количество связанной воды.

Определение количества воды, поглощенной полимером на различных стадиях набухания, проведено методом термогравиметрического анализа. Вид кривых соответствует сложному характеру взаимодействия растворителя с ионообменником и предполагает многостадийность процесса десорбции молекул воды, обладающих различной подвижностью (см. рисунок 6.7 *а, б* и приложение А, рисунок А28).

Для установления распределения гидратной воды в ионообменнике термогравиметрические кривые набухших полимеров аппроксимировали зависимостями степени превращения α (отношение потери массы образцом при данной температуре к изменению массы в конце процесса) от обратной температуры (см. рис. 6.8).

Полученные функции представляют собой три линейных участка (I, II и III), описывающих удаление из полиамфолита гидратной воды различной степени подвижности. На первом участке температура не достигает 100 °С и происходит десорбция свободной воды. На втором участке выделяется вода средней гидратации, молекулы которой расположены вблизи функциональных групп и противоионов. На третьем участке выделяются молекулы воды ближней гидратации, то есть связанные с аминоксаноновыми группами, ионами аланина, меди (II) или никеля (II) ион-дипольным взаимодействием.

Количественные характеристики энергетически неравноценной воды в аминоксаноновом полиамфолите Purolite S950 приведены в таблице 6.7.



1 – Na^+ ; 2 – Ni^{2+} ; 3 – Cu^{2+} ; 4 – H^+ ; 5 – Al^{3+} – формах

Рисунок 6.8 – Зависимости степени превращения от температуры набухшего ионообменника Purolite S950 ($a_w = 0,98$) в металлических (а) и протонированных (б) формах

Распределение гидратной воды, взаимодействующей с ионообменником на различных стадиях набухания, зависит от природы противоиона. Доля растворителя ближней гидратации максимальна в никелевой форме, что соответствует сделанному ранее предположению. Содержание связанной воды минимально в натриевой форме, в ней преобладает вода средней гидратации. Противоионы меди (II) и никеля (II) становятся дополнительными активными центрами ионообменника, удерживающими диполи воды ближнего слоя. Доля растворителя дальней гидратации во всех ионных формах сорбента сопоставима.

Т а б л и ц а 6.7 – Количественные характеристики энергетически неравноценной воды в ионообменнике Purolite S950*

Форма ионообменника	<i>i</i>	<i>T</i> , К	<i>x</i> , ммоль H ₂ O/ммоль ФГ	ω , %
Na ⁺	I	293-363	2,43	28
	II	363-413	5,07	58
	III	413-443	1,20	14
Cu ²⁺	I	293-358	1,95	27
	II	358-393	3,27	46
	III	393-423	1,95	27
Ni ²⁺	I	293-353	1,56	22
	II	353-393	3,19	45
	III	393-423	2,36	33
H ⁺	I	293-348	0,86	16
	II	348-398	3,29	61
	III	398-443	1,24	23
Ala [±]	I	293-358	1,64	25
	II	358-398	3,42	52
	III	398-433	1,51	23

* *i* – степень дегидратации; *T* – интервал температуры ступеней дегидратации; *x* – количество выделившейся воды; ω – массовая доля воды, выделившейся на каждой ступени

Сравнение протонированных форм ионообменника показало, что количество воды ближней и средней гидратации сопоставимо для протонирован-

ной и аланиновой форм (см. рисунок 6.8, б, таблицу 6.7), а воды дальней гидратации больше в аминокислотной форме. Вероятно, биполярные ионы аланина являются дополнительными активными центрами, удерживающими диполи воды, а глобулярная структура водородной формы препятствует диффузии свободной воды.

Необходимо отметить, что при переходе ионообменника из натриевой формы в медную или никелевую общее количество воды уменьшается, а ближней гидратации увеличивается примерно на 1 моль. При сорбции аланина на водородной форме общее количество растворителя в полиамфолите увеличивается, а воды ближней гидратации практически не изменяется.

Исследования, проведенные в работе, литературные данные и установленное количество воды ближней гидратации в исходных и конечных формах ионообменника позволили сделать предположение об изменениях, происходящих на активных центрах полиамфолита, при сорбции. Катионы переходных металлов образуют ионитные комплексы состава, приведенного на рисунке 6.9.

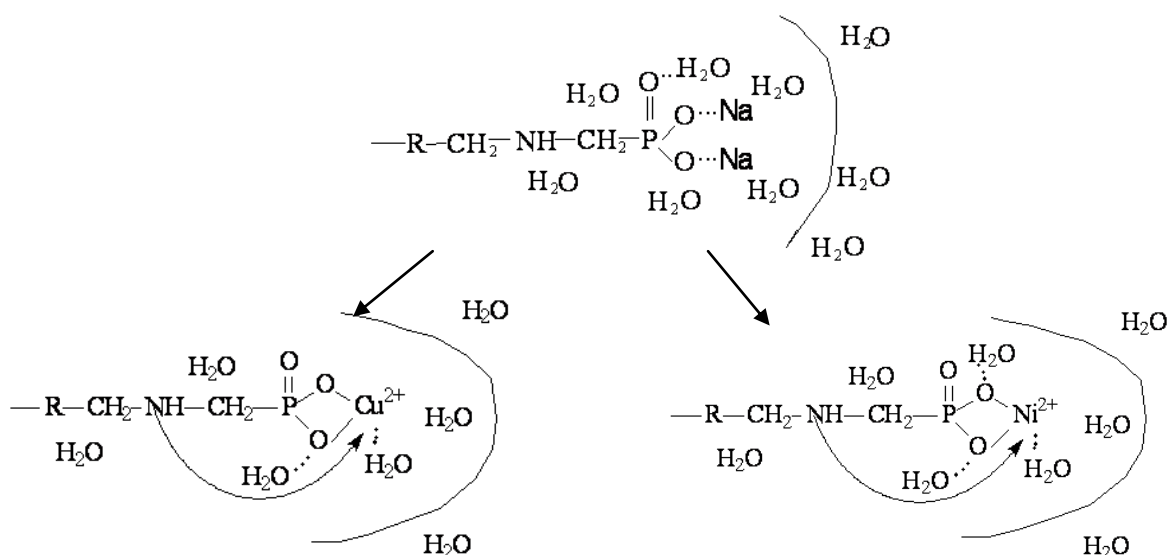


Рисунок 6.9 – Предполагаемая структура ионитных комплексов меди (II) и никеля (II), образованных из натриевой формы Purolite S950

Сорбция катионов никеля (II) и меди (II) на ионообменнике происходит не только с образованием комплексного соединения с фосфоновыми группа-

ми и замыканием цикла иминогруппой, но и с уменьшением общего содержания гидратной воды. Образование координационных связей между функциональными группами ионообменника и переходными металлами снижает способность удерживать растворитель.

Показано, что сорбция биполярных ионов α -аланина на полиамфолите происходит по ионообменному и необменным механизмам. Насыщение Purolite S950 аминокислотой мало изменяет количество воды в ионообменнике (рисунок 6.10). Глобулярная структура протонированных форм ионообменника сохраняется и не способствует гидратации полимера.

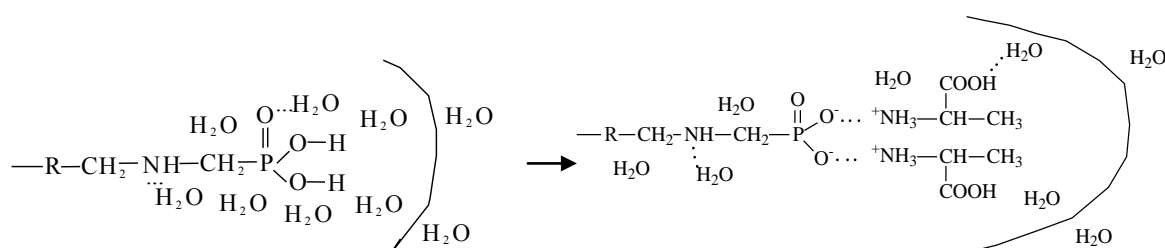


Рисунок 6.10 – Предполагаемая структура супрамолекулярного соединения α -аланина, образованного на протонированной форме Purolite S950

Таким образом, обнаружено, что количество поглощенной воды и энергия Гиббса гидратации максимальны для ионообменника Purolite S950 в натриевой форме, минимальны – в протонированной. В медной и никелевой формах соотношения энтальпий и энергий гидратации различны. Доли воды ближней гидратации уменьшаются в ряду $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Ala}^{\pm} > \text{Na}^+$ форм полиамфолита. Энтальпия дегидратации и количество выделившейся воды также максимальны для сорбента в натриевой форме. Минимальное количество растворителя удаляется из ионообменника в форме переходных металлов, наименьшая энтальпия дегидратации характеризует аланиновую форму.

Таким образом, установлено существенное различие в гидратации ионный форм среднекислотного аминокислотного ионообменника и слабокислотного иминокабосильного полиамфолита. Введение аминокислот в фазу АНКБ-35 приводит к увеличению набухания по сравнению с натриевой и

внутрисолевой формами сорбента, а Purolite S950 поглощает большее количество воды в аминокислотной форме, чем в протонированной, но меньшее, чем в натриевой. Кроме того, согласно литературным данным присутствие в сильнокислотном сульфокатионообменнике аминокислот вызывает снижение содержания растворителя по сравнению с исходными ионными формами. Поскольку одновременно с функциональными группами полимеров центрами сорбции воды являются полярные группы аминокислоты, то гидратационная способность ионообменника и характер ее изменения для различных ионных форм определяется природой функциональных групп полимера, в первую очередь, степенью их полярности.

Ионный обмен катионов переходных металлов – меди и никеля – на полиамфолитах в натриевой форме сопровождается перестройкой первой гидратной оболочки функциональных групп ионообменника. В АНКБ-35 количество воды ближней гидратации увеличивается примерно на 2 моля, в Purolite S950 – на 1 моль, при этом общее количество растворителя в ионообменниках уменьшается. Иная ситуация складывается при сорбции аминокислот, происходит увеличение общего количества растворителя в полиамфолитах, при этом содержание воды ближней гидратации практически не изменяется. Дегидратация аминокислотных форм ионообменников требует минимальных из всех изученных затрат теплоты.

Процесс ионного обмена можно рассматривать как двухстадийный – изменение гидратации ионообменника и переход из одной формы в другую. Доказано, что энергетически более выгодна сорбция аминокислот на функциональных группах, модифицированных противоионами аминокислоты, то есть по сверхэквивалентному механизму, чем сорбция непосредственно на ионогенных группах ионообменника.

Глава 7 СОРБЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ИОНООБМЕННИКАХ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

С использованием результатов систематического исследования гетерогенного многокомпонентного сорбционного равновесия алифатических аминокислот в работе изучено выделение аминокислот и катионов переходных металлов на комплексообразующих ионообменниках в динамических условиях. Данное исследование имеет практическое значение, поскольку концентрирование, выделение или разделение целевых компонентов, как правило, проводят в динамическом режиме.

Известно, что любой сорбционный процесс является многостадийным, включающим сопряженные транспортные стадии сорбтива в жидкой фазе к поверхности твердой фазы и удаление от нее выделяющихся частиц, межфазный перенос с обратимой реакцией ионного обмена или иного акта удерживания сорбата, диффузию сорбируемых и десорбируемых компонентов внутри твердой фазы, поскольку не все активные группы сорбента локализованы на поверхности. В основном интенсивность сорбционных процессов определяется переносом компонентов в пограничном слое раствора и в зерне ионообменника, либо одним из них.

7.1 Математическая модель динамики ионного обмена

7.1.1. Описание выходных кривых ионного обмена

Описание динамического процесса позволяет прогнозировать эффективность сорбционной системы «ионообменник – очищаемый раствор» при разных сочетаниях основных параметров, влияющих на поглощение, – высоты слоя ионообменника, среднего размера зерна ионообменника, скорости подачи раствора, исходной концентрации сорбтива и так далее – без проведения дополнительного эксперимента. Возможности прогнозирования скоро-

сти ионного обмена обусловлены надежностью количественной оценки интенсивности каждой стадии процесса.

Выбор моделей описания динамики ионного обмена основывается на установленных заранее лимитирующих стадиях процесса. Например, в работе [471] описана ионообменная сорбция с использованием внешнедиффузионной модели без учета продольной диффузии. Сами авторы отмечают, что данное решение позволяет успешно аппроксимировать ряд экспериментальных выходных кривых сорбции, хотя во многих случаях значителен вклад внутренней диффузии. Для установления влияния гидродинамических условий на процесс поглощения аминокислот наиболее часто используют асимптотическое уравнение динамики сорбции [343].

Проведенный ранее с соавторами анализ моделей динамики сорбции Томаса, Тьена и Тодоса, Розена и сравнение рассчитанных выходных кривых с экспериментальными результатами [353] (см. пункт 1.6, рисунок 1.2) позволили выбрать модель Томаса [352], несколько модернизировав ее.

Математическая модель, описывающая динамику ионного обмена, получена в допущении постоянства концентрации исходного раствора при его перемешивании. Выбранная модель применима при нелинейном характере зависимости равновесных концентраций сорбтива и сорбата. Дифференциальное уравнение переноса компонента через слой ионообменника при допущении о пренебрежимо малом влиянии продольной диффузии имеет вид [85]

$$u \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \frac{\partial c_s}{\partial l_0} + \frac{\partial c_r}{\partial \Theta} = 0, \quad (7.1)$$

где Θ – продолжительность контакта очищаемого раствора со слоем ионообменника, $\Theta = \tau - l_0/u$; τ – время контакта раствора со слоем ионообменника, с; u – средняя скорость движения раствора в каналах слоя ионообменника, м/с; ε – порозность слоя ионообменника; l_0 – высота слоя ионообменника, м.

Для описания динамики ионного обмена в неподвижном слое ионообменника выбрана модель переноса компонента через фазовую границу. По-

сколькo концентрация обменивающихся ионов в различных сечениях слоя неодинакова: участки у входа в колонну работают во внутридиффузионном режиме, при удалении от входа соотношение вклада внешней и внутренней диффузии становится иное, при описании переноса ионов необходимо учитывать полное диффузионное сопротивление.

Для расчета динамики ионного обмена использовано асимптотическое уравнение, примененное Томасом [352, 87]

$$\frac{\partial c_r}{\partial \Theta} = \chi a \left[c_s \left(1 - \frac{c_r}{c_{r_m}} \right) - \frac{1}{k} (c_{s_0} - c_s) \frac{c_r}{c_{r_m}} \right], \quad (7.2)$$

где c_{r_m} – полная обменная емкость ионообменника, кмоль/м³; c_{s_0} – исходная концентрация компонента в растворе, кмоль/м³; k – коэффициент ионообменного равновесия; χ – кинетический коэффициент, имеющий значение коэффициента массопередачи, м/с; a – удельная площадь поверхности ионообменника, м²/м³. Выражение, заключенное в квадратные скобки, представляет собой величину движущей силы ионного обмена.

Формулировка математической задачи включает начальные и граничные условия. В начальный момент времени в отсутствие контакта ионообменника с очищаемым раствором имеем $c_r(l_0, 0) = c_{r_0}$, в случае моноионной формы сорбента $c_{r_0} = 0$. Граничным условием для раствора, поступающего в слой ионообменника, является постоянство концентрации на входе в колонну $c_s(0, \Theta) = c_{s_0}$. В результате получаем зависимость относительной концентрации компонента в фильтрате c_s/c_{s_0} от продолжительности контакта ионообменника с очищаемым раствором Θ . После насыщения слоя сорбента ($c_r = c_{r_m}$) на кривой $(c_s/c_{s_0}) = f(\Theta)$ устанавливается постоянное значение $c_s/c_{s_0} = 1$.

Аналитические решения данной модели с начальными и граничными условиями для отношений концентраций извлекаемого компонента в растворе $(c_s/c_{s_0}) = f(\Theta)$ и в фазе сорбента $(c_r/c_{r_m}) = f(\Theta)$ имеют вид:

$$\frac{c_s}{c_{s_0}} = \frac{J\left(\frac{n}{k}, nT\right)}{J\left(\frac{n}{k}, nT\right) + \left[1 - J\left(n, \frac{nT}{k}\right)\right] \exp\left[\left(1 - \frac{1}{k}\right)(n - nT)\right]} \quad \text{и} \quad (7.3)$$

$$\frac{c_r}{c_{r_m}} = \frac{1 - J\left(\frac{n}{k}, nT\right)}{J\left(\frac{n}{k}, nT\right) + \left[1 - J\left(n, \frac{nT}{k}\right)\right] \exp\left[\left(1 - \frac{1}{k}\right)(n - nT)\right]}, \quad (7.4)$$

где n – безразмерная высота слоя ионообменника, $n = \frac{\chi a l_0}{u \varepsilon}$; значения функ-

ции $J(\alpha, \beta) = 1 - e^{-\beta} \int_0^\alpha e^{-\zeta} I_0(2\sqrt{\beta\zeta}) d\zeta$ для разных α и β и ее математические

свойства приведены в [472]; I_0 – модифицированная функция Бесселя нулевого порядка; T – безразмерное время контакта ионообменника с раствором,

$$T = \frac{c_{s_0}}{c_{r_m}} \chi a \Theta.$$

Количественную оценку кинетического коэффициента χ , имеющего физический смысл коэффициента массопередачи, проводили при условии установления стационарного концентрационного фронта после перехода в слой ионообменника половины сорбируемого компонента ($c_s/c_{s_0} = c_r/c_{r_m} = 1/2$). Тогда выражения для расчета массоотдачи, коэффициента ионообменного равновесия k и кинетического коэффициента χ принимают вид:

$$\beta_{\text{ж}} a \left(\frac{c_{s_0}}{2} - c_{s_i} \right) = \beta_{\text{т}} a \left(c_{r_i} - \frac{c_{r_m}}{2} \right), \quad (7.5)$$

$$k = \frac{(1 - c_{s_i}/c_{s_0}) c_{r_i}}{(1 - c_{r_i}/c_{r_m}) c_{s_0}}, \quad (7.6)$$

$$\chi = \frac{4\beta_{\text{ж}} (c_{s_0}/2 - c_{s_i})}{c_{s_0} (1 - 1/k)}. \quad (7.7)$$

В (7.5) – (7.7) c_{s_i} и c_{r_i} – равновесные концентрации извлекаемого компонента соответственно в растворе и ионообменнике в текущий момент времени;

$\beta_{\text{ж}}$ и $\beta_{\text{т}}$ – коэффициенты массоотдачи соответственно в каналах слоя и зернах ионообменника, м/с. Совместное решение уравнений (7.5) - (7.7) позволяет определить значения c_{r_i} , c_{s_i} и χ .

Расчет коэффициентов массоотдачи $\beta_{\text{ж}}$ в каналах слоя ионообменника проведен с использованием модели одномерного капиллярного течения [473]. По данной модели зернистый слой ионообменника рассматривается как пористое тело с изменяющимися сечениями проходных каналов, по которым движется раствор. Гидравлический диаметр самого узкого сечения проходных каналов и скорость течения жидкости в нем являются определяющими размерами в числах Рейнольдса и Шервуда. Для установления режима движения жидкости используется число Рейнольдса (Re):

$$\text{Re} = \frac{ud_{\text{г}}}{\nu}, \quad (7.8)$$

где ν – коэффициент кинематической вязкости, м²/с; $d_{\text{г}}$ – гидравлический диаметр самого узкого сечения каналов, м.

Число Рейнольдса (7.8) для зернистого слоя принимает вид [474]:

$$\text{Re} = \frac{u_o d_{\text{г}}}{f\nu} \cdot \frac{l}{l_o}, \quad (7.9)$$

где l_o – высота слоя ионообменника, м; l – длина каналов, м, отношение $\frac{l}{l_o}$

учитывает извилистость каналов; u_o – скорость течения жидкости, отнесенная к площади F сечения колонны, $u_o = \frac{V_{\text{ж}}}{F}$, м/с; f – площадь сечения каналов слоя, м².

Гидравлический диаметр самого узкого сечения и площадь сечения каналов слоя связаны с порозностью соотношениями:

$$d_z = 0,423 \cdot \frac{\varepsilon^{1,25}}{1 - \varepsilon} \cdot 2R, \quad (7.10)$$

$$f = 0,95 \cdot \varepsilon^{1,75}. \quad (7.11)$$

С учетом (7.9) - (7.11) получены выражения для числа Рейнольдса Re и безразмерной продольной координаты x_+ :

$$Re = \frac{0,45}{(1-\varepsilon)\sqrt{\varepsilon}} \cdot \frac{u_0 2R}{\nu} \cdot \frac{l}{l_0} = Re' \cdot \frac{l}{l_0}, \quad (7.12)$$

$$\text{и } x_+ = \frac{2l_0 / d_\Gamma}{Re \cdot Pr}. \quad (7.13)$$

В работе [472] предложено выражение для расчета скорости течения жидкости u в сечении каналов

$$u = \frac{u_0}{0,95 \varepsilon^{1,75}}, \quad (7.14)$$

где u_0 – скорость, отнесенная к полному сечению колонны, м/с.

Модель одномерного капиллярного течения применима к системам, в которых коэффициент диффузии компонента в жидкости на несколько порядков ниже вязкости среды, а толщина пограничного диффузионного слоя, перенос в котором лимитирует процесс, значительно меньше толщины пограничного гидродинамического слоя, то есть число Шмидта $Sc = \nu/D_{ж} \gg 1$. В этом случае возмущение потока жидкости, обусловленное неоднородной структурой зернистого слоя, гасится в пограничном гидродинамическом слое, и тогда массоотдача в каналах слоя рассматривается как перенос вещества в каналах. Коэффициент массоотдачи при ламинарном режиме течения жидкости рассчитывается с использованием числа Шервуда Sh по формуле:

$$Sh = \frac{\beta_{жс} d_z}{D_{жс}} = -\frac{1}{2x_+} \ln \left[8 \sum_{n=0}^{\infty} (G_n / \lambda_n^2) \exp(-x_+ \lambda_n^2) \right], \quad (7.15)$$

где G_n, λ_n – постоянные и собственные значения ряда [475].

Коэффициент массоотдачи в твердой фазе определяется по формуле [472]

$$\beta_T = \frac{10D_{\text{ТВ}}}{d_3(1-\varepsilon)}, \quad (7.16)$$

где $D_{\text{ТВ}}$ – коэффициент диффузии в зернах ионообменника, м²/с, определенный экспериментально по описанной ниже методике (см. пункт 7.1.2).

Математические модели, предложенные ранее, позволяют успешно описывать экспериментальные выходные кривые сорбции в условиях лимитирования либо внешней, либо внутренней диффузии. Кроме того, величины коэффициентов диффузии для пары «диффундирующее вещество – среда» чаще всего оценивались без экспериментального подтверждения. Принципиальным отличием предложенного способа расчета выходных кривых является учет полного диффузионного сопротивления, а также доказанная возможность описания динамики сорбции не только катионов металлов, но и ионов аминокислот. Адекватность расчета проверена для ионного обмена катионов переходных металлов на Purolite S950 в натриевой форме и ионов аминокислот на протонированной форме при различных концентрациях и скоростях подачи исходных растворов (см. пункт 7.2.1). Малое отклонение результатов расчета по модернизированной модели от экспериментальных выходных кривых позволит избежать большого количества эмпирических исследований, что важно для установления режимов работы ионообменных колонн и определения времени проскока сорбируемого компонента.

7.1.2 Коэффициенты диффузии ионов в зерне макропористого ионообменника

В работе предложен способ расчета эффективных коэффициентов диффузии ионов в зерне сорбента ($D_{\text{ТВ}}$), основанный на применении теории подобия и анализе кинетики процесса сорбции на макропористом сорбенте. Перенос вещества в зерне ионообменника рассматривали как диффузию в частице сферической формы, концентрационное поле в которой описывается дифференциальным уравнением [85]:

$$\frac{\partial c_r(r, \tau)}{\partial \tau} = D_{\text{ТВ}} \left[\frac{\partial^2 c_r(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_r(r, \tau)}{\partial r} \right], \quad (7.17)$$

где $c_r(r, \tau)$ – концентрация компонента в зерне ионообменника в текущий момент времени, моль/м³; τ – время контакта раствора с зерном сорбента, с; r – координата (текущий радиус), м.

При контакте раствора с ионообменником на поверхности раздела фаз устанавливается сорбционное равновесие $c_r = f(c_s^{\text{пов}})$, что соответствует начальному и граничному условиям:

$$\begin{aligned} c_r(r, 0) &= 0, \\ c_r(R, \tau) &= f(c_s^{\text{пов}}), \end{aligned} \quad (7.18)$$

где R – радиус набухшего зерна ионообменника, м; $c_s^{\text{пов}}$ – концентрация иона у поверхности со стороны жидкой фазы, моль/м³.

Аналитическое решение рассматриваемой задачи (7.17) при условии постоянства концентрации сорбтива на поверхности зерна ионообменника предложено Бойдом и Адамсоном [476–478] в виде уравнения:

$$\frac{c_r(r, \tau)}{c_r^{\text{пов}}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^2 \pi^2} \exp(-n^2 \pi^2 \text{Fo}), \quad (7.19)$$

где $c_r^{\text{пов}}$ – равновесная концентрация иона на поверхности со стороны твердой фазы, моль/кг; Fo – число Фурье:

$$\text{Fo} = \frac{D_{\text{ТВ}} \tau}{R^2}. \quad (7.20)$$

Результаты численного решения уравнения (7.20) табулированы в [479] при различных значениях Fo в виде $1 - \frac{c_r(r, \tau)}{c_r^{\text{пов}}} = f(\pi^2 \text{Fo})$. Таким образом, задача расчета коэффициентов диффузии в твердой фазе сводится к определению текущих концентраций ионов в зерне $c_r(r, \tau)$ и концентрации на поверхности твердой фазы ($c_r^{\text{пов}}$).

Концентрация ионов на поверхности зерна со стороны твердой фазы соответствует равновесной концентрации компонента в ионообменнике. Поэтому $c_r^{\text{пов}}$ при различных равновесных концентрациях ионов на поверхности зерна со стороны жидкости ($c_s^{\text{пов}}$) можно определить по изотермам сорбции на полиамфолите в натриевой и протонированной формах, пример которых представлен на рисунке 7.1.

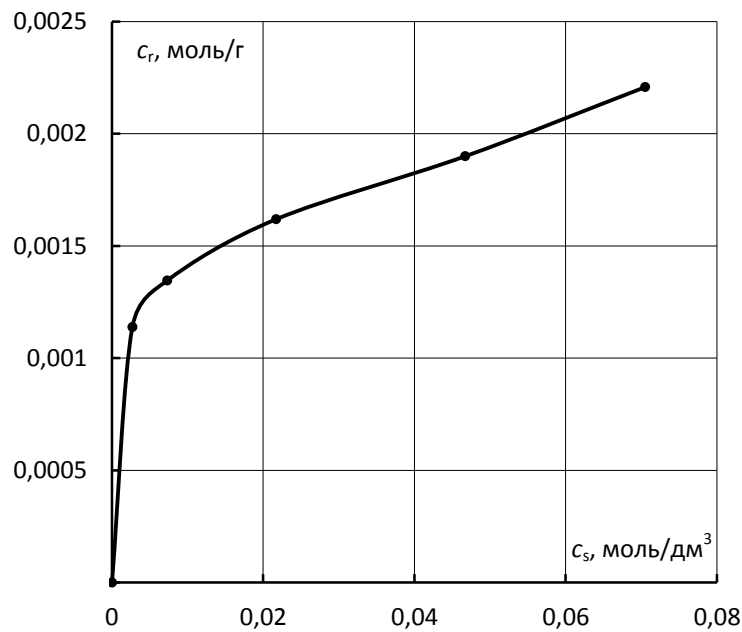


Рисунок 7.1 – Изотерма сорбции катионов меди (II) на полиамфолите Purolite S950 в водородной форме при 298 К

Для определения концентрации ионов на поверхности зерна со стороны жидкости, устанавливающейся при заданной текущей концентрации, использовали уравнение [480]

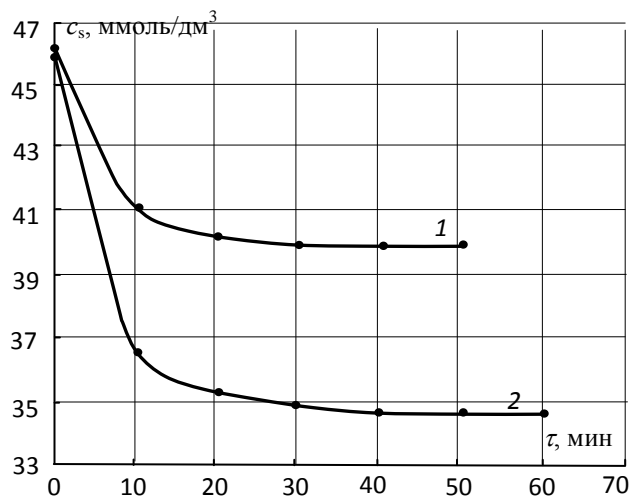
$$c_s^{\text{пов}} = c_s - \frac{j}{\beta_{\text{ж}} S_{\text{пов}}}, \quad (7.21)$$

где c_s – концентрация ионов в растворе в текущий момент времени, моль/м³; $S_{\text{пов}}$ – площадь поверхности частиц слоя сорбента, м²; j – диффузионный поток:

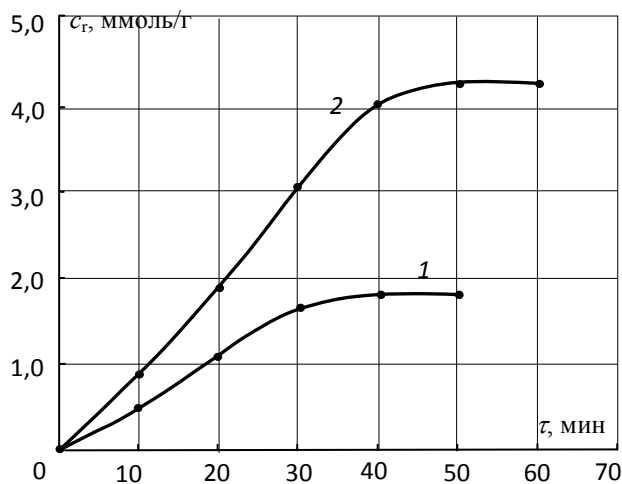
$$j = \frac{(c_s^{\text{нач}} - c_s) V_{\text{ж}}}{\tau},$$

где $c_s^{\text{нач}}$ – исходная концентрация сорбируемого вещества в растворе, моль/м³; $V_{\text{ж}}$ – объем жидкости, циркулирующей в колонне, м³; τ – время подачи жидкости в колонну, с.

Текущую концентрацию ионов в растворе c_s при различном времени контакта раствора с ионообменником определяли по кинетическим кривым сорбции компонента в динамических условиях, пример которых представлен на рис. 7.2, а.



а



б

1 – H⁺-форма; 2 – Na⁺-форма

Рисунок 7.2 – Кинетические кривые концентрации катионов меди (II) в растворе (а) и в фазе ионообменника Purolite S950 (б)

Для расчета коэффициента массоотдачи в рабочем растворе $\beta_{\text{ж}}$ использована модель одномерного капиллярного течения [473]. Как описано в пункте 7.1.1, согласно данной модели зернистый слой ионообменника рассматривается как пористое тело с изменяющимися сечениями проходных каналов, по которым движется раствор. При числах Прандтля $Pr \gg 1$ толщина пограничного диффузионного слоя мала и массоотдача не зависит от возмущения жидкости, вызванного извилистостью каналов [475]. В качестве величины, определяющей режим движения жидкости, используется число Рейнольдса (Re), которое для зернистого слоя принимает вид (7.9). Гидравлический диаметр и площадь сечения каналов связаны с порозностью слоя ионообменника (ε) соотношениями (7.10) и (7.11).

Поскольку в вязких жидкостях, к которым относится вода и водные растворы, толщина пограничного диффузионного слоя значительно меньше толщины пограничного динамического слоя, сложная геометрическая конфигурация каналов не оказывает существенного влияния на закономерности массоотдачи [481], поэтому коэффициент массоотдачи $\beta_{\text{ж}}$ определяли при условии ламинарного режима течения в прямолинейном канале. Для этого использовали зависимость числа Нуссельта $\left(Nu = \frac{\beta_{\text{ж}} d_{\text{г}}}{D_{\text{ж}}} \right)$ от безразмерной продольной координаты (x_+), направленной по оси канала в сторону движения жидкости (уравнение (7.13) [482]).

Коэффициенты диффузии ионов металлов и аминокислот в рабочем растворе принимали равными коэффициентам диффузии в воде при температуре 298 К.

Проведенный анализ переноса в растворе позволил определить концентрации ионов на поверхности зерна со стороны жидкости по уравнению (7.21) и соответствующие им концентрации ионов на поверхности зерна со стороны ионообменника по изотерме сорбции (см. рисунок 7.1). Концентрации ионов металлов и аминокислот в фазе ионообменника $c_i(r, \tau)$ в те же моменты време-

ни τ , что и c_s , определяли по выходным кривым сорбции компонента в динамических условиях, пример которых представлен на рисунке 7.2, б.

Таким образом, решена задача определения текущих концентраций ионов $c_r(r, \tau)$ и концентраций на поверхности твердой фазы ($c_r^{\text{пов}}$), которые позволили рассчитать числа Фурье (Fo) по уравнению (7.19) и коэффициенты диффузии в твердой фазе ($D_{\text{ТВ}}$) из соотношения (7.20).

Расчет эффективных коэффициентов диффузии проведен в различные моменты времени контакта ионообменника с очищаемым раствором, которые соответствуют разной степени заполнения сорбента входящими ионами. Объем циркулирующей жидкости ($V_{\text{ж}}$) $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, площадь сечения колонны $2,46 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, скорость течения раствора (u_0) $1,76 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ оставались постоянными для всех изученных сорбционных систем. Установлено, что высота (l_0), порозность (ε), площадь поверхности ($S_{\text{пов}}$) слоя ионообменника, а также средний диаметр зерен сорбента (d_3) отличаются для разных ионных форм полиамфолита. При заполнении ионообменника входящим ионом происходит постепенный переход от исходной ионной формы к конечной.

Описанным способом определены эффективные коэффициенты диффузии ионов в макропористом аминофосфоновом полиамфолите при различных степенях заполнения входящим ионом. В таблице 7.1 приведены средние характеристики слоя ионообменника.

Т а б л и ц а 7.1 – Эффективные характеристики слоя и коэффициенты диффузии ионов в фазе ионообменника Purolite S950 при 298 К

Форма ионообменника – сорбируемый ион	$S_{\text{пов}}, \text{ м}^2$	$l_0, \text{ м}$	ε	$d_3 \cdot 10^4, \text{ м}$	$D_{\text{ТВ}} \cdot 10^{12}, \text{ м}^2/\text{с}$
$\text{Na}^+ - \text{Cu}^{2+}$	0,25	0,070	0,68	7,90	13,0
$\text{H}^+ - \text{Cu}^{2+}$	0,24	0,068	0,61	6,70	1,5
$\text{Na}^+ - \text{Ni}^{2+}$	0,26	0,072	0,70	7,95	25,0
$\text{H}^+ - \text{Gly}^{\pm}$	0,24	0,068	0,59	6,56	5,8
$\text{H}^+ - \text{Ala}^{\pm}$	0,24	0,068	0,60	6,57	3,8

Для натриевой формы ионообменника характерно превышение относительно протонированной формы порозности слоя, диаметра зерна и скорости диффузии. Можно предположить, что различие на порядок коэффициентов диффузии в водородной и натриевой формах объясняется большей степенью набухания ионообменника в ионизированной форме по сравнению с протонированной примерно на 45 % и соответственно большей развитостью пор зерна ионообменника. Незначительное различие эффективных коэффициентов диффузии биполярных ионов аминокислот, по-видимому, объясняется собственным размером: скорость перемещения простейшей алифатической аминокислоты глицина несколько выше, чем α -аланина.

Полученные эффективные коэффициенты диффузии позволили рассчитать выходные кривые сорбции ионов в динамических условиях.

7.2 Сорбция индивидуальных компонентов на Purolite S950 в динамических условиях

Экспериментальных исследований и описания динамики сорбции биологически активных веществ не хроматографическим методом проведено достаточно мало, несистемно и посвящены в основном монофункциональным сорбентам (см. пункте 1.6). В общем случае эффективность ионообменных процессов разделения и выделения целевых компонентов определяется рядом равновесных характеристик: типом изотермы обмена, величиной коэффициента избирательности и его зависимостью от состава растворов [483]. Поглощение аминокислот в динамических условиях имеет ряд специфических особенностей, обусловленных как кинетическими, так и равновесными характеристиками [484].

7.2.1 Проверка адекватности расчета выходных кривых сорбции

Проверка адекватности модели динамики ионного обмена, описанной в пункте 7.1, проведена для достаточно простых процессов сорбции двухзарядных катионов металлов.

Выходные кривые ионного обмена меди (II) и никеля (II), рассчитанные по уравнениям (7.3) и (7.4) и полученные на экспериментальной установке, описанной в пункте 2.2.8 по методике, приведенной в пункте 2.2.9, показаны на рисунке 7.3.

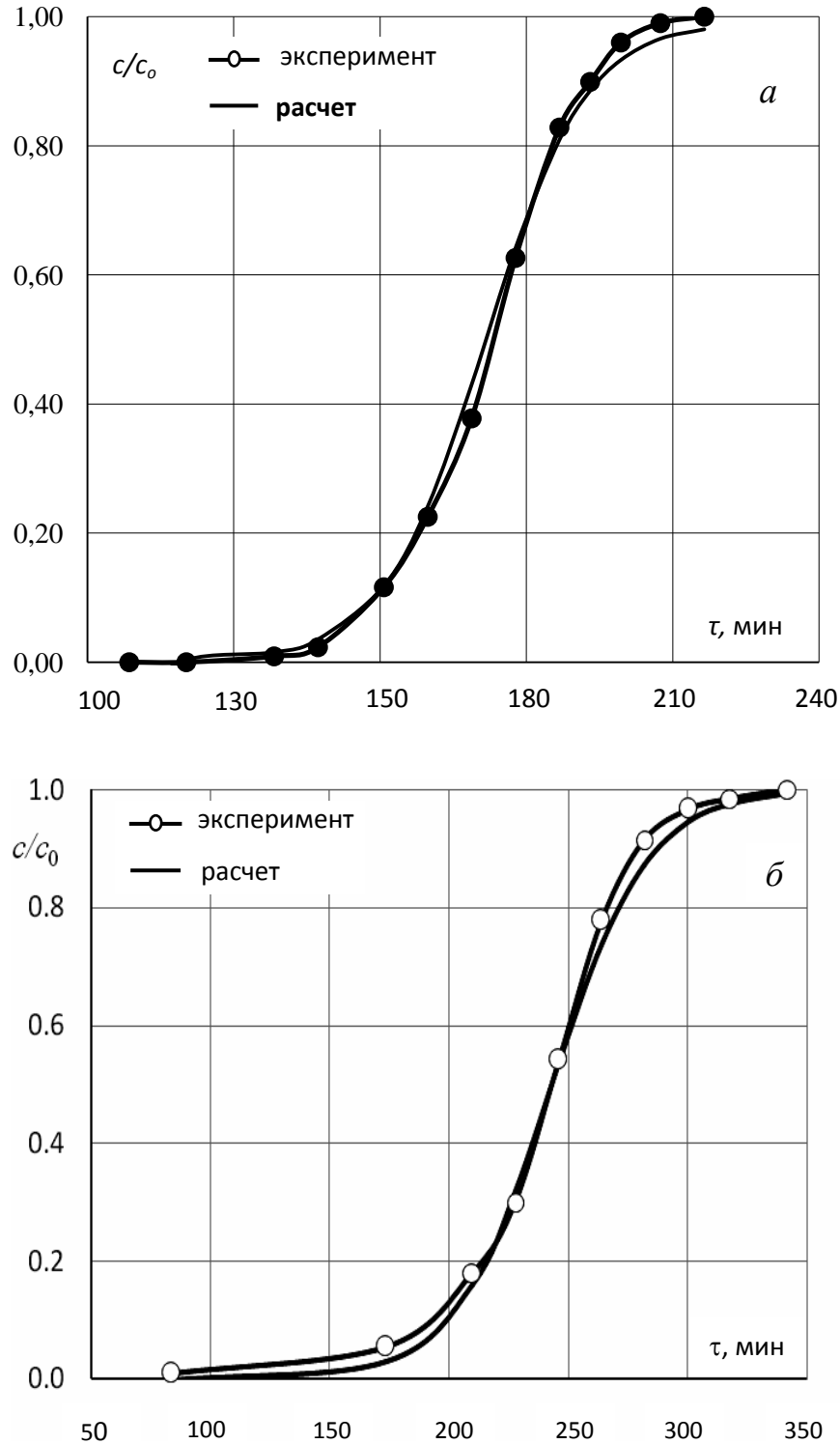


Рисунок 7.3 – Выходные кривые сорбции ионов меди (II) (а) и никеля (II) (б) на Purolite S950 (Na⁺) при 298 К

Выходные кривые сорбции катионов переходных металлов имеют традиционную форму «волны». Отклонение между рассчитанными и экспериментальными выходными кривыми на Purolite S950 для никеля (II) при значениях c/c_0 от 0,2 до 0,8 и меди (II) от 0,05 до 0,25 не превышают 1 %. На начальных участках в области определения «времени проскока» различия рассчитанных и экспериментальных отношений c/c_0 для катионов никеля (II) составляют 2 %. На конечных участках в области насыщения слоя ионообменника отклонение выходных кривых не превышает 3 % для обоих катионов.

В целом погрешность рассчитанных значений c/c_0 относительно определенных экспериментально достаточно низкая и не может отрицательно сказаться на использовании предложенной модели для описания динамики ионного обмена в неподвижном слое сорбента.

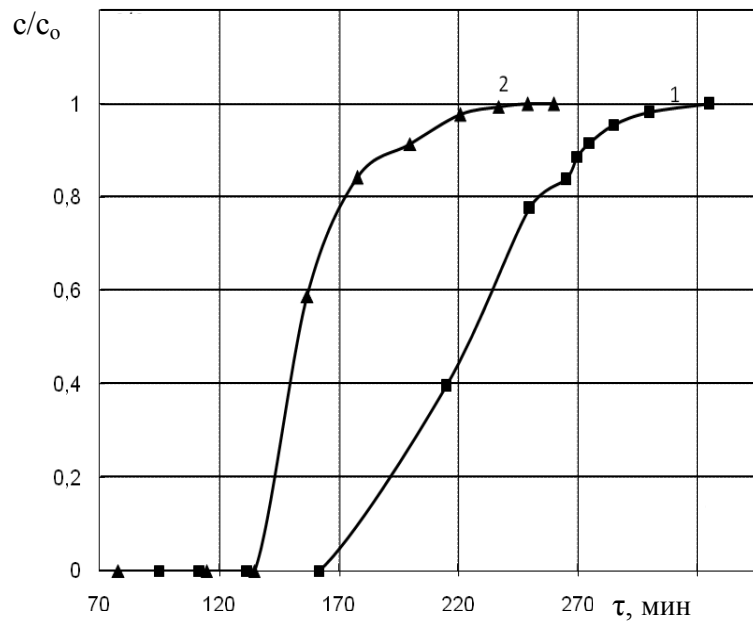
7.2.2. Сорбция алифатических аминокислот в динамических условиях

Для исследования сорбции аминокислот в динамических условиях выбрана система «биполярные ионы аминокислот - Purolite S950 в водородной форме», имеющая максимальные равновесные характеристики в статических условиях.

В работе получены выходные кривые сорбции глицина при различной исходной концентрации сорбтива, показанные на рисунке 7.4. Вид выходных кривых позволил оценить кинетическую стадию, контролирующую сорбционный процесс. Обостренные начальные и размытые конечные участки косвенно свидетельствуют о доминировании внешней диффузии в массопереносе глицина, переходящей к концу процесса сорбции во внутридиффузионное лимитирование.

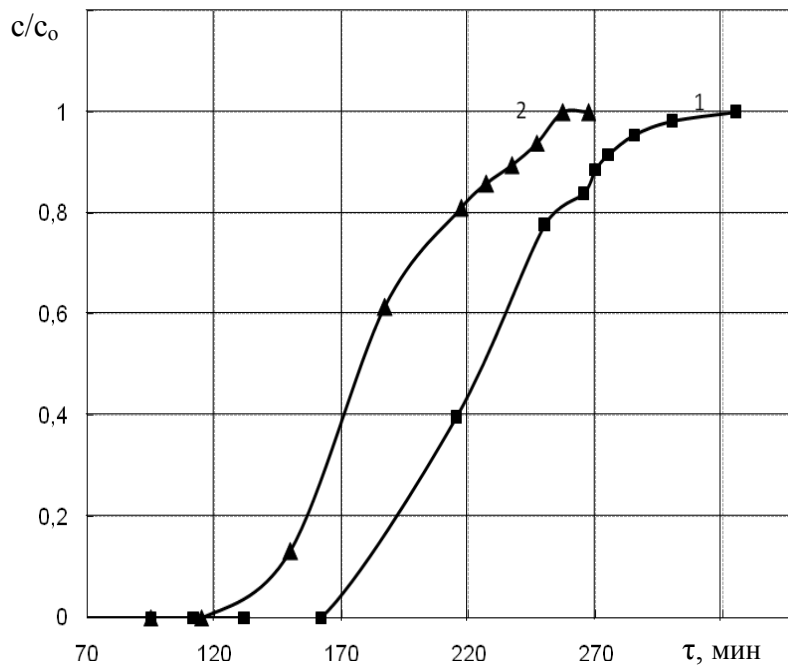
Для подтверждения вклада внешней диффузии в лимитирование кинетики сорбции получены не только зависимости скорости всего процесса от концентрации сорбтива (рисунок 7.4), но и от скорости пропускания жидкой фазы (рисунок 7.5). Отклонение от параллельного расположения выходных кривых сорбции глицина при различной концентрации сорбтива и скорости

пропускания доказывает вклад внешнедиффузионного этапа в общий массоперенос аминокислоты.



$$1 - c_0 = 0,0255 \text{ моль/дм}^3; 2 - c_0 = 0,0600 \text{ моль/дм}^3$$

Рисунок 7.4 – Выходные кривые сорбции биполярных ионов глицина на Purolite S950 (H⁺) при 298 К и скорости пропускания 7 см³/мин



$$\text{скорость пропускания } 1 - 6 \text{ см}^3/\text{мин}; 2 - 7 \text{ см}^3/\text{мин}$$

Рисунок 7.5 – Выходные кривые сорбции биполярных ионов глицина на Purolite S950 (H⁺) при 298 К и $c_0 = 0,044 \text{ моль/дм}^3$

Уточнение вкладов внешней и внутренней диффузии в кинетику сорбции на Purolite S950 (H^+) биполярных ионов глицина продолжено с помощью метода постоянно обновляемого раствора при высокой концентрации сорбтива (рисунок 7.6) и определены скорости изменения концентрации сорбата.

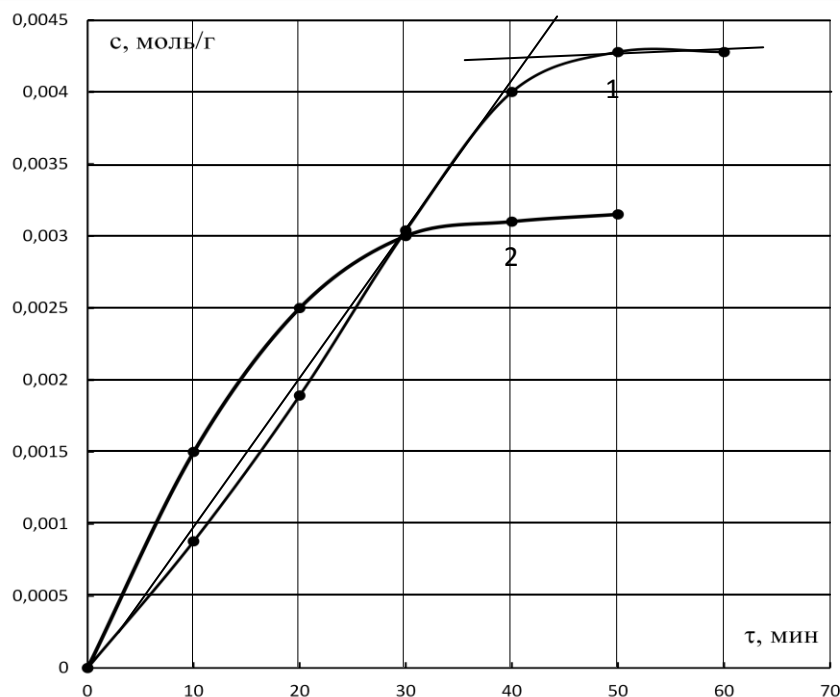
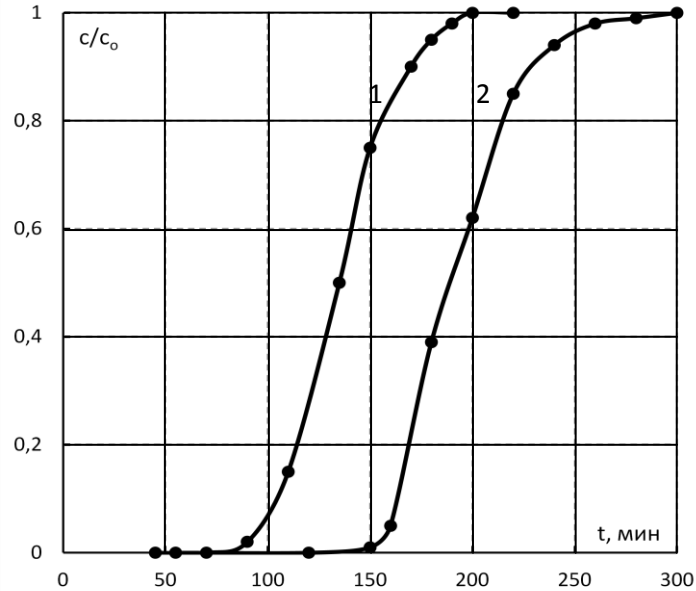


Рисунок 7.6 – Кинетические кривые концентрации ионов глицина (1) и катионов меди (II) (2) в фазе ионообменника Purolite S950

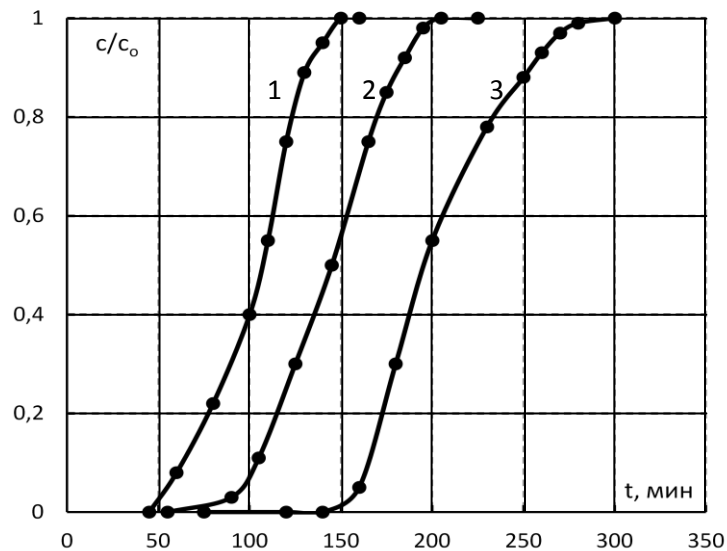
На моноионной форме полиамфолита в начале процесса сорбция биполярных ионов глицина протекает со скоростью $1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/(г·мин). Через 40 мин после некоторого заполнения ионообменника сорбатом происходит резкое снижение скорости процесса, что, вероятно, обусловлено изменением соотношения вкладов транспортных стадий в скорость процесса. Кинетическая кривая состоит из двух практически линейных участков. Переход от первого участка ко второму при увеличении концентрации сорбата может указывать на изменение вкладов в диффузионное лимитирование. Поглощение аминокислот протекает в режиме смешанно-диффузионной кинетики с переходом лимитирования внешней диффузии во внутреннюю, что означает оправданность применения модели, учитывающей полное диффузионное сопротивление, для расчета выходных кривых сорбции.

В работе получены выходные кривые сорбции биполярных ионов аланина на Purolite S950 в протонированной форме при различных исходных концентрациях сорбтива (рисунок 7.7) и скорости пропускания раствора (рисунок 7.8).



$$1 - c_0 = 0,041 \text{ моль/дм}^3 ; 2 - c_0 = 0,018 \text{ моль/дм}^3$$

Рисунок 7.7 – Выходные кривые сорбции биполярных ионов α -аланина на Purolite S950 (H^+) при 298 К и скорости пропускания $4,9 \text{ см}^3/\text{мин}$



скорость пропускания 1 – $9,9 \text{ см}^3/\text{мин}$; 2 – $7,5 \text{ см}^3/\text{мин}$; 3 – $4,9 \text{ см}^3/\text{мин}$

Рисунок 7.8 – Выходные кривые сорбции биполярных ионов α -аланина на Purolite S950 (H^+) при 298 К и $c_0 = 0,018 \text{ моль/дм}^3$

Сорбционный фронт аминокислоты имеет форму «волны», как и для ионов двухвалентных металлов и биполярных ионов глицина. Однако сорбция аминокислот происходит со сменой обменного механизма на необменный. В статических условиях установлено, что емкость сорбента по обменному механизму значительно ниже количества аминокислоты, поглощаемой по необменному механизму. Причем последний реализуется за счет различных межчастичных гидрофобных и гидрофильных взаимодействий, а также образования водородных связей (см. пункт 4.2).

На начальных участках выходных кривых биполярных ионов аланина на Purolite S950 в протонированной форме наблюдается обострение сорбционного фронта, что соответствует внешнедиффузионной кинетике, обусловленной низкими значениями коэффициентов диффузии. Размытие сорбционного фронта с увеличением степени заполнения ионообменника обусловлено ростом вклада внутренней диффузии.

Сравнение рассчитанных и экспериментальных выходных кривых сорбции биполярного иона α -аланина и глицина на аминофосфоновом ионообменнике Purolite S950 (рисунки 7.9 и 7.10) показало, что расхождение не превышает 1 - 8 %. Причем начальные участки выходных кривых различаются не более чем на 3 %; конечные – на 8 %, что позволяет использовать предложенный способ расчета динамики поглощения на неподвижном слое ионообменника не только для ионного обмена катионов металлов, но и для сорбции аминокислот.

Динамическая емкость полиамфолита Purolite S950 по биполярному иону глицина выше, чем по биполярному иону аланина, что обусловлено не только более высокими статическими сорбционными емкостями и коэффициентами сорбционного равновесия (см. таблицу 4.6), но и размерами молекул аминокислот, обеспечивающих глубокую диффузию биполярных ионов глицина в зерна ионообменника (см. таблицу 7.1).

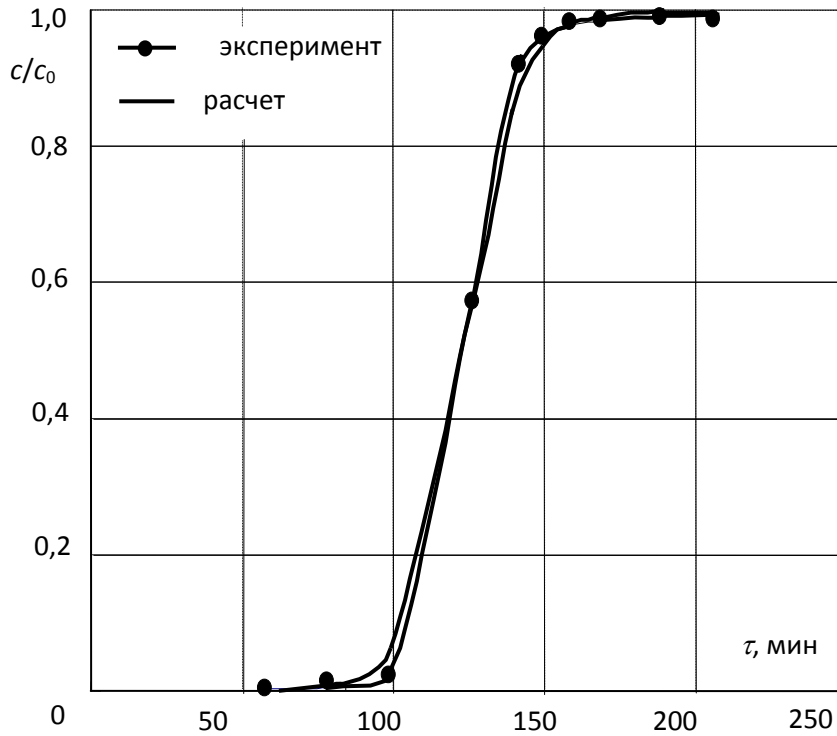
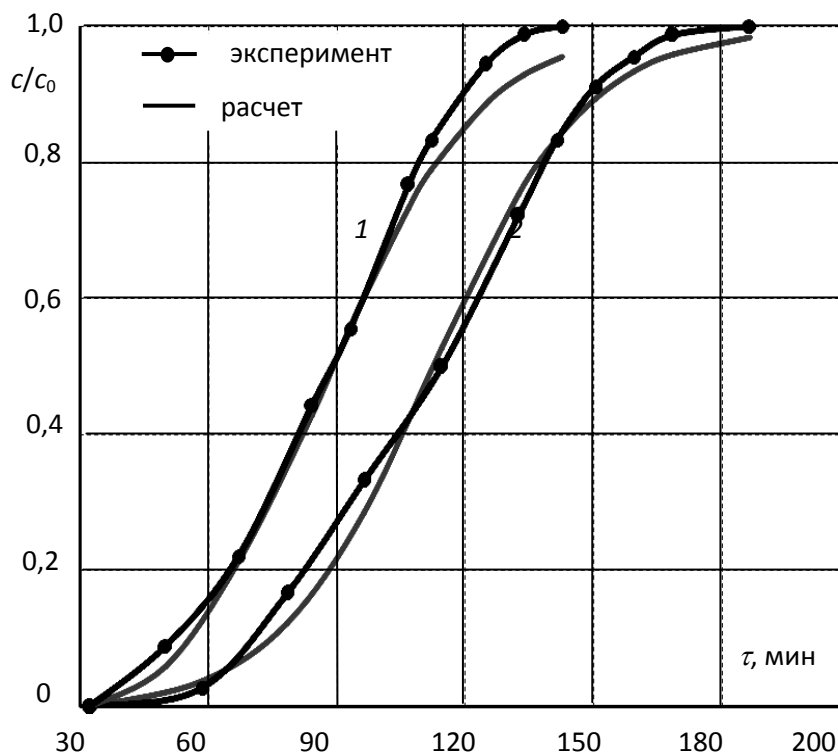


Рисунок 7.9 – Выходные кривые сорбции биполярных ионов глицина на Purolite S950 (H^+) при скорости пропускания $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ и $c_0 = 0,033 \text{ моль}/\text{дм}^3$



скорость пропускания 1 – $9 \text{ см}^3/\text{мин}$; 2 – $7 \text{ см}^3/\text{мин}$

Рисунок 7.10 – Выходные кривые сорбции биполярных ионов α -аланина на Purolite S950 (H^+) при $c_0 = 0,018 \text{ моль}/\text{дм}^3$

Ионообменное извлечение компонента нельзя считать окончанным без изучения процесса десорбции. Если аминокислота удаляется не полностью, ионообменник не может использоваться повторно. Сведений об элюировании аминокислот и условиях регенерации промышленных сорбентов после поглощения органических соединений в литературе недостаточно. Можно ожидать, что десорбция биологически активных соединений из комплексообразующих ионообменников имеет специфический характер. Поэтому в работе изучены полнота и условия десорбции алифатических аминокислот из полиамфолита Purolite S950.

Десорбцию аланина (рисунок 7.11) и глицина (рисунок 7.12) проводили водным раствором соляной кислоты с концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Элюирующий раствор подавали в колонну с ионообменником, насыщенным аминокислотой, сверху вниз, в направлении обратном подаче очищаемого раствора, тем самым десорбция проходила постепенно от низких концентраций сорбата к высоким.

На обеих выходных кривых десорбции обнаружен перегиб: на кривой выделения аланина через 90 мин от начала процесса (см. рис. 7.11), глицина – через 130 мин (см. рис. 7.12). «Ступеньки» на выходных кривых десорбции могут быть следствием различий в энергии связи аминокислот с полиамфолитом. Сделано предположение, что сначала элюируется аминокислота, удерживаемая ионообменником межмолекулярным взаимодействием по типу «сорбат-сорбат» или «сорбат-матрица полимера», а затем выделяется аминокислота, связанная с функциональными группами. Для подтверждения данного предположения определено количество аминокислот, выделившихся из ионообменника после перегибов на кривых. Для аланина оно составило около 10 %, для глицина – 7 %, что соответствует доле обменно-поглощенной аминокислоты, установленной в статических условиях (см. пункт 4.2).

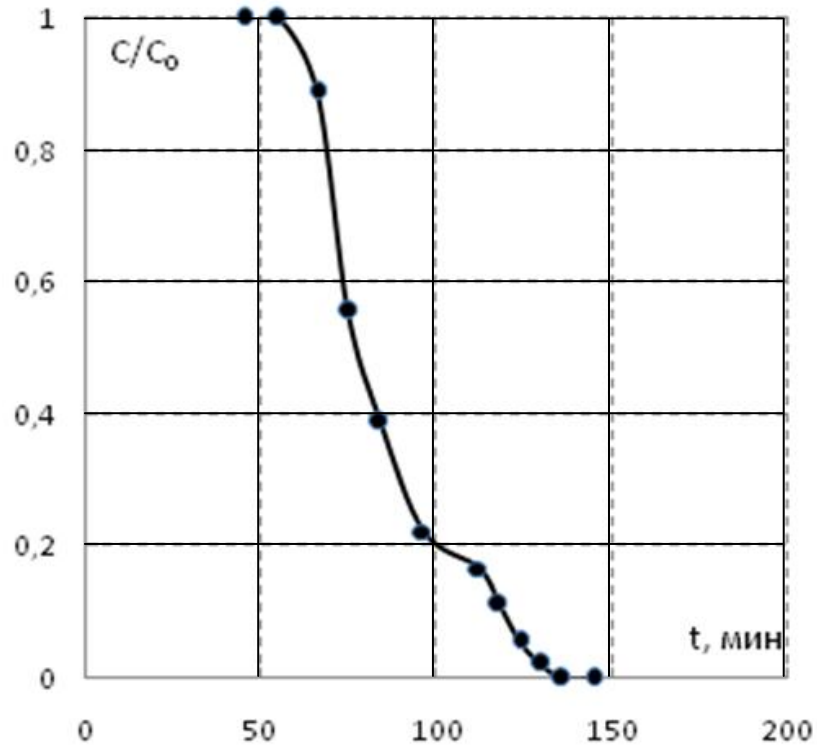


Рисунок 7.11 – Выходная кривая десорбции α -аланина из Purolite S950 раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм³ со скоростью пропускания 7,5 см³/мин

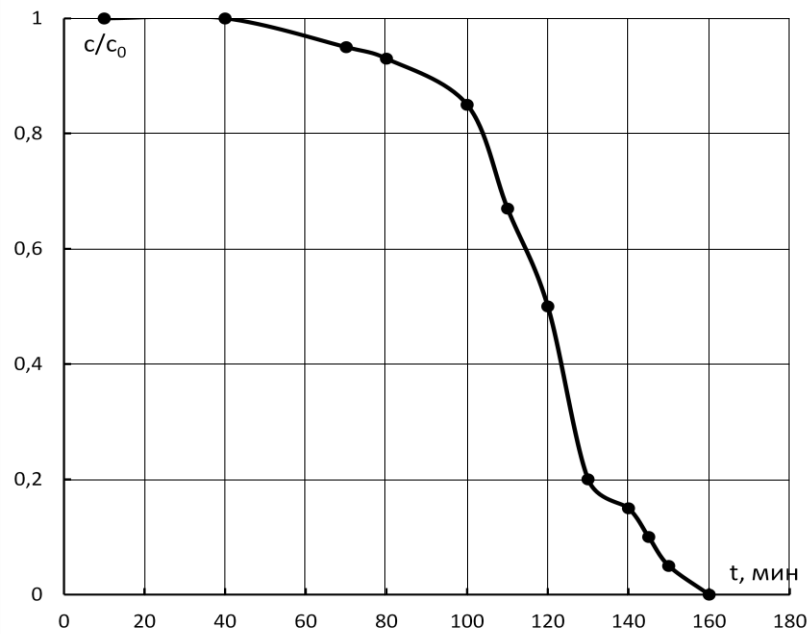


Рисунок 7.12 – Выходная кривая десорбции глицина из Purolite S950 раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм³ со скоростью пропускания 7,5 см³/мин

Для доказательства полноты извлечения аминокислот из полиамфолита Purolite S950, кроме учета количества поглощенного и элюированного компонента, проведено сравнение выходных кривых сорбции и десорбции на примере глицина (рисунок 7.13). Совпадение вида кривых подтверждает обратимость процесса.

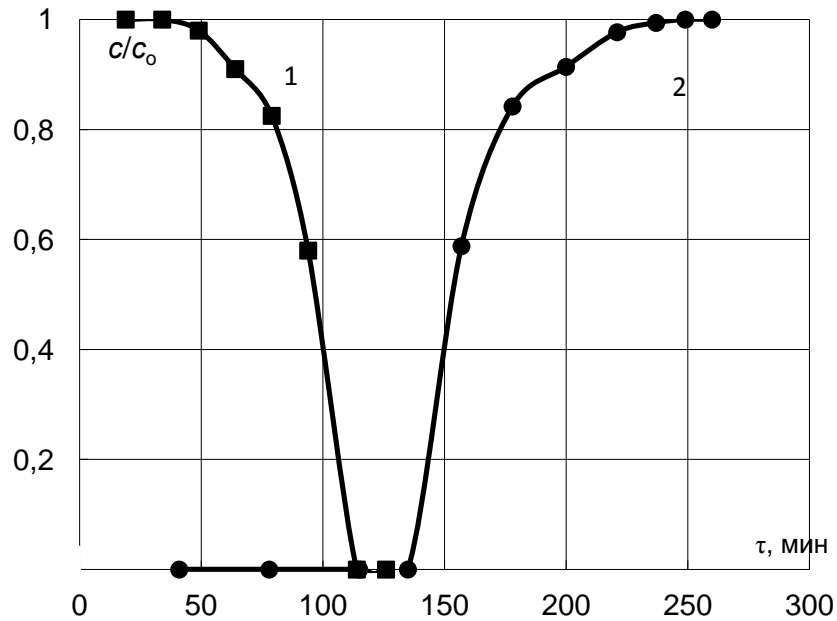


Рисунок 7.13 – Выходные кривые сорбции (2) и десорбции (1) глицина на Purolite S950

Таким образом, показано, что сорбция биполярных ионов аминокислот на аминофосфоновом ионообменнике происходит в смешанно-диффузионном режиме. Предложен способ расчета выходных кривых ионного обмена, основанный на использовании асимптотического уравнения модели динамики Томаса. Модернизация проведена путем анализа кинетики процесса и использования модели одномерного капиллярного течения для расчета интенсивности переноса в растворе. Предложен способ расчета эффективных коэффициентов диффузии ионов переходных металлов и биполярных ионов аминокислот в зерне сорбента, основанный на применении теории подобия и анализе кинетики процесса. Доказана адекватность описания экспериментальных выходных кривых сорбции катионов металлов и ионов аминокислот.

7.3 Физико-химические основы разделения аминокислот и катионов переходных металлов на комплексообразующих ионообменниках

Полученные в работе экспериментальные и теоретические результаты, посвященные взаимодействию в системе «ионообменник – раствор аминокислоты – катионы металла», свидетельствуют о существенном влиянии водородного показателя раствора и формы ионообменника на реакции с бифункциональными соединениями.

Количественное описание сорбции с использованием термодинамических характеристик ионного обмена и комплексообразования, предложенная физико-химическая модель сорбционных равновесий в условиях изменения ионных форм сорбентов и аминокислот, а также детализации характера межчастичных взаимодействий в ионообменнике сделали возможным модернизацию модели динамики сорбции в условиях изменяющихся типов сорбционного взаимодействия и характеристик слоя ионообменника при насыщении сорбатом, а также получение метода расчета выходной кривой сорбции на неподвижном слое ионообменника с циркулирующим рабочим раствором. Модель сорбции в динамических условиях учитывает влияние на процесс диффузионных сопротивлений в каналах слоя и зернах ионообменника, а также ионообменное равновесие на границе раздела фаз. Сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей степени извлечения целевого компонента от времени контакта раствора со слоем сорбента позволило установить адекватность полученной динамической модели и прогнозировать условия и эффективность сорбции целевых компонентов из сложных растворов. Кроме того, в ходе выполнения работы накоплен опыт по выделению индивидуальных компонентов из растворов с различным водородным показателем.

Все вышеперечисленное позволило предложить алгоритм прогнозирования разделения целевых компонентов (аминокислот и/или катионов металлов) из многокомпонентных растворов, представленный на рисунке 7.14.

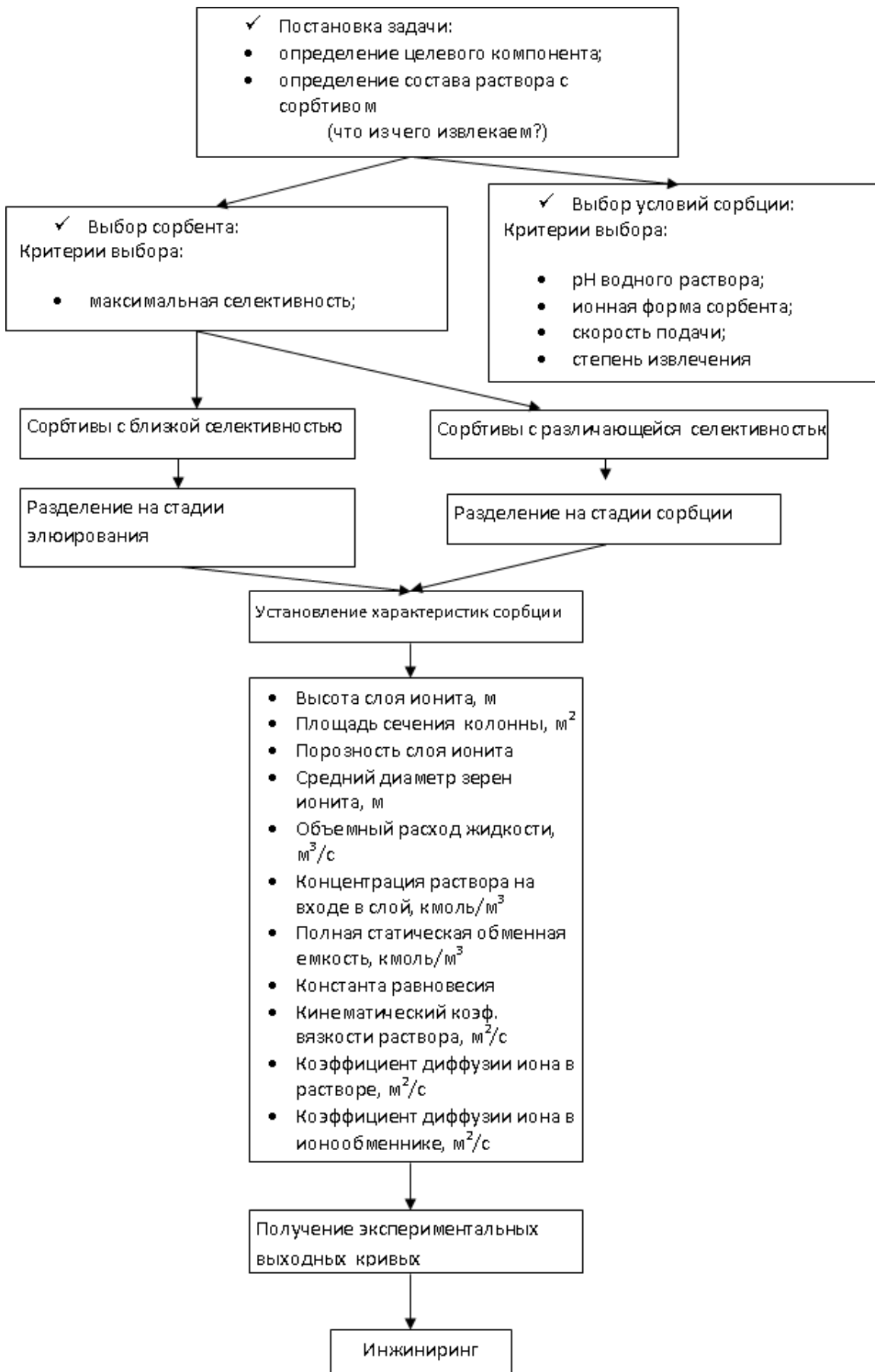


Рисунок 7.14 – Схема прогнозирования разделения аминокислот или катионов металлов из многокомпонентных растворов

Необходимо отметить, что разделение компонентов может проходить по двум принципам. В первом случае, если селективность сорбтивов к ионообменнику различается более чем на полтора порядка, выделение происходит на стадии сорбции. В фазу сорбента переходит преимущественно один из компонентов, который затем выделяется на стадии регенерации, а другой остается в исходном растворе. Во втором случае, если селективность сорбтивов близка, выделение происходит на стадии десорбции (элюирования) путем подбора элюента, имеющего более высокое сродство (например, константу устойчивости комплексов) к одному из разделяемых компонентов. В фазу сорбента переходят оба вещества, а на стадии десорбции выделяется один компонент и концентрируется в элюате.

7.4 Ионообменное разделение двух компонентов в динамических условиях

Как известно, при осуществлении сорбции в динамических условиях появляется возможность более полного выделения компонентов благодаря последовательному контакту раствора с неотработанными слоями сорбента, при этом емкость ионообменника используется практически полностью, не зависимо от концентрации очищаемого раствора. В работе проведено выделение и разделение целевых компонентов в колонне с неподвижным слоем ионообменника и противоточным движением очищаемого и регенерирующего растворов (см. пункт 2.2.8).

7.4.1 Разделение глицина и метионина на Purolite S950

Выделение близких по свойствам алифатических аминокислот из раствора, основанное на различии их коэффициентов диффузии и равновесия сорбции, проводили на неподвижном слое ионообменника Purolite S950. Данный способ реализован на примере разделения смеси L,D-метионина и глицина из водного раствора.

Разделение осуществляли в две стадии: первая – поглощение смеси аминокислот с обогащением фазы ионообменника глицином, а водного раствора метионином, вторая – десорбция с обогащением элюата глицином.

В колонну загружали ионообменник Purolite S950, переводили в протонированную форму согласно стандартной методике, описанной в пункте 2.1.2, и проводили сорбцию. Рабочий раствор, содержащий смесь метионина и глицина с заданными концентрациями каждого компонента, пропускали через колонну снизу вверх, отбирая пробы фильтрата на выходе через определенные промежутки времени. Концентрацию метионина в растворе определяли спектрофотометрическим методом (см. пункт 2.1.9), суммарную концентрацию аминокислот – йодометрическим методом (см. пункт 2.1.8), содержание глицина рассчитывали по разнице между суммарной концентрацией аминокислот и метионина. Первым в фильтрате появляется метионин, через некоторое время – смесь аминокислот. Степень разделения глицина и метионина из исходного раствора составляла на этой стадии 60 %. Выходные кривые сорбции аминокислот показаны на рисунке 7.15.

Дальнейшее разделение проводили на второй стадии. Для этого аминокислоты элюировали из полиамфолита раствором соляной кислоты с pH 1,2, подавая десорбирующий раствор сверху. Через определенные промежутки времени отбирали пробы элюата и определяли в них суммарное содержание и концентрацию каждой аминокислоты спектрофотометрическим и йодометрическим методами. Степень разделения глицина и метионина на этой стадии составила 70 %. После десорбции аминокислот ионообменник промывали водой, он принимал исходную форму и был готов к работе. Выходные кривые элюирования аминокислот представлены на рисунке 7.16.

В случае необходимости более глубокого разделения аминокислот можно организовать ионообменный цикл многократного повторения сорбционно-десорбционного процесса, который в аппаратурном оформлении представляет собой последовательно соединенные ионообменные колонны.

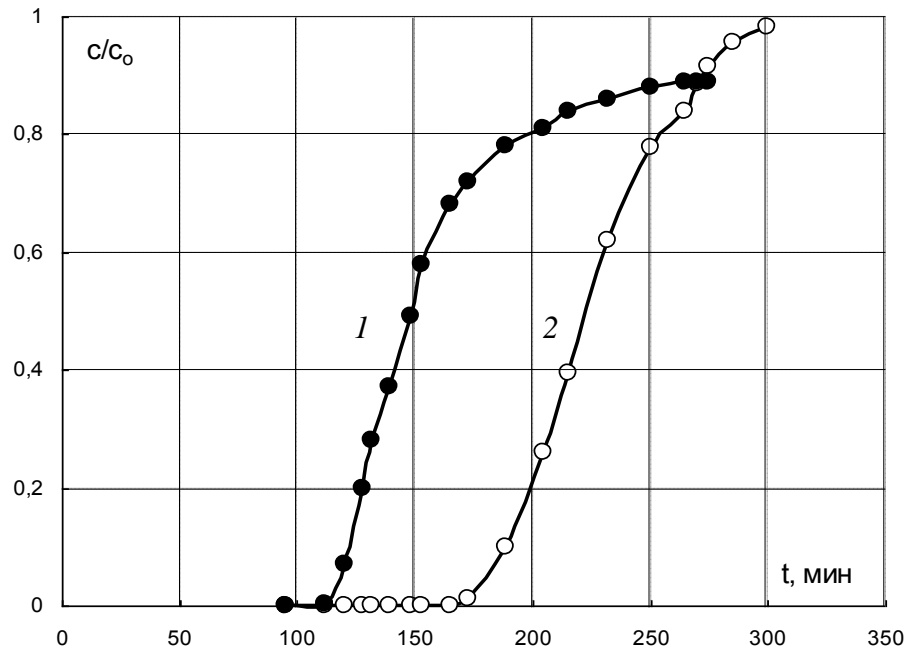


Рисунок 7.15 – Выходные кривые сорбции L,D-метионина (1) и глицина (2) на Purolite S950 (H⁺) при скорости пропускания 7 см³/мин

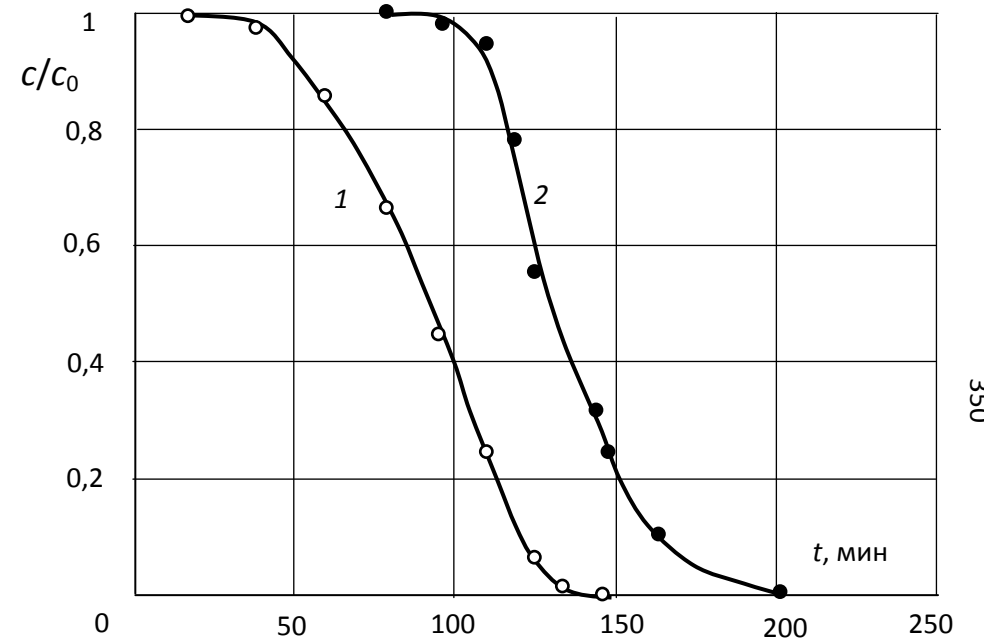


Рисунок 7.16 – Выходные кривые элюирования из Purolite S950 глицина (1) и метионина (2) раствором HCl с pH 1,2 и скоростью пропускания 8 см³/мин

Использование макропористого полиамфолита и возвращение элюата для дальнейшей доочистки позволяет достичь степени разделения алифатических аминокислот, имеющих близкие физико-химические характеристики и различную длину углеводородного радикала, вплоть до 100 %. Содержание аминокислот в очищаемом растворе и его объем могут быть различны, производительность ионообменников должна варьироваться, поэтому характеристики колонн (диаметр, высота, объём сорбента, скорость подачи раствора и т. д.) необходимо рассчитывать для каждой технологической схемы отдельно.

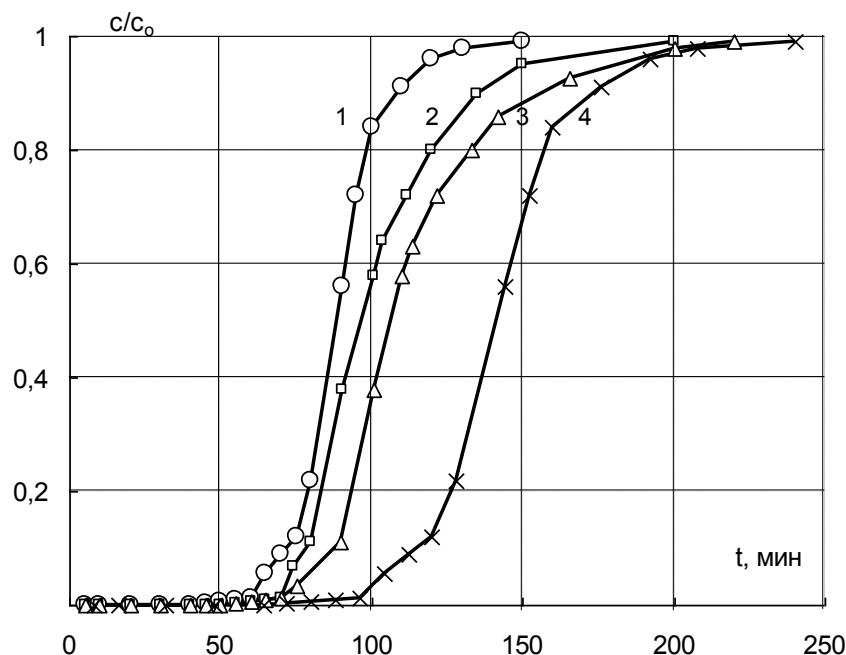
7.4.2 Выделение глицина из раствора с метионином на КБ-4

В выделении аминокислот на ионообменниках глицин занимает особое место, появляясь в элюате в широком интервале рН. Следы глицина элюируются иногда в сопровождении другой аминокислоты, что указывает на возможность образования комплексов аминокислот.

В статических условиях определено, что метионин практически не поглощается натриевой формой карбоксильных катионообменников (см. пункт 3.1.4). При работе со смолой в протонированной форме в процессе сорбции происходит некоторое падение значения рН равновесного раствора и уменьшение сорбционной емкости ионообменника по глицину, поэтому в динамических условиях наиболее эффективно использовать натриевую форму катионообменника.

Используя данные о равновесных характеристиках сорбции (см. пункт 3.1.2), выделение глицина из раствора с метионином проводили на катионообменнике КБ-4 в Na^+ -форме при 298 К из раствора с рН 10, подающегося снизу. Его кислотность поддерживали добавлением раствора КОН и контролировали потенциометрическим методом. Концентрацию глицина в исходном и очищенном растворах определяли йодометрическим (см. пункт 2.1.8), метионина – спектрофотометрическими методами (см. пункт 2.1.9).

Выходные кривые сорбции при различных скоростях пропускания и концентрациях исходных растворов приведены на рисунке 7.17.



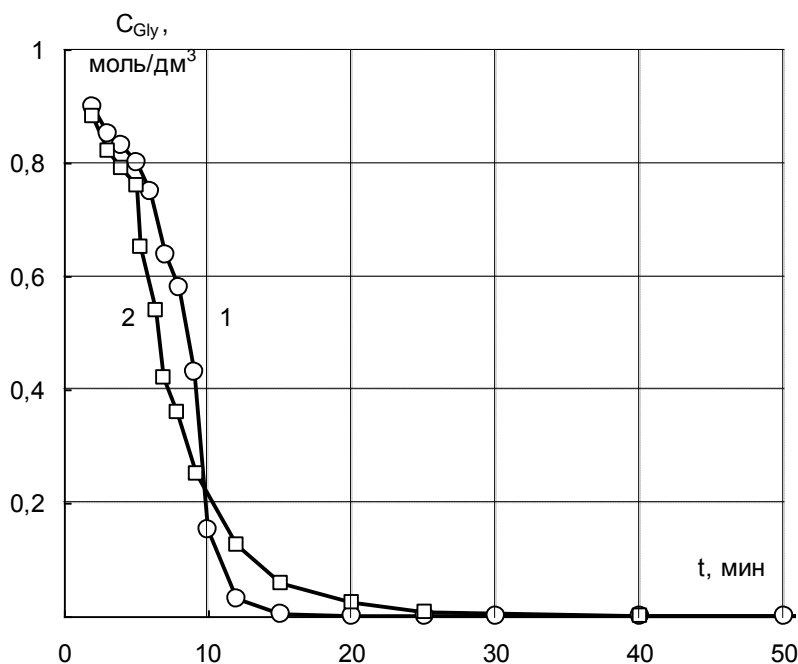
$c_{0,Gly} = 0,1$ моль/дм³ и скорость пропускания 1 – 10 см³/мин; 2 – 5 см³/мин; 3 – 2 см³/мин; 4 – $c_{0,Gly} = 0,05$ моль/дм³, скорость пропускания 10 см³/мин

Рисунок 7.17 – Выходные кривые сорбции на КБ-4 (Na⁺) глицина из раствора с pH 10

Определено, что степень извлечения глицина r , рассчитанная по формуле $r = (c_0 - c)/c_0$, где c_0 – концентрация глицина в исходном растворе, моль/дм³; c – концентрация глицина в очищенном растворе, моль/дм³, близка к единице при начальной концентрации глицина 0,1 моль/дм³. Заполнение катионообменника аминокислотой зависит и от скорости пропускания, и от исходной концентрации раствора. Отмечено, что при любых степенях заполнения КБ-4 глицином концентрация метионина в растворе остается равной исходной 0,01 моль/дм³.

Десорбцию глицина осуществляли изменением концентрации ионов гидроксония внутри катионообменника, поэтому выделение глицина проводили раствором соляной кислоты с pH 1,5, элюэнт подавали сверху. Степень десорбции r_l рассчитана по формуле $r_l = (c_r - c_{Gly})/c_r$, где c_r – концентрация глицина в катионообменнике, моль/г; c_{Gly} – концентрация глицина в элюате, моль/дм³. Выходные кривые, представленные на рисунке 7.18, показывают,

что извлечение глицина протекает быстрее, чем его сорбция, и слабо зависит от скорости пропускания элюента.



скорость пропускания элюента 1 – 5 см³/мин; 2 – 10 см³/мин

Рисунок 7.18 – Выходные кривые десорбции глицина из КБ-4 раствором соляной кислоты с рН 1,5

Степень извлечения глицина катионообменником КБ-4 в Na⁺-форме из щелочного раствора достигает 98 %, при этом метионин из раствора не поглощается и его концентрация остается равной исходной. Определено, что скорость подачи элюата – раствора соляной кислоты с рН 1,5 – слабо влияет на степень десорбции глицина, которая в этих условиях близка к единице.

7.4.3 Разделение катионов меди (II) и никеля (II) на Purolite S950

Разделение катионов переходных металлов, основанное на различии констант устойчивости комплексов с сорбентом и низкомолекулярными лигандами, проведено элюированием катиона аминокислотой из ионообменника в смешанной форме. Поскольку разделение катионов двухзарядных переходных металлов на стадии сорбции неэффективно из-за практически равных

коэффициентов диффузии и обмена, разделение осуществляли на стадии десорбции, раствором низкомолекулярного лиганда. Последний подбирался таким образом, чтобы константы устойчивости комплексов разделяемых металлов с ним как можно больше отличались друг от друга.

Данный подход реализован на примере ионообменного разделения из водного раствора катионов меди (II) и никеля (II). Процесс осуществляли в три стадии: первая – ионный обмен смеси катионов металлов с обогащением фазы ионообменника смесью катионов, а раствора – ионами меди (II) на 10-15 %, вторая – элюирование катионов меди (II) из полиамфолита раствором глицина и обогащение элюата их глицинатным комплексом, третья – десорбция катионов никеля (II) с одновременной регенерацией смолы.

В колонну загружали полиамфолит Purolite S950, переводили в Na^+ -форму по стандартной методике, описанной в пункте 2.1.2. Ионный обмен смеси меди (II) и никеля (II) осуществляли, пропуская раствор снизу вверх и отбирая пробы фильтрата на выходе через определенные промежутки времени. Суммарную концентрацию катионов металлов определяли комплексонометрическим методом (см. пункт 2.1.10). Первыми на выходе из слоя сорбента появляются катионы меди (II), через некоторое время – смесь меди (II) и никеля (II), на этой стадии степень разделения исходного раствора составляла не более 10-15 % (рисунок 7.19).

На второй стадии подачей элюента сверху вниз осуществляли десорбцию из полиамфолита ионов меди (II) раствором глицина с концентрацией 0,1 моль/дм³. Через определенные промежутки времени отбирали элюат и анализировали пробы комплексонометрическим методом, в растворе содержались лишь катионы меди (II), связанные глицином в комплексы. Отсутствие в отобранных пробах катионов никеля (II) подтверждали специально приготовленной индикаторной бумагой, пропитанной диметилглиоксимом и высушенной. Степень разделения ионов меди (II) и никеля (II) на этой стадии составила 100 % (рисунок 7.20).

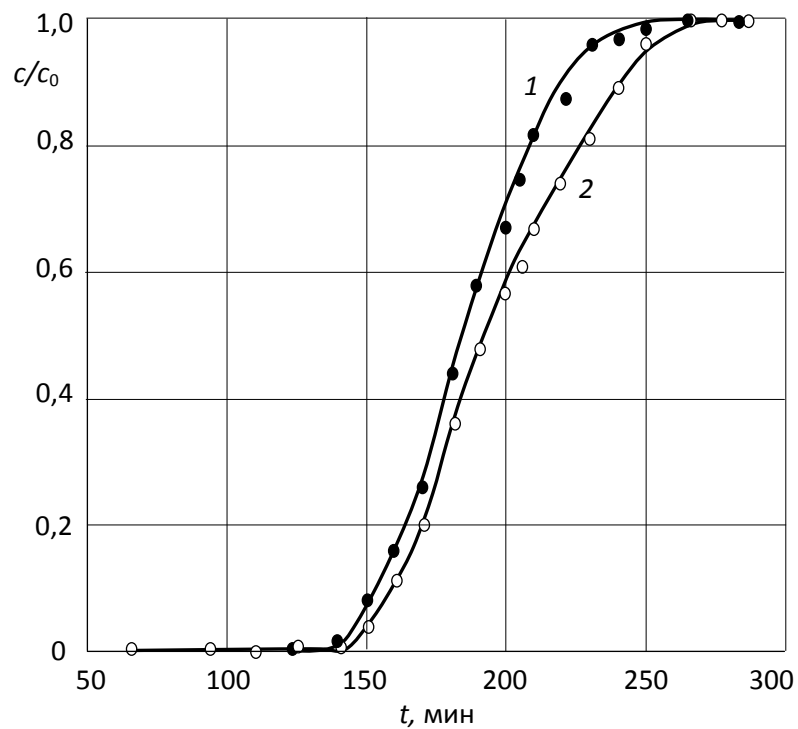


Рисунок 7.19 – Выходные кривые сорбции катионов меди (II) (1) и никеля (II) (2) на Purolite S950 (Na^+) при скорости пропускания $7,5 \text{ см}^3/\text{мин}$

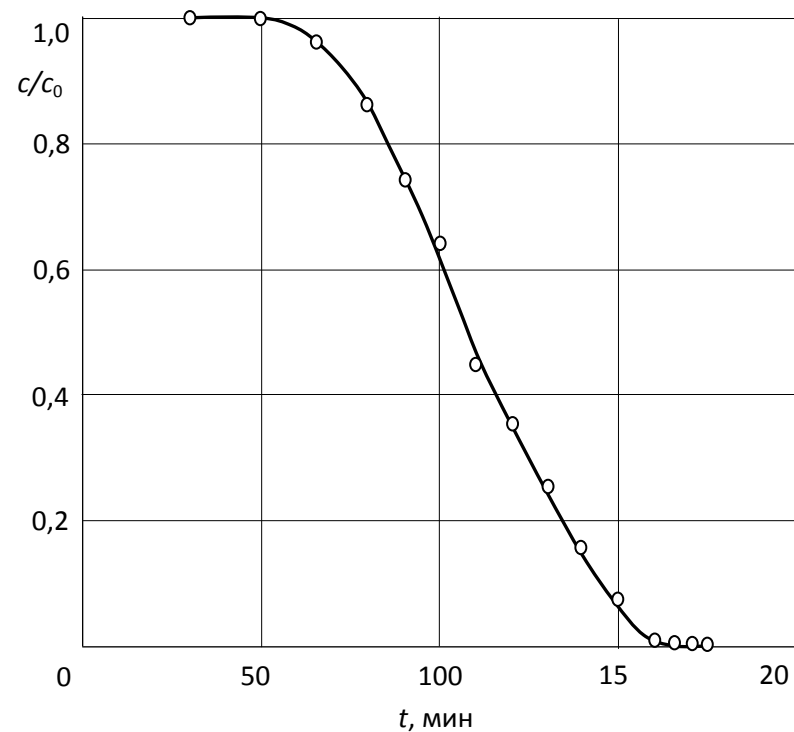


Рисунок 7.20 – Выходная кривая десорбции из Purolite S950 меди (II) раствором глицина со скоростью пропускания элюента $7,5 \text{ см}^3/\text{мин}$ (Катионы никеля (II) не выделяются.)

На заключительной стадии проводили десорбцию катионов никеля (II) с одновременной регенерацией ионообменной смолы раствором гидроксида натрия с концентрацией $0,5 \text{ моль/дм}^3$, полиамфолит после промывании водой принимал исходную форму.

Использование полиамфолита позволяет достичь 100 % разделения катионов меди (II) и никеля (II), имеющих схожие физико-химические характеристики и сродство к ионообменнику. Как и в случае разделения аминокислот, требуемая производительность ионообменных колонн может варьироваться при изменении концентрации выделяемых компонентов и объемов очищаемых растворов, а характеристики сорбционных колонн рассчитываются для каждого случая отдельно.

Отличительной особенностью разработанных способов выделения целевых компонентов является увеличение емкостных свойств смолы, повышение эффективности разделения исходной смеси практически до 100 %, исключение из технологического процесса большого количества вспомогательных реактивов, уменьшение объемов и степени загрязнения промывных вод.

Таким образом, в работе усовершенствован метод расчета динамики ионообменных процессов в колонне с неподвижным слоем сорбента, основанный на модели Томаса, в которой уравнение материального баланса дополняется уравнением кинетики. Обязательным условием использования предложенного способа расчета выходных кривых сорбции является надежная оценка кинетического коэффициента, связанного с коэффициентом переноса сорбируемого компонента в каналах слоя и зернах сорбента. Теоретический анализ конвективного переноса имеет ограниченные возможности из-за сложности гидродинамической обстановки в каналах слоя ионообменника, поэтому перенос компонента к поверхности зерен рассматривается аналогичным переносу в трубчатых каналах (капиллярная модель). Определение коэффициентов массоотдачи жидкости в трубе при ламинарном режиме те-

чения проведено с использованием решения Гретца и Нуссельта, имеющего вид зависимости числа Шервуда от безразмерной продольной координаты.

Проверка адекватности расчета выходных кривых по модели динамики проведена при сорбции катионов меди (II) и никеля (II) на полиамфолите Purolite S950 в натриевой форме. Для получения экспериментальных данных ионного обмена в динамических условиях собрана установка с неподвижным слоем сорбента и противоточной подачей очищаемого и регенерирующего растворов. По модернизированной и апробированной модели динамики сорбции проведен расчет выходных кривых сорбции глицина и аланина на Purolite S950 в протонированной форме. Предложенное кинетическое уравнение позволяет рассчитывать выходные кривые с нелинейным характером равновесной зависимости концентраций сорбтива и сорбата.

Наибольшее согласование рассчитанных по модернизированной модели Томаса выходных кривых с экспериментальными результатами соответствует значениям c/c_0 от 0,2 до 0,8, где отклонение не превышает 1 %. На начальных и конечных участках выходных кривых погрешность достигает 5 - 8 %, что в целом не снижает возможность использования предложенного способа описания динамики сорбции на неподвижном слое ионообменника.

Реализованные в работе способы разделения ионов достаточно универсальны и могут быть применены для создания новых технологических решений выделения и разделения катионов металлов и близких по свойствам аминокислот из многокомпонентных водных растворов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. С учетом изменения ионных форм алифатических аминокислот при различном водородном показателе среды выявлена природа сорбционных взаимодействий на протонированной и депротонированной (натриевой) форме комплексообразующих ионообменников и предложены схемы гетерогенных равновесий. Показано, что первичными сорбционными центрами карбоксильных и фосфорнокислых ионообменников являются обладающие равной энергией функциональные группы, а дополнительными – поглощенные аминокислоты, которые принимают участие в различных межчастичных взаимодействиях. Ионный обмен биполярных ионов и анионов аминокислот на протонированных ионообменниках происходит без вытеснения обменивающихся ионов водорода в раствор, а с изменением ионной природы сорбтива при переходе к сорбату за счет нейтрализации заряда карбоксильных групп. После модификации сорбента противоионами аминокислот сверхэквивалентная сорбция протекает вследствие образования сорбат–сорбатных связей с образованием аминокислотных ассоциатов и специфического взаимодействия с матрицей полимера, включающего гидрофильные и гидрофобные эффекты. На депротонированных ионообменниках возможно лишь необменное поглощение аминокислот за счет кулоновского притяжения, не эффективная сорбция на ионизированных ионообменниках объясняется отсутствием дополнительного необменного поглощения за счет межчастичных взаимодействий.

2. Проведена количественная оценка и создана база данных по равновесным характеристикам сорбции изученных алифатических аминокислот комплексообразующими ионообменниками. Установлено, что сорбционные емкости увеличиваются последовательно от карбоксильных к иминокарбоксильному и фосфорнокислым, достигая наибольшей величины на аминокислотном ионообменнике. Сравнение полученных в настоящей

работе характеристик сорбционных систем «комплексообразующие ионообменники – алифатические аминокислоты» с изученными ранее системами «сульфакатионообменник – ароматических аминокислоты» и «высокоосновный анионообменник – ароматические и гетероциклические аминокислоты» показало преимущество исследованных систем при выделении бифункциональных соединений из растворов. Так, коэффициент распределения (K_d) глицина на карбоксильных смолах сопоставим K_d биполярных ионов аминокислот на сульфокатионообменнике, а метионина выше в два раза. Сорбция анионов аминокислот на анионообменнике протекает со значительно более низкими коэффициентами равновесия обмена, чем на карбоксильных ионообменниках.

Использование для описания сорбционных равновесий феноменологических моделей, специальных уравнений ионного обмена и сорбции бифункциональных соединений позволило выделить обменные емкости, а также определить характеристики поглощения моноионных форм аминокислот. Для возникновения сверхэквивалентной сорбции в карбоксильных ионообменниках достаточно модификации функциональных групп аминокислотными противоионами на 2–5 %, а в фосфорнокислых – на 10–20 %. На протонированных формах основное количество аминокислот удерживается в фазе ионообменников за счет необменной сорбции.

Определены основные (природа и форма ионообменника, кислотность раствора) и второстепенные (плотность функциональных групп сорбента, длина углеводородного радикала аминокислоты) факторы, влияющие на распределение компонентов в системе.

Установлено изменение эффективных условий поглощения при переходе от монофункциональных к бифункциональным ионообменникам. На карбоксильных и фосфорнокислых катионообменниках преимущественно сорбируется ион, а на бифункциональных – биполярный ион. Сорбционные характеристики среднекислотных фосфорнокислых ионообменников менее чувствительны к изменению водородного показателя среды по сравнению со

слабокислотными карбоксильными ионообменниками, а природа полимерной матрицы в обоих случаях оказывает несущественное влияние на сорбционные емкости. С ростом гидрофильности аминокислоты емкость протонированного иминокарбоксильного ионообменника увеличивается, а депротонированного – уменьшается, выраженная зависимость коэффициентов сорбционного равновесия от степени гидрофобности отсутствует.

Получены функциональные зависимости коэффициентов распределения алифатических аминокислот между равновесным раствором и комплексообразующими ионообменниками от водородного показателя среды, позволившие определить оптимальные условия выделения бифункциональных соединений.

3. Проведено прецизионное измерение энтальпии сорбции аминокислот из водных растворов на модернизированной калориметрической установке, работающей в изопериболическом режиме по схеме герметичного жидкостного калориметра. Преимуществом предложенного способа калориметрического изучения сорбции веществ из растворов является применением цифровой автоматизированной схемы измерения температуры и тепловой калибровкой калориметра, двенадцатиампульного устройства калориметрического сосуда, позволяющего при однократном снаряжении измерять тепловой эффект сорбции от низких степеней заполнения до насыщения. Калориметрическая установка обладает термометрической чувствительностью 10^{-4} К и калориметрической чувствительностью 10^{-2} Дж. Интегральные и дифференциальные энтальпии сорбции ионов глицина, L,D-метионина и валина карбоксильными и фосфорнокислыми моно- и бифункциональными ионообменниками имеют симбатную зависимость от степени заполнения сорбента или водородного показателя среды с коэффициентами сорбционного равновесия, что указывает на энтальпийный характер образования ассоциатов аминокислот в фазе ионообменника. Рассчитаны энталь-

пии сорбции моноионных форм глицина и L,D-метионина карбоксильными катионообменниками.

4. Исследование взаимодействия алифатических аминокислот с металлическими (медной и никелевой) формами комплексообразующих ионообменников показало, что происходит как разрушение ионитного комплекса с элюированием катионов в раствор, так и образование смешаннолигандных комплексов в фазе сорбентов. Природа ионообменника и водородный показатель среды играют определяющую роль в характере данных изменений.

На карбоксильных моно- и бифункциональных ионообменниках в кислых и нейтральных растворах L,D-метионин разрушает ионитные комплексы металлов, происходит элюирование катионов меди (II) или никеля (II) и образование в растворе протонированных соединений состава $[\text{Me}(\text{met}_4)^{2+}]$ или $[\text{Ni}(\text{met})]$, в щелочных растворах формируются смешаннолигандные ионитные комплексы в фазе катионообменников при низких концентрациях аминокислоты, в фазе полиамфолита – в широком интервале концентраций. Противоположная ситуация наблюдается на фосфорнокислых ионообменниках. В кислых и нейтральных растворах образуются смешаннолигандные ионитные комплексы аминокислоты, в щелочных растворах метионин разрушает комплекс меди в фазе ионообменника и происходит элюирование катиона в раствор с образованием моно- или билигандных растворимых комплексов.

Влияние водородного показателя среды сказывается, в первую очередь, на изменении природы образующихся комплексных соединений в фазе сорбента и равновесном растворе и соотношении их констант устойчивости. Если константа устойчивости ионитного комплекса (\tilde{K}_y) выше константы устойчивости соединения с низкомолекулярным лигандом (K_y), то сорбированные катионы металла взаимодействуют с входящими ионами аминокислоты без разрыва координационной связи металл–функциональная группа ионообменника.

Если наоборот, $\tilde{K}_y < K_y$, то происходит преимущественное элюирование катионов с образованием комплексных соединений в водном растворе.

Емкости карбоксильных сорбентов в медной форме по аниону метионина выше, чем по катиону или биполярному иону. Емкости же фосфорнокислых сорбентов в медной форме по аниону метионина ниже, чем по катиону или биполярному иону. Коэффициент распределения аминокислоты между карбоксильным катионообменником и водным раствором имеет максимальное значение при рН 10 и в 2 раза больше на КБ-2, чем на КБ-4.

Установлено, что образование смешанного комплекса в фазе сорбента происходит не только при введении аминокислоты из раствора в ионитный комплекс, но и при взаимодействии комплексного иона металла и аминокислот с иминокарбоксильным полиамфолитом АНКБ-35. Показано неоднозначное влияние степени заполнения карбоксильного катионообменника ионами меди (II) на сорбцию глицина, и наоборот, влияние степени заполнения катионообменника глицином на сорбцию катионов меди (II).

5. Проведена детализация характера межчастичных взаимодействий в фазе полиамфолитов и выявлена роль растворителя в образовании сорбционных центров, определены термодинамические характеристики гидратации ионообменников в различных ионных формах. Доказано, что форма ионообменника оказывает влияние как на характеристики общей гидратации, так распределение трех типов энергетически неравноценной воды. Для полиамфолита Purolite S950 количество поглощенной воды и энергия Гиббса гидратации максимальны для натриевой формы, минимальны – для протонированной, количество связанной воды уменьшается в ряду ионных форм $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Ala}^{\pm} > \text{Na}^+$. Для полиамфолита АНКБ-35 количество поглощенной воды и энергия Гиббса гидратации максимальны для валиновой формы, минимальны для – внутрисолевой формы. Количество связанной воды уменьшается в ряду ионных форм $\text{Cu}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{H}^+-\text{OH}^- > \text{Ni}^{2+} > \text{Val}^{\pm}$. Наименьшие энтальпии дегидратации получены для аминокислотных форм обоих полиамфолитов.

Установлено существенное различие в гидратации ионных форм среднекислотного аминокислотного ионообменника и слабокислотного иминокислотного полиамфолита. Введение аминокислот в фазу АНКБ-35 приводит к увеличению набухания по сравнению с натриевой и внутрисолевыми формами сорбента, а Purolite S950 поглощает большее количество воды в аминокислотной форме, чем в протонированной, но меньшее, чем в натриевой. Кроме того, согласно литературным данным присутствие в сильнокислотном сульфокатионообменнике аминокислот вызывает снижение содержания растворителя по сравнению с исходными ионными формами. Поскольку одновременно с функциональными группами полимеров центрами сорбции воды являются полярные группы аминокислот, то гидратационная способность ионообменника и характер ее изменения для различных ионных форм определяется природой функциональных групп полимера, в первую очередь, степенью их полярности.

Считалось, что селективность ионообменника к извлекаемому компоненту зависит от среднего количества растворителя, приходящегося на его функциональную группу. Ионный обмен катионов переходных металлов – меди и никеля – на полиамфолитах в натриевой форме сопровождается перестройкой первой гидратной оболочки функциональных групп ионообменника. В АНКБ-35 количество воды ближней гидратации увеличивается примерно на 2 моля, в Purolite S950 – на 1 моль, при этом общее количество растворителя в ионообменниках уменьшается. Иная ситуация складывается при сорбции аминокислот, происходит увеличение общего количества растворителя в полиамфолитах, при этом содержание воды ближней гидратации практически не изменяется. Данное обстоятельство подтверждает, что энергетически более выгодна сверхэквивалентная сорбция аминокислот на функциональных группах, модифицированных противоионами аминокислоты, чем сорбция непосредственно на ионогенных группах полиамфолита.

Проведенные исследования позволили предложить структуру супрамолекулярных соединений, образующихся в фазе комплексообразующих ионообменников при сорбции алифатических аминокислот.

6. Предложен способ расчета выходных кривых ионного обмена, основанный на использовании асимптотического уравнения модели динамики Томаса. Модернизация проведена с помощью анализа кинетики процесса и использования модели одномерного капиллярного течения для оценки диффузионного сопротивления при движении раствора в каналах слоя ионообменника. Доказано, что сорбция биполярных ионов аминокислот на макропористом аминофосфоновом ионообменнике происходит в смешанно-диффузионном режиме, поэтому кинетическое уравнение учитывает влияние на динамику процесса диффузионных сопротивлений в каналах слоя и зернах ионообменника и нелинейный характер изотермы сорбции. Предложен способ определения, основанный на применении теории подобия и анализе кинетики процесса, и оценены эффективные коэффициенты диффузии катионов переходных металлов и биполярных ионов аминокислот в зерне сорбента.

Собрана ионообменная установка, в которой очищаемый и регенерирующий растворы пропускаются через неподвижный слой сорбента в различных направлениях. Проверка адекватности расчета выходных кривых по модернизированной модели проведена для сорбции катионов меди (II) и никеля (II) на полиамфолите Purolite S950 в натриевой форме. По апробированной модели динамики сорбции проведен расчет выходных кривых сорбции глицина и α -аланина на аминофосфоновом ионообменнике в протонированной форме. Расхождение расчетных и экспериментальных кривых не превышало 5 – 8 % для различных сорбционных систем.

7. Проведенные исследования позволили предложить физико-химические принципы разделения целевых компонентов из многокомпонентных растворов и установления оптимальных условий выделения аминокислот и/или катионов металлов из сложных растворов. Предложенные спо-

собы разделения компонентов основаны на различии их коэффициентов диффузии и обмена в неподвижной фазе комплексообразующего сорбента при многократной сорбции из раствора или на различии констант устойчивости комплексов в сорбенте и с низкомолекулярными лигандами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов, В. А. 70 лет истории производства ионообменных смол / В. А. Иванов, В. И. Горшков // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. - Т. 6, вып.1. – С. 5–31
2. Полянский, Н. Г. Методы исследования ионитов / Н.Г. Полянский, Г.В. Горбунов, Н.Л. Полянская. – М. : Химия, 1976. – 208 с.
3. Салдадзе, К. М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К.М. Салдадзе, В.Д. Копылова-Валова. – М. : Химия, 1980. – 336 с.
4. Вишневская, Г. П. ЭПР в ионитах / Г.П. Вишневская, Л.С. Молочников, Р.Ш. Сафин. – М. : Наука, 1992. – 165 с.
5. Бутрим, С. М. Кислотные свойства ионитов на основе поликарбосилатов крахмала / С.М. Бутрим, Т.Д. Бильдюкевич, Н.С. Бутрим, Т.Л. Юркштович// Журн. физ. химии. – 2005. – Т. 79, № 1. – с. 116-120.
6. Шатаева, Л. К. Карбосильные катиониты в биологии / Л.К. Шатаева, Н.Н. Кузнецова, Г.Э. Елькин. – Л. : Наука, 1979. – 286 с.
7. Самсонов, Г. В. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии / Г.В. Самсонов, А.Т. Меленевский.– Л. : Наука, 1986. – 229 с.
8. Лурье, А. А. Сорбенты и хроматографические носители / А.А. Лурье. – М. : Химия, 1972. – 320 с.
9. Бондаренко, Т. С. Особенности сорбции ионов некоторых металлов неорганическими электроноинообменниками на основе циркония (IV) / Т.С. Бондаренко, Е.С. Бойчинова // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т. 78, № 8. – с. 1288-1291.
10. Табакова, С. В. Исследование комплексообразования ионов стронция, празеодима и никеля на амфолите ВПК / С.В. Табакова, Е.Д. Киселева, К.В. Чмутов // Журн. физ. химии. – 1978. – Т. 52, № 9. – с. 2361-2365.
11. Наумова, Л. Б. Исследование равновесного ионного обмена на карбосильных серосодержащих обменниках / Л.Б. Наумова, О.В. Чащина. –

- Томск, 1980. – 7 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 8.07.80, № 644хп-Д80.
12. Казанцев, Е. И. О некоторых закономерностях сорбции ионов металлов карбоксильными катионитами в водородной форме / Е.И. Казанцев, Н.В. Сапогов // Теория ионного обмена и хроматографии : сб. науч. тр. / М. : Наука, 1968. – С. 51-55.
13. Копылова В.Д. Механизм и закономерности комплексообразования в фазе ионитов / В.Д. Копылова, К.М. Салдадзе // Пласт. массы. – 1980. – № 5. – С. 8-13.
14. Вишневская, Г. П. Исследование состояния ионов меди в карбоксильных катионитах методом ЭПР / Г.П. Вишневская, Р.Ш. Сафин, И.Н. Липунов, Е.И. Казанцев // Теорет. и эксперим. химия. – 1975. – Т. 11, № 5. – С. 651-656.
15. Вишневская, Г. П. Изучение влияния рН равновесного раствора на состояние ионов меди в карбоксильных катионитах методом ЭПР / Г.П. Вишневская, Р.Ш. Сафин // Высокомолекуляр. соед. – 1979. – Т. 21Б, № 10. – С. 767-771.
16. Вишневская, Г. П. Влияние морфологии структуры, степени поперечной сшивки и влагосодержания образцов на формирование в карбоксильном катионите КБ-2 моно- и полиядерных соединений меди (II) по данным ЭПР / Г. П. Вишневская, Р. Ш. Сафин, Б. К. Радионов // Высокомолекуляр. соед. – 1987. – Т. 29Б, № 4. – С. 247-250.
17. Vishnevskaja, G. P. Investigation of the Cu^{2+} and VO^{2+} states in synthetic ion-exchange resins of varying sorts by E.P.R. method / G.P. Vishnevskaja, R. Sh. Saphin, L.S. Molochnikov et. al // Mol. Phys. – 1977. – Vol. 34, № 5. – P. 1329-1342.
18. Юфрякова, Н. К. Изучение механизма сорбции ионов металлов на комплексообразующих смолах методом ИК-спектроскопии. I. ИК-спектры карбоксильных смол в H- и Na-форме / Н.К. Юфрякова, Э.А. Чувелева, П.П. Назаров и др. // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, № 7. – с. 1767-1771.
19. Эфендиев, А. А. Исследование морфологической структуры карбоксильного ионообменника и характера диффузии ионов в сорбенте / А.А. Эфендиев, А.Т. Шахтактинская // Высокомолекуляр. соед. – 1978. – Т.

20А, № 2. – С. 314-319.

20. Heikki, Leinonen Removal of harmful metals from metal plating waste waters using selective ion exchangers / Academic dissertation. – University of Helsinki, Report Series in Radiochemistry – 1999 – 13 – 41 p. – [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/mat/kemia/vk/leinonen/removal.pdf>

Свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. англ.

21. Вишневская, Г. П. Влияние природы и количества сшивающего агента на структуру медьсодержащих карбоксильных катионитов / Г.П. Вишневская, Р.Ш. Сафин, Е.Н. Фролова, В.Д. Копылова, Н.В. Портных // Журн. физ. химии. – 1994. – Т. 68, № 3. – с. 533-539.

22. Dharmesh, B. Bhatt Removal of fluoride ion from aqueous bodies by aluminium complexed amino phosphonic acid type resins / Dharmesh, B. Bhatt, Prashan R Bhatt, N. Hari Prasad et al. // Indian Journal of Chemical Technology – 2004. – vol. 11. – pp. 299-303. [Электронный ресурс]: Режим доступа: [http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/9507/1/IJCT%2011\(3\)%20299-303.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/9507/1/IJCT%2011(3)%20299-303.pdf) Свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. англ.

23. Ковалева, Е. Г. Влияние смешанной $H^+ - Na^+$ -формы карбоксильного катионита КБ-2 и рН внутри зерна ионита на состояние ионов $Cu(II)$ и каталитические свойства $Cu(II)$ -содержащих ионитных катализаторов / Е.Г. Ковалева, Л.С. Молочников, И.Н. Липунов // Журн. физ. химии. – 2000. – Т. 74, № 11. – с. 1403-1408.

24. Молочников, Л. С. Определение кислотно-основных свойств ионитов методом спинового зонда / Л.С. Молочников, Е.Г. Ковалева, И.Н. Липунов // Журн. физ. химии. – 1996. – Т. 70, № 11. – с.2069-2072.

25. Тимофеевская, В. Д. Влияние температуры на равновесие обмена $Na^+ - Me^{2+}$ ($Me = Ca, Sr, Mg$) на карбоксильном катионите КБ-4 / В.Д. Тимофеевская, В.А. Иванов, В.И. Горшков // Журн. физ. химии. – 1988. – Т. 62, № 9. – с. 2531-2534.

26. Иванов, В. А. Влияние температуры на равновесие обмена ионов $Ca^{2+} -$

- Na⁺ на карбоксильных ионитах / В.А. Иванов, В.Д. Тимофеевская, В.И. Горшков, Т.В. Елисеева // Журн. физ. химии. – 1991. – Т. 65, № 9. – с. 2455-2460.
27. Иванов, В. А. Экспериментальное исследование влияния температуры на равновесие обмена разнозарядных ионов на нерастворимых сшитых полиэлектролитах. / В.А. Иванов, В.Д. Тимофеевская, Н.В. Дроздова, В.И. Горшков // Журн. физ. химии. – 2000. – Т. 74, № 3. – с. 523-527.
28. Иванов, В. А. Оценка термодинамических функций обмена разнозарядных ионов на нерастворимых сшитых полиэлектролитах. / В.А. Иванов, В.Д. Тимофеевская, В.И. Горшков, Н. В. Дроздова // Журн. физ. химии. – 2000. – Т. 74, № 5. – с. 917-920.
29. Иванов, В. А. Термодинамические функции обмена ионов Ca²⁺ – Mg²⁺ на карбоксильном катионите КБ-4 и иминодиацетатном полиамфолите АНКБ-50 / В. А. Иванов, В. Д. Тимофеевская, В. И. Горшков // Журн. физ. химии. – 2003. – Т. 77, № 12. – с. 2235-2240.
30. Иванов, В. А. Температурная зависимость энтальпии обмена ионов кальция и натрия на полиметакриловых и полиакриловых катионитах / В.А. Иванов, О. Т. Гавлина, Е.А. Илюхина, В. И. Горшков // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, № 11. – с. 1927-1931.
31. Копылова, В. Д. Влияние ионной силы раствора на сорбционные свойства ионитов / В.Д. Копылова, К.М. Салдадзе, В.Б. Каргман, Л.П. Карапетьян, и др. // Журн. физ. химии. – 1977. – Т. 51, № 3. – с. 740-743.
32. Маторина, Н. Н. Кислотно-основные свойства винилпиридинового амфотерного ионита АНКБ-2 / Н.Н. Маторина, Л.В. Шепетюк, Т.И. Формальнова, К.В. Чмутов // Сорбция и хроматография. – М. : Наука, 1979. – С. 125-128.
33. Синякова, М. А. Особенности сорбции ионов меди (II) и хрома (III) на карбоксильных катионитах / М.А. Синякова, И.В. Вольф // Ионный обмен и ионометрия. – вып. 10: Межвуз. сб. / Под ред. Ф.А. Белинской. – СПб. : Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2000. – С. 96-107.
34. Юфрякова, Н. К. Изучение механизма сорбции ионов металлов на

комплексообразующих смолах методом ИК-спектроскопии. III. ИК-спектры карбоксильных смол, содержащих медь / Н.К. Юфрякова, Э.А. Чувелева, П.П. Назаров и др. // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, № 9. – с.2338-2342.

35. Селеменев, В. Ф. Обменные процессы и межмолекулярные взаимодействия в системе ионит – вода – аминокислота: Дисс. ... докт. хим. наук. – Воронеж: ВГУ, 1993. –621 с.

36. Юфрякова, Н. К. Изучение механизма сорбции ионов металлов на карбоксильных катионитах. VI. Сорбция ионов меди и никеля на смоле СГ-1 / Н.К. Юфрякова, П.П. Назаров, Э.А. Чувелева и др. // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, № 3. – С. 720-723.

37. Юфрякова, Н. К. Изучение механизма сорбции ионов металлов на карбоксильных катионитах. VIII. Сорбция меди, никеля и индия на смолах СГ-1 и КБ-4 из растворов с низким содержанием металлов / Н.К. Юфрякова, П.П. Назаров, Э.А. Чувелева и др. // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, № 4. – С. 970-974.

38. Копылова, В Д. Фосфорсодержащие иониты. / В. Д. Копылова, Т. В. Меквабишвили, Е. Л. Гефтер – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1992. – 192 с.

39. Гуцану, В. Л. Влияние различных факторов на состояние ионов железа в катионите КБ-2 / В.Л. Гуцану, К.И. Туртэ, С.А. Мунтян и др. // Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64, № 2. – с. 479-487.

40. Чувелева, Э. А. Изучение механизма сорбции ионов металлов на комплексообразующих смолах / Э. А. Чувелева, Н. К. Юфрякова, П. П. Назаров, К. В. Чмутов // Журн. физ. химии. – 1972. – Т. 46, № 5. – с. 1147-1150.

41. Юфрякова, Н. К. Изучение механизма сорбции ионов металлов на карбоксильных катионитах. XII. Образование смеси комплексных соединений уранил-иона типа $[Me(A)_3]^-$ и $[Me(A)_2]^0$ / Н. К. Юфрякова, Э. А. Чувелева, П. П. Назаров, К. В. Чмутов // Журн. физ. химии. – 1972. – Т. 46, № 4. – с. 1219-1222.

42. Чувелева, Э. А. Изучение механизма сорбции ионов металлов на комплексообразующих смолах / Э. А. Чувелева, Н. К. Юфрякова, П. П. Назаров, К. В. Чмутов // Журн. физ. химии. – 1972. – Т. 46, № 5. – с. 1147-1150.

43. Чувелева, Э. А. Изучение механизма сорбции ионов металлов на комплексообразующих смолах методом инфракрасной спектроскопии. II. Инфракрасные спектры карбоксильных смол, содержащих уран / Э. А. Чувелева, Н. К. Юфрякова, П. П. Назаров, К. В. Чмутов // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, № 8. – с. 1990-1996.
44. Чувелева, Э. А. Изучение механизма сорбции ионов металлов на карбоксильных катионитах. IX. Сорбция ртути и кальция на смоле СГ-1 / Э. А. Чувелева, П. П. Назаров, К. В. Чмутов // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, № 5. – с. 1242-1245.
45. Солдатов, В. С. Ионнообменные равновесия в многокомпонентных системах / В.С. Солдатов В.А.Бычкова — Минск: Наука и техника, 1988. — 360 с.
46. Блохин, А. А. Кислотно-основные свойства и структурные особенности комбинированных ионитов на основе катионитов КУ-23, КМ-2П и гидратированного оксида цинка / А. А. Блохин, Д. Ю. Майоров, А. А. Копырин, В. П. Таушканов // Журн. прикл. химии. – 2002. – Т. 75, № 12. – с. 1976-1981.
47. Копылова, В. Д. Применение ионнообменных материалов для улучшения качества и повышения безопасности продовольственных товаров и окружающей природной среды / В.Д. Копылова // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2004. – № 2. – С. 32–37.
48. Копылова, В. Д. Координационные свойства сетчатых поли-электролитов на основе полиэтиленполиаминов / В.Д. Копылова, Г.Д. Амбасадзе, К.М. Салдадзе // Высокомолекулярные соедин. — 1971. - Сер. А, т. 13. — С. 1601–1607.
49. Crescenzi, V. Calorimetric investigation of poly(methacrylic acid) and poly(acrylic acid) in aqueous solution / V. Crescenzi, F. Quadrifoglio, F. Delben // J. Polym. Sci. — 1972. — P. A 2, 10, № 2. —P. 357–368.
50. Quadrifoglio, F. On the selective interaction of monovalent counterions with polycarboxylates in water / F. Quadrifoglio, V. Crescenzi, F. Delben // Macromolecules. — 1973. - V. 6, № 2 — P. 301–303.

51. Rinaudo, M. Determination of the thermodynamic parameters of selectivity on polyelectrolytes by potentiometry and microcalorimetry / M. Rinaudo, M. Milas // *Macromolecules*. — 1973. — V. 6, № 6. — P. 879–881.
52. Перельгин, В. М. Потенциометрическое и калориметрическое исследование полиэлектролитов / В. М. Перельгин, Ю. С. Перегудов, А. Н. Амелин, Л. П. Ряскова // *Журн. физ. химии*. — 1994. — Т. 68, № 8. — С. 1409-1411.
53. Eccles H., Greenwood H. Chelate ion- exchangers: the past and future applications, a users view // *Solv. Extr. Ion Exch.* 1992. V. 10, № 4. P. 713-727.
54. Tsyurupa, M. P. Hypercrosslinked polymers: basic principle of oreparing the new class of polymeric materials / M. P. Tsyurupa, V. A. Davankov // *React. Func. Polym.* — 2002. — Vol. 53. — P. 193–203.
55. Hirsch, R. F. Comparisons of heavy distillates from different crude oils / R. F. Hirsch, E. Gancher, F. R. Russo // *Pure Appl. Chem.* — 1979. — Vol. 51. — P. 1503.
56. Фадеева, В. И. Методы маскирования, разделения и концентрирования в аналитической химии / В. И. Фадеева, В. А. Иванов. — Москва : Изд-во МГУ, 1992. — 74 с.
57. Херинг, Р. Хелатообразующие ионообменники. / Р. Херинг М. Мир — 1971 — 279 с.
58. Мясоедова, Г. В. Хелатообразующие сорбенты / Г. В. Мясоедова, С. Б. Саввин. - Москва : Наука, 1984. - 173 с.
59. Сравнение сорбционных свойств пористых полистирольных сорбентов различного типа / Л. Д. Белякова, А. М. Волощук, Л. М. Воробьев, Э. Курбанбеков, О. Г. Ларионов, М. П. Цюрупа, Л. А. Павлова, В. А. Даванков // *Журн. физ. химии*. - 2002. - Т. 76, № 9. - С. 1674-1681.
60. Даванков В. А., Рогожин С. Б., Цюрупа М. П. Авт. свид. СССР 299165, 12.09.1969.
61. Davankov V. A., Rogozhin S. V., Tsyurupa M. P. Patent USA 3729457, 1973, *Chem. Abstr.* 1971. V. 75. 6841.
62. Tsyurupa, M. P. Hypercrosslinked polymers: basic principle of oreparing the new class of polymeric materials / M. P. Tsyurupa, V. A. Davankov // *React. Func.*

Polym. – 2002. – Vol. 53. – P. 193–203.

63. Tsyurupa, M. P. Hypercrosslinked polysterene and its potentials for liquid chromatography: a mini-review / M. P. Tsyurupa, V. A. Davankov // J. Chrom. A. – 2002. – Vol. 965. – P. 65-73.

64. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия. – М. : Высш. школа, 1984. – 440 с.

65. Хазель, М. Ю. Процессы комплексообразования в фазе полиамфолитов при сорбции ионов никеля из сложных многокомпонентных растворов / М. Ю. Хазель, В. Ф. Селеменев, О. В. Слепцова, Н. В. Соцкая // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация. – 2008. - № 1. - С. 55-63.

66. Сорбционные свойства анионита АН–18–10П, модифицированного гетарилформазаами / И. Г. Первова, О. Г. Юшкова, И. Н. Липунов, Т. И. Маслакова, Г. Н. Липунова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2001. – Т. 1, № 1. – С. 6-11.

67. Маровец, Г. Макромолекулы в растворе / Г. Маровец. – Москва : Мир, 1967. – 398 с.

68. Давыдова, С. Л. Макромолекулярные комплексные соединения как катализаторы химических реакций / С. Л. Давыдова, А. Н. Плате, В. А. Каргин // Успехи химии. – 1968. – Т. 37, № 12. – С. 2223-2246.

69. Давыдова, С. Л. Синтез и химические превращения металлсодержащих молекул / С. Л. Давыдова, А. Н. Плате, В. А. Каргин // Успехи химии. – 1970. – Т. 39, № 12. – С. 2256-2286.

70. Копылова, В. Д. Влияние гибкости макромолекулярного каркаса на комплексообразующие свойства сетчатых поливинилпиридинов / В. Д. Копылова, В. Б. Каргман, Л. Н. Суворова и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1973. – Т. 15, № 3. – С. 460-469.

71. Копылова, В. Д. Координационные свойства сетчатых полиоснований винилпиридинового ряда / В. Д. Копылова, В. Б. Каргман, К. М. Салдадзе и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1973. – Т. 15, № 4. – С. 732-739.

72. Салдадзе Г. К., Каргман В. Б., Копылова В. Д. // Ионообменные материалы : сборник. – М. : ВНИИТЭХИМ, 1983. – С. 94-108.
73. Бойко, Э. Т. Влияние состава раствора на сорбционные свойства фосфорсодержащих ионитов / Э. Т. Бойко, В. Д. Копылова, К. М. Салдадзе, М. П. Носкова // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1985. – Вып. 17. – С. 26-29.
74. Воронцова, О. Н. Изучение равновесия обмена ионов разной валентности на сульфокатионитах : дис. ... канд. хим. наук / О. Н. Воронцова. – Москва, 1965. — 121 с.
75. Зубакова, Л. Б. Синтетические ионообменные материалы / Л.Б. Зубакова, А.С. Тевлина, А.Б. Даванков. - М.: Химия, 1978.- 184 с.
76. Маторина, Н. Н. Кислотно–основные свойства иминодиацетатных амфотерных ионитов / Н. Н. Маторина, [и др.] // Сорбция и хроматография. – М.: Наука, 1979. — С. 122–125.
77. Мясоедова, Г. В. Хелатообразующие сорбенты. / Г. В. Мясоедова, С. Б. Саввин. – М.: Наука, 1984. – 171 с.
78. Либинсон, Г. С. Физико-химические свойства карбоксильных катионитов / Г. С. Либинсон. – М. : Наука, 1969. – 112 с.
79. Груздева, А. Н. О теоретическом описании процессов внутридиффузионной сорбции и десорбции в ионообменных сорбентах / А. Н. Груздева, Р. Х. Хамизов, П. П. Золотарев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, вып. 1. – с. 99-105.
80. Солдатов, В. С. Простые ионообменные равновесия / В.С. Солдатов— Минск: Наука и техника, 1972. — 223 с.
81. Котова, Д. Л. Термодинамические характеристики процесса сорбции фенилаланина на сульфокатионите КУ-2-8 при различных температурах. / Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев, Т. А. Крысанова, А. Н. Зяблов // Журн. физ. химии. – 1998. – Т. 72, № 9. – С. 1676-1680.
82. Селеменев, В. Ф. Определение воды и ее перераспределения в ионообменниках методом термического анализа. / В. Ф. Селеменев, Д. Л.

- Котова, Н. Я. Коренман, Г. Ю. Орос // Журн. аналит. химии – 1991. – Т. 46, № 2. – С. 414-416.
83. Котова, Д. Л. Термический анализ ионообменных материалов / Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев. - Москва : Наука, 2002. – 156 с.
84. Астапов, А. В. Оценка гидратационной способности ионообменника АНКБ-35, насыщенного аминокислотными комплексами меди (II) и никеля (II) / Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Давыдова Е.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы.- 2008.– Т.8., вып.3. – С. 994-1001.
85. Гельферих, Ф. Иониты. Основы ионного обмена. / Ф. Гельферих. - М. Издатинлит, 1962. - 490 с.
86. Ионный обмен / Под ред. Я. Маринского. — М.: Мир, 1968.
87. Дятлова, Н. М. Комплексоны / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, И.Д. Колпакова. — М.: Химия, 1970. — 417 с.
88. Мартиросян, В. В. Макароны повышенной биологической ценности / В.В. Мартиросян, У.Н. Диденко, Е.В. Жиркова, В.Д. Малкина // Пищевая промышленность. – 2005. – № 11. – С. 74-75.
89. Лемешева М. Аминокислотное питание птицы / ГУ КК «Кубанский сельскохозяйственный ИКЦ». [Электронный ресурс]: Режим доступа: www.ikc-apk.kuban.ru/otrasli/giv/1201071giv.htm, Свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. рус.
90. Лукошкина В.Г. Влияние аминокислот (метионина и глицина) на функциональное состояние эритроцитов и уровень окислительных процессов в организме кур. Автореф. дисс...канд. биол. наук. – Оренбург, 1973. – 20 с.
91. Химический состав пищевых продуктов: Справочник. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 327 с.
92. Тимошкина Е.А. Технология производства низина. ABC Referats Московская коллекция Referats. [Электронный ресурс]: Режим доступа: рб.ru/referats/content/39/240-0715.zip/240_0715_doc.htm, Свободный. – Заглавие с экрана. –Яз. Рус.
93. Набиев А. М. Клинико-иммунобиохимическое обоснование

диагностики и мониторинга закрытоугольной глаукомы: Дис. ... докт. мед. наук. – Москва, 2007. – 270 с.

94. Интернет компания «Интер-справка» Каталог ресурсов. [Электронный ресурс]: Режим доступа: www.isi.ru/muuscle/fu_17.htm, Свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. рус.

95. Чичибабин, А. Е. Основные начала органической химии: в 2-х т. / А.Е. Чичибабин. – М. : Госхимиздат., 1963. – Т. 1. – 910 с.

96. Давидова, Е. Г. К теории статики сорбции аминокислоты на ионитах / Е.Г. Давидова, Рачинский В.В. // Теория ионного обмена и хроматографии : сб. науч. тр. / М. : Наука, 1968. – С. 100-111.

97. Каррер, П. Курс органической химии / перевод с нем. В.Э. Вассерберга, Э. М. Левиной, Л. Д. Родионовой; под ред. М. Н. Колосова. – Л. : Госхимиздат., 1962. – 1216 с.

98. Винарский, В. А. Некоторые особенности термодинамики обмена органических ионов на макропористых катионитах / В.А. Винарский, Г.Л. Старобинец, А.С. Липницкая // Изв. АН БССР. Сер. хим. – 1976. – № 5. – С.123-124.

99. Селеменев, В. Ф. Сорбция тирозина катионитом КУ–2×8 / В.Ф. Селеменев, А.А. Загородний, Г.Ю. Орос., И.В. Строителева // Изв. вузов. Пищевая технология. – 1983. – № 5. – С. 38–42.

100. Котова, Д. Л. Термодинамические характеристики сорбции цистеина на сульфокатионите КУ-2-8 / Д. Л. Котова, О. И. Рожнова, В. Ф. Селеменев, Д. С. Бейлина // Журн. физ. химии. – 2001. – Т. 75, № 7. – С. 1292-1295.

101. Feitelson, J. Chromatography of dipolar ion. Activity coefficients of amino acids and peptides in ionexchange resins / J. Feitelson // *Arch. Biochem. and Biophys.* – 1969. –vol. 79, – P.177-186.

102. Либинсон, Г. С. Сорбция органических соединений ионитами / Г.С. Либинсон. – М. : Медицина, 1979. –182 с.

103. Ионный обмен и иониты / под ред. Г. В. Самсонова, Н. И. Никитина – Л. : Наука, 1970. – 334 с.

104. Толмачев, А. М. Описание адсорбционных равновесий / А. М. Толмачев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т.9, вып.1 – С. 5-32.
105. Самсонов, Г. В. Ионный обмен. Сорбция органических ионов / Г.В. Самсонов, Е.Б. Тростянская, Г.Э. Елькин. – Л. : Наука, 1969. – 336 с.
106. Самсонов, Г. В. Термодинамическая теория сорбции ионов органических веществ / Г.В. Самсонов, А.А. Селезнева // ДАН СССР. – 1962. – Т. 143, № 4. – С. 919–921.
107. Zammouri Amel. Ion-exchange equilibria of amino acids on strong anionic resins //Zammouri Amel, Chanel Simone, Mahr Laurence // Ind and Eng. Chem Res. – 2000. – Т. 39, № 5. – С. 1397–1409.
108. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот / В. Ф. Селеменев, В. Ю. Хохлов, О. В. Бобрешова и др. - Москва : Стелайт, 2002. - 298 с.
109. Feitelson, J. Specific effects in the interaction between ion-exchange resins and amino acid cations. Influence of resin cross-linkage / J. Feitelson // J. Phys. Chem. – 1963. – vol. 67, № 12. – P. 2544 – 2547.
110. Carsten, M. E. The ion-exchange behavior of some neutral amino acids / M.E. Carsten, R.K. Cannan // J. Am.Chem. Soc. – 1952. – vol.74, № 23. – P. 5950-5955.
111. Савицкая, Е. М. Сорбция аминокислот сульфокатионитами в тройной системе / Е.М. Савицкая, П.С. Ныс // Ионнообменная технология: сб. науч. тр. – М. : Наука, 1965. – С. 130–135.
112. Ныс, П. С. Ионный обмен в системах Н-сульфокатионит – раствор аминокислоты при различных значениях рН / П.С. Ныс, Е.М. Савицкая // Ионнообменная технология: сб. науч. тр. – М. : Наука, 1965. – С.151-156.
113. Самсонов, Г. В. Механизм сорбции диполярных ионов ионитами / Г.В. Самсонов, Н.П. Кузнецова // ДАН СССР. – 1957.– Т. 115. – С. 351–353.
114. Самсонов, Г. В. Особенности сорбции диполярных ионов ионнообменными смолами / Г.В. Самсонов // Хроматография, ее теория и применение: сб. науч. тр. – М. :Изд-во АН СССР, 1959. – с. 91-99.
115. Самсонов, Г. В. Уравнение изотермы сорбции аминокислот на

водородных формах ионообменных смол / Г.В. Самсонов, Н.П. Кузнецова // Коллоидн. журн. – 1958. – Т. 20, № 2. – С. 209-213.

116. Самсонов, Г. В. Ионный обмен и его применение: сб. науч. тр. / М.:Изд-во АН СССР, 1959.

117. Калниньш, К. К. Изучение инфракрасных спектров аминокислот в сорбированном состоянии / К.К. Калниньш, Б.В. Москвичев, Дмитренко Л.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1965. – №10. – С. 1897–1899.

118. Ныс, П. С. Сорбция цвиттерлиттов карбоксильными катионитами / П.С. Ныс, Е.М. Савицкая // Журнал физич. химии. – 1969. – Т. 43, № 6. – С. 1536-1540.

119. Seno M., Jamabe T. // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1960. – vol. 33, № 11. – P. 1532 – 1536.

120. Seno M. Ion-exchange behavior of amino acids / M. Seno, T. Jamabe // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1961. – vol. 34, № 7. – P. 1021-1026.

121. Физико-химические методы изучения, анализа и фракционирования биополимеров / под ред. Г.В. Самсонова. – М.-Л. : Наука, 1966. – 341 с.

122. Ануфриева, Е. В. Исследование сетчатых полиэлектролитов на основе акриловой и метакриловой кислот методом поляризованной люминесценции / Е.В. Ануфриева, В.Д. Паутов, Н.П. Кузнецова, Р.Н. Мишаева // Высокомолекулярные соединения (Б). – 1981. – Т. 23, № 7. – С. 557-558.

123. Haynes, J. L. – J. Colloid and Interface Sci. – 1968. – Vol. 26, № 2. – P. 255– 257.

124. Самсонов, Г. В. Изменение термодинамических функций при сорбции аминокислот сульфосмолами в водородной форме / Г.В. Самсонов, Н.П. Кузнецова, Б.В. Москвичев // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1964. – № 3. – С. 578-580.

125. Немцова, Н. Н. Сорбция фенилаланина сульфокатионитом с различным содержанием сшивающего агента / Н.Н. Немцова, В.А. Пасечник, Г.В. Самсонов // Журн. физ. химии. – 1973. – Т. 47, № 9. – С. 2398-2400.

126. Пасечник, В. А. Связь коэффициентов активности комплексов в

сетчатых полиэлектролитах с различными типами межionных взаимодействий / В. А. Пасечник, Н. Н. Немцова, Г. В. Самсонов // Журн. физ. химии. – 1974. – Т. 48, № 8. – С. 1993-1997.

127. Пасечник, В. А. Изучение термодинамики взаимодействия дипольных ионов со сшитыми полиэлектролитами / В. А. Пасечник, Н. Н. Немцова, А. К. Терк, Г. В. Самсонов // Жур. физ. химии. – 1976. – Т. 50, № 9. – С. 2235-2239.

128. Feitelson, J. Specific effects in the interaction between ionized gels and amino acids / J. Feitelson // Biochim. et biophys. acta. – 1963. – vol. 66, № 2. – P. 229-233.

129. Feitelson, J. Interaction of dipolar ions with ionized polymers/ Electrostatic and specific effects / J. Feitelson // J. Phys. Chem. – 1961. – vol.65, №6. – P. 975-978.

130. Ныс, П. С. Методы расчета и экспериментальное определение констант равновесия в системах аминокислота-ионит / П.С. Ныс, Е.М. Савицкая, Б.П. Брунс // Теория ионного обмена и хроматографии: сб. науч. тр. – М. : Наука, 1968. – С. 90-100.

131. Савицкая Е. М., Ныс П.С., Булычева М.С. // Хим.-фармацевт. журн. – 1969. – Т. 3, № 7. – С. 32-38.

132. Булычева, М. С. О прогнозировании хроматографического деления веществ на основании констант межфазного равновесия / М.С. Булычева, П.С. Ныс, Е.М. Савицкая // Ионный обмен и хроматография. – Воронеж, 1971. Ч. 1. – С. 41-42.

133. Савицкая, Е. М. Выбор условий выделения амфолитов на ионитах разной природы / Е.М. Савицкая, П.С. Ныс, М.С. Булычева// Ионный обмен и хроматография. – Воронеж, 1971. Ч. 1. – С. 77-78.

134. Булычева, М. С. Метод расчета сорбции амфолита с учетом необменного электролита / М.С. Булычева, П.С. Ныс, Е.М. Савицкая // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, № 12. – С. 3099-3101.

135. Ныс, П. С. Спектрофотометрический метод определения константы ионизации слабого электролита в ионите / П. С. Ныс, Е. М. Савицкая // ДАН СССР. – 1967. – Т. 176, № 4. – С. 873-875.

136. Капуцкий, Ф. Н. Молекулярная сорбция алифатических α -аминокислот карбоксильными ионитами из бинарных водно-этанольных растворов / Ф. Н. Капуцкий, Т. Л. Юркштович, Г. Л. Старобинец и др. // Журн. физ. химии. – 2000. – Т. 74, № 2. – С. 277-282.
137. Zhang, Yi. Isothermal titration calorimetry measurement of Ni (II) and Cu (II) binding to his, GlyGlyHis, HisGlyHis and bovine serum albumin: critical evaluation / Yi Zhang, Akilesh Shreeram, Dean E. Wilcox // Inorg. Chem. – 2000. – Т. 39, № 14. – С. 3057-3064.
138. Дятлова, Н. М. Комплексоны и комплексонаты металлов. / Н. М. Дятлова, И. Я. Темкина, К. И. Попов. - М. : Химия, 1988. – 544 с.
139. Селеменев, В. Ф. Обменные взаимодействия и адсорбция триптофана на анионите / В. Ф. Селеменев, В. Н. Чиканов, П. Фрелих // Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64, № 12. – С. 3330-3337.
140. Кузнецова, Е. М. Количественное описание термодинамических свойств индивидуальных и смешанных растворов сильных электролитов в различных растворителях в широком интервале концентраций // Журн. физ. химии. – 1993. – Т. 67, № 9. – С. 1765-1775.
141. Хохлов, В. Ю. Физико-химические процессы при неизотермической сорбции ароматических и гетероциклических аминокислот анионитами: дис. ... канд. хим. наук / В.Ю. Хохлов – Воронеж: ВГУ, 1997. – 140 с.
142. Селеменев, В. Ф. Межмолекулярные взаимодействия в системе тирозин-анионит АВ-17 / В.Ф. Селеменев, Д.Л. Котова, А.Н. Амелин, А.А. Загородний // Журн. физ. химии. – 1991. – Т. 65, № 4. – С. 995-1000.
143. Самсонов, Г. В. Избирательность сорбции ионов органических веществ в связи с механизмом сорбции и структурой ионообменных смол / Г. В. Самсонов, А. А. Селезнева, Н. П. Кузнецова и др. // Коллоидн. журн. – 1963. – Т. 25, № 2. – С. 222-228.
144. Maurice, S. O. Adsorption equilibrium modelling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent – cation – exchanged zeolite F-9 / S.O/ Maurice, K. Yoshihiro, A. Ochieng, C. B. Eileen, M. Hitoki // J.

Coll. and Interface Science. – 2004. – V. 279. – P. 341-350.

145. Adnan Özcan, Isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. / Adnan Özcan, E. Mine Öncü, A. Safa Özcan. Kinetics. // Coll. and Serf. A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2006. – V. 277. – P. 90-97.

146. Кокотов, Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. – Москва : Химия, 1970. – 336 с.

147. Wang, N. H–L. Cation Exchange Equilibria of Amino Acids / N. H–L. Wang, Q. Yu, S.U. Kim // React. Polym. – 1989. – V. 11. – P. 261-277.

148. Муравьев, Д. Н. Ионнообменное изотермическое пересыщение растворов аминокислот / Д. Н. Муравьев // Журн. физ. химии. – 1979. – Т. 53, № 2. – С. 438-442.

149. Старобинец, Г. Л. Ионный обмен слабых органических электролитов / Г.Л. Старобинец, И.Ф. Глейм // Журн. физ. химии. – 1965. – Т. 39, № 9. – С. 2188–2192.

150. Селеменев, В. Ф. Гидратация и явление пересыщения аминокислот в ионообменниках / В. Ф. Селеменев, А. А. Загородний, В. А. Угрянская и др. // Журн. физ. химии. – 1992. – Т. 66, № 6. – С. 1555-1566.

151. Давыдова, Е. Г. К теории статики сорбции аминокислот на ионитах / Е. Г. Давыдова, В. В. Рачинский // Теория ионного обмена и хроматографии. – М.: Наука, 1986. – С. 100-111.

152. Угрянская, В. А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов / В. А. Угрянская, Г. А. Чикин, В. Ф. Селеменев, Т. А. Завьялова. – Воронеж: ВГУ, 1989. – 208 с.

153. Лейкин, Ю. А. Потенциометрическое и калориметрическое исследование полиамфолита АНКБ-35 / Ю.А. Лейкин, А.Н. Амелин, Е.Е. Кузнецова, Ж.С. Амелина // Сорбционные и хроматографические процессы. –2001. – Т. 1, вып. 5.– С. 852-856.

154. Пропой, Н. А. Природа каталитических центров медьсодержащего карбоксильного катионита СГ–1М в депротонированной форме / Н. А.

- Пропой, А. Н. Астанина, А. П. Руденко и др. // Теория и практика сорбционных процессов: сб. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1991. – Вып. 21. – С. 95-104.
155. Лысенко, А. А. Металлсодержащие сорбенты для выделения белков, вирусов, иммобилизации клеточных структур / А. А. Лысенко, О. В. Асташкина, О. В. Крюкова и др. // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж. – 1999. – Вып. 24. – С. 65-67.
156. Копылова, В. Д. Ионитные комплексы в катализе / В.Д. Копылова, А.Н. Астанина. – М. : Химия, 1987. –192 с.
157. Даванков, В. А. Лигандообменная хроматография / В.А. Даванков, Дж. Навратил, Х. Уолтон. – М. : Мир, 1989. –294 с.
158. Bellinger, J. F. The separation of peptides from amino acids by ligand exchange chromatography / J.F. Bellinger, N.R. Buist // J. Chromatogr. – 1973. – V. 87. – P. 513-517.
159. Maurer, R. Separation of encephalin degradation products by ligand exchange chromatography // J. Biochem. Biophys. Meth. – 1980. – V. 2. – P. 183.
160. Hemmasi, B. Ligand exchange chromatography of amino acids on nickel Chelex-100 // J. Chromatogr. – 1975. – V. 104. – P. 367.
161. Hemmasi, B. Ligand exchange chromatography of amino acids on copper-, cobalt- and zinc-Chelex-100 / B. Hemmasi, E. Bayer // J. Chromatogr. – 1975. – V. 109. – P. 43.
162. Синявский, В. Г. Разделение нейтральных аминокислот на хелатирующем катионообменнике с иминодиацетатными функциональными группами при получении и анализе биологических препаратов / В.Г. Синявский, А.В. Дзюбенко // В сб.: Рефераты статей. – Рига: ВНИИТЭХИМ. – 1977. – С. 21.
163. Hemdan, E. S. Development of immobilized metal affinity chromatography. II. Interaction of amino acids with immobilized nickel iminodiacetate / E.S. Hemdan, J. Porath // J. Chromatogr. – 1985. – V. 323. – P. 255.
164. Hemdan, E. S. Development of immobilized metal affinity chromatography.

III. Interaction of oligopeptides with immobilized nickel iminodiacetate / E.S. Hemdan, J. Porath // *J. Chromatogr.* –1985. – V. 323. – P. 265.

165. Копылова, В. Д. Энтальпия взаимодействия ионов меди (II) с ионитами КБ-4 и АНКБ-35 и их низкомолекулярными аналогами / В.Д. Копылова, А.Н. Амелин, Ю.С. Перегудов, А.В. Астапов // *Журн. физ. химии.* – 2001. –Т. 75. – № 5. – С. 810-814.

166. Кертман, С. В. Сорбция аминокислот медьсодержащим фосфорнокислым катионитом / С. В. Кертман, Ю. А. Лейкин, А. Ю. Рыбалко // *Сорбцион. и хроматогр. процессы.* – 2001. –Т. 1. – № 3. – С. 386-390.

167. Астапов, А. В. Термохимическое исследование конкурентного комплексообразования в системе ион никеля (II)-аминокислота-ионит АНКБ-35 / А. В. Астапов, А. Н. Амелин, Ю. С. Перегудов // *Журн. неорг. химии.* – 2002. – Т. 47. – № 7. – С. 1130-1133.

168. Копылова, В. Д. Энтальпии взаимодействия ионов Cu (II) с аминокислотами и аминокислотных комплексов меди (II) с амфолитом АНКБ-35 / В. Д. Копылова, Е. Е. Кузнецова, А. Н. Амелин и др. // *Журн. физ. химии.* – 2002. –Т. 76. – № 11. – С. 2070-2073.

169. Friedman H., Schmuckler G. // *Israel Journal of Chemistry.* – 1963. – V. 1. – № 3а. – P. 318.

170. Скороход, О. Р. Лигандная хроматография изомерных аминов / О. Р. Скороход, А. А. Калинина // *Журн. физ. химии.* – 1974. – Т. 48. – № 11. – С. 2830-2833.

171. Хазель, М. Ю. Сорбция ионов меди ионообменниками с монофункциональными группами из аммиачных растворов / М. Ю. Хазель, В.Ф. Селеменев, Н. В. Соцкая, В. П. Малкин // *Теория и практика сорбционных процессов.* – Воронеж. – 1999. – Вып. 24. – С. 99-102.

172. Скороход, О. Р. Исследование устойчивости комплексов с противоионом в фазе сульфокатионита / О. Р. Скороход, А. А. Калинина // *Журн. физ. химии.* – 1975. – Т. 49. – № 2. – С. 317-320.

173. Вишневецкая, Г. П. Исследование методом ЭПР комплексообразования

- меди (II) с аминокарбоксильными амфолитами и мономерными аминокислотами / Г. П. Вишневецкая, Л. С. Молочников, Р. Ш. Сафин и др. // Координ. химия. – 1982. – Т. 8. – Вып. 6. – С. 741-744.
174. Семенов, В. Н. Комплексообразование и окислительно-восстановительные процессы в водных растворах хлорида меди (II) и тиомочевинны / В. Н. Семенов, А. В. Наумов // Журн. неорг. химии. – 2001. – Т. 46. – № 8. – С. 427-431.
175. Гаврилов, К. Н. Биядерные комплексы на базе фосфитоаминов / К. Н. Гаврилов // Журн. неорг. химии. – 1994. – Т. 39. – № 1. – С. 454-458
176. Гаврилов, К. Н. Полиядерные комплексы платины (II) с мостиковыми аминоканоидофосфитами / К. Н. Гаврилов, И. С. Михель, Г. И. Тимофеева и др. // Журн. неорг. химии. – 1995. – Т. 40. – № 6. – С. 954-960.
177. Бек, М. Исследование комплексообразования новейшими методами / М. Бек, И. Надьпал. – М. : Мир, 1989. – 411 с.
178. Васильев, В. П. Термодинамические свойства растворов электролитов / В. П. Васильев. – М. : Высш. шк., 1982. – 320 с.
179. Иванов, В. А. Дифференциальная энтальпия обмена ионов на селективных ионитах. / В.А. Иванов, В.И. Горшков, О.Т. Гаврилина, Е. А. Илюхина // Журн. физ. химии. – 2007. – Т.81. – № 10. – С. 1776-1780.
180. Flogel, M. Mikrokolorimetrija // Kemija v industriji. 1972. – V. 21. № 5. – P. 249.
181. Кальве, Э. Микрокалориметрия. / Э. Кальве, А. Прат. – М. : ИЛ, 1963. – 477 с.
182. Калориметрия. Теория и практика / Пер. с англ. В. Хеммингер, Г. Хёне, М. : Химия, 1990. 176 с.
183. Привалова Н. И., Смирнова Л. С., Воробьев А. Ф. // Жур. физ. химии, 1975 –Т. 50, – С. 1334.
184. Бывальцев, Ю. А., Методика определения энтальпий растворения в калориметре с многоампульным устройством. Современные проблемы термодинамики растворов / Ю. А. Бывальцев, С. И. Куличенко, Б. Г.

- Перельгин и др. // Труды Московского химико-технологич. ин-та им. Д.И. Менделеева, 1987. – вып. 148. – с. 93.
185. Prosen E. J., Kilday M. V. // J Res. nat. Bur. Standards (U.S.A.), – 77a – 1973 – p. 179.
186. Скуратов, С. М. Термохимия. / С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев. – М.: Изд.МГУ. – 1966. – 434 с.
187. Воробьев, А. Ф., Достижения и проблемы термохимии растворов электролитов в различных растворителях / А. Ф Воробьев, А. С. Монаенкова // Доклады X всесоюзной конференции «Проблемы калориметрии и химической термодинамики», – Черногоровка, 1984. – Т. 1, часть 1, – С. 35.
188. Bissengaliyeva, M. R. An experimental determination of copper heat capacity by the method of low-temperature adiabatic calorimetry / M. R Bissengaliyeva, N. S. Bekturganov, D. B Gogol // XVI International Conference of Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007) Suzdal, July 1-6, – 2007, – Abstracts, V. I. – P. 12.
189. Paulechka, Y. U. Calorimetric and ir study of polymorphism in crystals of bistriflamide ionic liquids / Y. U. Paulechka, A. A. Strechan, G. J. Kabo, A. V. Blokhin // XVI International Conference of Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007) Suzdal, July 1-6. – 2007. – Abstracts, V. I. – P. 202.
190. Terzijan T. V., Calorimetric studying of cross-linking polymeric nanocomposite / T. V. Terzijan, A. P. Safronov, T. M. Unusova, U. G. Kondrashova // XVI International Conference of Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007) Suzdal, July 1-6. – 2007. – Abstracts, V. II. – P. 482.
191. Sharikov, F. Y., Hydrothermal synthesis of chrysotile structure inorganic nanotubes as investigated with applying Calvet calorimetry / F. Y Sharikov, E. N. Korytkova, V. V. Gusarov // XVI International Conference of Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007) Suzdal, July 1-6. – 2007. – Abstracts, V. II. – P. 395.
192. Попов, М. М. Термометрия и калориметрия. / М.М. Попов. – М. : МГУ. – 1954. – 942 с.

193. Амелин, А. Н. Калориметрия ионообменных процессов. / А. Н. Амелин, Ю. А. Лейкин – Воронеж: Из-во госуниверситета. – 1991. – 102 с.
194. Kokotov, Y. A. Generalized thermodynamic theory of ion-exchange isotherm / Y. A. Kokotov // *Solv. Extr. And ion Exch.* – 1999. – 17, № 4. – С. 1001-1082.
195. Походун, А. И. Экспериментальные методы исследований. Измерения теплофизических величин / А. И. Походун, А. В. Шарков. – СПб: СПб ГУ ИТМО, 2006. – 87 с.
196. Колесов, В. П. Основы термохимии / В. П. Колесов. – Изд. МГУ, Москва. – 1996. – 207 с.
197. Олейник, Б. Н. Точная калориметрия / Б. Н. Олейник. – Изд. Стандартов, Москва. – 1973. – 208 с.
198. Яцимирский, К. Б. Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. / К. Б. Яцимирский, Я. Д Лампека. – Киев: Наукова думка, 1985.– 221 с.
199. Herrington, G. Recommended Reference Materials for Realization of Physicochemical Properties. Comission on physicochemical measurement and standard IUPAC / G. Herrington. // *Pure & Applied Chemistry.* – 1974. – V.40. – P. 400-450.
200. Васильев, В. П. Термохимия комплексных соединений. / В. П. Васильев // *Теор. и эксперим. хим.* – 1991. – Т.27, №.3. – С.278-283.
201. Sekhon, B. S., Singh P. P., Chopra S. L // *Indian J. Chem.* – 1971. - V. 9. – P. 485.
202. Pelletier, S. C. R. // *Hebd. Séances Acad. Sci.* – 1957.– V.245. – P. 160-161.
203. Berezina L. P., Samoilenko V. G., Pozigun A. I. // *Rws. J. Znorg. Chem.* – 1973. – V. 18, – P. 205 -207.
204. Pelletier, S. Complex formation between ferric ion and glycine / *J. Chim. Phys.*- 1960.- Т. 57. – P. 301.
205. Swash, L. M. Thermodynamic stereoselectivity and tridentate co-ordination in the formation of the complexes $[\text{Ni}(\text{D/L-Methionine})_2]$ / L. M. Swash, L. D. Pettit // *Inorg. Chim. Acta.* – 1976. – V. 19. – P. 19.

206. Горболетова, Г. Г. Термодинамические характеристики комплексообразования ионов Ni^{2+} с D, L-треонином в водном растворе / Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, № 7. – С. 1233-1238.
207. Кочергина, Л. А. Термодинамические характеристики процессов образования комплексов ионов кобальта(II) с D, L-треонином в водном растворе / Л. А. Кочергина, Е. Л. Раткова // Журн. физ. химии – 2009. – Т. 83, № 1. – С. 43-50.
208. Кочергина, Л. А. Термодинамика реакций комплексообразования иона никеля(II) с D, L-триптофаном в водном растворе / Л. А. Кочергина, О. В. Платонычева, В. П. Васильев // Химия и хим. технология. – 2004. – Т. 47, вып. 10 – С. 37-38.
209. Васильев, В. П. Термохимическое изучение комплексообразования никеля(II) с этилендиамином в водных растворах / В. П. Васильев, В. А. Бородин // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, № 10. – С. 2636-2639.
210. Шарнин, В. А. Термодинамика ступенчатого комплексообразования никеля(II) с этилендиамином в водно-ацетоновом растворителе / В. А. Шарнин, В. А. Шорманов, Г. А. Крестов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1978. – Т. 21, № 6. – С. 831-836.
211. Термодинамическое исследование водных растворов этилендиамина / В. П. Васильев и др. // Журн. неорган. химии. – 1980. – Т. 25, № 12. – С. 3269-3274.
212. Козловский, Е. В. Термодинамика комплексообразования в системе $Medta^{2-} - Cuen^{2+} - en - H_2O$ (M – Zn, Ni) / Е. В. Козловский, В. П. Васильев, Г. В. Чистякова // Журн. неорган. химии. – 1990. – Т. 35, № 1. – С. 114-116.
213. Козловский, Е. В. Калориметрическое изучение реакций образования смешаннолигандных комплексов Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} с иминодиацетатом и этилендиамином в водном растворе / Е. В. Козловский, Г. В. Чистякова, В. П. Васильев // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, № 4. – С. 853-856.
214. Mita, K. Heats of dilution of aqueous solution of polyethylenimino hydrochloride and sodium polyphosphate and their low molecular weight analogues / K. Mita, T. Okubo, N. Ise // J. Chern. Soc., Faraday Trans. 1. – 1975. –

№ 10. – Р. 1932-1936.

215. Васильев, В. П. Диссоциация этилендиаминтетрауксусной кислоты в смешанных растворителях вода -диметилсульфоксид / В. П. Васильев, Н. К. Гречина, Н. Ю. Бугрова // Журн. общ. хим. – 1984. – Т. 56, № 4. – С. 734-737.

216. Васильев, В. П. Термодинамическое исследование иона кадмия с этилендиаминтетрауксусной кислотой / В. П. Васильев, В. А. Бородин, В. Ю. Фролов // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, № 11. – С. 2850-2853.

217. Васильев, В. П. Термодинамические характеристики реакций образования этилендиаминтетраацетатного комплекса стронция в водном растворе / В. П. Васильев, А. К. Белоногова // Журн. неорган. химии. – 1987. – Т. 32, № 6. – С. 1321-1325.

218. Васильев, В. П. Термохимия реакций этилендиаминтетраацетатов никеля, меди, цинка, кадмия с иминодиацетатом и нитрилотриацетатом в водном растворе / В. П. Васильев, Е. В. Козловский, Г. В. Чистякова // Журн. неорган. химии. – 1987. – Т. 32, № 6. – С. 1521-1522.

219. Васильев, В. П. Термодинамика реакций образования смешаннолигандных комплексов этилендиаминтетраацетатов Cu^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} с глицином в водном растворе / В. П. Васильев, Е. В. Козловский, Г. В. Чистякова // Журн. неорган. химии. – 1986. – Т. 31, № 9. – С. 2303-2307.

220. Термохимическое изучение реакций взаимодействия этилендиаминтетраацетатов Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} с гидроксид-ионом в водном растворе / В. П. Васильев и др. // Журн. неорган. химии. – 1985. – Т. 30, № 6. – С.1457-1460.

221. Васильев, В. П. Термодинамические характеристики реакций образования этилендиаминтетраацетатного комплекса бария в водном растворе / В. П. Васильев, А. К. Белоногова, Г. В. Королева // Журн. неорган. химии. – 1983. – Т. 28, № 5. – С. 1145-1148.

222. Васильев, В. П. Калориметрическое изучение взаимодействия этилендиаминтетраацетатов Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} с иминодиацетатом, нитрилотриацетатом и глицином в водном растворе / В.П. Васильев, Е.В. Козловский,

- Г.В. Чистякова // Журн. неорганической химии. – 1988. – Т. 33, № 6. – С. 1466-1468.
223. Васильев, В. П. Термодинамические характеристики реакций образования координационного соединения никеля с этилендиаминтетраацетатом и глицином в водном растворе / В. П. Васильев, А. К. Белоногова // Журн. неорганической химии. – 1982. – Т. 27, № 8. – С. 2011-2016.
224. Васильев, В. П. Термодинамические характеристики комплексообразования Co^{II} с нитрилотриметилфосфоновой кислотой в водном растворе / В. П. Васильев, Орлова Т. Д. // Журн. неорганической химии. – 1991. – Т. 36, № 6. – С. 1526-1529.
225. Васильев, В. П. Влияние температуры на теплоты образования иминодиацетатных комплексов меди в водном растворе / В. П. Васильев, Л. М. Романова // Журн. неорганической химии. – 1982. – Т. 27, № 7. – С. 1734-1739.
226. Васильев, В. П. Температурная зависимость теплот образования иминодиацетатных комплексов цинка в водном растворе / В. П. Васильев, Л. М. Романова, Н. А. Егорушкина // Журн. неорганической химии. – 1983. – Т. 28, № 8. – С. 1944-1948.
227. Васильев, В. П. Термохимия иминодиацетатных комплексов кобальта(II) в водном растворе / В. П. Васильев, Л. М. Раменская // Журн. неорганической химии. – 1984. – Т. 29, № 12. – С. 3079-3084.
228. Термодинамика реакций комплексообразования иона никеля(II) с иминодиуксусной кислотой. / В. П. Васильев и др. // Журн. неорганической химии. – 1984. – Т. 29, № 12. – С. 3070-3075.
229. Anderegg, G. Komplexe XXXVI. Reaktionsenthalpie und -entropie bei der Bildung der Metallkomplexe der höheren EDTA-Homologen / G. Anderegg // Helv. Chim. Acta. – 1964. – Vol. 47, I. 7. – P. 1801-1814.
230. Васильев, В. П. Термодинамические характеристики образования иминодиацетатных комплексов кальция и магния в водном растворе / В. П. Васильев, Л. М. Раменская, Н. А. Шабанова // Журн. неорганической химии. – 1988. – Т. 33, № 5. – С. 1110-1115.

231. Васильев, В. П. Термохимия комплексообразования кобальта(II) с α -оксиэтилениминодиуксусной кислотой в водном растворе / В. П. Васильев, Л. М. Раменская // Журн. неорганической химии. – 1986. – Т. 31, № 10. – С. 2588-2593.
232. Васильев, В. П. Калориметрическое определение тепловых эффектов образования комплексов цинка(II) с α -оксиэтилиминодиуксусной кислотой в водном растворе / В. П. Васильев, Л. М. Раменская // Журн. неорганической химии. – 1987. – Т. 32, № 8. – С. 1911-1915.
233. Васильев, В. П. Термодинамические характеристики реакций образования β -оксиэтилиминодиацетатных комплексов никеля(II) в водном растворе / В. П. Васильев, Л. М. Раменская, Н. В. Булыгина // Журн. неорганической химии. – 1988. – Т. 33, № 4. – С. 932-936.
234. Васильев, В. П. Взаимодействие в системе Mg^{2+} - ОЭДФК - Na^+ - H_2O / В. П. Васильев, Е. В. Козловский, Г. Б. Марьина // Журн. неорганической химии. – 1985. – Т. 30, № 1. – С. 36-40.
235. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования Ca^{2+} и Mg^{2+} с оксиэтилидендифосфоной кислотой в водном растворе / В. П. Васильев, Е. В. Козловский, Г. Б. Марьина и др. // Журн. неорганической химии. – 1984. – Т. 29, № 8. – С. 1943-1947.
236. Термодинамика реакций комплексообразования оксиэтилендифосфоной кислоты с Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} в щелочной области / В. П. Васильев и др. // Журн. неорганической химии. – 1980. – Т. 31, № 4. – С. 856-862.
237. Васильев, В. П. Термодинамика реакций образования биядерных комплексов магния и кальция с оксиэтилидендифосфоной кислотой / В. П. Васильев, Е. В. Козловский, Г. Б. Марьина // Журн. неорганической химии. – 1986. – Т. 31, № 9. – С. 2227-2231.
238. Термохимия моноядерных комплексов ОЭДФК с цинком(II) в водном растворе / В. П. Васильев, Е. В. Козловский, Г. Б. Марьина и др. // Журн. неорганической химии. – 1987. – Т. 32, № 8. – С. 1916-1920.

239. Васильев, В. П. Приближенный расчет термодинамических констант нестойкости комплексных соединений / В. П. Васильев // Теорет. и эксперим. химия. – 1966. – Т. 2, № 3. – С. 353-358.
240. Васильев, В. П. Термодинамика реакций комплексообразования оксиэтилидендифосфоновой кислоты с Cu^{II} в водном растворе / В. П. Васильев, Е. В. Козловский // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, № 2. – С. 376-380.
241. Princz, E. Thermal behavior of lanthanide complex of 1,3-propanediaminetetramethylenephosphonic acid / E. Princz, K. Mogyorósi, I. Labad // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2004. – Vol. 77, № 3. – P. 767-776.
242. Васильев, В. П. Термодинамические характеристики реакций взаимодействия Mg^{2+} с нитрилотриметилфосфоновой кислотой в водном растворе / В. П. Васильев, Т. Д. Орлова, С. А. Кузнецова // Журн. неорган. химии. – 1987. – Т. 32, № 8. – С. 1817-1820.
243. Термодинамика реакций комплексообразования иона кальция с нитрилотриметилфосфоновой кислотой / В. П. Васильев, Т. Д. Орлова, О. Г. Ряскова и др. // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т. 33, № 3. – С. 576-580.
244. Васильев, В. П. Термодинамика образования комплексов Sr^{2+} и Ba^{2+} с нитрилотриметилфосфоновой кислотой / В. П. Васильев, Т. Д. Орлова, С. А. Кузнецова // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т. 33, № 11. – С. 2768-2771.
245. Васильев, В. П. Термохимия взаимодействия иона Zn^{2+} с нитрилотриметилдифосфоновой кислотой в водных растворах / В. П. Васильев, Т. Д. Орлова // Журн. неорган. химии. – 1990. – Т. 35, № 6. – С. 1542-1545.
246. Леденков, С. Ф. Термодинамические характеристики комплексообразования никеля (II) с глицинат-ионом в водном растворе диметилсульфоксида / С. Ф. Леденков В. А. Шорманов, В. А. Шарнин // Журн. физ. химии. – 1996. – Т. 70, № 10. – С. 1768-1771.
247. Яцимирский, К. Б. Хелатный, полихелатный и макроциклический эффекты / К. Б. Яцимирский // Теорет. и эксперим. химия. – 1980. – Т. 16, № 1. – С. 34-40.

248. Достижения и проблемы теории сольватации: Структурно-термодинамические аспекты/ В. К. Абросимов, Ал. Г. Крестов, Г. А Альпер и др. – М.: Наука, 1998. – 247 с.
249. Рясенский, С. С. Термодинамические характеристики комплексообразования N^{d3+} с этилендиамин-N,N-бис(β -окси- α -пропионовой) кислотой / С.С. Рясенский, Т. Д. Орлова, И. Ю. Егорова // Комплексоны и комплексоны. – Тверь : Изд-во госуниверситета, 1990. – С. 4-11.
250. Linear enthalpy relationships between heats of formation of complex compounds and heats of protonation of ligands / L. Huakuan etc. // Inorg. chim. acta. – 1990. – Vol. 175, № 1. – P. 91-98.
251. Kiss, T. Microscopic formation processes of the proton and metal complexes of 2-DOPA / T. Kiss, A. Gergele // Proc. Sth. Conf. Coord. Chem. - Smolenice – Bratislava, 1980. – P. 181-186.
252. Kiraly, R. Aminopolycarboxylates of rare earths. VI / R. Kiraly, I. Toth // J. Inorg. and Nucl. Chem. – 1981. – Vol. 43, № 2. – P. 343-349.
253. Фенелонов, В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. / В. Б. Фенелонов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002.– 414 с.
254. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. / С. Грег, К Синг – М.: Мир, 1984. – 306 с.
255. Копылова, В. Д. Исследование сорбции ионов 3d-металлов фосфорсодержащими ионитами. / В. Д. Копылова и др. // Журн. физ. хим. – 1984. – Т. 58, № 1. – С. 167.
256. Копылова, В. Д. Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди(II) с фосфорсодержащими ионитами. Влияние природы ионита. / В.Д. Копылова и др. // Журн. физ. химии – 1982. – Т. 56, № 4. – С. 899.
257. Выдрина, Т. С. Синтез и свойства новых сетчатых азотфосфорсодержащих полиэлектролитов на акрилатной основе : дис. ...канд. хим. наук / Т. С. Выдрина. – Свердловск, 1990. – 203 с.
258. Кертман, С. В. Термохимические исследования сорбции переходных

металлов полиамфолитами АНКФ-80-7п и АНКФВ-80-7п. / С. В. Кертман и др. // Журн. физ. химии – 1991. – Т. 65. № 11. – С. 3136.

259. Макаров, М. К. Синтез амфотерных ионитов на основе поликонденсационных и полимеризационных анионитов : Ионный обмен и иониты. Сб. статей / М. К. Макаров и др. – Л. : Наука, 1970. – 336 с.

260. Перегудов, Ю. С. Термохимия ионного обмена некоторых неорганических и органических ионов / Ю. С. Перегудов, А. Н. Амелин, В. М. Перельгин // Журн. физ. химии. – 1997. – Т. 71, № 5. – С. 958.

261. Амелин, А. Н. Термохимия взаимодействия комплексообразующих полиэлектролитов с катионами металлов / А.Н. Амелин и др. // Журн. физ. химии. – 1999. – Т. 73. № 2. – С. 271.

262. Berthon, G. Trace metal requirements in total parenteral nutrition / G. Berthon, M. Piktas, M.J. Blais // Inorg. Chim. Acta. – 1984. – V. 93, P. 117-130.

263. Перельгин, В. М. Калориметрическое исследование влияния сшивки на сорбцию ионов меди сульфокатионитами / В. М. Перельгин и др. // Журн. физ. химии. – 1992. – Т. 66, № 7. – С. 1956.

264. Копылова, В. Д. Влияние структурных факторов на энтальпию и термокинетику взаимодействия ионов меди (II) с карбоксильным катионитом КБ-2э / В.Д. Копылова и др. // Сорбцион. и хроматогр. процессы. – 2003. – Т. 3. № 1. – С. 54.

265. Копылова, В. Д. Влияние природы и количества мостикообразователя на энтальпию и скорость сорбции ионов меди (II) карбоксильным катионитом КБ-2 / В. Д. Копылова и др. // Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64, № 11. – С. 3007.

266. Копылова, В. Д. Энтальпия и кинетика сорбции ионов 3d-металлов карбоксильными катионитами / В. Д. Копылова и др. // Журн. прикл. химии. – 1989. – № 7. – С. 1539.

267. Ковалева, Е. Г. Влияние смешанной $H^+ - Na^+$ -формы карбоксильного катионита КБ-2 и рН внутри зерна ионита на состояние ионов Cu (II) и каталитические свойства Cu(II)-содержащих ионитных катализаторов / Е. Г. Ковалева, Л. С. Молочников, И. Н. Липунов // Журн. физ. химии. – 2000. –

Т. 74, № 11. – С. 1403.

268. Копылова, В. Д. Влияние сшивки карбоксильного катионита КБ-2э на процесс сорбции ионов переходных металлов / В. Д. Копылова, А. Н. Амелин, П. Ю. Колобов // Сорбцион. и хроматогр. процессы. – 2002. – Т. 2, № 2. – С. 180.

269. Копылова, В. Д. Энтальпия взаимодействия ионов меди (II) с ионитами КБ-4 и АНКБ-35 и их низкомолекулярными аналогами / В.Д. Копылова и др. // Журн. физ. химии. – 2001. – Т. 75, № 5. – С. 810.

270. Альтшулер, Г. Н. Термодинамика ионного обмена в сульфированном полимере на основе цис-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена / Альтшулер Г.Н. // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, №7. – С. 1159.

271. Аббасов, А. Д. Термодинамика взаимодействия ионов с анионитами / А.Д. Аббасов // XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007), Suzdal, 2007 г. : Abstracts. – V. I. – P. 215.

272. Копылова-Валова, В. Д. Термохимия сорбции катионов меди (II) и цинка (II) волокнистым ионитом ВИОН КН-1 / В.Д. Копылова-Валова и др. // Сорбцион. и хромат. процессы. – 2006. – Т. 6, № 4. – С. 630.

273. Копылова, В. Д. Энтальпии взаимодействия гидроксида поливинилбензилтриметиламмония с аминокислотами в водных растворах / В. Д. Копылова, Ю. С. Перегудов, А. В. Астапов // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, № 5. – С. 848.

274. Копылова, В. Д. Энтальпии взаимодействия ионов Cu (II) с аминокислотами и аминокислотных комплексов меди (II) с амфолитом АНКБ-35 / В. Д. Копылова и др. // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 11. – С. 2070-2075.

275. Астапов, А. В. Термохимическое исследование конкурентного комплексообразования в системе ион никеля (II) – аминокислота – ионит АНКБ-35 / А. В. Астапов, А. Н. Амелин, Ю. С. Перегудов // Журн. неорг. химии. – 2002. – Т. 47, № 7. – С. 1130.

276. Перегудов, Ю. С. Термодинамические характеристик процессов разбавления и смешения растворов поливинилбензилтриметиламмония в

- различных ионных формах / Ю. С. Перегудов, А. Н. Амелин, О. В. Лошак // Высокомолекулярные соединения. – 1998. – Т. 40, № 7. – С. 1224.
277. Овсянникова, Д. В. Энтальпия сорбции глицина из водных растворов карбоксильными катионитами / Д. В. Овсянникова, В. Ф. Селеменев, Л. П. Бондарева и др. // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, № 10. – С. 1887-1890.
278. Овсянникова, Д. В. Энтальпия сорбции глицина из водных растворов на карбоксильных катионитах в медной и смешанных формах / Д. В. Овсянникова, Л. П. Бондарева, В. Ф. Селеменев // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82, № 8. – С. 1552-1555.
279. Овсянникова, Д. В. Равновесная сорбция метионина на карбоксильных катионообменниках из растворов различной кислотности / Д. В. Овсянникова и др. // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 5. – С. 961-966.
280. Бондарева, Л. П. Энтальпия взаимодействия водного раствора метионина с карбоксильными катионитами в медной форме / Л. П. Бондарева, Д. В. Овсянникова, В. Ф. Селеменев // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 6. – С. 1021-1025.
281. Rinaud, M. Etude par microcalorimetrie de la fixation specifique des cation sur les polyelectrolytes anionique. / M. Rinaud, M. Milas, M. Laffond // J. de chimie physique. – 1973. – V.70, № 5. – P. 884.
282. Rinaud, M. Ionic selectivite of Polyelectrolytes in Salt free Solution / M. Rinaud, M. Milas // В кн. "Polyelectrolytes and their Application", Holland, 1975. – V.2. – P.31.
283. Бондарева, Л. П. Тепловые эффекты сорбции на ионообменных материалах / Л. П. Бондарева, Ю. С. Перегудов, Д. В. Овсянникова, А. В. Астапов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, вып. 4. – С. 477-498.
284. Перелыгин, В. М. Термодинамические и термохимические характеристики водных растворов полиэтиленаминометилфосфоновых кислот в протонированной и натриевой формах. / В.М. Перелыгин, А.Н. Амелин, Л. П. Ряскова // Извест. вузов. Химия и хим. технология. – 1993. – №3. – С. 59.

285. Перелыгин, В. М. Термодинамические характеристики протонированных соединений меди(II) с полиэтиленаминометилфосфоновыми кислотами. / В. М. Перелыгин, А. Н. Амелин, Л. П. Ряскова // Извест. вузов. Химия и хим. технология. – 1994. – №5. – С. 62.
286. Амелин, А. Н. Термохимия взаимодействия ионов переходных металлов с фосфорсодержащими комплексонами. / А. Н. Амелин и др. // Журн. неорган. химии. – 1994. – Т. 39, № 6. – С. 974.
287. Перелыгин, В. М. Термодинамическая оценка комплексообразования меди(II) с полиэтиленаминометилфосфоновыми кислотами. / В. М. Перелыгин и др. // Журн. физ. химии. – 1995. - Т. 69, № 6. – С. 1096.
288. Салдадзе, К. М. Химически активные полимеры и их применение. / К. М. Салдадзе. – Л.: Химия, 1969. – 150 с.
289. Синявский, В. Г. Селективные иониты / В. Г. Синявский. – Киев. Техника, 1967. – 168 с.
290. Колобов, П. Ю. Микрокалориметрические исследования сорбции ионов переходных металлов различными ионными формами карбоксильного катионита // П. Ю. Колобов, В. Д. Копылова, А. Н. Амелин // Журн. физ. химии. – 2003. – Т. 77. – № 5. – С. 906-908.
291. Перелыгин, В. М. Калориметрическое исследование влияния сшивки на сорбцию ионов меди сульфокатионитами / В. М. Перелыгин, А.Н. Амелин, Ю.С. Перегудов, С.В. Кертман // Журн. физ. химии. – 1992. – Т. 66. – № 7. – С. 1956-1958.
292. Копылова, В. Д. Влияние структурных факторов на энтальпию и термокинетику взаимодействия ионов меди (II) с карбоксильным катионитом КБ-2э / В. Д. Копылова, А. Н. Амелин, П. Ю. Колобов и др. // Сорбцион. и хроматогр. процессы. – 2003. –Т. 3. – № 1. – С. 54-57.
293. Копылова, В. Д. Влияние природы и количества мостикообразователя на энтальпию и скорость сорбции ионов меди (II) карбоксильным катионитом КБ-2 / В. Д. Копылова, А. И. Вальдман, Д. И. Вальдман др. // Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64. – № 11. – С. 3007-3011.

294. Копылова, В. Д. Энтальпия и кинетика сорбции ионов 3d-металлов карбоксильными катионитами / В. Д. Копылова, А. И. Вальдман, Д. И. Вальдман, Н. В. Портных // Журн. прикл. химии. – 1989. – № 7. – С. 1539-1545.
295. Котова, Д. Л. Физико-химическое состояние воды в сульфокатионообменниках при сорбции аминокислот : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Д. Л. Котова. – Воронеж, 1992. – 22 с.
296. Энциклопедия нефти и газа [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.ngpedia.ru/>.
297. Живая вода – сельскохозяйственное влагозадерживающее средство [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://oobasy.narod.ru/WATER/R_polim.Htm.
298. Dickel, G. Uber das thermodynamische Verhalten von Kunstharz – Kationen – Austauschere bei der Wasseraufnahme / G. Dickel, J. Hartmann // Z. Phys. Chem. N.F. - 1960. - Bd.23, № 1/2. - S. 1-28.
299. Самсонов, Г. В. Ионный обмен и набухание ионитов / Г. В. Самсонов, В. А. Пасечник // Успехи химии. – 1969. – Т.38, вып. 7. – С. 1257-1293.
300. Исследование состояния воды в ионитах Дауэкс-50W и некоторых поликонденсационных ионитах / Н. Н. Немцова, В. А. Пасечник, А. И. Кольцов, Г. В. Самсонов // Коллоидный журнал. – 1976. – Т. 38, вып. 2. – С. 382-385.
301. Трემийон, Б. Разделение на ионообменных смолах : пер. с франц. / Б. Тремийон. – Москва : Мир, 1967. – 431 с.
302. Gregor, H. P. Studies on Ion-exchange Resins. V. Water Vapor Sorption / H. P. Gregor, B. R. Sundheim, K. M. Held, M. H. Waxmann // J. Coll. Sci. – 1952. – Vol. 7, № 5. – P. 511-533.
303. Архангельский, Л. К., Изучение ионообменного равновесия. Обмен ионов на сульфокатионитах с разным содержанием дивинилбензола / Л. К. Архангельский, Е. А. Матерова, Г. В. Кисельгоф // Вестник Ленинградского государственного университета. Сер. хим. – 1965. – № 16. – С. 74-82.
304. Boyd, G. E. Osmotic Free Energies of Ion-exchangers. Thermodynamic

Consideration / G. E. Boyd, B. A. Soldano // *Z. Electrochem.* – 1953. – Bd. 57, № 3. – S. 162-170.

305. Практикум по ионному обмену / Селеменев В. Ф., Славинская Г. В., Хохлов В. Ю., Чикин Г. А. – Воронеж, ВГУ, 1999. – 173 с.

306. Дуров В. А. Термодинамическая теория растворов / В. А. Дуров, Е. П. Агеев. – М.: изд-во УРСС, 2003. – 246 с.

307. Елькин Г. Э. Динамика сорбции двухзарядных ионов производных тетрациклина / Г. Э. Елькин, Г. В. Самсонов, В. Я Воробьева и др. // *Коллоид. журнал.* – 1975. – Т. 37, №1. – С. 29-34.

308. Кисельгоф, Г. В. Влияние обменной емкости на сорбцию паров воды сульфокатионитами / Г. В. Кисельгоф, Л. К. Архангельский, Е. А. Матерова // *Ионный обмен и ионометрия : сборник.* – Ленинград : Изд-во ЛГУ, 1982. – Вып. 3. – С. 27-30.

309. Сорбционно-термохимическое исследование гидратации макропористого сульфокатионита КУ-23 / Е. Ф. Некряч, Н. В. Гороховатская, З. А. Самченко, О. Д. Куриленко // *Украинский химический журнал.* – 1972. – Т. 38, вып. 6. – С. 581-586.

310. Влияние различных факторов на состояние воды и свойства гидрогелей полиэлектролитных комплексов медицинского назначения / И. В. Железнова, А. Р. Рудман, Р. И. Калюжная, Н. В. Венгерова, Б. С. Эльцефон // *Химико-фармацевтический журнал.* – 1988. – № 2. – С. 227-231.

311. Марчевская, Ю. М. Формы связи влаги в ионитах по данным термографического анализа / Ю. М. Марчевская, О. Д. Куриленко // *Журн. физ. химии.* – 1965. – Т. 39, № 11. – С. 2849-2850.

312. Quinke, H. Ueber Imbibition / H. Quinke // *Pfluger's Arch. ges. Physiol.* – 1870. – Bd. 3. – S. 332-338.

313. Ludeking, Ch. Ueber das physikalische Verhalten von Losungen der Colloide / Ch. Ludeking // *Ann. Phys. und Chem. N.F.* – 1888. – Bd. 35. – S. 552-557.

314. Липатов, С. М. Проблемы учения о лиофильных коллоидах / С. М. Липатов. – Минск : Изд-во АН БССР, 1941. – 176 с.

315. Липатов, С. М. Термодинамические свойства высокополимеров / С. М. Липатов, С. И. Меерсон // Коллоиды в процессах пищевой индустрии : сборник / под ред. А. В. Думанского. – Москва : Пищепромиздат, 1946. – С. 121-131.
316. Каргин, В. А. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. – Изд. 2-е. – Москва : Химия, 1967. – 231 с.
317. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров. / А. А. Тагер – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
318. Солдатов, В. С. О состоянии воды, поглощенной анионитом / В. С. Солдатов, Л. В. Новицкая, Г. В. Сосинович // Коллоидный журнал. – 1974. – Т. 36, № 5. – С. 990-992.
319. Крылов, Е. А. Термодинамика гидратации водородной и ряда солевых форм промышленного катионита СГ-1 : дис. ... канд. хим. наук / Е. А. Крылов. – Горький, 1980. – 154 с.
320. Argersinger, W. J. Experimental factors and activity coefficients in ion-exchange equilibria / W. J. Argersinger, A. W. Davidson // J. Phys. Chem. – 1952. – Vol. 56, № 1. – P. 92-96.
321. Myers, G. E. A thermodynamic calculation exchange selectivities / G. E. Myers, G. E. Boyd // J. Phys. Chem. – 1956. – Vol. 60, № 5. – P. 521-529.
322. Эмануэль, И. М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. / И. М. Эмануэль, А. Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1988. – 368 с.
323. Котова, Д. Л. Влияние межфазного переноса воды на энергию Гиббса сорбции ароматических аминокислот на сульфокатионите КУ-2-8 в Н-форме / Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова // Журн. физич. химии. – 2002. – Т. 76, № 7. – С. 1328–1330.
324. Гагарин, А. Н. Влияние агрегатного состояния воды (пар – жидкость) на набухание сшитых гидрофильных полимеров : автореф. дис. ... д-ра хим. наук / А. Н. Гагарин. – Москва, 2011. – 24 с.
325. Schroeder, P. Uber Erstarrungs and Quellenserscheinungen vo Gelatine / P. Schroeder // Z. Phys. Chem. – 1903. – Vol. 45. – P. 75.

326. Wolf, L. K., Uber das Schroedersche Paradoxon / L. K. Wolf, E. H. Buchner // Z. Phys.Chem. – 1915. – Vol. 89. – P. 271.
327. Bankroft, W. L. The action of water vapour on gelatine / W. L. Bankroft // J. Phys. Chem. – 1912. – Vol. 16. – В 5. – P. 395-406.
328. Musty, J. W. The swelling of rubber in liquid and vapor (Schroeder's paradox) / J. W. Musty, R. E. Pattle, P. J. A. Smith // J. Appl. Chem. – 1966. – Vol. 16. – P. 221.
329. White, H. J. The adsorption of water by swelling high polymer materials / H. J. White, H. Bring // Text, Researchs. – 1947. - Vol. 17, № 10. – P. 523-553.
330. Исследование сорбции низкомолекулярных веществ из жидких и парообразных сред на полимерах / А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Л. В. Адамова, Л. К. Колмакова // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 1974. – Т. 16, № 12. – С. 911-913.
331. Гребенников, С. Ф. Сорбция паров ориентированными и не ориентированными полимерами : дис. ... д-ра хим. наук / С. Ф. Гребенников. – Ленинград, 1985. – 24 с.
332. Бунин, В. А. Вода вблизи биологических молекул / В. А. Бунин, А.П. Сарвазян, Д. П. Харакоз // Вода в дисперсных системах. – М., 1989. – С. 49 – 63.
333. Рябой, В. И. Протолитическая диссоциация алкилгидроксиаминовых кислот и их производных / В. И. Рябой, В. А. Шендерович, Е. Ф. Стиженков // Журн. физ. химии. – 1980. – Т. 54, № 5. – С. 1279-1280.
334. Котова, Д. Л. Структурно-обусловленные межчастичные взаимодействия при сорбции аминокислот на сшитом катионообменнике. Дис. ... док. хим. наук / Д. Л. Котова. – Воронеж, ВГУ. – 2004. – 356 с.
335. Амелина, Ж. С. Синтез и исследование Р-, N-содержащих комплексообразующих ионитов: Дис. ... канд. хим. наук. / Ж. С. Амелина – М.: МХТИ, 1974. – 183 с.
336. Казначеев, А. В. Расчет коэффициентов активности и констант ионного обмена в системе триптофан - вода – высокоосновный анионит АВ-17-2П (ОН-форма) с использованием различных подходов / А. В. Казначеев, О.Н.

- Хохлова, В. Ф. Селеменев, В. Ю. Хохлов // Журн. физ. химии. – 2000. – Т. 74, №2. – С. 283-287.
337. О теоретическом описании процессов внутридиффузионной сорбции и десорбции в ионообменных сорбентах / А. Н. Груздева и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, вып.1. – С. 99-105.
338. Чернева, Е. П. Исследования кинетики ионообменной сорбции / Е. П. Чернева, В. В. Некрасов, Н. Н. Туницкий // Журн. физ. химии. – 1956. – Т. 30, № 10. – С. 2185-2189.
339. Федосеева, О. П. Исследования кинетики ионообменной сорбции. II Кинетика обмена с участием водородных ионов / О. П. Федосеева, Е. П. Чернева, Н. Н. Туницкий / Журн. физ. химии. – 1959. – Т. 33, № 4. – С. 936-942.
340. Коротких, О. И. Прогнозирование выходных кривых сорбции аминокислот низкоосновным анионообменником АН-251 / О. И. Коротких, О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов, В. Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, № 5. – С. 603-609.
341. Котова, Д. Л. Влияние температуры на динамические характеристики сорбции пролина и гидроксипролина Н-сульфокатионообменником КУ-2x8 / Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, Е. Г. Давыдова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. - Т. 9, № 2. – С. 241-246.
342. Rosen, J. V. Kinetics of a fixed bed system for solid diffusion into spherical particles / J. V. Rosen // J. Chem. Phys. – 1952. – Vol. 20, № 3. – P. 387-394.
343. Славинская, Г. В. Расчет выходной кривой динамической сорбции триптофана высокоосновным анионитом / Г. В. Славинская, В. Ф. Селеменев, О. Н. Хохлова и др. // Журн. физ. химии.– 2004. – Т. 78, № 8.– С. 1475-1478.
344. Федосеева, О. Н., Туницкий Н. Н., Чернева Е. П. // Исследования в области ионообменной распределительной и осадочной хроматографии : сборник. – Москва : Изд-во АН СССР, 1959. – С. 138.
345. Калиничев, А. И. Нелинейная теория многокомпонентной динамики сорбции и хроматографии / А. И. Калиничев // Успехи химии – 1993. – Т.62, №2. – С. 103 – 124.

346. Хелль, В. Х Теория образования поверхностных комплексов и ее применение для описания многокомпонентных сорбционных динамических систем. / В.Х Хелль, А.И. Калиничев // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 4. – С. 383-403.
347. Калиничев, А. И. Кинетические и динамические хроматографические системы и модели массопереноса. Поведение многокомпонентных концентрационных волн. / А.И. Калиничев // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47. № 6. – С. 570.
348. Алосманов, Р. М. Исследование кинетики сорбции ионов свинца и цинка фосфорсодержащим катионитом. / Р. М. Алосманов // Вестн. Моск. ун-та. Сер 2. Химия. – 2011. – Т. 52, № 2. – С. 145-148.
349. Rosen, J. B. General numerical solution for solid diffusion in fixed beds / J. B. Rosen // Ind. Eng. Chem. – 1954. - Vol. 46, № 8. – P. 1590-1594.
350. Аксельруд, Г. А. Решение обобщенной задачи о тепло- и массообмене в слое / Г. А. Аксельруд // Инженерно-физический журнал. – 1966. - Т. II, № 1. – С. 93-98.
351. Tien, C. Ion exchange kinetics for system of nonlinear equilibrium relationships / C. Tien, G. Thodos // AIChE Journal. – 1959. – Vol. 5, № 3. – P. 373-378.
352. Thomas, H. Heterogeneous ion exchange in a flowing system / H. Thomas // J. Am. Chem. Soc. – 1944. – Vol. 66, № 10. – P. 1664-1666.
353. Корниенко, Т. С. К расчету процесса ионообменного разделения компонентов в колонне с неподвижным слоем ионита / Т. С. Корниенко, Е. А. Загоруйко, Л. П. Бондарева // Вестник Воронежской государственной технологической академии. – 2009. – № 1 (39). – С. 44-47.
354. Кузьминых, В. А. Теория приближенного расчета динамики ионного обмена и хроматографии при смешанно-диффузионной кинетике. I. Приближённая смешанно-диффузионная кинетическая модель / В. А. Кузьминых, В. П. Мелешко // Журн. физ. химии. – 1980, Т. 54. – № 4. – С. 973-978.

355. Weber, T. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers / T. Weber, B. Chakravorti // *AIChE Journal*. – 1974. – № 2. – P. 228-238.
356. Гантман, А. И. Анализ температурной зависимости выходных кривых в ионообменной сорбции / А. И. Гантман // *Журн. физ. химии*. – 1995. – Т. 69, № 11. – С. 2089-2091.
357. Кузьминых, В. А., Чикин Г. Л. // *Теория и практика сорбционных процессов*. – Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1983. – Вып. 16. – С. 3-16.
358. Ионообменные методы очистки веществ / под ред. Г. А. Чикина, О. Н. Мягкого. – Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1984. – 372 с.
359. Бойчинова, Е. С. Исследования кинетики сорбции и селективности ионитов в зависимости от их природы и структуры / Е. С. Бойчинова, Р. Б. Николаева, Н. Г. Максимов, М. П. Баранова // *Журн. прикладной химии*. – 1988. – № 7. – С. 1473-1476.
360. Золотарев, П. П. Проблемы диффузионного массопереноса и сорбции в микрогетерогенных материалах / П. П. Золотарев // *Российский химический журнал*. – 1998. – Т. 42, № 4. – С. 106-112.
361. Н. Н. Туницкий, Е. П. Чернева, В. В. Некрасов // *Журн. физ. химии*. – Т. 30, № 2. – С. 2185-2189.
362. Кокотов, Ю. А. Теоретические основы ионного обмена: сложные ионообменные системы / Ю. А. Кокотов, П. П. Золотарев, Г. Э. Елькин. – Ленинград : Химия, 1986. – 280 с.
363. Долгоносков, А. М. Ионный обмен и ионная хроматография / А. М. Долгоносков, М. М. Сенявин, И. Н. Волощик. – Москва : Наука, 1993. – 221 с.
364. Hwang, Y. L., Helfferich F. G. // *React. Polym.* – 1987. – Vol. 5. – P. 237.
365. Макроскопическая модель кинетики ионного обмена для многокомпонентных систем / А. М. Долгоносков, Р. Х. Хамизов, А. Н. Крачак, А. Г. Прудковский // *Доклады РАН*. – 1995. – Т. 342, № 1. – С. 53-57.
366. Храмцов, Ю. И. О диффузии в ионите с изменением объема / Ю. И. Храмцов, Н. И. Николаев // *Журн. физ. химии*. – 1968. – Т. 42, № 9. – С. 2184–2189.

367. Буренин, А. А. Разрушение сферических гранул ионообменников при набухании / А. А. Буренин, А. А. Селеменев, В. А. Шаруда // Теория и практика сорбционных процессов : сборник. – Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1982. – № 15. – С. 6-13.
368. Жуховицкий, А. А. Газовая хроматография / А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб. – Москва : Гостоптехиздат, 1962. – 442 с.
369. Шай, Г. Теоретические основы хроматографии газов / Г. Шай. – Москва: Изд-во иностр. лит, 1963. – 382 с.
370. Рачинский, В. В. Теория ионного обмена и хроматографии / В. В. Рачинский. – М.: Наука, 1968. – 246 с.
371. Золотарев, П. П. Проблемы динамики сорбции и хроматографии в неподвижных слоях/ П. П. Золотарев // Журн. физ. химии. – 1985. - Т. 59, № 6. – С. 1342-1351.
372. Леонтьева, Л. В. Влияние предварительной однократной обработки ультразвуком сульфокатионита КУ-23п на кинетические параметры сорбции инсулина / Л. В. Леонтьева, Т. А. Черкасова, Ю. А. Лейкин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2002. – Т. 2, вып. 4. – С. 450-456.
373. Мейчик, Н. Р. Метод описания кинетики сорбции на комплексообразующих катионитах с использованием диффузионно-химической модели / Н. Р. Мейчик, Ю. А. Лейкин // Журн. физ. химии. – 1985. – Т. 59, № 1. – С. 149-153.
374. Liderti L. Ion-exchange kinetics in selective systems / L. Liberti, J. A. Marinsky, Y. Marcus ; Marcel Diccer, Inc. // Ion-exchange and solvent extraction. – New York ; Basel. – 1985. – Vol. 9. – P. 175-210.
375. Efendiev, A. A. Structure and sorption kinetics of weak and complex-forming ion-exchangers / A. A. Efendiev, A. T. Shahtahtinskaya, P. Meares // Prociding Int. Conference on theory and practice of ion-exchange. SCI. – Cambridge, 1976. – P. 181-189.
376. Duffy, S. C. Ion-exchange in chabazite. Part 2. Comparison of experimental and theoretical rates of Na/K exchange / S. C. Duffy // J. Chem. Soc. Faraday

Trans. – 1975. – Vol. 71, № 3. – P. 602-609.

377. Solubility and lipophilicity tests of copper (II) complexes of essential of amino acids / A. Cuervas, I. Viera, M. Torre et al. // *Afmidat.* – 1998. – Vol. 55, № 4. – P. 183-185.

378. Николаев, Н. И. Кинетика ионного обмена на смолах / Н. И. Николаев // *Кинетика и динамика физической адсорбции.* – Москва, 1973. – С. 32-38.

379. McCombie, C. W. Ratio of ionic conductivity to trancel diffusion in interstitial migration / C. W. McCombie, A. B. Lidiard // *Phys. Rev.* – 1956. – Vol. 101, № 3. – P. 1210-1211.

380. Знаменский, Ю. П. Исследование механизма переноса ионов в ионообменных мембранах при помощи эффекта Холла / Ю. П. Знаменский, В. И. Малинов, А. И. Касперович // *Журн. физ. химии.* – 1977. – Т. 51, № 3. – С. 740-742.

381. Знаменский, Ю. П. Кинетика ионообменных процессов / Ю. П. Знаменский, Н. В. Бычков. – Обнинск : Изд-во Принтер, 2000. – 204 с.

382. Evaluation of kinetic and thermodynamic parameters of amino acids on modified divinylbenzene-polystyrene resins using a liquid chromatography technique / M. Martines, A. Carrancio, J. L. Casillas et al. // *Ind. And Eng. Chem, Res.* – 1995. – Vol. 34, № 12. – P. 4486-4493.

383. Калиничев, А. И. Изотермическая кинетика и динамика нелинейных сорбционных систем при наличии эффектов взаимного влияния компонентов : дис. д-ра хим. наук / А. И. Калиничев. – Москва, 1985. – 463 с.

384. Nativ, M. Kinetics of ion-exchange processes accompanied by chemical reactions / M. Nativ, S. Goldstein, G. Schmuckler // *J. Inorg Nucl. Chem.* – 1975. – Vol. 37, № 9. – P. 1951-1956.

385. Tao, Zuyi Shell progressive model with changing bulk concentration and echanger volume in ion exchange / Zuyi Tao, Neu Jinlong // *Solv. Ectracton anl ion exchange.* – 1990. – Vol. 8, № 1 – P. 99-115.

386. Салдадзе, К. М. Ионообменные высокомолекулярные соединения / К.М. Салдадзе, А.Б. Пашков, В.С. Титов. – М. : Госхимиздат, 1960. – 356 с.

387. Копылова, В. Д. Энтальпия и кинетика сорбции ионов меди (II) иминодиуксусными полиамфолитами / В. Д. Копылова, Д. И. Вальдман, В. Б. Каргман, А. И. Вальдман // Журн. физ. химии. – 1988. – Т. 62. – № 11. – С. 3026-3032.
388. Блохин, А. А. Исследование избирательных свойств амфолита АНКБ–35 / А. А. Блохин и др. // Журн. прикл. химии. – 1989. – № 5. – С. 981-985.
389. [Электронный ресурс]. – Режим доступа <http://purolite.com>.
390. Purolite S950. Ion exchange resine [Электронный ресурс]. – Режим доступа <http://www.sel.com.tr/disticaret/tr/products/purolite/urunler/s950.pdf>.
391. Емельяненко, А. М. Изучение поверхностных явлений методами цифровой обработки видеоизображений межфазных границ / А. М. Емельяненко // В кн. Современные проблемы физической химии. М.: Изд. дом «Граница», 2005. – с. 210.
392. Шкутина, И. В. Параметры протолиза аминокарбоксильных полиэлектролитов / И. В. Шкутина // Химия: Теория и технология. – Воронеж: ВГУ, 1999. – вып. 1. – с. 125.
393. Якубке, Х.-Д. Аминокислоты. Пептиды, Белки / Х.-Д. Якубке, Х. Ешкайт ; пер. с нем. под ред. Ю. В. Митина. – М. : Мир, 1985 – 456 с.
394. Неорганическая биохимия / под ред. Г. Эйхгорна. – М. : Москва, 1978. – 711 с.
395. Майстер, А. Биохимия аминокислот / А. Майстер. – М. : Иностр. лит., 1961. – 532 с.
396. Ленинджер, А. Основы биохимии / пер. с англ. В.В. Борисова. Под ред. В.А. Энгельгардта, Я.М. Варшавского. – М. : Мир, 1985. – Т.1. –365 с.
397. Досон, Р. Справочник биохимика / Р. Досон и др. – М. : Мир, 1991. – 544 с.
398. Kiss, T Critical survey of stability constants of complexes of glycine / T. Kiss, I. Sóvágó, A. Gergely // Pure & App. Chem. – 1991. – V. 63, №. 4. – P. 597-638.
399. Панюшкин, В. Т. Координационная химия природных аминокислот / В.Т. Панюшкин, Н.Н. Буков, С.Н. Болотин, В.А. Волынкин – М.: Наука, 2007. – 247 с.

400. [Электронный ресурс]. – Режим доступа [http:// biologiya -10. narod. ru/ am. Html](http://biologiya-10.narod.ru/am.html).
401. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. / Л. Белами – М.: Иностранная литература, 1963. – 590 с.
402. Berthon, G. The Stability Constants of Metal Complexes of Amino Acids with Polar Side Chains / G. Berthon. – Pure & App. Chem. – 1995. – V. 67, №. 7. – P. 1117-1240.
403. Swash, L. M. Thermodynamic stereoselectivity and tridentate co-ordination in the formation of the complexes $[\text{Ni}(\text{D/L-Methionine})_2]$ / L. M. Swash, L. D. Pettit // Inorg. Chim. Acta. – 1976. – V. 19. – P. 19.
404. Кнунянц, Л. И. Химический энциклопедический словарь / Л. И. Кнунянц. - М : Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.
405. Капланский, С. Я. Вопросы питания / С. Я. Капланский, Н. Е. Озерецковская, Б. Г. Ширвиндт. – № 6, 1953. – С. 21.
406. Янг Л. Метаболизм соединений серы / Л. Янг, Дж. Моу. – М. : Иностранная литература, 1961. – 196 с.
407. Машковский, М. Д. Лекарственные средства : пособие для врачей. – 12-е изд. / М. Д. Машковский. – М : Медицина, 1993. Ч. 1. – 736 с., Ч. 2. – 688 с.
408. Садовникова, М. С. Применение аминокислот в промышленности и фармакологии / М. С. Садовникова, В. М. Беликов. – М. : ОНТИТЭИмикробиопром, 1977. – 13 с.
409. Гурская, Г. В. Структура аминокислот. / Г. В. Гурская – М.: Наука, 1966. – 159 с.
410. Селезнева, А. А. Изучение равновесных характеристик процессов обмена с участием больших органических ионов / А. А. Селезнева, Г. А. Сипцова, В. Я Воробьева, Г. В. Самсонов // Хим.-фарм. журнал. – 1972. – Т.6, № 10. – С. 47-52.
411. Рошаль, Е. Р. Определение аминокислот в виде комплексов с медью / Е. Р. Рошаль, Н. Г. Демина, А. Ф. Шолин, Н. Ф. Румянцева // Химико-фармацевтический журнал. – 1980. – Т. 14, № 6. – С. 110-114.

412. Казицына, Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии : учеб. пособие для вузов / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – М. : Высшая школа, 1971. – 264 с.
413. Пат. 236629 Рос. Федерация, МПК G 01 N 21/33 Способ определения концентрации метионина в водных растворах / Бондарева Л. П., Овсянникова Д. В., Селеменев В. Ф., Лагутина Е. С.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронеж. Гос. Технол. Академия. – № 2008118451/28; заявл. 13.05.08; опубл. 10.09.09, Бюл. № 25. – 6 с.
414. Нечаев, А. П. Пищевая химия / А. П. Нечаев, С. Е. Траубенберг, А. А. Кочеткова и др. – СПб. : Гиорд, 2001. – 581 с.
415. Sillén, L. G. Stability Constants of Metal-Ion Complexes / L. G. Sillén, A. E. Martell // Special Publication The Chemical Society.– 1971. – P. 17-25.
416. Яцимирский, К. Б. Константы устойчивости комплексов металлов с биополимерами / К. Б. Яцимирский, Е. Е. Крисс, В. Л. Гвяздовская. – Киев : Наук. думка, 1979. – 228 с.
417. Крестов, Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах / Г. А. Крестов – Л. : Химия, 1984. – 272 с.
418. Пешкова, В. М. Аналитическая химия никеля (Аналитическая химия элементов) / В. М. Пешкова, В. М. Савостина. - М. : Наука, 1966. – 103 с.
419. Pauling, L. The Nature of the Chemical Bonds / L. Pauling – London, 1960. – 450 с.
420. Шарло, Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. – Л. : Химия, 1966. – 976 с.
421. Савицкая, Е. М. Ионнообменная технология биологически активных веществ / Е. М. Савицкая, А.Ф. Яхонтова, П.С. Ныс // Ионный обмен. – М., 1981. – С.229.
422. Котова, Д. Л. Исследование гидратационных характеристик фенилаланина и тирозина методами термического анализа / Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев, Д. С. Бейлина и др. // Конденсированные среды и межфазные границы.– 2002. – №. 3. – С. 248-251.

423. Пат. 2377512 Рос. Федерация, МПК G 01 K 19/00. Цифровая автоматизированная схема измерения температуры и тепловой калибровки калориметра переменной температуры / Каданцев А.В., Бондарева Л.П., Гайдин А.А. и др. заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронеж. гос. технол. академия – № 2008131344/28, 29.07.2008, опубл. 27.12.2009. – Бюл. № 36 – 8 с.
424. Пат. 2371685 Рос. Федерация, МПК G 01 K 17/08 Калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой [Текст]: / Бывальцев Ю. А., Хрипушин В. В., Бондарева Л. П., Падалкин Ю.А., Григорова Е.В.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронеж. гос. технол. академия – № 2008126969/28; 27.10.08; опубл. 27.10.09, Бюл. № 30. – 10 с.
425. Пат. 2378629 Рос. Федерация, МПК G01K 17/08 B 15/00 Способ калориметрического определения сорбции веществ из растворов: / Бондарева Л. П., Григорова Е. В, Корниенко Т. С. Веретенникова А. В.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронеж. гос. технол. академия – № 2008142942/28; 29.10.08; опубл. 10.01.10, Бюл. № 1. – 11 с.
426. Кустов А. В., Емельянов А. А., Сыщенко А. Ф. и др. // Журн. физ. химии. – 2006. – Т. 80. № 9. – С. 1724.
427. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Изд.8. Л.: Химия, 1983. – С.46.
428. Черенкова Ю. А. Равновесие и кинетика сорбции алифатических аминокислот из водных растворов на клиноптилолитовом туфе: автореф. дис. ... канд.хим. наук:12.02.09./ Черенкова Ю. А. – Воронеж, 2008. – 22 с. [Электронный ресурс]. – Режим доступа <http://www.aspirant.vsu.ru/ref.php?cand=1342>.
429. Смирнов В. И., Баделин В. Г. // Журн. физ. химии. – 2006. – Т. 80. № 3. – С. 436-440.
430. Селеменев, В. Ф. Определение физико-химических характеристик ионообменных материалов методом ИКС/ В. Ф. Селеменев и др. // Теория и практика сорбционных процессов. – 1989. – Вып. 20. – С. 98-107.
431. Эллиот, А. Инфракрасные спектры и структура полимеров / А. Эллиот.

- М. : Мир, 1972. – 159 с.
432. Карякин, А. В. Состояние воды в органических и неорганических соединениях / А. В. Карякин, Г. А. Кривенцова. – М. : Наука, 1973. – 176 с.
433. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М. : Мир, 1966. – 412 с.
434. Наканиси, К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений / К. Наканиси. - М. : Мир, 1987. – 188 с.
435. Берштейн, И. Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии / И. Я. Берштейн, Ю. Л. Каминский. – Л.: Химия, 1975. – 232 с.
436. Хартли, Ф. Равновесия в растворах / Ф. Хартли, К. Бергес, Р. Оллок. – М.: Мир, 1983. – 360 с.
437. Россотти, Ф. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах / Ф. Россотти, Х. Россотти. – М. : Мир, 1965. – 564 с.
438. Бьеррум, Я. Образование аминов металлов в водном растворе / Я. Бьеррум. – М. : Изд-во иностр. лит., 1961. – 308 с.
439. Влияние гетероатомов на комплексообразующие свойства фосфорилированных производных полиаминов / М. И. Кабачник и др. // Изв. АН СССР. Сер. Химия. – 1967. – № 7. – С. 1501-1506.
440. Ергожин, Е. Е. Комплексообразующие свойства новых полифункциональных анионов на основе полиэтиленполиаминов / Е. Е. Ергожин, Е. Ж. Минлигазиев, Б. Т. Абильсситов // Изв. АН Казах.ССР. Сер. Химия. – 1982. – № 6. – С. 46-51.
441. Комплексообразующие свойства ионитов на основе 8-оксихинина / Б. А. Уткелов и др. // Высокомолекуляр. соединения. – 1978. – Т. 20(А). – С. 471-477.
442. Бондарева, Л. П. Ионообменное выделение глицина из раствора с метионином на пилотной установке / Л. П. Бондарева, В. Ф. Селеменев, А. Е. Небольсин и др. // Химическая технология. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 87-91.
443. Савицкая, Е. М. Константы ионизации слабых электролитов в ионитах и методы их определения / Е. М. Савицкая, П. С. Ныс // Термодинамика ионного обмена. – Минск : Наука и техника, 1968. – С.187-192.

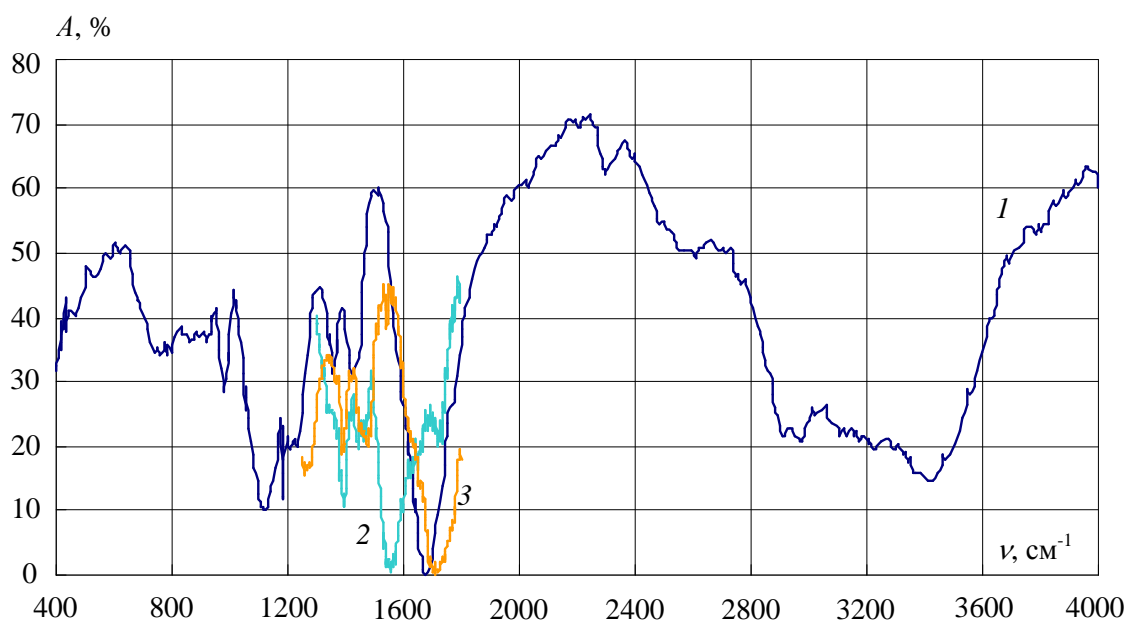
444. Бобкова, Л. А. Равновесие и кинетика сорбции некоторых ионов *d* и *f*-металлов на макросетчатом карбоксильном катионите КБ-2Т / Л. А. Бобкова, Л. Б. Наумова // Материалы IV международной конференции «Химия и химическая технология, биотехнология на рубеже тысячелетий», 2006 – [Электронный ресурс] Режим доступа: [http:// xxt2006/chtd.tpu.ru/uploads,](http://xxt2006/chtd.tpu.ru/uploads,) Свободный – Загл. с экрана.
445. Хохлов, В. Ю. Сорбция ароматических и гетероциклических аминокислот высокоосновными анионообменниками в многокомпонентных системах: дис. ... докт. хим. наук / В.Ю. Хохлов – Воронеж: ВГУ, 2008. – 304 с.
446. Кокотов, Ю. А. Некоторые вопросы теории изотермы ионного обмена. Термодинамика ионного обмена / Ю. А. Кокотов. – Минск : Наука и техника, 1968. – С.92-97.
447. Копылова, В. Д. Влияние ионной силы раствора на комплексообразующие свойства ионитов / В. Д. Копылова, К. М. Салдадзе, В. Б. Каргман и др. // Сорбция и хроматография: Сб. – М: Наука, 1979. – С. 119-123.
448. Муравьев Д. Н. Исследование сверхэквивалентной сорбции цвиттерионов / Д.Н. Муравьев, О.Н. Обрезков // Журн. физ. химии. – 1986. – Т.60, № 2. – С.396-398.
449. Frommel, C. The apolar surface area of amino acids and its empirical correlation with hydrophobic free energy. / C. Frommel // J. Theor. Biol. – 1984. – V. 111 – pp. 247-260.
450. Sweet, R. M. Correlation of sequence hydrophobicities measures similarity in three-dimensional protein structure. / R. M. Sweet, D. Eisenberg // J. Mol. Biol. – 1983. – V. 171 – pp. 479-488.
451. Зеленин, О. Ю., Кочергина, Л. А. // Журн. физ. химии. – 1988. – Т. 77. № 5. – С.780-782.
452. Васильев, В. П. Взаимодействие Cu (II) с глицином и гистидином в воде / В. П. Васильев, Г. А. Зайцева, А. В. Гарфутдинова // Журн. физ. химии. – 1995. – Т.69. – № 3. – С. 506-510.
453. Яцимирский, К. Б. Константы нестойкости комплексных соединений /

- К.Б. Яцимирский, В.П. Васильев. – М. : Изд. АН СССР, 1959. – 311 с.
454. Яцимирский, К. Б. Константы устойчивости комплексов металлов с биополимерами / К. Б. Яцимирский, Е. Е. Крисс, В. Л. Гвяздовская. – Киев : Наук. думка, 1979. – 228 с.
455. Rodante, F. Thermodynamic study of some α -aminoacids bearing different groups in their side-chains / F. Rodante, F. Fantauzzi // *Thermochim. Acta.* – 1989. – V. 144. – P.275.
456. Григорова, Е. В. Равновесия метионина в водных растворах / Е.В. Григорова, Л.П. Бондарева, Т. С. Корниенко // *Журн. общей химии.* – 2010. – Т. 80, № 12. – С. 1988-1992.
457. Аль Ансари, А. С. Полиядерные комплексоны никеля(II) и кобальта(II) с нитрилотриметиленфосфоновой кислотой / А. С. Аль Ансари, Н. В. Аксенова, Т. В. Попова // *Координац. химия.* – 2001. – Т. 27, № 3. – С. 190-192.
458. Изучение магнитных свойств биядерных комплексов с металлофрагментом $\{M_2(\mu-OH_2)(\mu-OOCMe_3)_2\}$ (M= Co(II), Ni(II)) / Т. Б. Михайлова, И. Г. Фомина, А. А. Сидоров и др. // *Журн. неорган. химии.* – 2003. – Т. 48, № 10. – С. 1648-1656.
459. Синтез, строение и некоторые свойства тетрааквацинк (этилендиаминтетраацетатокупрата)-2-водного и тетрааквацинк (этилендиаминтетраацетатоникколата)-2-водного / М. В. Леонтьева, А. Я. Фридман, Н. М. Дятлова и др. // *Журн. неорган. химии.* – 1987. – Т. 32, № 10. – С. 2494-2498.
460. Динамика формирования гетеробиядерных комплексов Co(II) и Ni(II) в водном растворе / Н. В. Заузолкова, О. Г. Комиссар, Т. В. Попова и др. // *Структура и динамика молекулярных систем.* – 2007. – Вып. 1. – С. 423-426.
461. Кабачник, М. И. Фосфорорганические комплексоны / М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Н. М. Дятлова, М. В. Рудомино // *Успехи химии.* – 1974. – Т. 43, № 9. – С. 1554-1574.
462. О некоторых особенностях комплексообразования фосфорорганических комплексонов / Н. М. Дятлова и др. // *Докл. АН СССР.* –

1965. – Т. 161, № 3. – С. 607-610.
463. Митрофанова, Н. Д. Комплексоны никеля(II) и кобальта(II) с этилиминодиметилфосфоновой кислотой / Н. Д. Митрофанова, Б. Х. Кушикбаева, Л. И. Мартыненко, С. А. Ильичев // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, № 1. – С. 128-133.
464. Вода в дисперсных системах / Под ред. Б. В. Дерягина, Чураева Н. В., Овчаренко Ф. Д. и др. – М.: Химия, 1989. – С.31.
465. Михеев, Ю. А. Адсорбция и сольватация воды полимерами / Ю. А. Михеев, Г. Е. Заиков // Российский хим. журнал. – 1999. – Т. 63, № 2. – С. 67-73.
466. Зяблов, А. Н. Гидратация аминокислот и ионообменных мембран в аминокислотных формах и ее влияние на диффузионный транспорт: Дис. ... канд. хим. наук. – Воронеж.: ВГУ, 1999. – 155 с.
467. Селеменев, В. Ф. Некоторые особенности взаимодействия глутаминовой кислоты с анионитом АВ-17-2П / В. Ф. Селеменев, Г. Ю. Орос, Л.А. Огнева и др. // Журн. физ. химии. – 1984. – Т. 58, № 10. – С. 2525-2528.
468. Угрянская, В. А. Состояние воды в ионообменных материалах. Н-форма сульфокатионита КУ-2-8 / В. А. Угрянская, Т. А. Завьялова, В. Ф. Селеменев, Г. А. Чикин // Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64, №1. – С. 181-186.
469. Угрянская, В. А. Состояние воды в ионообменных материалах. Катионит КУ-2-8 в форме щелочных и щелочноземельных металлов / В. А. Угрянская, В. Ф. Селеменев, Т. А. Завьялова, Г. А. Чикин // Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64, № 6. – С. 1637-1641.
470. Гапеев, А. А. Гидратация ионообменника Purolite S950 в депротонированных формах / А.А. Гапеев, Л.П. Бондарева, М.И. Бузин и др. // Журн. физ. химии. – 2013. – Т. 87, № 5. – С. 863-867/
471. Гантман, А. И. Математическая модель смешанно-диффузионной динамики ионообменной сорбции / А. И. Гантман // Журн. физ. химии – 1995. – Т. 69, № 10.– С. 1816-1819.
472. Шервуд, Т. Массопередача / Т. Шервуд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки.– М. : Химия.– 1982.– 696 с.

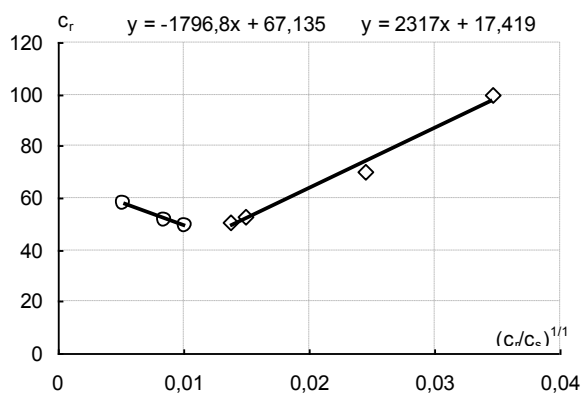
473. Корниенко, Т. С. Массотдача в неподвижных зернистых слоях при больших числах Прандтля // Т. С., Корниенко, М. Х. Кишиневский // Журн. прикл. химии. – 1978 – Т. 51, № 7. – С. 1602-1606.
474. Идельчик, И. Е. Справочник по гидравлическим сопротивлениям / И. Е. Идельчик.– М. : Машиностроение, 1975.– 559 с.
475. Carman, P. C. Flow of gases through porous media / P. C. Carman. – London. – 1956.
476. Crank, J. The Mathematics of Diffusion / J. Crank. – Oxford Univ. Press, New York, 1956. – p. 29.
477. Boyd, G. E. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by zeolites. 2. Kinetics / G.E. Boyd, A.W. Adamson and L.S. Meyers // Journal Chemical Society. – 1947. – V. 69, № 10-11. – P. 2836-2848.
478. Бойд, Д. Е. Хроматография. Метод разделения ионов/ Д. Е. Бойд, А.В. Адамсон, Л.С. Майерс. – М.: Издательство иностранной литературы, 1949. – 333 с.
479. Лыков, А. В. Теория теплопроводности. / А. В. Лыков – М.: Высшая школа, 1967. – с. 600.
480. Зотов, А. П. Исследование массоотдачи в неподвижных зернистых слоях при ламинарном режиме движения / А.П. Зотов, Т.С. Корниенко, М.Х. Кишиневский // Журнал прикладной химии. – 1980. – Т. LIII, № 6. – С. 1307-1310.
481. Левич, В. Г. Физико-химическая гидродинамика. / В. Г. Левич. – М.: Госиздат. физ-мат. лит-ры, 1959. – С. 97.
482. Петухов, Б. С. Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении жидкости в трубах / Б. С. Петухов.– М. : Энергия, 1967.– 412 с.
483. Веницианов, Е. В. Динамика сорбции из жидких сред. / Е. В. Веницианов, Р. Н. Рубинштейн – М.: Наука, 1983. – 240 с.
484. Котова, Д. Л. Особенности динамики сорбции цистеина из растворов, содержащих ароматическую аминокислоту / Д. Л. Котова, О. И. Рожнова, В. И. Юденко // Журн. физ. химии. – 2003. – Т. 77, № 1. – С. 112-115.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

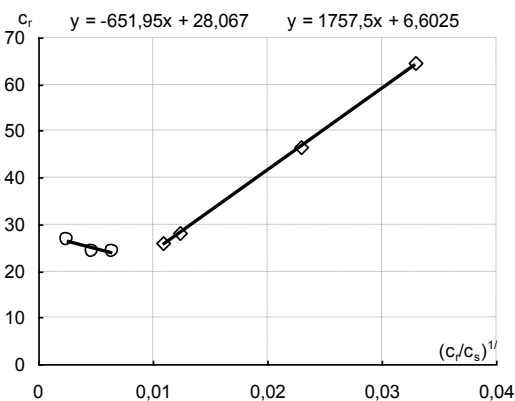


1 – КБ-4 (H⁺); 2 – КБ-4 (Na⁺); 3 – КБ-4 (Cu²⁺)

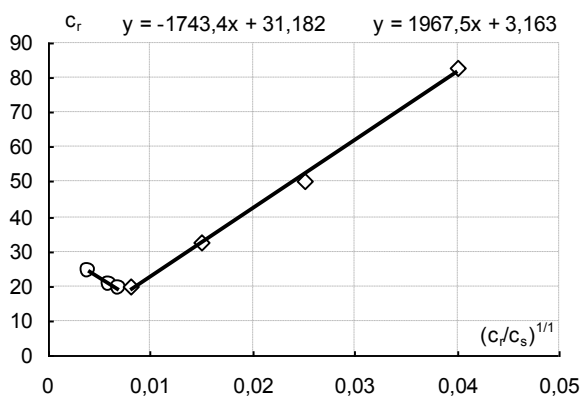
Рисунок А1 – ИК-спектры КБ-4 в различных формах



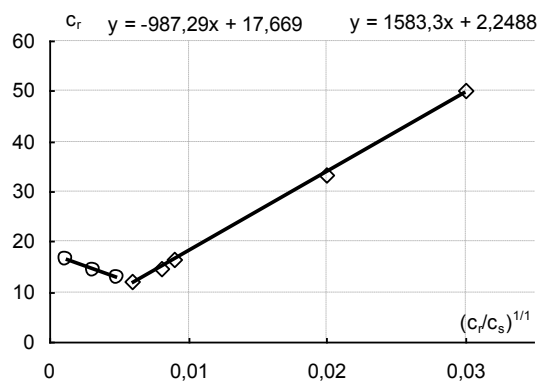
a



б

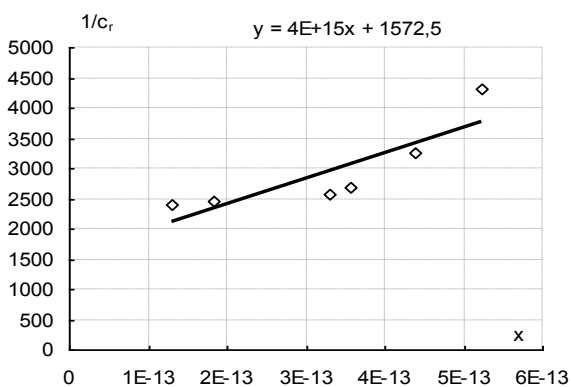


в

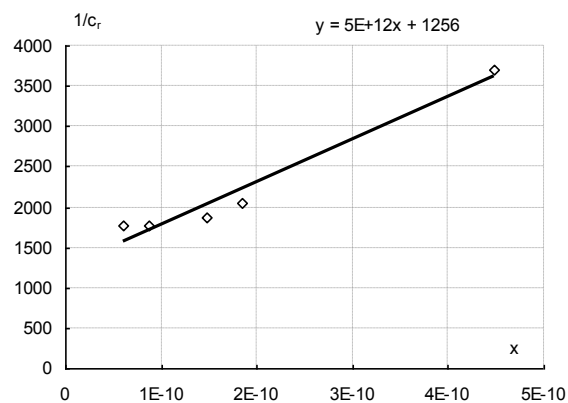


г

Рисунок А2 – Изотермы сорбции в координатах $c_r = f\left[\left(\frac{c_r}{c_s}\right)\right]$ катионов (*а, б*) и анионов (*в, г*) глицина на КБ-2 (H^+) (*а, в*) и КБ-4 (H^+) (*б, г*)



a



б

Рисунок А3 – Изотермы сорбции биполярных ионов глицина на КБ-2 (H^+) (*а*) и

КБ-4 (H^+) (*б*) в координатах уравнения (3.10), где $x = \frac{C_{H^+}^2 + K_1 \cdot C_{H^+} + K_1 \cdot K_2}{C_{S^{\pm}} \cdot C_{H^+}}$.

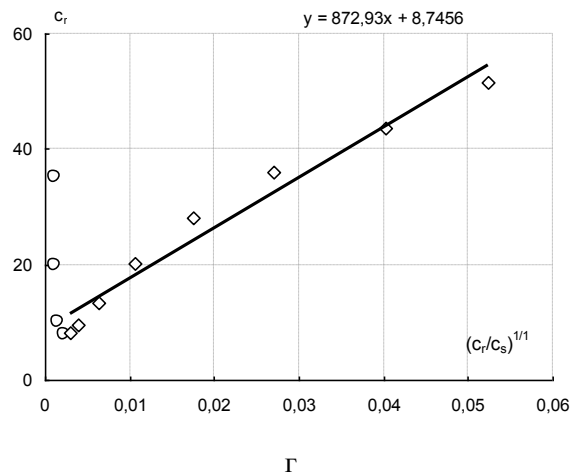
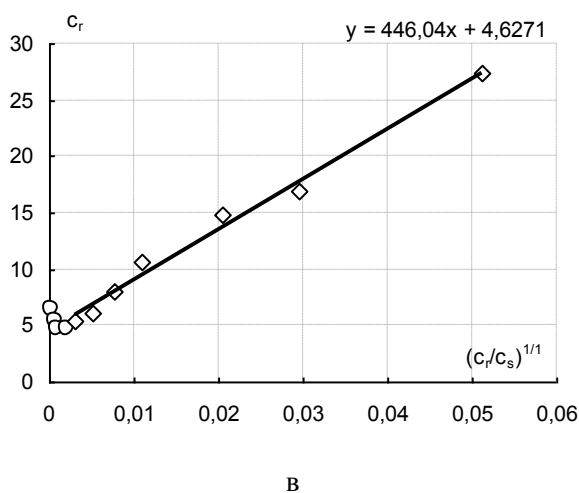
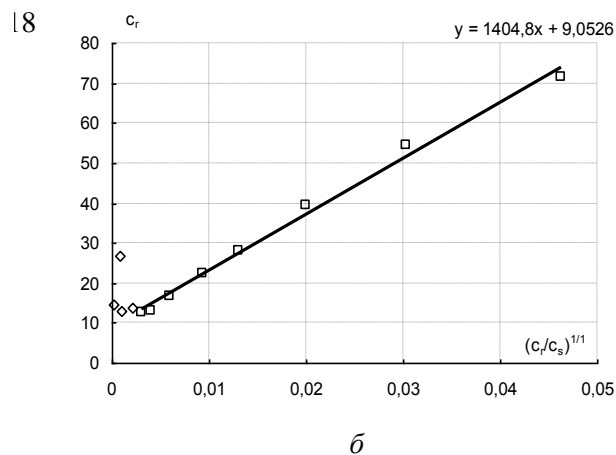
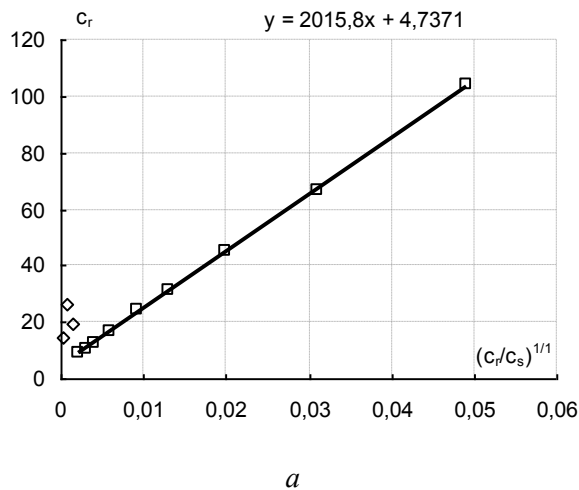


Рисунок А4 – Изотермы сорбции в координатах $c_r = f\left[\left(\frac{c_r}{c_s}\right)\right]$ биполярных ионов ($a, б$), и анионов ($в, г$) метионина на КБ-2 (H^+) ($a, в$) и КБ-4 (H^+) ($б, г$).

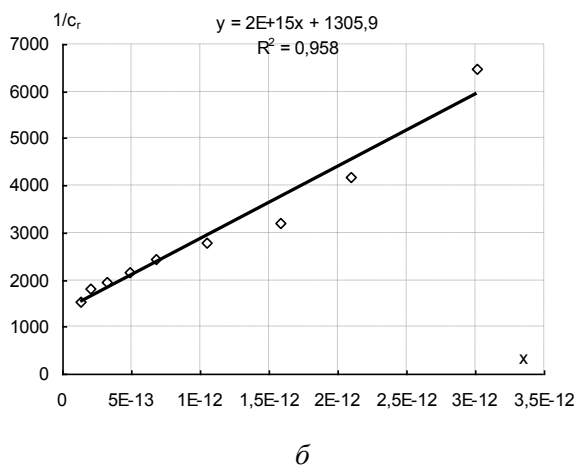
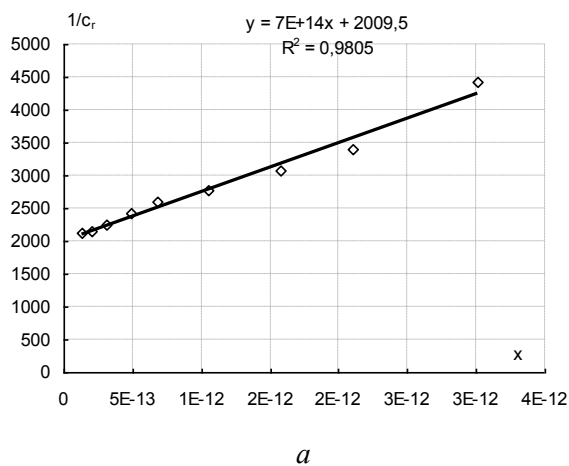
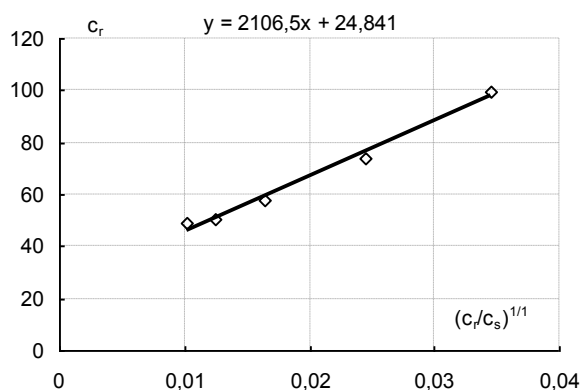
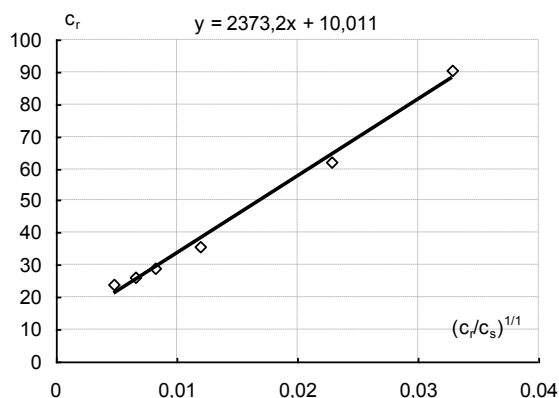


Рисунок А5 – Изотермы сорбции биполярных ионов метионина на КБ-2 (H^+) (a) и КБ-4 (H^+) ($б$) в координатах уравнения (3.10), где $x = \frac{C_{H^+}^2 + K_1 \cdot C_{H^+} + K_1 \cdot K_2}{C_{S^\pm} \cdot C_{H^+}}$.

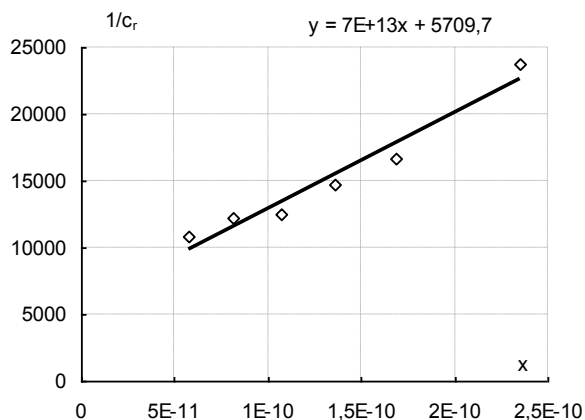


a

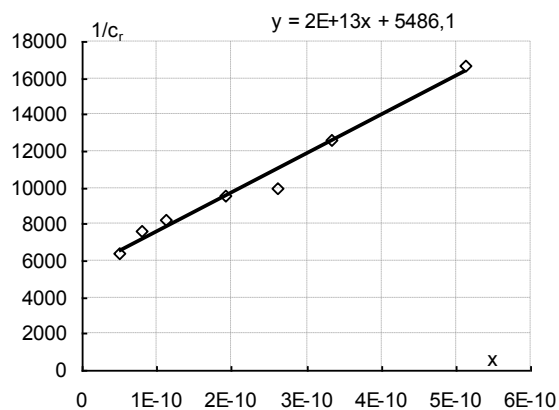


б

Рисунок А6 – Изотермы сорбции в координатах $c_r = f\left[\left(\frac{c_r}{c_s}\right)\right]$ анионов глицина на КБ-2 (Na^+) (*a*) и КБ-4 (Na^+) (*б*).



a

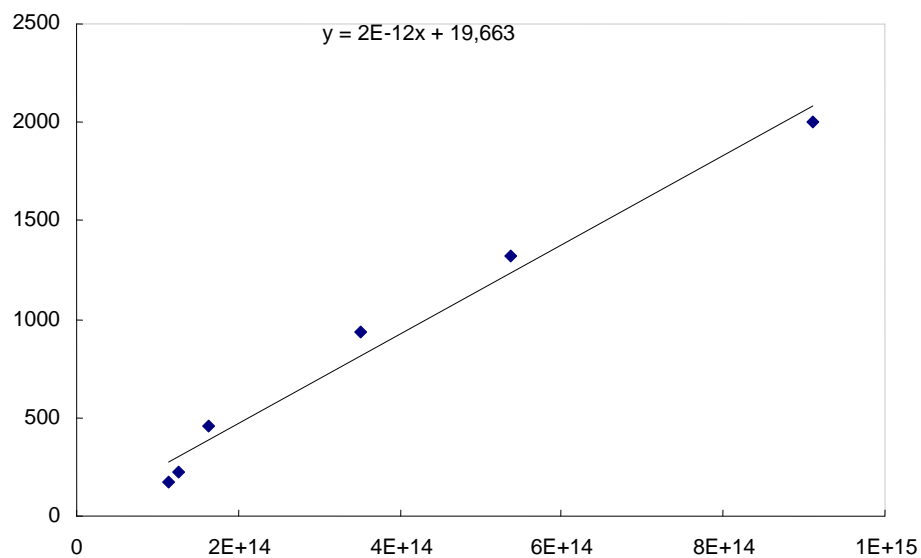


б

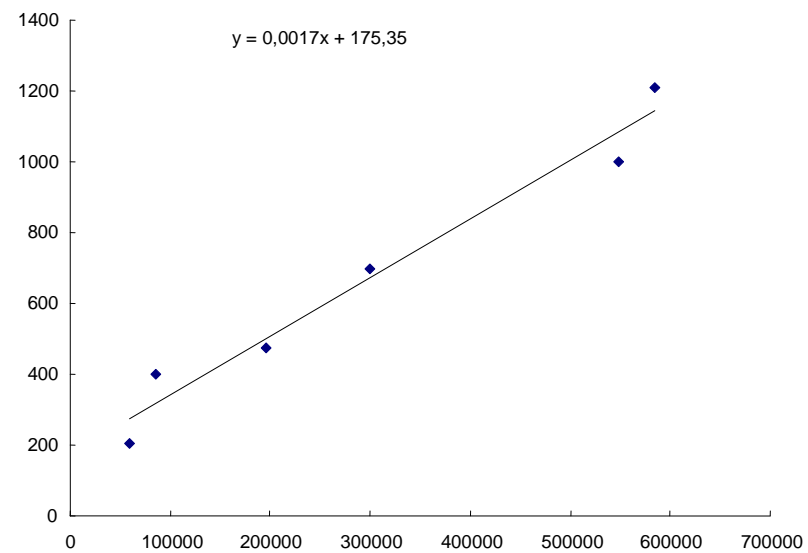
Рисунок А7 – Изотермы сорбции биполярных ионов глицина на КБ-2 (Na^+) (*a*) и КБ-4 (Na^+) (*б*) в координатах уравнения (3.10), где $x = \frac{C_{\text{H}^+}^2 + K_1 \cdot C_{\text{H}^+} + K_1 \cdot K_2}{C_{\text{S}^{\pm}} \cdot C_{\text{H}^+}}$.

Таблица А1 – Коэффициенты корреляции изотерм сорбции, описанных различными уравнениями

Модель	Параметр	Ионообменник									
		АНКБ-35 в H ⁺ форме			АНКБ-35 в OH ⁻ форме			КРФ-5п в H ⁺ форме		КФ-7 в H ⁺ форме	
		Met ⁺	Met [±]	Met ⁻	Met ⁺	Met [±]	Met ⁻	Met ⁺	Met ⁻	Met ⁺	Met ⁻
Гендерсона-Хассельбаха	R²	0,9943	0,8692	0,9689	0,9962	0,9811	0,9376	0,9827	0,9238	0,9739	0,9439
Либинсона	R²	0,9925	0,9692	0,9570	0,9655	0,9918	0,9372	0,9827	0,9938	0,9989	0,9939
Ленгмюра	R²	0,9943	0,8692	0,9689	0,9362	0,9161	0,9376	0,9827	0,9238	0,8739	0,8439
Редлиха-Петерсона	R²	0,8925	0,9392	0,9574	0,9355	0,8918	0,8972	0,9827	0,9238	0,8789	0,8839
Ленгмюра-Фрейндлиха	R²	0,9643	0,9869	0,9789	0,9662	0,9911	0,9765	0,9827	0,9238	0,9939	0,9964
Кокотова	R²	0,9925	0,9992	0,9957	0,9955	0,89918	0,9872	0,9927	0,9978	0,9989	0,9939



a



b

Рисунок А9 – Изотермы сорбции биполярного иона (*a*) и аниона (*b*) метионина на КФР-5п в протонированной форме в координатах уравнения Либинсона

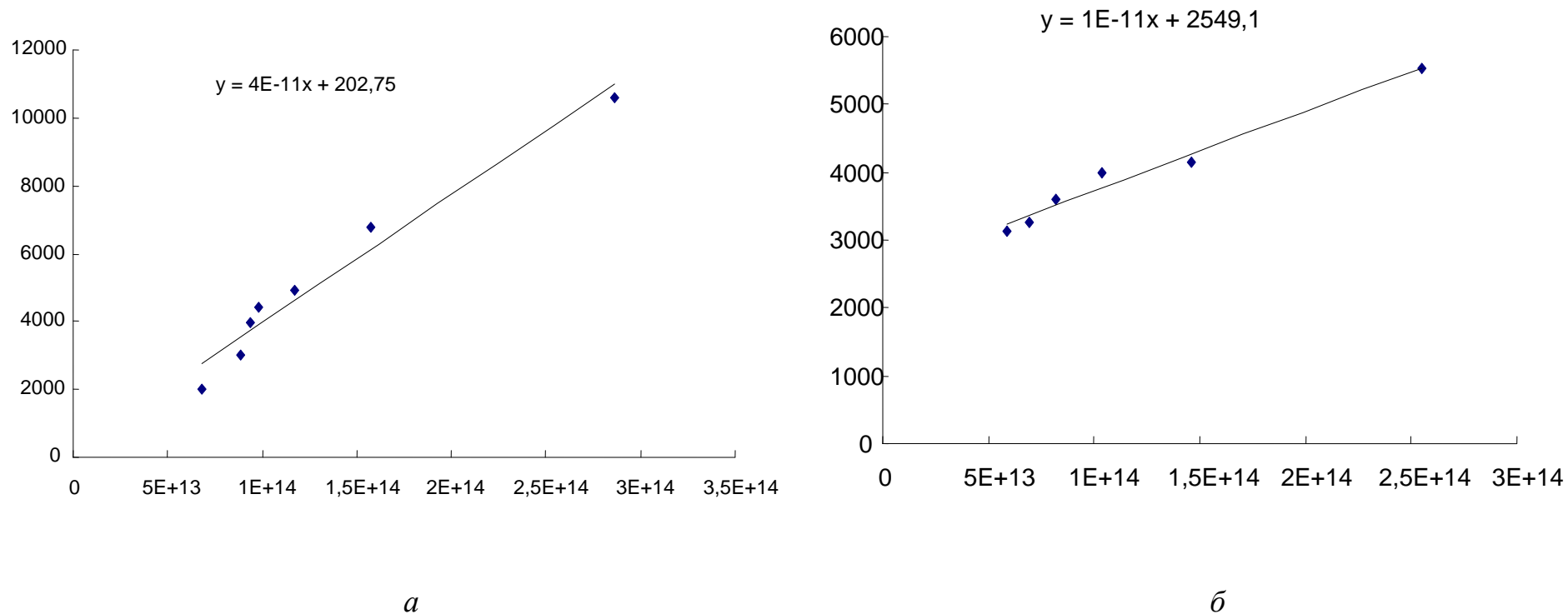


Рисунок А10 — Изотермы сорбции биполярного иона (а) и аниона (б) метионина на КФ-7 в протонированной форме

в координатах уравнения Либинсона, где $y = \frac{1}{C_r}$, $x = \frac{C_{H^+}^2 + K_1 \cdot C_{H^+} + K_1 \cdot K_2}{C_{S^\pm} \cdot C_{H^+}}$

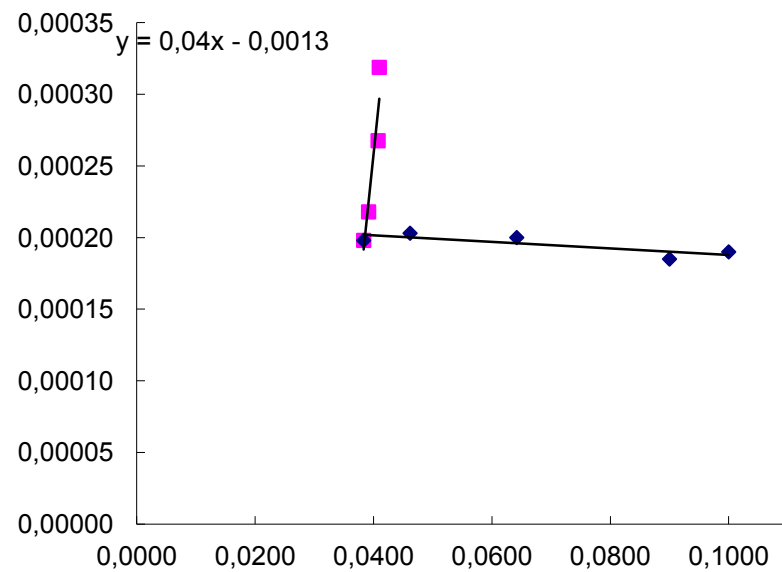
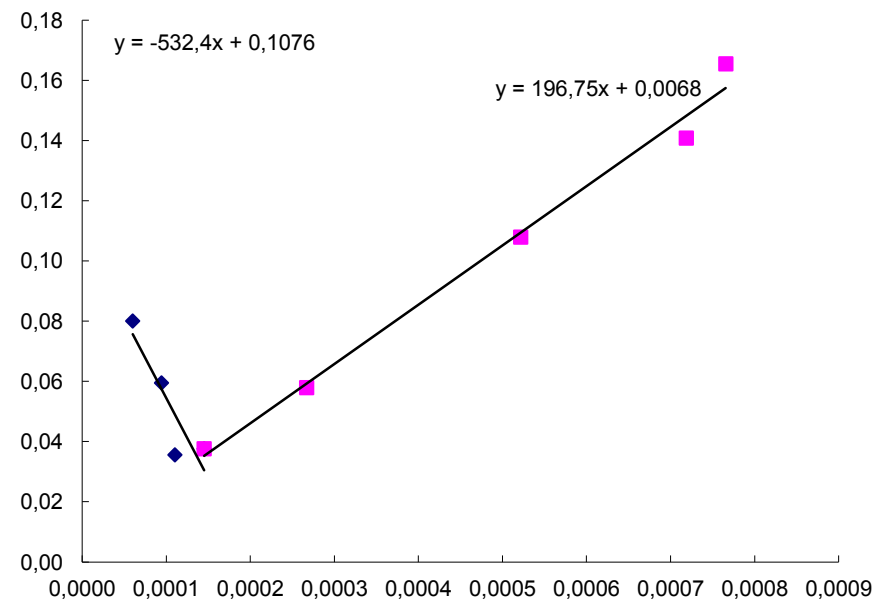
*a**б*

Рисунок А11 - Изотермы сорбции биполярного иона (*a*) и аниона (*б*) метионина

на протонированной форме КФ-7 в координатах $c_r = f\left[\left(\frac{c_r}{c_s}\right)^{1/1}\right]$

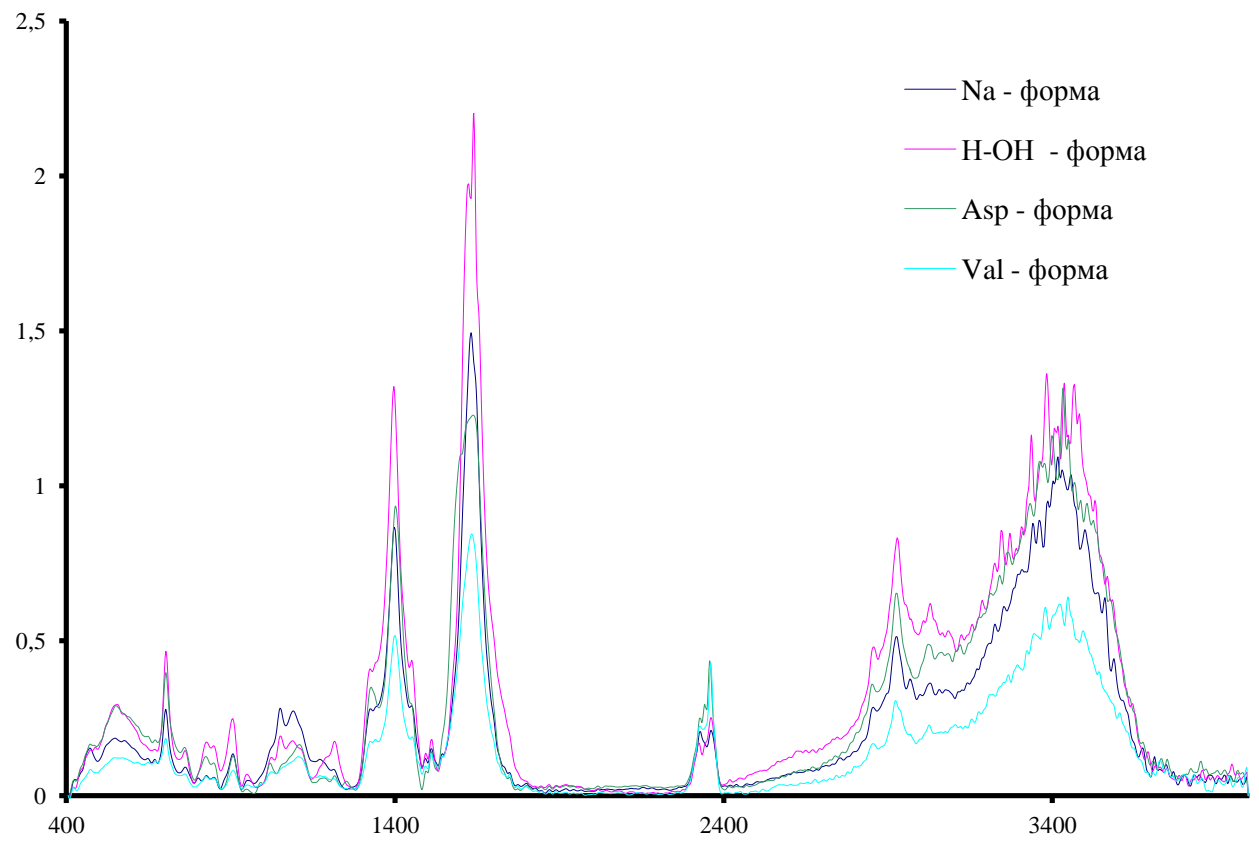
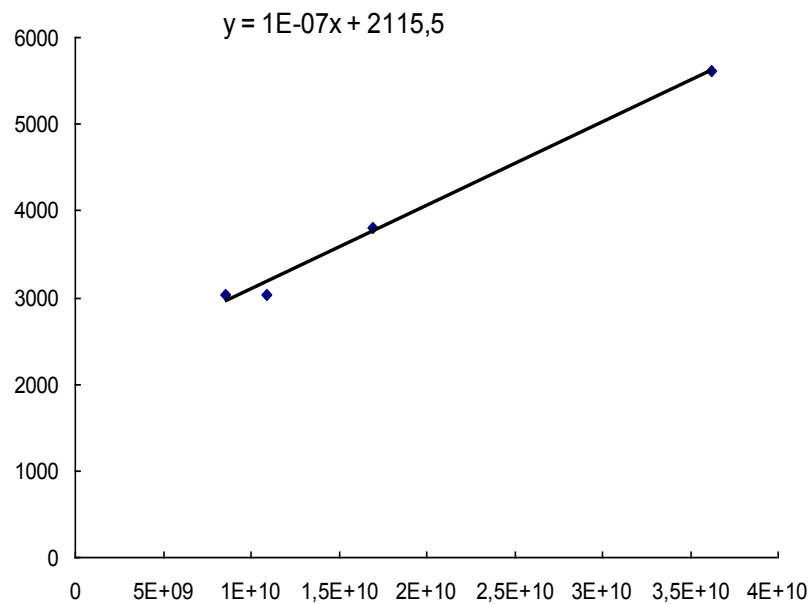
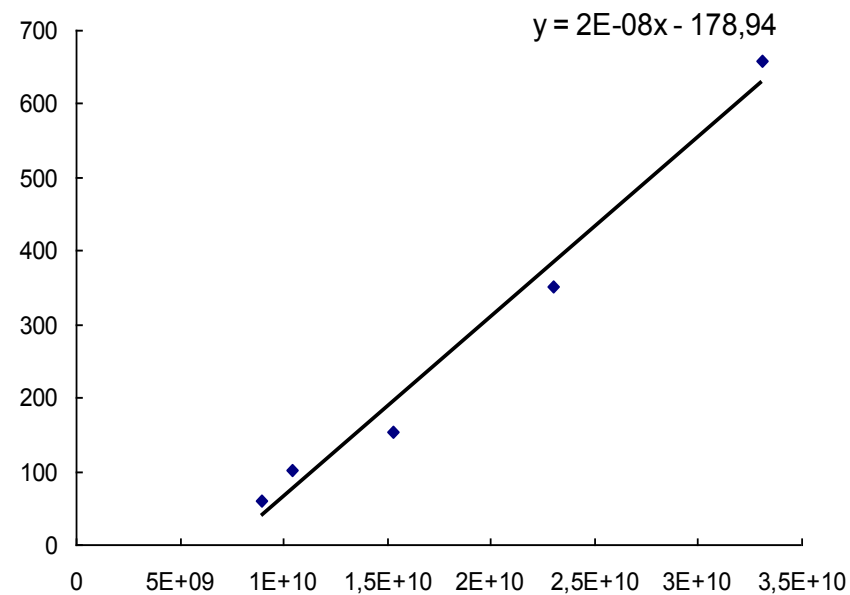


Рисунок А12 – ИК спектры АНКБ-35 в различных ионных формах

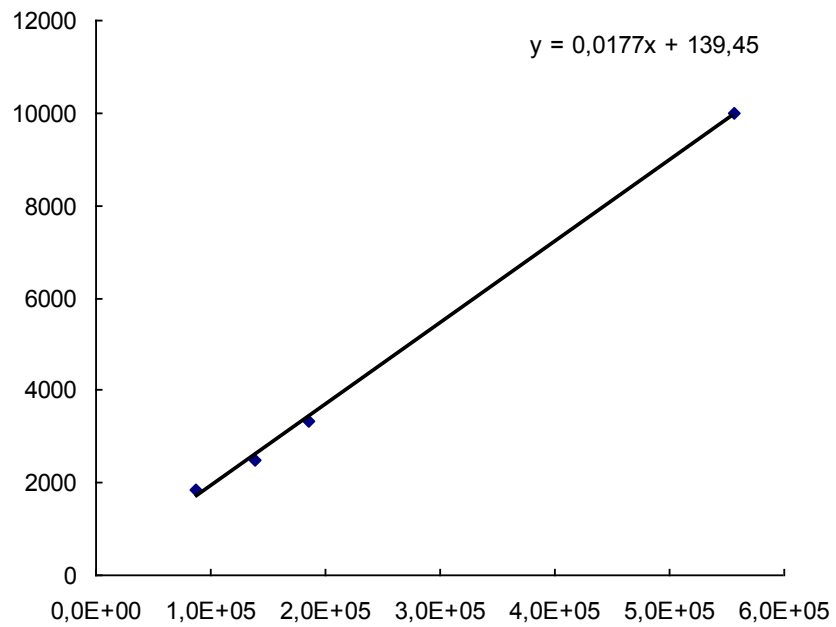


a

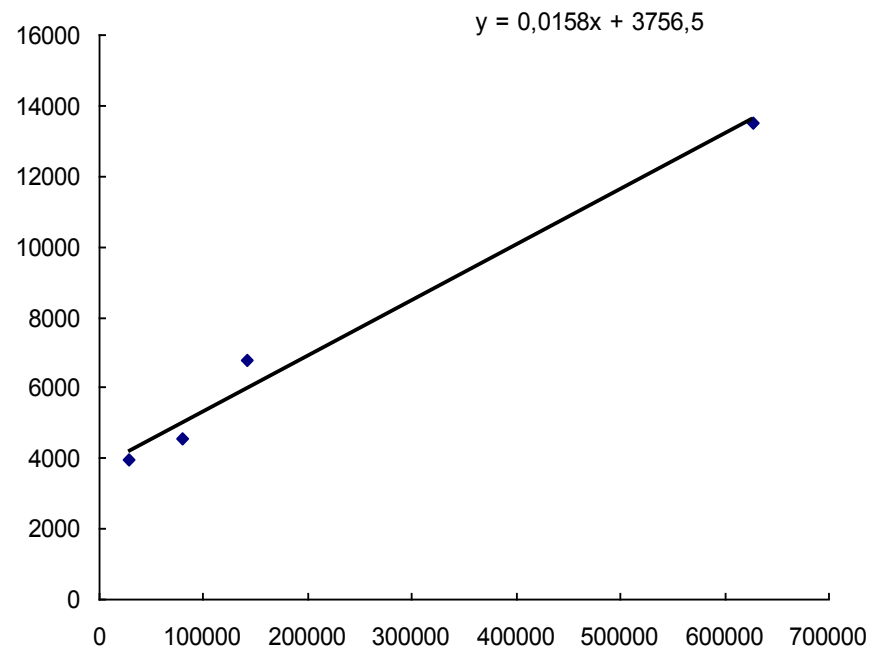


б

Рисунок А13 – Изотермы сорбции биполярных ионов метионина на АНКБ-35 в протонированной (*a*) и депротонированной (*б*) формах в координатах уравнения Либинсона.

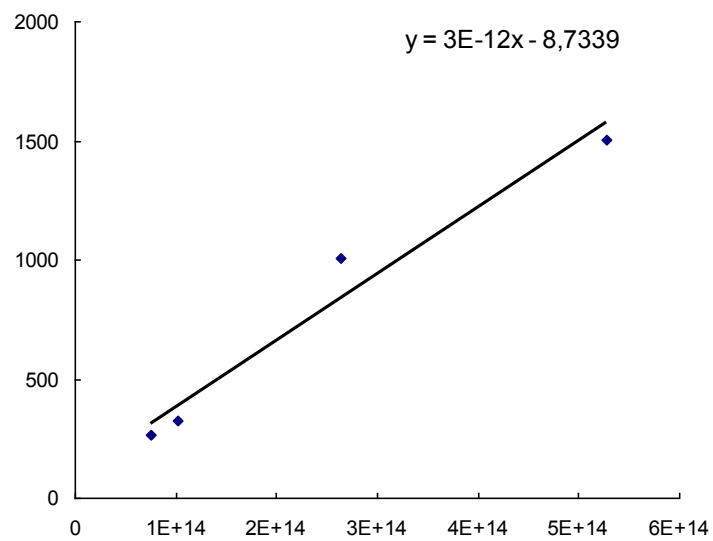


a

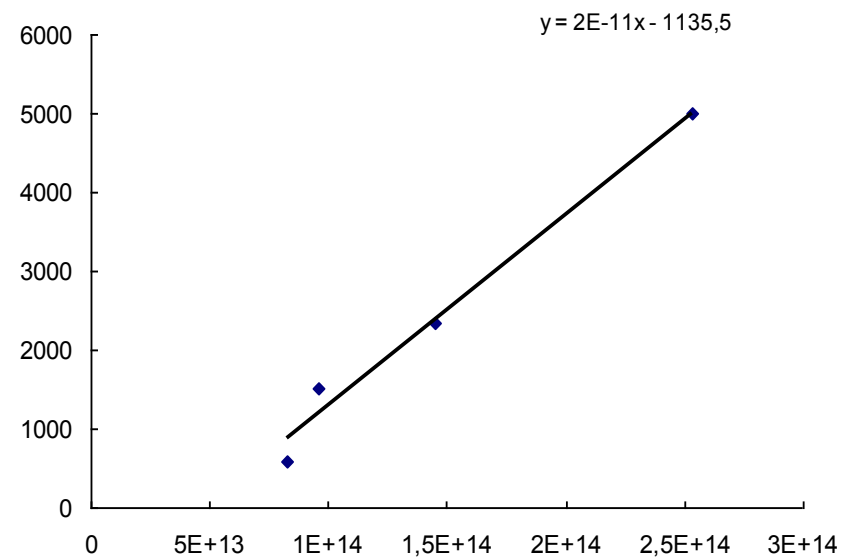


б

Рисунок А14 – Изотермы сорбции катионов метионина на АНКБ-35 в протонированной (*a*) и депротонированной (*б*) формах в координатах уравнения Либинсона



a



б

Рисунок А15 – Изотермы сорбции анионов метионина на АНКБ-35 в протонированной (*a*) и депротонированной (*б*) формах в координатах уравнения Либинсона

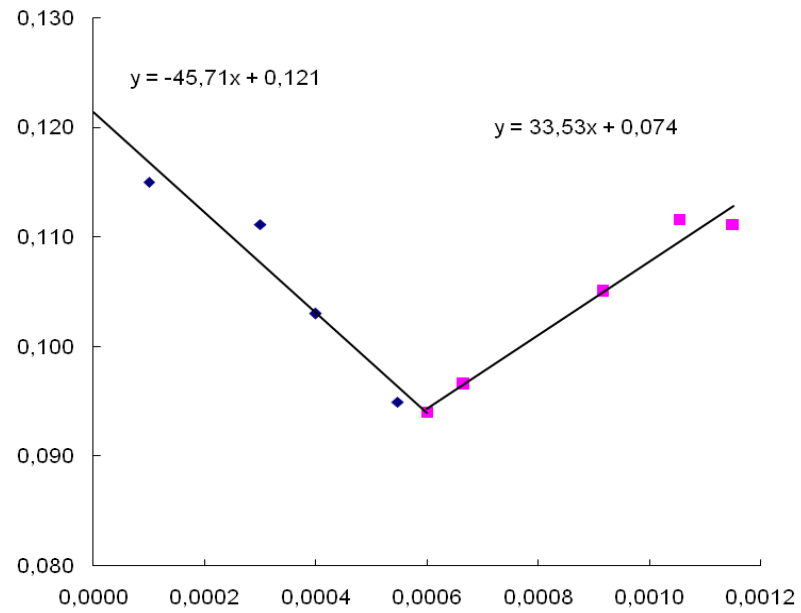
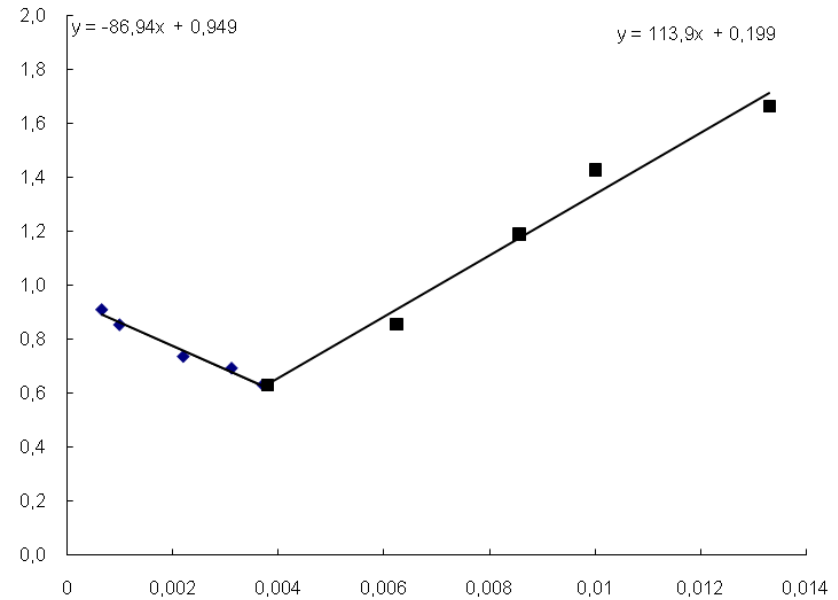
*a**б*

Рисунок А16 – Изотермы сорбции катиона (*a*) и аниона (*б*) метионина на протонированной форме АНКБ-35 в координатах уравнения Кокотова

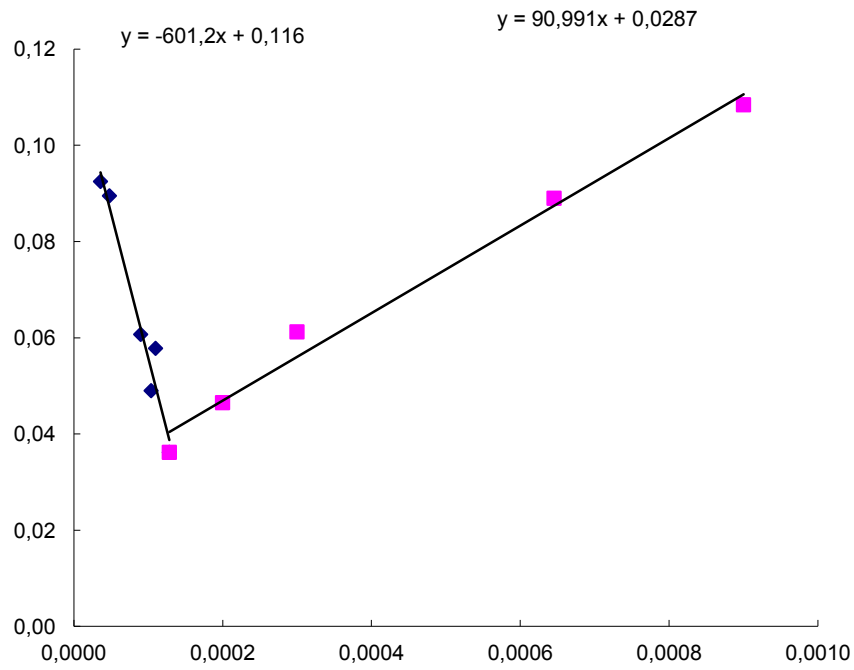
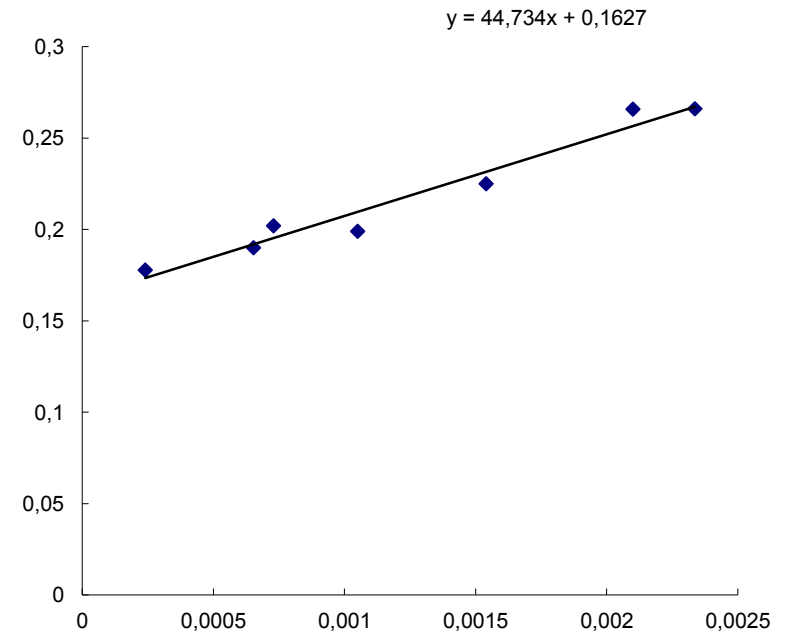
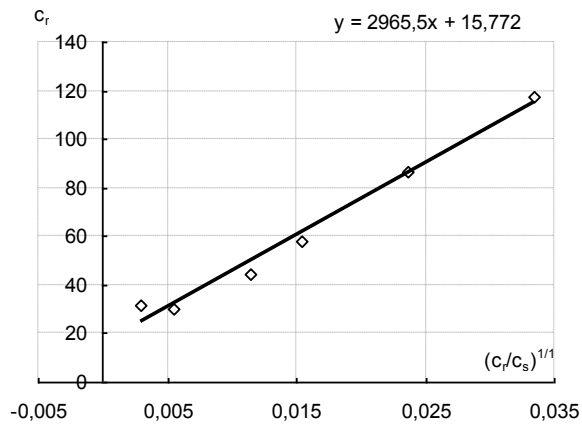
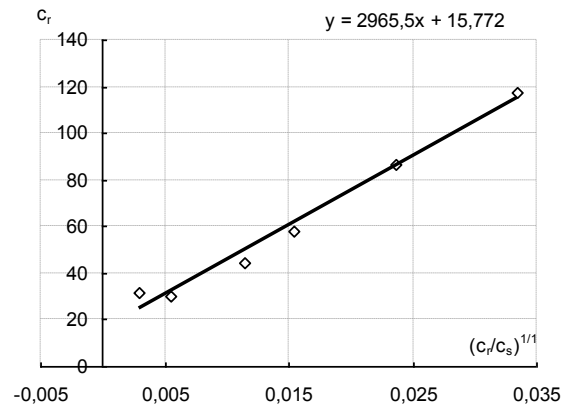
*a**б*

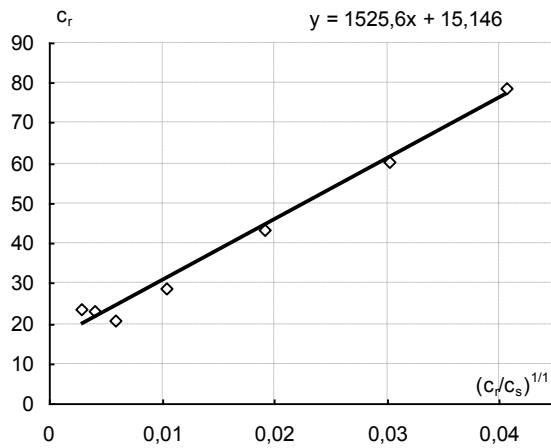
Рисунок А17 – Изотермы сорбции катиона (*a*) и аниона (*б*) метионина на депротонированной форме АНКБ-35 в координатах уравнения Кокотова



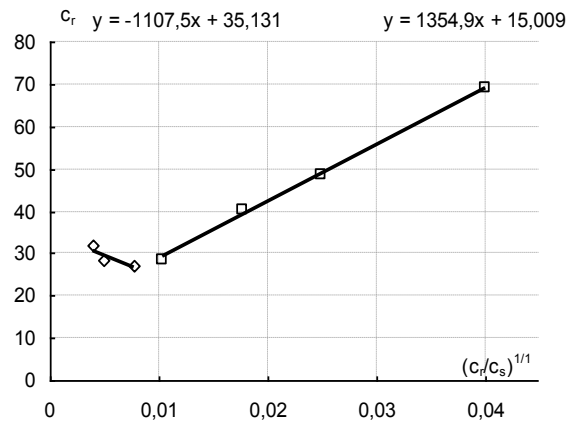
а



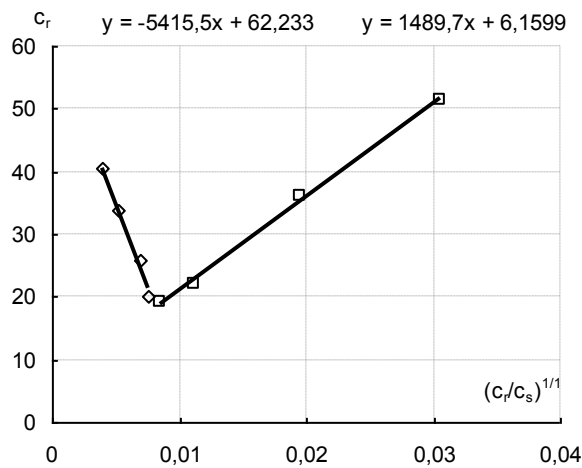
б



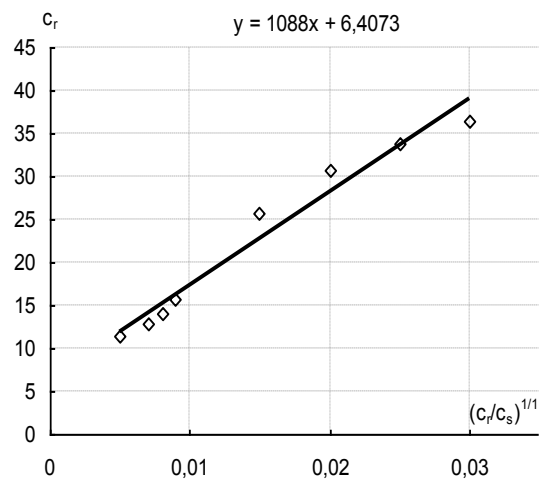
в



г

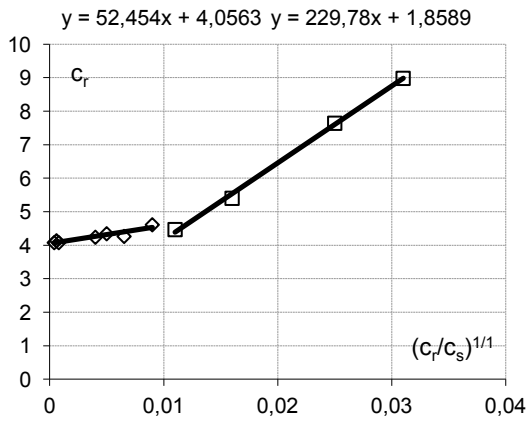


д

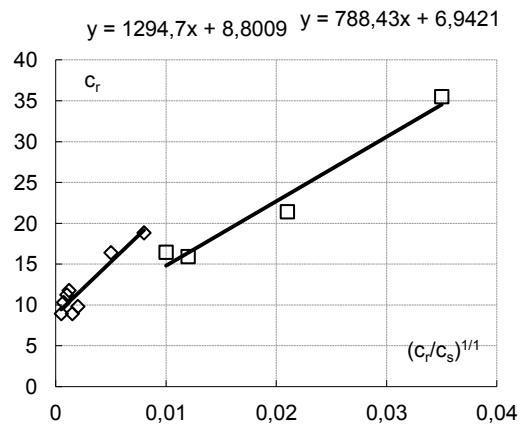


е

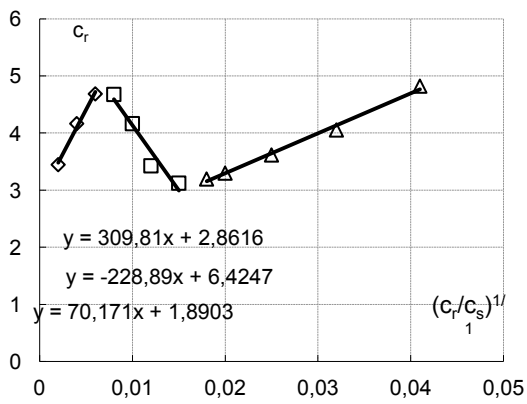
Рисунок А18 – Изотермы сорбции в координатах $\tilde{n}_r = f\left[\left(\frac{c_r}{c_s}\right)\right]$ катионов (а, б), биполярных ионов (в, г) и анионов (д, е) глицина на КБ-2 (Cu^{2+}) (а, в, д) и КБ-4 (Cu^{2+}) (б, г, е).



a



б



в

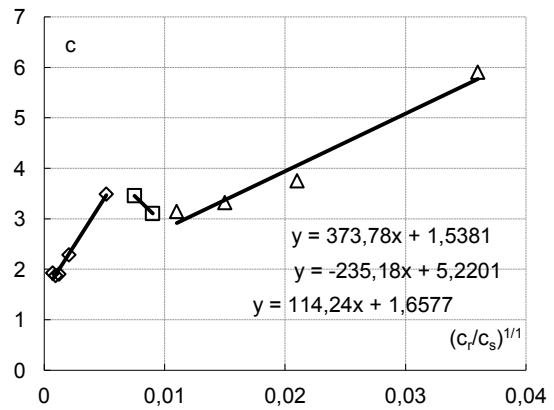


Рисунок А20 – Изотермы сорбции в координатах $\tilde{n}_r = f \left[\left(\frac{c_r}{c_s} \right)^{\frac{2}{1}} \right]$ биполярных ионов (*a*, *б*) и анионов (*в*, *г*) метионина на КБ-2 (Cu^{2+}) (*a*, *в*) и КБ-4 (Cu^{2+}) (*б*, *г*).

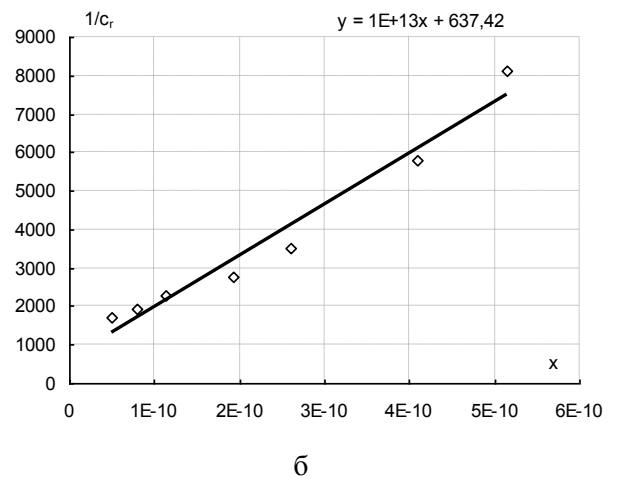
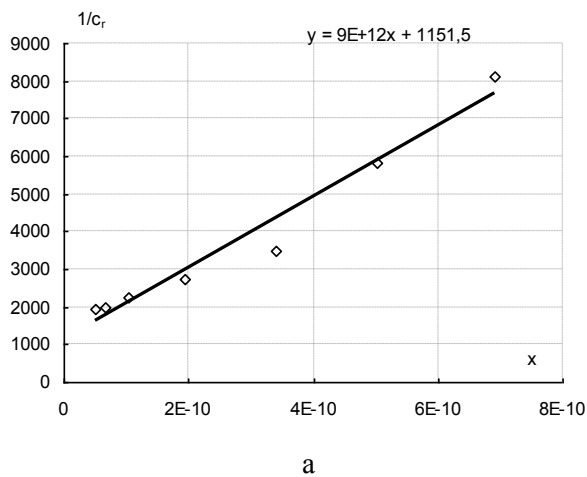
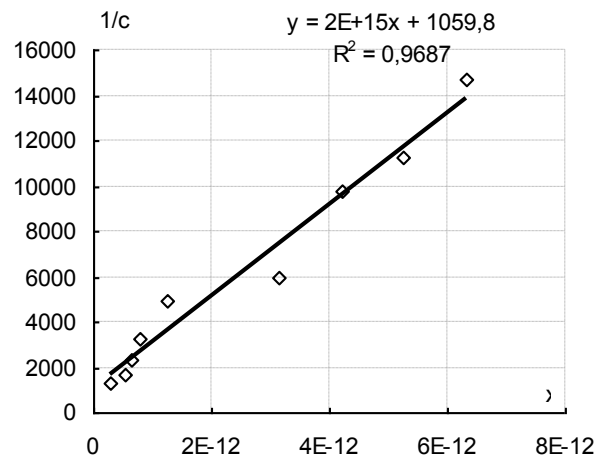
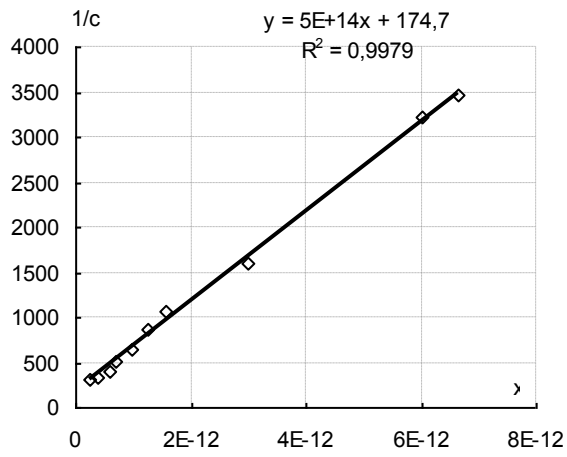
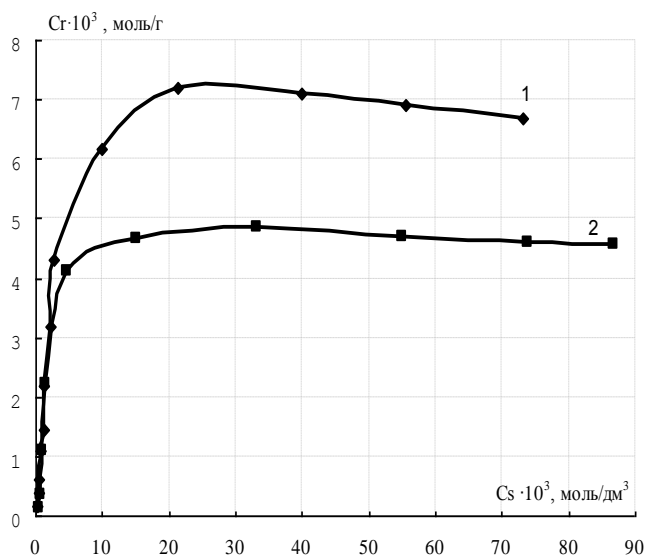


Рисунок А21 – Изотермы сорбции биполярных ионов глицина (вверху) и метионина на КБ-2 (Cu^{2+}) (а) и КБ- 4 (Cu^{2+}) (б) в координатах уравнения Либинсона,

$$\text{где } x = \frac{C_{H^+}^2 + K_1 \cdot C_{H^+} + K_1 \cdot K_2}{C_{S^{\pm}} \cdot C_{H^+}}.$$

Таблица А2 – Термокинетические характеристики взаимодействия
аминокислот с карбоксильными катионообменниками

Катионо- обменник	рН	Глицин				Метионин			
		τ_{\max} , МИН	W_{\max} , МВт	τ_{\lim} , МИН	$\left(\frac{\Delta W}{\Delta \tau}\right)_{\tau \rightarrow 0}$, МВт/с	τ_{\max} , МИН	W_{\max} , МВт	τ_{\lim} , МИН	$\left(\frac{\Delta W}{\Delta \tau}\right)_{\tau \rightarrow 0}$, МВт/с
КБ-2 (H ⁺)	2	3,3	0,061	9000	0,51	5,0	0,060	7800	0,3
	6	3,3	0,063	7920	0,26	4,0	0,062	7860	1,51
	11	39,0	0,533	26280	2,32	33,0 0	0,529	25920	7,43
КБ-4 (H ⁺)	2	17,5	0,069	6120	0,88	25,0	0,033	7200	0,80
	6	18,1	0,082	7452	0,34	20,0	0,036	8400	1,30
	11	34,1	0,373	20052	2,20	35,0	0,452	16800	2,30
КБ-2 (Na ⁺)	2	1,0	0,283	5460	26,10	1,0	0,153	6600	13,0
	6	1,1	0,279	8360	22,00	1,0	0,158	6300	16,0
	11	1,3	0,396	7200	27,00	1,4	0,240	7800	23,0
КБ-4 (Na ⁺)	2	1,3	0,077	7570	7,40	1,0	-0,031	8250	13,0
	6	1,0	0,011	7320	9,60	1,1	-0,049	3000	6,70
	11	2,0	0,170	7230	7,90	2,0	0,069	5400	8,30
КБ-2 (Cu ²⁺)	2	12,5	0,102	24960	1,20	20,0	0,026	8100	0,90
	6	2,5/4, 0	0,007/ -0,023	4740	1,20	30,0	0,023	7500	2,80
	11	28,0/ 189,0	0,881/ -0,186	16380	2,80	20,0 / 156, 0	0,178/ -0,308	16200	3,7
КБ-4 (Cu ²⁺)	2	13,0	0,089	11940	1,20	7,0	0,054	12000	2,6
	6	18,0	0,063	10080	0,76	15,0	0,040	13380	1,05
	11	30,0/ 240,0	0,113/ -0,309	19380	3,10	15,0 / 170, 0	0,104/ -0,274	15300	1,26



для КБ-2 $1/c_r = 0,5404 \cdot 1/c_s + 134,05$ $COE = 7,46$ ммоль/г,

для КБ-4 $1/c_r = 0,6305 \cdot 1/c_s + 202,43$ $COE = 4,94$ ммоль/г.

Рисунок А22 – Изотермы сорбция меди на депротонированных формах КБ-2 (1) и КБ-4 (2).

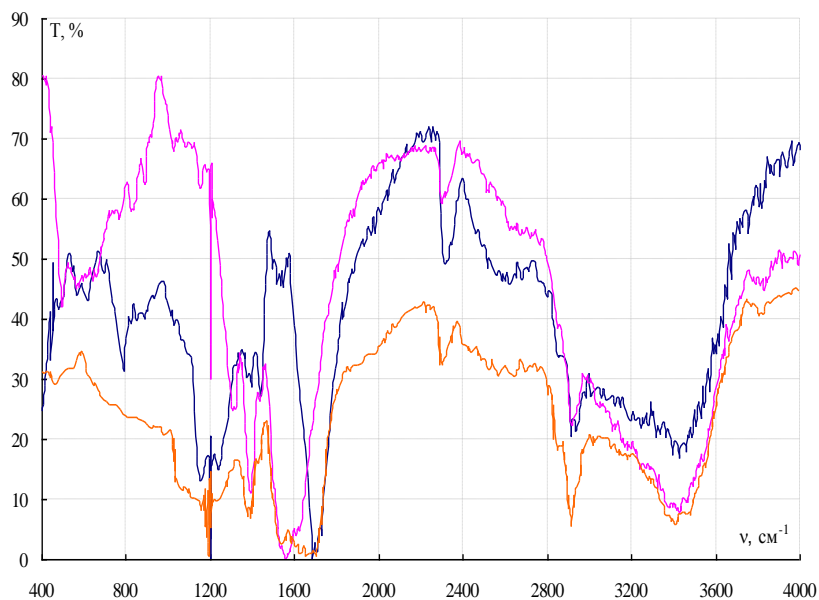


Рисунок А23 – ИК-спектры КБ-2 (H⁺) —, КБ-2 (Na⁺) — и КБ-2(Cu²⁺) — после сорбции метионина из раствора с рН 10

Таблица А3 – Данные по светопоглощению системы метионин – медь (II), полученные методом изомолярных серий

№	x _i	A _{набл}				A _{теор}				A _{испр}			
		Длина волны λ, нм				Длина волны λ, нм				Длина волны λ, нм			
		250	270	300	350	250	270	300	350	250	270	300	350
1	1,0	2,649	2,610	2,572	1,599	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0,8	3,428	3,263	3,095	3,014	2,119	2,088	2,058	1,279	1,308	1,175	1,037	1,735
3	0,6	3,127	3,263	3,095	3,315	1,589	1,566	1,543	0,959	1,537	1,697	1,552	2,356
4	0,5	3,127	3,263	3,271	3,139	1,325	1,305	1,286	0,799	1,802	1,958	1,985	2,339
5	0,4	3,127	3,087	3,095	3,139	1,059	1,044	1,029	0,639	2,067	2,043	2,066	2,499
6	0,2	2,951	3,087	3,095	3,014	0,523	0,522	0,514	0,319	2,421	2,565	2,581	2,695
7	0	2,951	2,865	2,794	2,771	-	-	-	-	-	-	-	-

Таблица А4 – Определение функции образования \bar{n} и p[met] для системы метионин – медь(II)

V, мл	[met] _T	[H] _T	[Cu] _T	pH	α _{met}	\bar{n}_{met}	$\lg \left[\frac{\bar{n}_{met}}{\alpha_{met}} \right]$	-lg[H] _{met}	p[met]	\bar{n}
0,0	0,0000	0,0000098	0,0300	5,01	0,05560480	1,89	1,5313	1,2218	0,30954	1,06
0,5	0,0001	0,0000447	0,0297	4,35	0,00281039	2,00	2,8525	1,2262	1,62640	1,00
1,0	0,0002	0,0000776	0,0294	4,11	0,00093237	2,01	3,3336	1,2304	2,10325	0,99
1,5	0,0003	0,0002239	0,0291	3,65	0,00011219	2,03	4,2586	1,2347	3,02398	0,97
2,0	0,0004	0,0004786	0,0288	3,32	0,00002455	2,07	4,9271	1,2389	3,68832	0,95
3,0	0,0006	0,0009550	0,0283	3,02	0,00000617	2,15	5,5427	1,2472	4,29556	0,91
4,0	0,0008	0,0013490	0,0278	2,87	0,00000309	2,21	5,8551	1,2553	4,59987	0,87
5,0	0,0010	0,0044668	0,0272	2,35	0,00000028	2,70	6,9826	1,2632	5,71940	0,70
7,0	0,0014	0,0081283	0,0263	2,09	0,00000009	3,28	7,5869	1,2788	6,30821	0,56
9,0	0,0018	0,0158489	0,0254	1,80	0,00000002	4,51	8,3043	1,2937	7,01063	0,37
10,0	0,0020	0,0316228	0,0250	1,50	0,00000001	7,01	9,0958	1,3010	7,79481	0,21

Таблица А5 – Данные по светопоглощению системы метионин – никель (II), полученные методом изомолярных серий.

№	x _i	A _{набл}				A _{теор}				A _{испр}			
		Длина волны λ, нм				Длина волны λ, нм				Длина волны λ, нм			
		450	500	550	600	450	500	550	600	450	500	550	600
1	1,0	1,10	0,71	0,67	0,58	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0,8	0,85	0,68	0,69	0,57	0,83	0,67	0,65	0,55	0,84	0,68	0,67	0,56
3	0,6	0,56	0,41	0,39	0,32	0,55	0,40	0,35	0,32	0,56	0,41	0,37	0,32
4	0,5	0,51	0,33	0,31	0,24	0,51	0,32	0,31	0,20	0,51	0,33	0,31	0,22
5	0,4	0,50	0,32	0,32	0,21	0,51	0,31	0,32	0,22	0,50	0,32	0,32	0,21
6	0,2	0,65	0,54	0,50	0,35	0,66	0,53	0,52	0,34	0,65	0,54	0,51	0,35
7	0	0,21	0,20	0,19	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-

Таблица А6 - –Определение функции образования \bar{n} и p[met] для системы метионин – никель(II) при pH 4

V, мл	[met] _T	[H] _T * 10 ⁻⁵	[Ni] _T	pH	α _{met}	\bar{n}_{met}	$\lg \left[\frac{n_{met}}{\alpha_{met}} \right]$	-lg[H] _{met}	p[met]	\bar{n}
0,5	0,0001	0,4	0,0010	5,40	0,35481186	0,651	0,2636	4,0375	6,58412	0,01
1,0	0,0001	0,5	0,0010	5,29	0,21379529	0,833	0,5906	3,4094	5,65478	0,18
2,0	0,0002	0,7	0,0010	5,17	0,12302635	1,092	0,9480	2,7509	5,03210	0,29
2,5	0,0003	0,9	0,0010	5,03	0,06456515	1,499	1,3658	2,2362	4,58600	0,35
3,0	0,0003	1,3	0,0009	4,87	0,03090282	2,158	1,8440	1,6788	4,01254	0,57
3,5	0,0004	2,4	0,0009	4,62	0,00977233	3,822	2,5923	0,8636	3,58600	0,69
4,0	0,0004	3,1	0,0009	4,51	0,00588841	4,918	2,9218	0,4762	2,65090	0,84
4,5	0,0005	4,1	0,0009	4,39	0,00338843	6,477	3,2813	0,0654	2,01056	1,03
5,0	0,0005	4,5	0,0009	4,35	0,00281837	7,099	3,4012	0,1002	1,56540	1,54
6,0	0,0006	5,4	0,0009	4,27	0,00194984	8,531	3,6410	0,4192	1,00009	1,54

Таблица А7 – Определение функции образования \bar{n} и $p[\text{met}]$
 для системы метионин – никель(II) при рН 7,5

V, мл	$[\text{met}]_T$	$[\text{H}]_T \cdot 10^{-7}$	$[\text{Ni}]_T$	рН	α_{met}	\bar{n}_{met}	$\lg \left[\frac{n_{\text{met}}}{\alpha_{\text{met}}} \right]$	$-\lg[\text{H}]_{\text{met}}$	$p[\text{met}]$	\bar{n}
0,5	0,0001	0,8	0,0010	7,08	0,96573221	0,035	1,4348	5,7359	4,30103	0,03
1,0	0,0001	1,2	0,0010	6,93	0,99116563	0,009	2,0461	6,0461	4,00000	0,08
2,0	0,0002	1,6	0,0010	6,79	0,99136499	0,009	2,0562	5,7552	3,69897	0,21
2,5	0,0003	1,7	0,0010	6,76	0,99328412	0,007	2,1670	5,7691	3,60206	0,29
3,0	0,0003	1,9	0,0009	6,72	0,99309727	0,007	2,1550	5,6778	3,52288	0,38
3,5	0,0004	2,0	0,0009	6,70	0,99346595	0,007	2,1791	5,6351	3,45593	0,47
4,0	0,0004	2,1	0,0009	6,67	0,99328412	0,007	2,1670	5,5650	3,39794	0,58
4,5	0,0005	2,2	0,0009	6,65	0,99343599	0,007	2,1771	5,5239	3,34679	0,69
5,0	0,0005	2,3	0,0009	6,64	0,99358445	0,006	2,1872	5,4882	3,30103	0,80
6,0	0,0006	2,4	0,0009	6,62	0,99343599	0,007	2,1771	5,3990	3,22185	1,02
8,0	0,0008	2,6	0,0009	6,58	0,99312876	0,007	2,1570	5,2539	3,09691	1,54
10,0	0,0010	2,8	0,0008	6,56	0,99343599	0,007	2,1771	5,1771	3,00000	2,09
12,0	0,0012	2,8	0,0008	6,55	0,99358445	0,006	2,1872	5,1080	2,92082	2,65
15,0	0,0015	2,9	0,0008	6,54	0,99365742	0,006	2,1922	5,0161	2,82391	3,51
20,0	0,0020	2,6	0,0007	6,58	0,99421227	0,006	2,2324	4,9314	2,69897	4,65
25,0	0,0025	2,8	0,0007	6,55	0,99328412	0,007	2,1670	4,7691	2,60206	5,67
30,0	0,0030	2,2	0,0006	6,65	0,99501279	0,005	2,2978	4,8207	2,52288	6,78
35,0	0,0035	2,0	0,0006	6,70	0,99440766	0,006	2,2475	4,7035	2,45593	7,49
40,0	0,0040	2,0	0,0006	6,70	0,99372957	0,006	2,1972	4,5952	2,39794	9,06

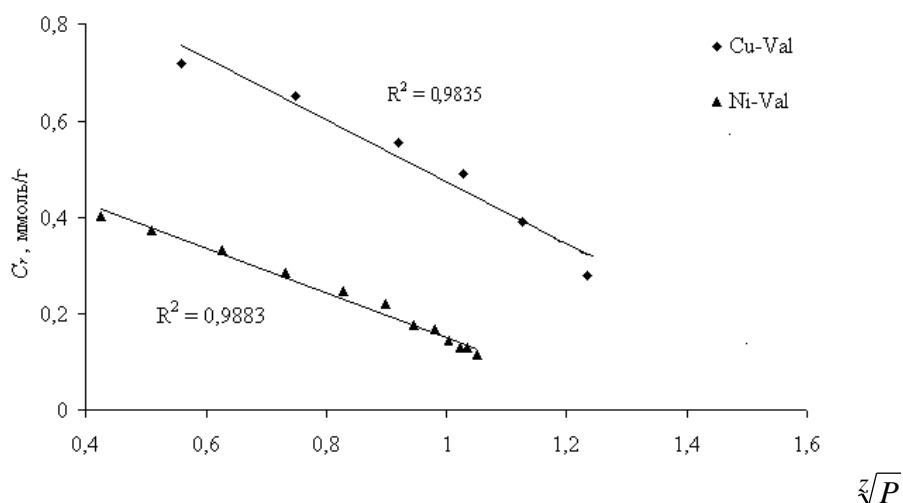


Рисунок А24 – Изотермы сорбции на АНКБ-35 (Na^+) комплексных соединений металлов (II) с валином в координатах $C_r=f(\sqrt[3]{P})$

Таблица А8 – Величины достоверности аппроксимации изотерм сорбции на АНКБ-35 (Na^+) комплексных соединений металлов (II) с валином в координатах $C_r=f(\sqrt[3]{P})$

Состав комплекса	R^2 при $z = 1$	Состав комплекса	R^2 при $z = 2$
$\bar{L}-\text{Cu-Val}$	0,98	$\text{Cu}\bar{L}_2$	0,81
$\bar{L}-\text{Ni-Val}$	0,98	$\text{Ni}\bar{L}_2$	0,87

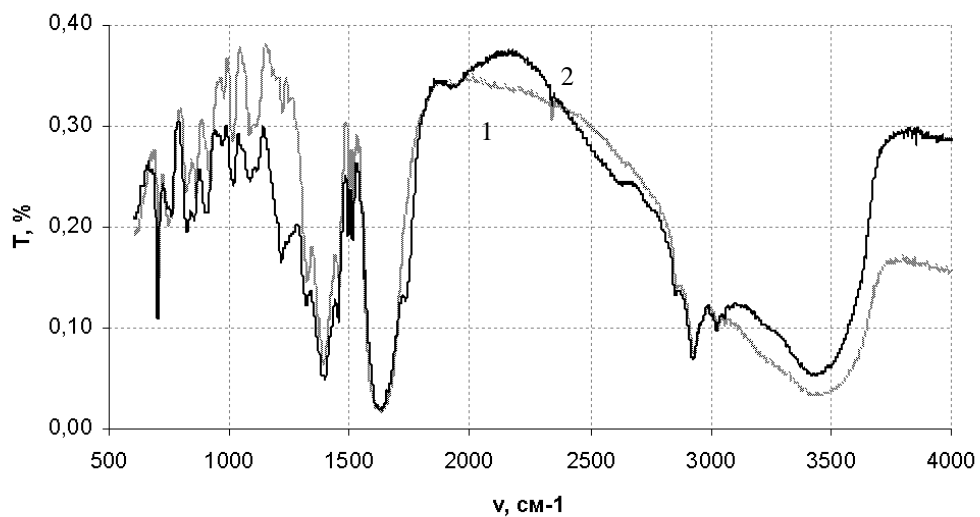


Рисунок А25 – ИК-спектры медной формы АНКБ-35 до (1) и после сорбции (2) метионина из кислых растворов.

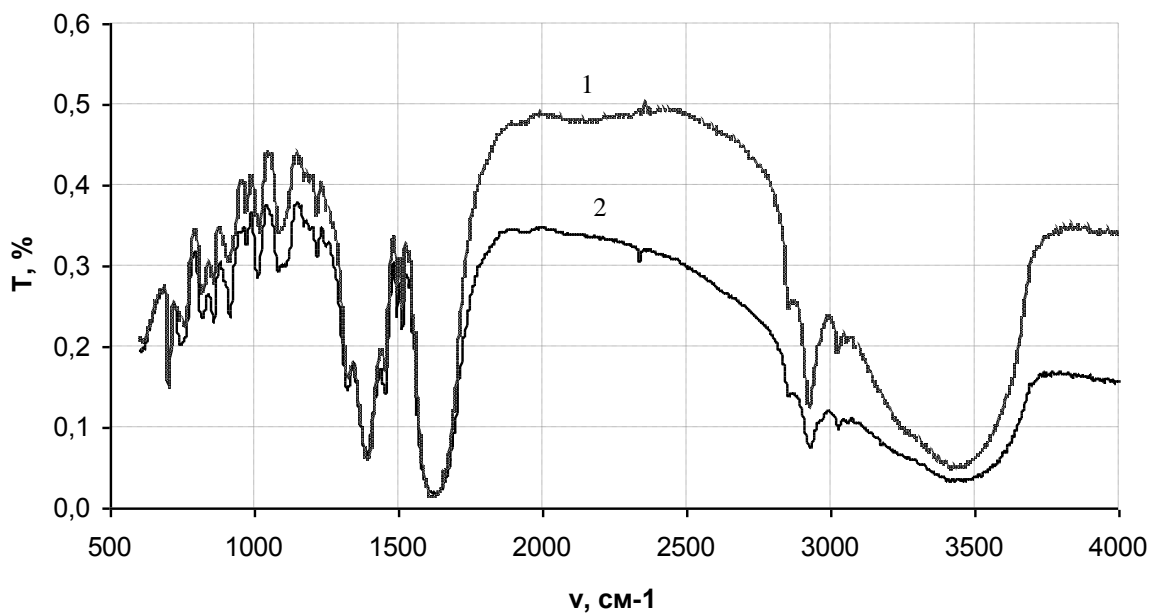


Рисунок А26 – ИК-спектры медной формы АНКБ-35 до (1) и после сорбции (2) метионина из щелочных растворов

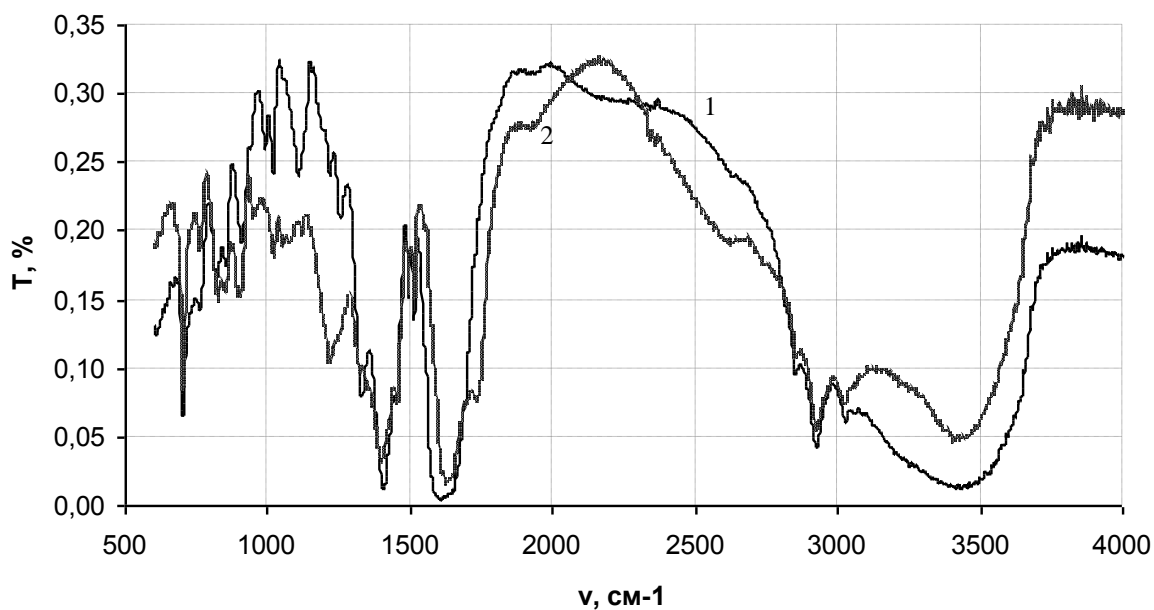


Рисунок А26 – ИК-спектры никелевой формы АНКБ-35 до сорбции (1) и после сорбции (2) метионина из кислых растворов



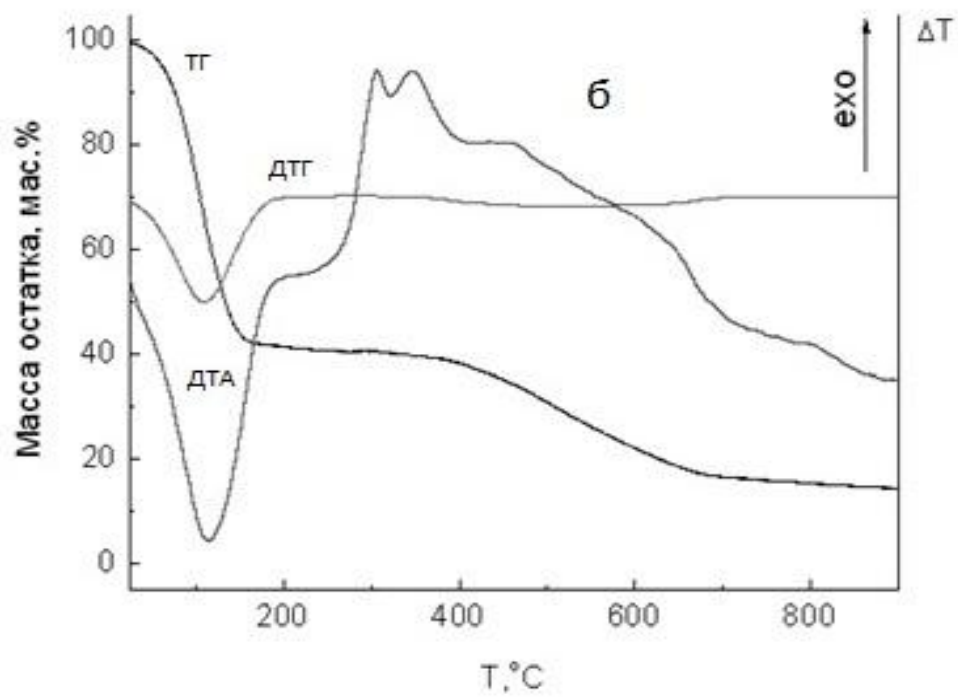
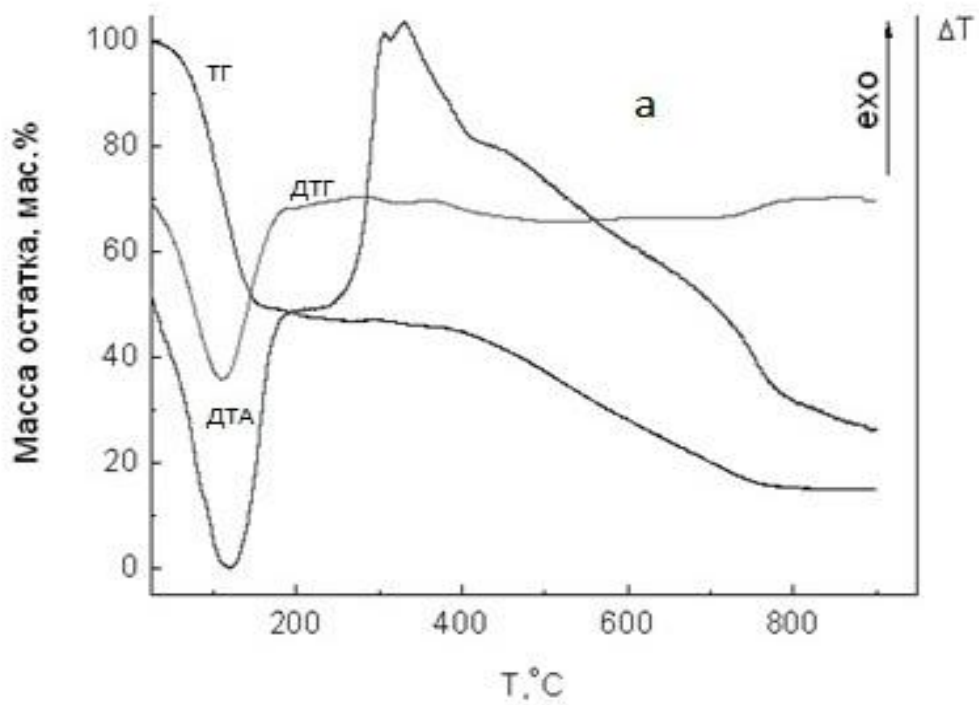
Рисунок А27 – ИК-спектры никелевой формы АНКБ-35 до сорбции (1) и после сорбции (2) метионина из щелочных растворов

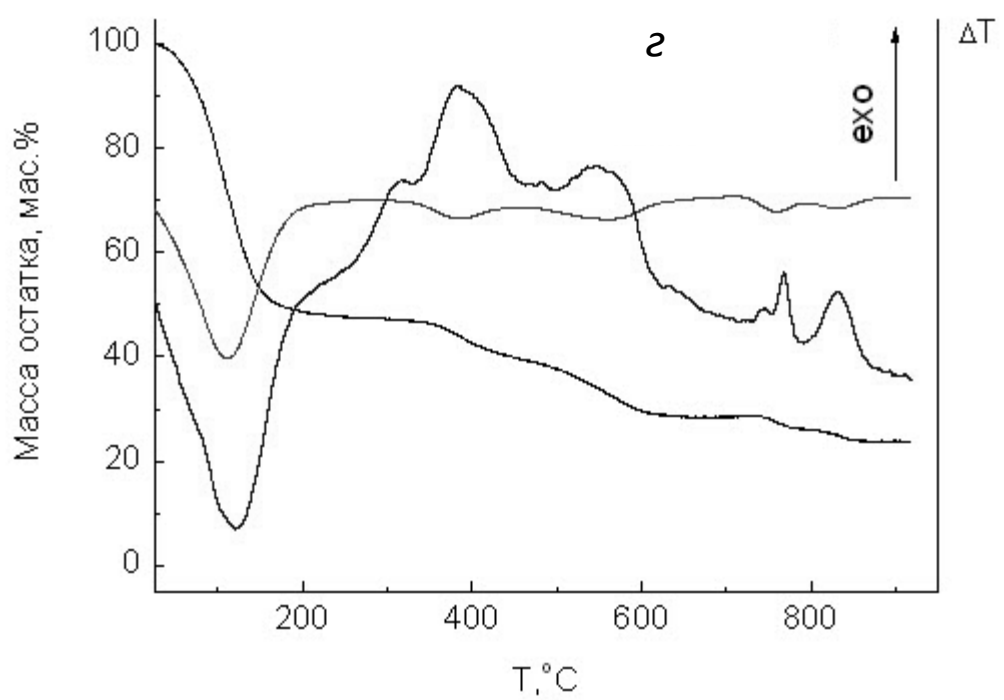
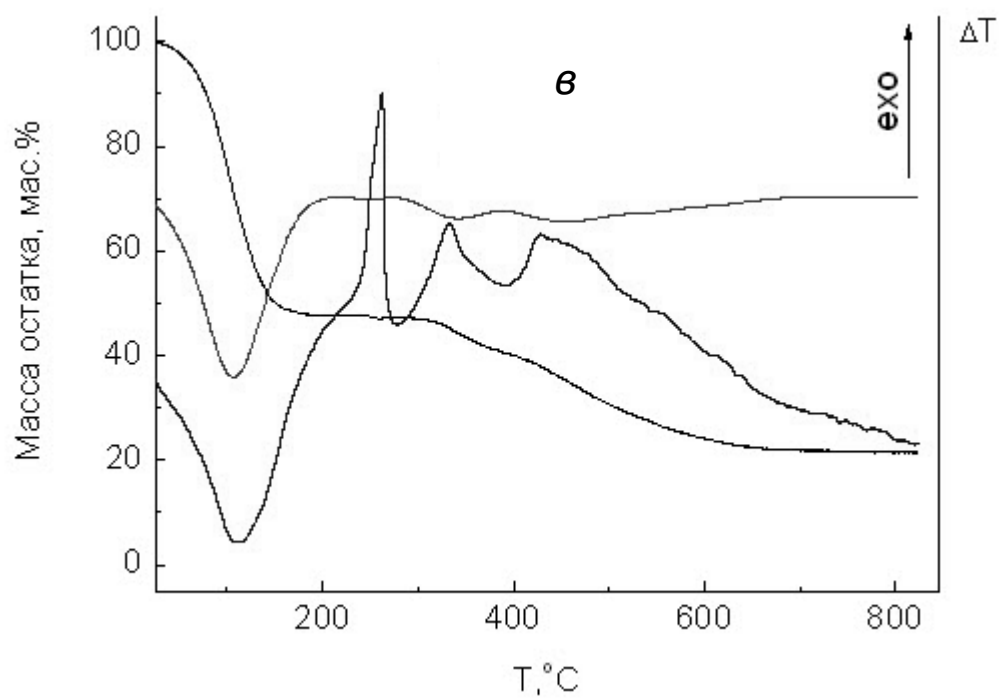
Таблица А9 – Расчет параметров водородных связей для АНКБ-35

Диапа- зон	Форма АНКБ- 35	ν , см^{-1}	$\Delta \nu$	E , кДж/мол ь	ΔH , кДж/мол ь	$K_H \cdot 10^5$ см^{-2}	K_{OH} , 10^6 см^{-1}	$R_{O...O}$, А	Δr_{OH}	$R_{O...N}$, А
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3693- 3680	NaOH	3675	25	1,7	6,7	0,23	-12,6	2,834	0,001	3,16
	HOH	3694	6	0,4	3,3	0,05	-12,8	2,839	0,000	3,19
	Asp	3679	21	1,4	6,2	0,19	-12,7	2,835	0,001	3,17
	Val	3675	25	1,7	6,7	0,23	-12,6	2,834	0,001	3,16
	Ni	3694	6	0,4	3,3	0,05	-12,8	2,839	0,000	3,19
	Cu	3694	6	0,4	3,3	0,05	-12,8	2,839	0,000	3,19
	Ni-Val	3679	21	1,4	6,2	0,19	-12,7	2,835	0,001	3,17
	Ni-Asp	3675	25	1,7	6,7	0,23	-12,6	2,834	0,001	3,16
	Cu-Val	3679	21	1,4	6,2	0,19	-12,7	2,835	0,001	3,17
	Cu-Asp	3675	25	1,7	6,7	0,23	-12,6	2,834	0,001	3,16
3587- 3533	NaOH	3559	141	9,9	16,1	1,31	-11,7	2,808	0,007	2,95
	HOH	3567	133	9,4	15,6	1,23	-11,8	2,810	0,007	2,96
	Asp	3556	144	10,1	16,2	1,33	-11,7	2,807	0,008	2,94
	Val	3544	156	11,0	16,9	1,44	-11,6	2,805	0,008	2,92
	Ni	3569	131	9,2	15,5	1,21	-11,8	2,810	0,007	2,97
	Cu	3567	133	9,4	15,6	1,23	-11,8	2,810	0,007	2,96
	Ni-Val	3567	133	9,4	15,6	1,23	-11,8	2,810	0,007	2,96
	Ni-Asp	3556	144	10,1	16,2	1,33	-11,7	2,807	0,008	2,94
	Cu-Val	3563	137	9,6	15,8	1,273	-11,7	2,809	0,007	2,96
	Cu-Asp	3559	141	9,9	16,1	1,31	-11,7	2,808	0,007	2,95

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3440- 3400	NaOH	3409	291	20,5	23,1	2,70	-10,5	2,774	0,015	2,67
	HOH	3413	287	20,3	23,0	2,66	-10,5	2,775	0,015	2,68
	Asp	3397	303	21,4	23,6	2,81	-10,4	2,771	0,016	2,65
	Val	3409	291	20,5	23,1	2,70	-10,5	2,774	0,015	2,67
	Ni	3409	291	20,5	23,1	2,70	-10,5	2,774	0,015	2,67
	Cu	3401	299	21,1	23,4	2,77	-10,4	2,772	0,016	2,66
	Ni-Val	3482	218	15,4	20,0	2,02	-11,1	2,790	0,012	2,81
	Ni-Asp	3409	291	20,5	23,1	2,70	-10,5	2,774	0,015	2,67
	Cu-Val	3417	283	20,0	22,8	2,62	-10,6	2,776	0,015	2,69
Cu-Asp	3424	276	19,5	22,5	2,56	-10,6	2,777	0,015	2,70	
3200- 3120	NaOH	3135	565	39,9	32,2	5,24	-8,3	2,712	0,030	2,17
	HOH	3139	561	39,6	32,1	5,21	-8,3	2,713	0,030	2,18
	Asp	3124	576	40,7	32,5	5,35	-8,2	2,709	0,031	2,15
	Val	3116	584	41,3	32,8	5,42	-8,1	2,707	0,031	2,14
	Ni	3166	534	37,7	31,3	4,96	-8,5	2,719	0,028	2,23
	Cu	3139	561	39,6	32,1	5,21	-8,3	2,713	0,030	2,18
	Ni-Val	3189	511	36,1	30,6	4,74	-8,7	2,724	0,027	2,27
	Ni-Asp	3166	534	37,7	31,3	4,96	-8,5	2,719	0,028	2,23
	Cu-Val	3170	530	37,4	31,2	4,92	-8,6	2,720	0,028	2,24
Cu-Asp	3185	515	36,4	30,8	4,78	-8,7	2,723	0,027	2,27	
3100- 3046	NaOH	3070	630	44,5	34,0	5,85	-7,8	2,697	0,033	2,06
	HOH	3081	619	43,7	33,7	5,75	-7,9	2,699	0,033	2,08
	Asp	3066	634	44,8	34,1	5,89	-7,7	2,696	0,034	2,05
	Val	3073	627	44,3	33,9	5,82	-7,8	2,698	0,033	2,06
	Ni	3070	630	44,5	34,0	5,85	-7,8	2,697	0,033	2,06
	Cu	3058	642	45,4	34,4	5,96	-7,7	2,694	0,034	2,03
	Ni-Val	3070	630	44,5	34,0	5,85	-7,8	2,697	0,033	2,06

	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Ni-Asp	3073	627	44,3	33,9	5,82	-7,8	2,698	0,033	2,06
	Cu-Val	3066	634	44,8	34,1	5,89	-7,7	2,696	0,034	2,05
	Cu-Asp	3070	630	44,5	34,0	5,85	-7,8	2,697	0,033	2,06
3380- 3360	NaOH	3363	187	13,2	18,5	1,73	-11,3	2,798	0,010	2,86
	HOH	3367	183	12,9	18,3	1,70	-11,4	2,798	0,010	2,87
	Asp	3378	172	12,1	17,8	1,59	-11,5	2,801	0,009	2,89
	Val	3382	168	11,8	17,5	1,56	-11,5	2,802	0,009	2,90
	Ni	3378	172	12,1	17,8	1,59	-11,5	2,801	0,009	2,89
	Cu	3367	183	12,9	18,3	1,70	-11,4	2,798	0,010	2,87
	Ni-Val	3374	176	12,4	18,0	1,63	-11,4	2,800	0,009	2,88
	Cu-Val	3386	164	11,6	17,3	1,52	-11,5	2,803	0,009	2,91





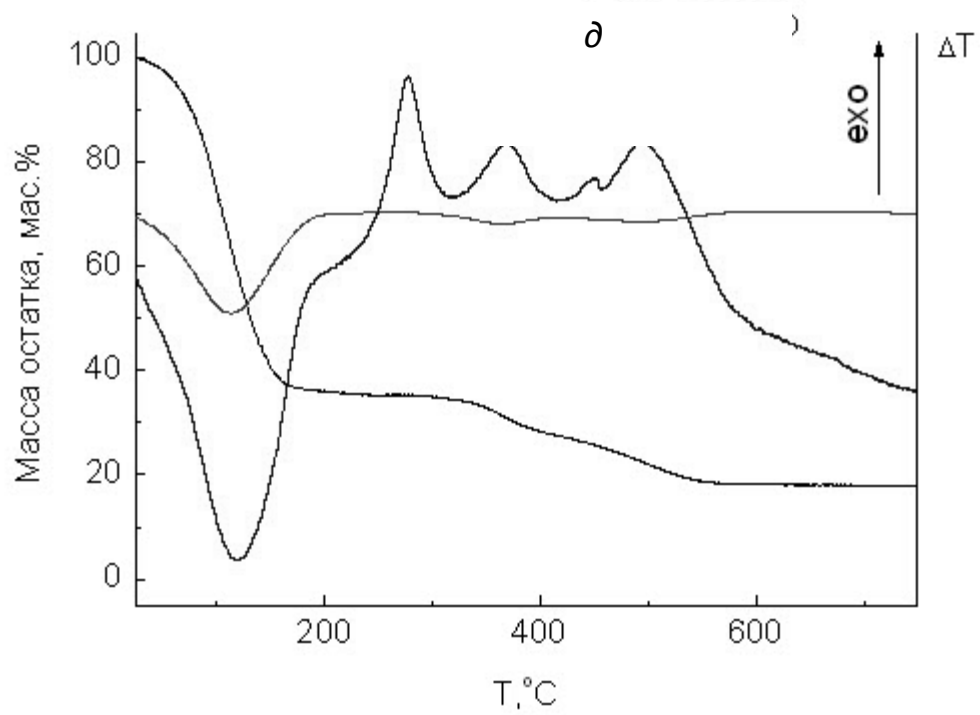
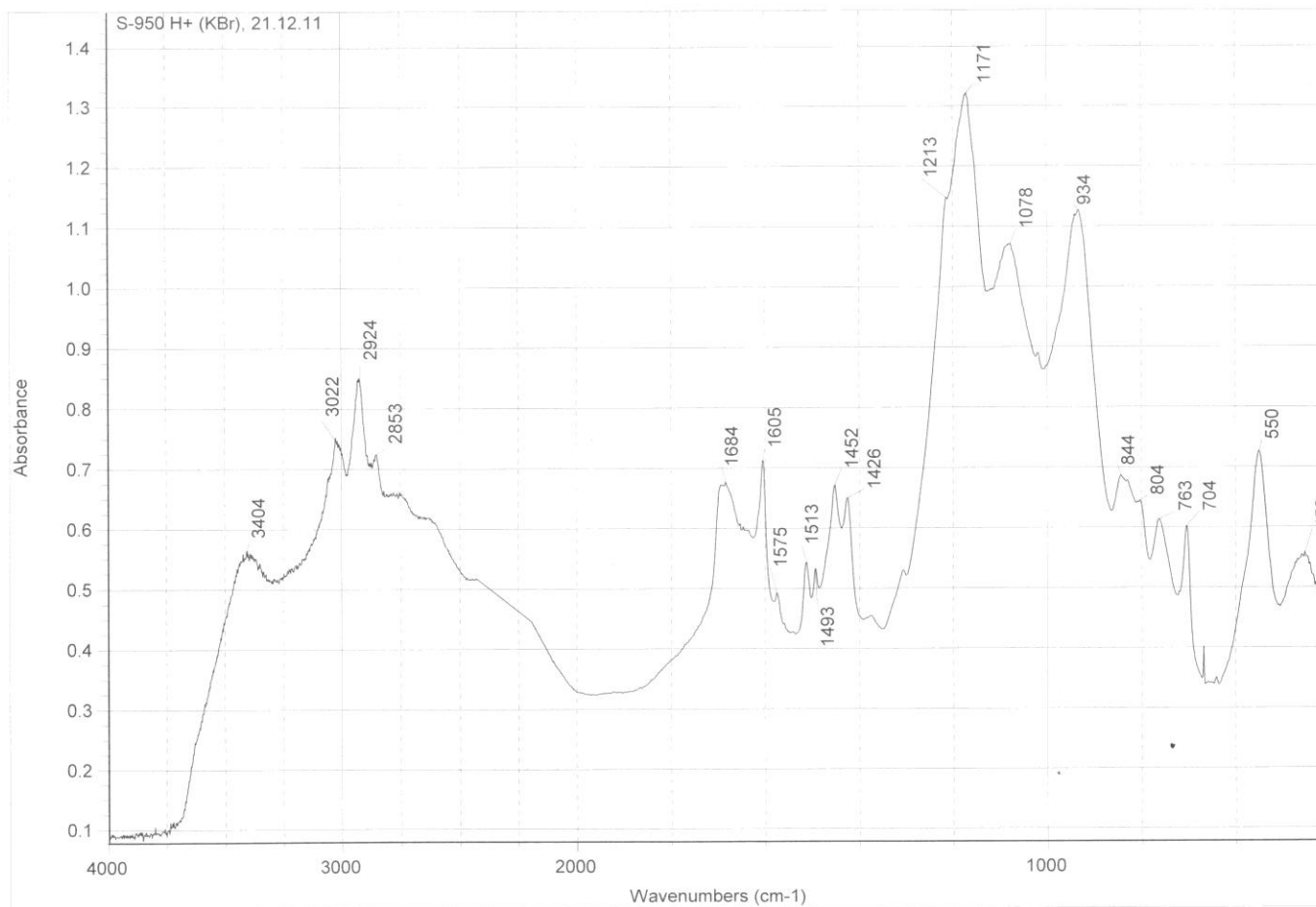
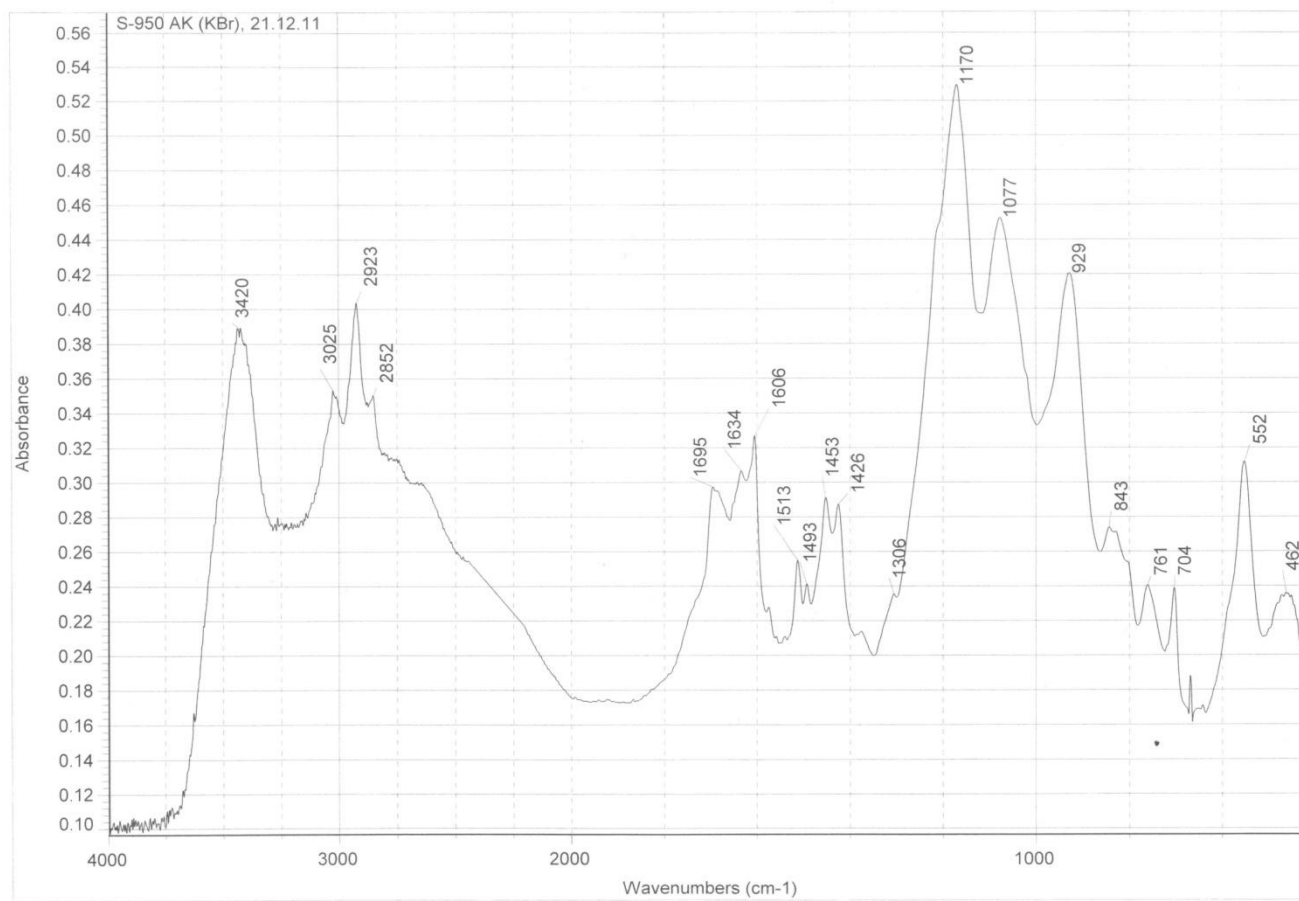
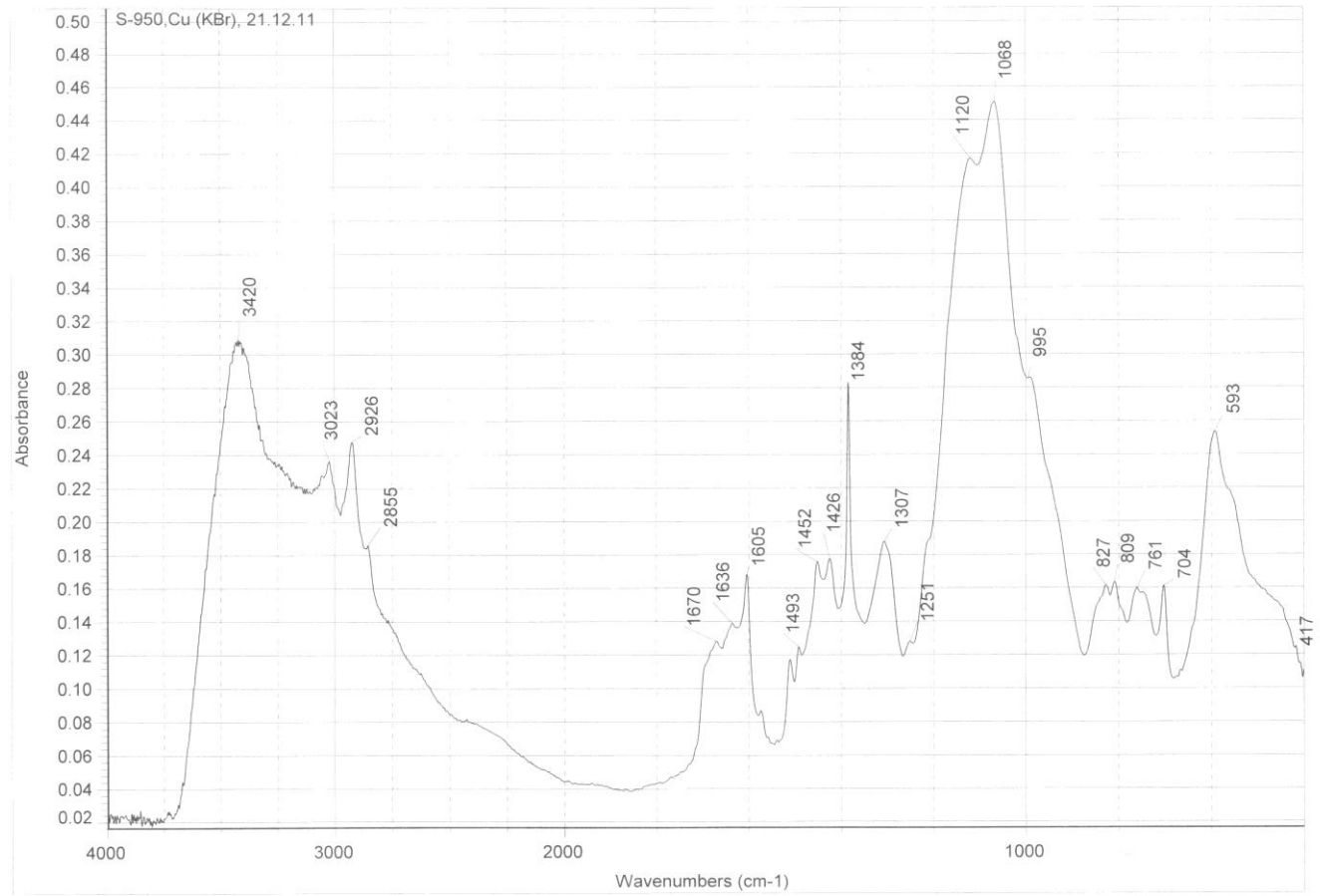


Рисунок А28 – Термоаналитические кривые дегидратации Purolite S950 в аланиновой (а), водородной (б), медной (в), никелевой (з) и натриевой (д) формах







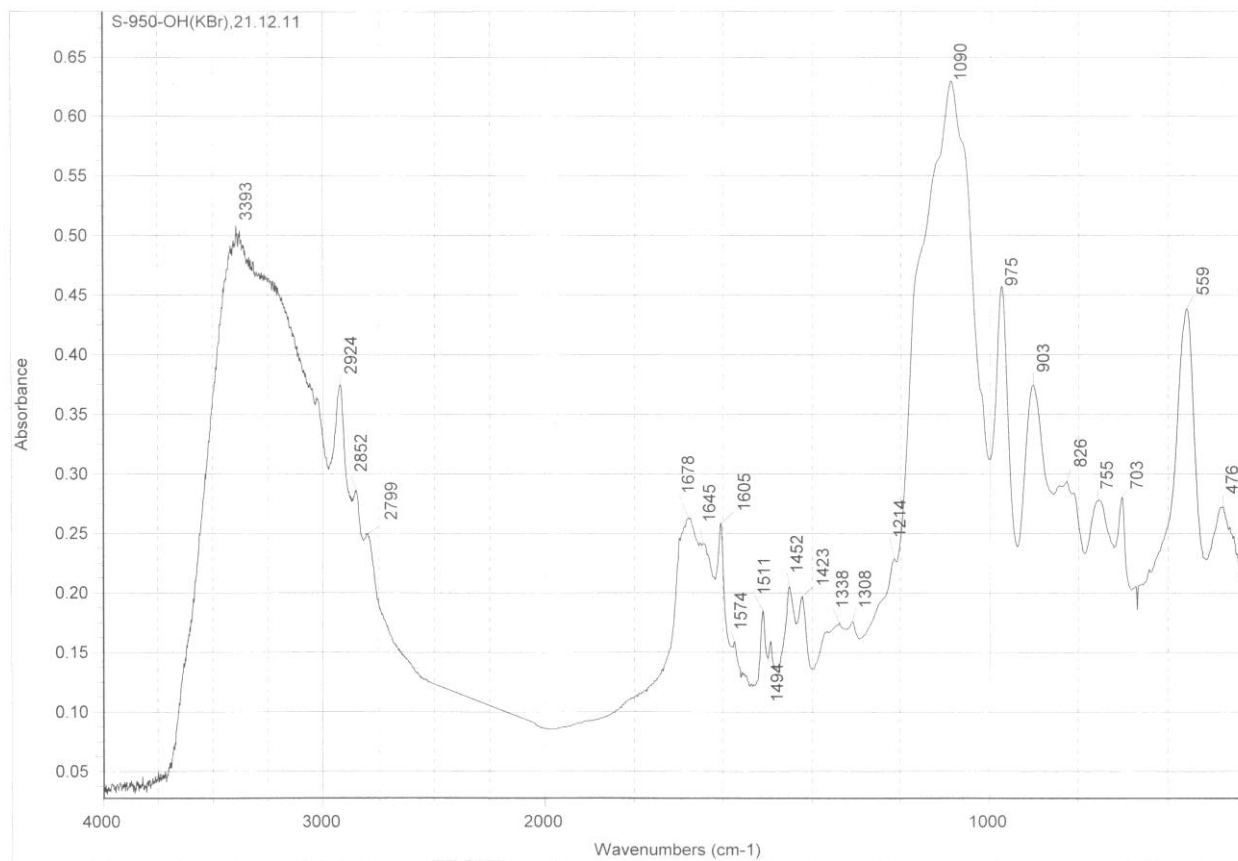


Рисунок А29 – ИК-спектры Purolite S950 в в одородной (а), аланиновой (б), медной (в), натриевой (г) формах

УТВЕРЖДАЮ:
Генеральный директор
ОАО "Воронежский
экспериментальный
комбикормовый завод"

В.Е. Данкин
В.Е. Данкин



АКТ

«17» марта 2010 г.

г.Воронеж

Комиссия в составе главного инженера ОАО «ВЭКЗ» Ситникова Н.Ю., начальника ПТЛ Корчагиной Л.Д., доцента кафедры технологии хранения и переработки зерна Воронежской государственной технологической академии (КТХПЗ ВГТА) Шенцовой Е.С., доцента кафедры физической и коллоидной химии Воронежской государственной технологической академии (КФКХ ВГТА) Бондаревой Л.П., аспирантом КФКХ ВГТА Григоровой Е.В. и аспирантом КТХПЗ ВГТА Лесных А.С., составила настоящий акт в том, что на экспериментальной базе ОАО «ВЭКЗ» 24 февраля 2010 г. были выработаны опытные партии комбикормов для супоросных свиноматок в количестве 10 тонн.

Премиксы подавали непосредственно в бункер над объемным дозатором типа ДТ-1, смешивание компонентов проводили в смесителе СМ-1 в непрерывном режиме. Были выработаны две партии комбикорма по 5 тонн: одна с премиксом с микроэлементами в виде хелатных соединений метионина, а вторая - в виде сернокислых солей. Проверка точности дозирования компонентов комбикорма для супоросных свиноматок проведена согласно табл.1.

Таблица 1

Проверка точности дозирования компонентов
комбикорма для супоросных свиноматок

Компоненты	Содержание в рецепте, %	№ бункера	Производительность, кг/мин	Фактическая доза за 1 мин., кг/мин	Отклонения, кг	
					Факт.	Доп.
1	2	3	4	5	6	7
Кукуруза	47	15, 17	188	188	0	18,8
Ячмень	12	14	48	55	+7	4,8
Отруби пшен.	23	20	92	92	0	9,2
Шрот подс.	9,5	18	38	40	+2	7,6
Мука мясокос.	3,1	19	12,4	15	+2,6	2,48
1	2	3	4	5	6	7
Мука рыбн.	2,5	11	10	14,4	+4,4	2,0
Дрожжи	1,0	12	4	4,0	0	1,2
Мел	0,5	1	2	2,0	0	0,6
Соль	0,4	2	1,6	1,5	-0,1	0,48
Премикс	1,0	13 б	4	4,0	0	1,2
ИТОГО			400	415,9	+15,9	

Комплексные соединения метионина с ионами металлов были синтезированы на кафедрах технологии хранения и переработки зерна (КТХПЗ) и физической и коллоидной химии (КФКХ) Воронежской государственной технологической академии (ВГТА) доцентами Бондаревой Л.П. и Шенцовой Е.С. и аспирантами Григоровой Е.В., Лесных А.С.

В результате проведенных исследований были определены:

- условия синтеза металлокомплексов хелатной структуры из экзогенных металлов меди, кобальта, железа с метионином;
- состав и структура образующихся комплексных солей;

▪ физико-механические характеристики метионинатов меди, железа, кобальта.

В ходе изучения физико-механических свойств новых форм соединений микроэлементов (табл. 2) было установлено, что они обладают хорошими технологическими свойствами – низкой влажностью и гигроскопичностью.

При дозировании комплексных соединений меди(II), кобальта(II), железа(III), марганца(II) с метионином, погрешность не превышала допустимых норм.

Таблица 2

Физико-механические свойства соединений микроэлементов с метионином

Наименование	Влажность, %	Угол естественного откоса, град.	Объемная масса, кг/м ³	Распыляемость, %	Гигроскопическая точка, %	Средний размер частиц, мм
Cu	2,0	38,0	483	4,2	63,5	0,34
Fe	1,8	39,0	485	4,5	64,0	0,36
Mn	2,0	39,0	483	4,4	63,0	0,35
Co	1,9	38,0	484	4,3	63,5	0,38

Партии премиксов были выработаны в цехе премиксов экспериментальной базы ОАО «ВЭКЗ». Исходное качество опытной партии премикса не отличалось от контрольной и соответствовало требованиям ГОСТ (табл. 4).

Рецепт премикса приведен в таблице 3.

Таблица 3

Рецепт премикса для супоросных свиноматок

Компоненты	Ед.измер.	Состав рецепта	Кол-во г/т
Витамин А	млн.М.Е.	900	2766,7
Витамин В ₁	г	225	225
Витамин С	г	10 000	10 000
Fe(III)	кг	10	49783
Mn(II)	кг	4,5	19 733
Cu(II)	кг	1,5	5883,3
Zn(II)	кг	10	4405
Se(IV)	г	10	21,8
Метионин	кг	250	250 000
Отруби	кг	-	657 183

В качестве контроля выработали премикс, в котором все микроэлементы были внесены в виде сернокислых солей. Содержание металлохелатных соединений рассчитали исходя из содержания компонентов премикса в рецепте в соответствии с этим была уточнена и норма ввода метионина (табл.4). Показатели качества произведенных премиксов, а также их изменение при хранении представлено в табл. 4.

Полученные данные свидетельствуют, что в течение 6 месяцев премиксы с хелатными соединениями микроэлементов сохраняли свое исходное качество. Ввод в состав премиксов микроэлементов виде хелатных соединений не оказывал отрицательного влияния на их качество при хранении.

Таблица 4

Изменение качества премиксов с хелатными соединениями
микроэлементов при хранении.

Наименование	Срок хранения, мес.	Угол естест. откоса, град	Объемная масса, кг/м ³	Крупность, остаток на сите с сеткой №1, 2, %	Распыляемость, %	Влажность, %
Премикс для супоросных свиноматок с хелатными соединениями (опытная партия)	0	43	385	0,0	7,0	9,0
	1	42	383		7,2	9,2
	2	43	376		7,1	9,1
	3	43	380		6,8	8,9
	4	43	385		6,8	8,9
	5	42	379		6,9	8,8
	6	42	382	0,0	7,0	9,0
Премикс для супоросных свиноматок (контрольная партия)	0	43	381	0,5	7,3	9,2
	1	42	383		7,0	9,0
	2	42	380		6,8	8,8
	3	42	375		7,2	9,2
	4	43	382		6,5	8,5
	5	42	385		6,9	8,9
	6	42	380	0,5	6,8	8,8

Главный инженер

Начальник ПТЛ

Доцент

Доцент

Аспирант

Аспирант

Ситников Н.Ю.

Корчагина Л.Д

Шенцова Е.С.

Бондарева Л.П.

Григорова Е.В.

Лесных А.С.