

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

На правах рукописи



Трунаева Евгения Сергеевна

**НЕОБМЕННАЯ СОРБЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ
ПОЛИСТИРОЛЬНЫМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук,
доцент Хохлова О.Н.

Воронеж - 2018

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1. Квантово-химическое моделирование с помощью программы Gaussian	10
1.2. Необменная сорбция веществ сорбентами различной природы. Закономерности и теоретическое описание.....	16
1.2.1. Адсорбция веществ на твердых сорбентах.....	18
1.2.2. Необменное поглощения электролитов ионообменниками.....	27
1.3. Необменная сорбция и разделение смесей веществ на ионообменниках.....	35
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	46
2.1. Физико-химические характеристики исследуемых сорбентов.....	46
2.2. Физико-химические свойства аминокислот, используемых в работе.....	48
2.3. Спектрофотометрическое определение аминокислот в водных растворах	52
2.4. Определение хлорид-ионов в рабочих растворах.....	55
2.5. Определение концентрации хлорида кальция в рабочих растворах.....	55
2.6. Определение рН растворов.....	55
2.7. Кондиционирование ионообменников.....	56
2.8. Определение обменной емкости анионообменников.....	56
2.9. Определение влажности анионообменников.....	57
2.10. Определение количества воды в фазе сорбента.....	58
2.11. Проведение сорбционных процессов в статических условиях.....	58
2.12. Проведение процессов разделения аминокислот и минеральных компонентов.....	59

2.13. Квантово-химическое моделирование структур.....	60
ГЛАВА 3. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ФАЗЕ СОРБЕНТА ПРИ НЕОБМЕННОЙ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ АНИОНООБМЕННИКАМИ.....	61
ГЛАВА 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ НЕОБМЕННОЙ СОРБЦИИ ВЕЩЕСТВ И ИХ СМЕСЕЙ ИОНООБМЕННИКАМИ.....	85
4.1. Термодинамическое описание необменной сорбции веществ из индивидуальных растворов.....	85
4.2. Термодинамическое описание необменной сорбции смесей веществ ионообменниками.....	96
ГЛАВА 5. БЕЗРЕАГЕНТНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ВЕЩЕСТВ В УСЛОВИЯХ НЕОБМЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ.....	116
ВЫВОДЫ.....	126
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И АББРЕВИАТУР.....	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	131

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Необменная сорбция веществ ионообменниками - это процесс поглощения, в котором ионная форма сорбента остается неизменной. Условиями ее протекания в общем случае является поглощение нейтральных частиц, совпадение ионных форм ионообменника, противоиона поглощаемого вещества и электролита, определяющего рН среды, а для исключения перезарядки и необменного закрепления цвиттерлитов ионная форма ионообменника должна быть солевой. Выявление закономерностей необменного поглощения сложных органических веществ, таких как аминокислоты, анионообменниками различной природы и термодинамическое описание этого процесса является актуальной задачей химии сорбционных процессов.

Явление необменной сорбции, которое в силу своей экологичности выгодно отличается от ионного обмена, может быть использовано для безреагентного разделения многокомпонентных смесей, поскольку десорбцию поглощенных веществ можно проводить водой. Исследование закономерностей необменной сорбции веществ из многокомпонентных растворов, взаимного влияния сорбатов при их поглощении ионообменниками и факторов, влияющих на протекание процессов сорбции-десорбции, позволяет определить условия наиболее эффективного разделения смесей веществ на ионитах в условиях необменного поглощения, что является важной практической задачей.

Степень разработанности темы. Несмотря на то, что в литературе имеется достаточное количество работ, посвященных изучению закономерностей необменного поглощения веществ ионообменниками, остается не до конца ясной природа сорбционных центров и сил, действующих при закреплении сорбата в фазе сорбента. Особенно актуальным является выявление доминирующих сил, действующих в системе сорбат – сорбент для веществ, способных к многоточечным взаимодействиям, например, аминокислот.

Термодинамические подходы для описания поглощения веществ сорбентами различной природы развиты для адсорбции на твердых поглотителях и для сорбции электролитов на ионообменниках. Однако они не могут быть применены для описания необменной сорбции веществ ионообменниками без существенных ограничений и дополнений, накладываемых природой сорбционных центров и поглощаемых веществ. Поэтому необходима разработка термодинамического подхода, описывающего необменную сорбцию веществ ионообменниками из индивидуальных растворов и их смесей, что является важной научной задачей физической химии сорбционных процессов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 1390.

Цель работы – установление физико-химических закономерностей, термодинамическое описание и формирование основ практического применения необменной сорбции ароматических аминокислот и смесей с их участием полистирольными анионообменниками.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Установление природы сорбционных центров и основных действующих сил в фазе сорбента при необменной сорбции аминокислот ионообменниками.

2. Разработка термодинамического подхода для описания необменной сорбции веществ ионообменниками.

3. Выявление основных факторов, определяющих особенности протекания необменного поглощения в системе «анионообменник - аминокислота».

4. Установление закономерностей разделения смесей веществ с участием аминокислот на анионообменниках различного типа в условиях необменного поглощения.

Научная новизна.

Методом квантово-химического моделирования установлено, что при необменной сорбции аминокислот ионообменниками различной природы сорбционными центрами являются функциональные группы с противоионами, а закрепление поглощенного вещества в фазе сорбента происходит за счет образования водородных связей между гидратными оболочками положительно и отрицательно заряженных групп сорбата и сорбента. При усложнении строения бокового радикала цвиттерлита в системе «анионообменник АВ-17(С1)-аминокислота» структурные и энергетические характеристики меняются незначительно, энергия водородной связи при закреплении триптофана, фенилаланина и гистидина в анионите является одинаковой, а вклад кулоновских и гидрофобных взаимодействий мал.

Разработан термодинамический подход для описания необменной сорбции веществ и их смесей ионообменниками, основанный на представлении о стехиометричности процесса необменного поглощения - на одном сорбционном центре удерживается определенное количество поглощенного вещества. Подход позволяет рассчитать коэффициенты равновесия, коэффициенты активности компонентов фазы сорбента, термодинамические константы равновесия, дифференциальные и интегральные энергии Гиббса процесса необменной сорбции.

Установлено, что необменное поглощение ароматических аминокислот из индивидуальных водных растворов полистирольными анионообменниками характеризуется близкими (и невысокими) величинами сорбции и значениями термодинамических характеристик, что вызвано поглощением в узком концентрационном интервале, обусловленном малой растворимостью аминокислот и идентичностью закрепления их в сорбенте.

Показано, что необменная сорбция ароматических аминокислот анионообменниками из смесей с другими кислотами меньше, по сравнению с сорбцией из индивидуальных растворов, что в присутствии сопутствующей аминокислоты определяется свойствами боковых радикалов цвиттерлитов, а

при поглощении из солянокислых растворов перезарядкой в катион. При сорбции аминокислот в смеси с солями эффект высаливания не оказывает значимого влияния на величину поглощения аминокислот, а определяющим является образование органо-минеральной соли в растворе.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установление закономерностей необменной сорбции аминокислот из индивидуальных водных растворов и смесей с другими веществами, выявление природы сорбционных центров и основных действующих сил в фазе сорбента при необменном поглощении аминокислот анионообменниками, разработка термодинамического подхода, позволяющего описывать необменное поглощение веществ ионообменниками, развивают теоретические представления о равновесии в сорбционных системах, в отсутствие ионного обмена. Выявленные физико-химические закономерности необменной сорбции являются научной основой безреагентного способа разделения многокомпонентных растворов, для эффективной реализации которого при разделении аминокислотсодержащих смесей обоснован выбор высокоосновных анионообменников и определены рациональные условия проведения сорбционно-десорбционных процессов (характеристики слоя сорбента, состав и скорость пропускания раствора, эффективность десорбции поглощенного компонента водой, цикличность процесса).

Методы исследования. Для решения поставленных задач применялись методы изучения сорбционных процессов в статических и динамических режимах. Для анализа фазы раствора использовались спектрофотометрия и потенциометрия. Описание межчастичных взаимодействий в фазах раствора и сорбента проводилось с помощью метода квантово-химического моделирования с использованием программы Gaussian 03 методом гибридного функционала плотности B3LYP в базисе 6-31G++(d,p).

Положения, выносимые на защиту.

1. Необменная сорбция аминокислот ионообменниками протекает преимущественно за счет формирования водородных связей с сорбционными центрами, в качестве которых выступают гидратированные функциональные группы сорбентов с противоионами различной природы.

2. Термодинамические характеристики процесса необменной сорбции ароматических аминокислот полистирольными анионообменниками определяются составом равновесных фаз и стехиометричностью взаимодействия «аминокислота-сорбционный центр».

3. Применение высокоосновных анионообменников позволяет проводить эффективное безреагентное обессоливание растворов аминокислот в условиях необменного поглощения.

Личный вклад автора. Все представленные в диссертационной работе данные получены автором лично и при его непосредственном участии. Совместно с научным руководителем проведена постановка цели и задач исследования, анализ и обсуждение результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту и выводы.

Степень достоверности и апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях: XIV конференция «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов Иониты-2014» и Третий симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов» (Воронеж, 2014); VII Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН» (Воронеж, 2015); Всероссийская конференция с международным участием, посвященная памяти проф. М.С. Вигдергауза «Теория и практика хроматографии» (Самара, 2015); V Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов» (Сочи, 2016); 15-ая Международная научно-практическая конференция, посвященная 115-летию открытия хроматографии и 100-летию Воронежского государственного университета «Физико-химические основы

ионообменных и хроматографических процессов ИОНИТЫ-2017» (Воронеж, 2017).

Публикации. По теме диссертации опубликована 21 печатная работа, в том числе 10 статей в реферируемых журналах из перечня ВАК и 11 материалов и тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы (142 источника), изложена на 148 страницах, включает 10 таблиц, 43 рисунка.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Квантово-химическое моделирование с помощью программы Gaussian

С помощью квантово-химического моделирования возможно изучить на молекулярном уровне структуру функциональных групп ионообменников и их взаимодействие с противоионами и молекулами воды, а также возможность образования водородных и координационных связей. В литературе отсутствует единый ответ на вопрос о взаимном расположении фиксированного, подвижного ионов и молекул воды.

Пакет GAUSSIAN является одним из самых распространенных программных средств для квантово-химических расчетов. Данный комплекс программ предназначен для расчета молекулярных структур в газофазном и конденсированном состоянии, переходных состояний, молекулярных орбиталей, поверхности потенциальной энергии, рамановских, колебательных и электронных спектров, энергии и пути реакций, сродства к электрону и потенциала ионизации, мультипольных моментов и поляризуемости, зарядов атомов, энергий связей, электростатического потенциала и электронной плотности и др. Расчеты могут быть проведены как для основных, так и для возбужденных состояний [1].

Квантово-химический программный пакет Gaussian был разработан Дж. Поплом и его исследовательской группой, за что был удостоен Нобелевской премии в 1998 году [2].

В список методов расчета входят методы молекулярной механики, квантовой химии: неэмпирические, полуэмпирические, метод функционала плотности, основанные на приближении МО ЛКАО Хартри-Фока-Рутана, молекулярной динамики.

Молекулярная механика представляет собой совокупность методов определения геометрического строения и энергии молекул на основе модели, в которой электроны системы явно не рассматриваются (в отличие от методов квантовой химии). Ядра молекул движутся в потенциальном поле, которое

оценивается из экспериментальных (например, спектральных, калориметрических) данных, интегрально учитывающих вклад электронов, в том время как в методах квантовой химии поверхность потенциальной энергии молекулы вычисляется с помощью уравнения Шредингера.

Неэмпирические методы (*ab initio*) основаны на точном решении уравнений Хартри-Фока-Рутана и не включают никаких экспериментальных параметров, кроме фундаментальных физических постоянных [3]. Данные методы требуют для расчетов намного больше вычислительных ресурсов, нежели чем молекулярно-механические и полуэмпирические методы. Методы Хартри-Фока и Хартри-Фока-Рутана не учитывают электронную корреляцию. Рассчитанные данными методами энергии молекул всегда меньше экспериментального значения, что обусловлено одноэлектронным приближением. Для расчета структур ионообменных материалов используют неэмпирические методы.

В полуэмпирических методах квантовой химии вводятся параметры, значения которых определяются эмпирически путем согласования расчета и эксперимента. Характерна та же схема расчета, что и для неэмпирических методов, разница в том, что каждый этап вычислений существенно упрощается, а следовательно увеличивается скорость расчета. Недостатки полуэмпирических методов заключаются в снижении точности вычислений, уменьшении круга объектов, а также и их физических характеристик, зачастую в невозможности предсказания и объяснения появления новых свойств [4]. Существуют следующие полуэмпирические методы: INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap – Частичное Пренебрежение Дифференциальным Перекрыванием), CNDO, MINDO Modified INDO, MNDO Modified Neglect of Diatomic, AM1 Austin Model 1 и PM3 Parameter Model 3.

Основное отличие теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) от методов *ab initio* состоит в том, что система описывается не волновой функцией, а электронной плотностью $\rho(r)$ - функцией только трех пространственных координат r точки, в которой $\rho(r)$ дает вероятность

обнаружения какого-либо из электронов молекулы. Считают, что потенциал, действующий на каждый электрон со стороны всех остальных электронов молекулы или кристалла, зависит только от электронной плотности и её градиента. Данный метод проще потому, что электронная плотность – это функция, заданная в пространстве трех измерений в отличие от волновой функции, заданной в $3n$ -мерном пространстве (n – полное число электронов). Это приводит к меньшим вычислительным затратам и, следовательно, к более широкой области применимости [1].

Любой набор одноэлектронных волновых функций может служить базисом (набор функций, который используется для построения молекулярных орбиталей) для ЛКАО (линейная комбинация атомных орбиталей). Минимальным базисным набором например для атомов третьего периода таблицы Менделеева будет совокупность атомных орбиталей $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$. Если в базис дополнительно включены незанятые электронами атомные орбитали в основном состоянии, он называется расширенным. Наиболее часто используют два типа базисных функций — атомные орбитали Слейтеровского типа (Slater type orbital - STO) и функции гауссова типа (Gaussian functions — GF). У любого минимального базиса имеется существенный недостаток - невозможность изменения размеров орбиталей. При использовании валентно-расщепленных базисов (split-valence) увеличивается гибкость атомных орбиталей. Аббревиатура

4-31G означает, что каждая атомная орбиталь внутренних электронов составлена из четырех гауссовых функций, а валентные орбитали разделены на две составляющие - первый набор состоит из трех гауссовых функций, и диффузную, а второй представлен одной гауссовой функцией. Расчет в базисе 3-21G выполняется быстрее, чем в базисе 4-31G. Увеличение точности вычислений достигается благодаря введению в базисный набор поляризационных функций, т.е. добавление d-орбиталей в валентные s- и p-функции, например базис 6-31G* или 6-31G(d). Если необходимо учесть

поляризацию для атомов водорода, то в базисный набор добавляют три гауссовы функции р-типа (6-31G** или 6-31G(d, p)).

В базисный набор добавляют диффузные функции для ликвидации несоответствия с экспериментом. Зачастую применяются для расчетов анионов, в которых лишний электрон слабо связан с ядром. Свойства анионов плохо воспроизводятся даже с большими базисными наборами, (например, 6-31++G дополнен диффузными функциями для тяжелых атомов и водорода). Добавляя к валентно-расщепленным базисным наборам и поляризационные, и диффузные функции получают базисные наборы, которые хорошо воспроизводят большое количество свойств химических систем, например 6-31++G* [1].

При помощи структурно-группового анализа сульфокатионообменника в форме глицина показано, что энергия активации процессов переноса в ионообменниках равна сумме энергии разрыва водородной связи между гидратными оболочками противоионов и ионной связи между противоионами. Понимание механизма транспортных процессов позволяет оптимизировать процессы разделения веществ в хроматографическом анализе [5].

При компьютерном моделировании структуры сульфокатионообменника в формах катионов с отрицательной гидратацией (калия, рубидия и цезия) получено, что в данных системах происходит диссоциация ионной пары [6]. Выявлено, что в состав первой гидратной оболочки катиона входят шесть молекул воды, в состав второй гидратной оболочки пять молекул воды для калиевой формы и шесть молекул для рубидиевой и цезиевой форм. Длины водородных связей составляют 2,8 – 2,9 Å, что несколько больше, чем для чистой воды. В транспортных процессах в ионообменных системах на полистирольной основе определяющую роль имеют водородные связи согласно соответствию рассчитанных и экспериментальных коэффициентов диффузии противоионов.

Наличие молекул воды между фиксированным и подвижным ионами в системе карбоксильный катионит КБ–4 в Na^+ - форме подтверждено данными полученными авторами [7] из неэмпирического расчета структуры и ИК спектра катионообменника с гидраторазделенной ионной парой с использованием программы Gaussian 03 методом гибридного функционала плотности B3LYP/6-31++G(d,p). Рассчитанный ИК спектр хорошо согласуется с экспериментальным.

Образование координационной связи между катионами магния, стронция, кальция и атомами кислорода фосфоновой группы объясняется на основе сравнения полученных расстояний между противоионом в ионообменнике и кислородом ионогенной группы, расстояний от противоиона до атома кислорода молекул воды первой гидратной оболочки и энергий электростатического взаимодействия между атомами кислорода фиксированной группы и противоионами неэмпирическим расчетом структур фосфорнокислого катионообменника и бензолфосфонатов натрия, кальция, магния, и стронция при помощи программы GAMESS [8].

Квантово-химическое моделирование гидратации и ассоциации аминокислот в водных растворах, а также на границах раздела фаз и при образовании пептидов и белков исследовано в работах [9-11].

В работе [12] представлены результаты квантово-химического расчета ИК спектров водных растворов глицина в формах катиона, цвиттер-иона и аниона с помощью пакета программ Gaussian 03 методом Меллера-Плессета второго порядка в базисе 6-31G+(d). По данным расчета в спектре аниона глицина имеются интенсивные полосы $878_{(145)}$ и $988_{(218)}$ см^{-1} , значение максимума полосы валентного асимметричного колебания группы COO^- цвиттериона глицина находится при $1599_{(748)}$ см^{-1} , а аниона глицина при $1535_{(1247)}$ см^{-1} , что может быть использовано для идентификации данных форм.

В конденсированной фазе и кристаллах помимо ковалентных химических связей между атомами существуют межмолекулярные или ванн-дер-

ваальсовые взаимодействия. Промежуточное положение по энергии занимают водородные связи, за счет которых образуются молекулярные ассоциаты (агрегаты или комплексы). Значительное количество димеров образуется в результате диполь-дипольного взаимодействия между молекулами воды и цвиттер-ионом растворенного вещества с выраженным дипольным моментом. Молекулы мономеров связаны с тремя молекулами воды стандартном состоянии [13].

Понятие «водородная связь» ввели В.Латимер и Р.Родебуш в 1920г. для того, чтобы объяснить высокие температуры кипения различных веществ, сущность которой состоит во взаимодействии протонодонора с протоноакцептором. Существуют следующие особенности водородной связи:

- 1) При ее образовании выделяется теплота;
- 2) Расстояние между атомами, которые участвуют в образовании водородной связи, меньше суммы их ванн-дер-ваальсовых радиусов. Расстояние между атомами кислорода в воде O-H...O составляет 0,276 нм, если принять, что длина ковалентной связи O-H 0,1нм, длина водородной связи O-H равна 0,176 нм, а ванн-дер-ваальсовые радиусы для кислорода и водорода составляют 0,14 и 0,12 нм;
- 3) Происходит смещение соответствующих полос валентных колебаний в ИК-спектре в сторону более низких частот вследствие того, что водородная связь увеличивает расстояние между X и H;
- 4) Также происходит смещение соответствующих резонансных сигналов в спектрах ЯМР ^1H в слабое поле по причине того, что протоны, которые участвуют с водородной связи, имеют низкую электронную плотность и дезэранируются;
- 5) Полярность связи X-H увеличивается при образовании водородной связи, это приводит к возрастанию дипольного момента молекулярного комплекса по сравнению с расчетными данными, которые получены при векторном сложении диполей молекул R-X-H и B-Y;

б) При повышении полярности растворителя для межмолекулярных водородных связей равновесие молекулярный комплекс \leftrightarrow ионная пара смещается вправо.

Говоря о природе водородной связи следует отметить, что основную роль в ее образовании играют электростатические силы (диполь-дипольные взаимодействия) и перенос заряда. По энергетическим характеристикам различают слабые (менее 15 кДж/моль) и сильные (15-20 кДж/моль и более в воде, карбоновых кислотах, спиртах, белках) Н-связи. Нижней границей энергии водородной связи является 4-6 кДж/моль, это связи в водных растворах органических соединений, эфирах, кетонах [14].

Результаты исследования адсорбция различных аминокислот (аланина, аргинина, аспарагина, гистидина, цистеина) на поверхности графена и нанолите нитрида бора методом DFT-D3 (B3LYP/6-31G(d) и B3LYP-D3/6-31G(d)) показывают, что дисперсионные взаимодействия и водородные связи являются доминирующими силами при закреплении аминокислот на поверхности адсорбента [15].

Согласно результатам компьютерного моделирования аминокислотных комплексов кальция [16] исследуемые структуры имеют плоскоквадратное строение, отсутствует хелатная форма. Анализ рассчитанных термодинамических функций для соединений кальция с глицином, лизином, аргинином, лейцином и аланином показывает, что в данных комплексах имеется однотипный характер связи (практически ионная).

Таким образом, квантово-химическое моделирование позволяет исследовать многоатомные системы, в том числе и сорбционные, что и выполнено в данной работе.

1.2. Необменная сорбция веществ сорбентами различной природы.

Закономерности и теоретическое описание

При соприкосновении двух различных несмешивающихся фаз между ними происходит перераспределение подвижных компонентов, в результате

чего изменяется состав, происходит обогащение одними компонентами и обеднение другими. Перераспределение – типичный случай гетерогенного равновесия. В общем это явление называется «сорбция» или «поглощение». При этом компоненты одной фазы могут переходить в объем другой фазы (абсорбция) или удерживаться на межфазовой границе раздела (адсорбция).

Равновесие в любой сорбционной системе определяется свойствами сорбата (поглощаемого вещества) и сорбента (фазы, поглощающей подвижные компоненты).

Наиболее широко исследована сорбция веществ на твердых слабонабухающих сорбентах (от алмаза, графита, нанотрубок и углей до модифицированного различным способом силикагеля и специально полученных структурированных и композитных сорбентов), имеющих как полярные, так и гидрофобные поверхности [17-19]. Природа поглощаемых веществ так же может быть весьма разнообразна [20-23]. В литературе также представлены работы, освещающие использование подобных сорбционных систем [24,25].

Особое место среди сорбционных систем занимают ионообменники – полимерные сорбенты, имеющие в своем составе фиксированные ионогенные группы и подвижный противоион – ион, имеющий знак, противоположный заряду функциональной группы. Эквивалентный обмен ионами одного знака заряда между раствором и фазой сорбента называется ионным обменом. Процесс характерен только для электролитов. Однако при соприкосновении с раствором, содержащим недиссоциированные или слабоионизирующиеся вещества, наблюдается переход последних в фазу ионообменника, т.е. наблюдается сорбция веществ без протекания ионного обмена. Неизменность ионной формы ионита может наблюдаться при поглощении электролита, имеющего в своем составе тот же ион, что и противоион ионообменника.

Поглощение веществ из жидких фаз твердыми или эластичными полимерными сорбентами осложнено наличием растворителя, его взаимодействием с компонентами раствора и фазой сорбента. Кроме того, в

растворах могут протекать физико-химические процессы (диссоциация и ассоциация, протолитические взаимодействия, мицеллообразование и др.), определяющие и осложняющие поглощение веществ фазой сорбента. Это необходимо учитывать при описании процессов сорбции.

Теоретическое описание сорбции веществ на твердых сорбентах и необменное поглощение на ионообменниках принципиально отличается.

1.2.1. Адсорбция веществ на твердых сорбентах

С термодинамической точки зрения адсорбция является самопроизвольным процессом выравнивания химических потенциалов веществ в объеме системы и межфазном (поверхностном) слое. Этот процесс происходит вследствие стремления к минимуму поверхностной энергии или энергии Гиббса всей системы.

Основной трудностью построения строгой термодинамической модели адсорбционных систем является проблема разделения системы на две фазы, точнее определение координат поверхности, разделяющей объемную и адсорбционную фазы. Точное проведение разделяющей поверхности невозможно [26], поэтому в теоретических работах рассматриваются два подхода:

Метод избытков Гиббса

Общим термодинамическим уравнением адсорбции является фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса, связывающее изменения поверхностного натяжения и химических потенциалов компонентов системы

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1.1)$$

где $\Gamma_i = n_i/s$ – поверхностный избыток компонента i в поверхностном слое (по сравнению с его равновесной концентрацией в объемной фазе), т.е. величина гиббсовской адсорбции.

Термодинамически строгий, но мало информативный метод избытков Гиббса не разбивает систему на объемную и адсорбционную фазы и не дает возможность получать информацию об их свойствах, лишь о системе в целом. Особенность данного подхода в том, что адсорбция не описывается абсолютными величинами, межфазный слой не рассматривается как некий физический объект, содержащий определенное количество вещества в определенном объеме, которое можно было бы приравнять измеряемой величине адсорбции. Избыточные величины определяются экспериментом, в этом состоит преимущество данного метода. При исследовании адсорбции на жидких поверхностях широко используются адсорбционные уравнения Гиббса поскольку поверхностное натяжение можно экспериментально измерить. Его изменение ведет к изменению полных химических потенциалов сорбатов и, следовательно, термодинамических функций. Таким образом, можно получить соотношения для расчета избыточных термодинамических функций адсорбции (ΔG^e , ΔH^e , ΔS^e).

Метод полного содержания

Метод избытков Гиббса в силу ряда трудностей при работе с ним (малая информативность, сложности в интерпретации получаемых термодинамических характеристик, трудность работы с математической границей раздела фаз Гиббса) в ряде исследований, был заменен методом, основанном на разделении системы на две фазы, в которых определялись абсолютные концентрации компонентов, и учитывались свойства каждой из равновесных фаз. Термодинамически этот метод менее строг, т.к. он основан на модельном приближении, определяющем проведение границы раздела между объемной и адсорбционной фазами. Однако он значительно более информативен, поскольку позволяет находить характеристики поглощающей фазы, что важно с практической точки зрения. Кроме того, возможно сопоставление полученных характеристик с рассчитываемыми на основе

различных молекулярных моделей, связанных с заданием конкретного расположения молекул у поверхности адсорбента.

Явление адсорбции оказалось удобно рассматривать как взаимодействие молекул адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента, особенно для адсорбции на твердых адсорбентах, когда возникают трудности экспериментального определения межфазного натяжения. Кроме того, такая интерпретация адсорбции открывает возможность изучения природы адсорбционного взаимодействия. Поэтому основная масса современных исследований адсорбции проводится и представляется в рамках метода полного содержания, а метод избытков используется для получения первичной информации и при выборе модели для перехода к методу полного содержания.

Рассмотрение распределения вещества между объемом и поверхностным слоем с термодинамических позиций путем перехода от химических потенциалов (адсорбционного потенциала) к термодинамическим активностям справедливо как для систем с газовой (паровой) фазой, так и для растворов, и оно не связано с изменением поверхностного натяжения [27].

Изотерма адсорбции Генри

Поверхностный слой представляют как отдельную фазу, в которой активности адсорбата в отдельных участках адсорбционного поля автоматически выравниваются, как это происходит на границе раздела жидкость-газ или жидкость-жидкость. Для того чтобы получить простые закономерности адсорбции, предполагается однородность поверхности адсорбента, а адсорбат распределяется в мономолекулярном слое. Поверхность твердых тел, как правило, неоднородна геометрически (шероховатость, наличие дефектов) и химически, и чтобы получить простейшие закономерности адсорбции, необходимо предположить, что поверхность адсорбента однородна и распределение адсорбата происходит в мономолекулярном слое. Представляя поверхностный слой в виде отдельной фазы, можно рассматривать процесс перераспределения вещества как

выравнивание химических потенциалов распределяемого вещества в адсорбционном слое $\bar{\mu}$ и в объеме μ до $\mu = \bar{\mu}$.

Используя определение термодинамической активности $\bar{\mu} = \bar{\mu}^0 + RT \ln \bar{a}$ и $\mu = \mu^0 + RT \ln a$ при условии равновесия получают

$$\bar{a}/a = \exp\left(-\frac{\bar{\mu}^0 - \mu^0}{RT}\right) = K_G \quad (1.2)$$

где $\bar{\mu}^0$ и μ^0 - химический потенциал распределяемого вещества в адсорбционном слое и в объеме в стандартных состояниях соответственно; \bar{a} и a - активности распределяемого вещества в адсорбционном слое и объеме соответственно; K_G - константа распределения, называемая константой Генри, не зависящая от концентрации.

Для неэлектролитов (в том числе для газов, паров) $a = c\gamma$ и тогда

$$\frac{\bar{A}\bar{\gamma}}{c\gamma} = K_G, \quad A = \frac{K_G c \gamma}{\gamma} \quad \text{или} \quad D = \frac{A}{c} = \frac{K_G \bar{\gamma}}{\gamma} \quad (1.3)$$

где A - величина адсорбции - количество вещества в адсорбционном слое, приходящееся на единицу поверхности (на единицу массы адсорбента); c - концентрация в объеме; $\bar{\gamma}$ и γ - коэффициент активности адсорбата в адсорбционном слое и объеме соответственно; D - коэффициент распределения.

Уравнения (1.2) и (1.3) являются изотермой адсорбции при любых концентрациях. Коэффициенты активности и величина адсорбции зависят от концентрации.

Закон Генри формулируется следующим образом: величина адсорбции при малых давлениях газа (концентрациях вещества в растворе) прямо пропорциональна давлению (концентрации). Уравнения (1.4) изотерм адсорбции вещества имеют вид:

$$A = K_G c, \quad A = K_G' p \quad (1.4)$$

где p - давление газа или пара (уравнение Клапейрона-Менделеева для идеального газа $p=cRT$, т.е. $K_r = K_r' RT$).

Однако с увеличением концентрации вещества или давления пара наблюдается отклонение от линейной зависимости. Область действия закона

Генри мала при адсорбции на твердых адсорбентах из-за неоднородности поверхности. [27].

Изотерма адсорбции Ленгмюра

По причине существенной зависимости коэффициентов активности адсорбата от его концентрации в поверхностном слое (т. е. от величины адсорбции или степени заполнения поверхности) наблюдаются отклонения от закона Генри. Адсорбционная теория Ленгмюра позволяет учесть наиболее сильные отклонения, связанные с ограниченностью поверхности адсорбента, приводящие к адсорбционному насыщению поверхности адсорбента при увеличении концентрации вещества. Основная идея теории заключается в представлении об адсорбции как о квазихимической реакции между адсорбатом и адсорбционными центрами поверхности адсорбента.

При разработке теории мономолекулярной адсорбции газа на твердом адсорбенте Ленгмюр исходил из следующих допущений: адсорбция происходит на активных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбата, в результате образуется мономолекулярный слой; адсорбционные центры энергетически эквивалентны; молекулы адсорбата между собой не взаимодействуют [28]. Выражение (1.5) называется уравнением изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

$$A = A_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (1.5)$$

где A - величина адсорбции; A_{∞} - емкость адсорбционного монослоя, или число адсорбционных центров, приходящихся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента; K - константа

адсорбционного равновесия ($K = \frac{c_{AB}}{c_A \cdot c_B}$).

Адсорбционное уравнение Ленгмюра часто представляют относительно степени заполнения поверхности (θ) - отношения величины адсорбции A к емкости монослоя A_∞ :

$$\theta = \frac{A}{A_\infty} = \frac{Kc}{1 + Kc} = \frac{c}{K' + c} \quad (1.6)$$

При малых концентрациях или давлениях, когда $c \rightarrow 0$ получаем:

$$A = A_\infty Kc, \theta = Kc \quad (1.7)$$

Выражения (1.7) соответствуют закону Генри. Таким образом, уравнение Ленгмюра является более общим соотношением, включающим и уравнение Генри. При больших, когда $Kc \gg 1$ $A = A_\infty$, $\theta = 1$.

Уравнение Ленгмюра можно использовать только при образовании мономолекулярного слоя. Это условие выполняется достаточно строго при хемосорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и в отсутствие конденсации на поверхности адсорбента, а также при адсорбции из растворов.

Рассмотренные уравнения справедливы для мономолекулярной адсорбции, протекающей на адсорбенте с энергетически эквивалентными адсорбционными центрами. Однако реальные поверхности твердых тел, как правило, не обладают такими свойствами. Приняв линейное распределение адсорбционных центров по энергиям (теплота адсорбции линейно зависит от заполнения поверхности G), **М.И. Темкин**, используя уравнение Ленгмюра, получил следующее уравнение для средних степеней заполнения адсорбента:

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \ln K_0 + \frac{1}{\alpha} \ln p \text{ или } \theta = \frac{1}{\alpha} \ln K_0 p \quad (1.8)$$

где α - постоянная, характеризующая линейное распределение; K_0 - константа в уравнении Ленгмюра, отвечающая максимальной теплоте адсорбции.

Уравнение (1.8) называется логарифмической изотермой адсорбции.

Если принять экспоненциальное распределение неоднородностей поверхности (теплота адсорбции представляет собой логарифмическую функцию заполнения поверхности θ), то, как показал Я.Б. Зельдович, в области средних заполнений получается ранее найденное эмпирически уравнение **Фрейндлиха**:

$$A = Kp^{1/n} \quad (1.9)$$

где K и n - постоянные.

Уравнение Фрейндлиха широко используется при обработке экспериментальных адсорбционных данных, в том числе в инженерных расчетах. Чаще всего оно применяется в логарифмической форме позволяющей построить линейную зависимость $\ln A \rightarrow \ln p$ и графически определить оба постоянных параметра K и n .

$$\ln A = \ln K + 1/n \ln p \quad (1.10)$$

Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

В большинстве случаев мономолекулярный адсорбционный слой не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию, и влияние поверхностных сил может распространяться на второй, третий и последующие адсорбционные слои. Эта возможность реализуется, когда газы и пары адсорбируются при температурах ниже критической. В этом случае образуются полимолекулярные слои вещества на поверхности адсорбента. Полимолекулярную адсорбцию можно представить как результат вынужденной конденсации пара под действием поверхностных сил. Если в области образования мономолекулярного слоя величина адсорбции существенно замедляет свой рост с увеличением давления пара, то в области давлений, близкой к давлению насыщенного пара, она резко начинает возрастать и адсорбция заканчивается объемной конденсацией пара при $p = p_s$.

В теории БЭТ дополнительным допущением к тем, которые были положены в основу вывода уравнения изотермы Ленгмюра, является представление об образовании на поверхности адсорбента «последовательных комплексов» адсорбционных центров с одной, двумя, тремя и т. д. молекулами адсорбата.

Соотношение (1.11) является основным уравнением обобщенной теории Ленгмюра и называется уравнением полимолекулярной адсорбции БЭТ. С уменьшением давления при $p/p_s \ll 1$ уравнение БЭТ превращается в уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, которое при дальнейшем уменьшении давления ($p \rightarrow 0$) переходит в закон Генри.

$$A = \frac{A_{\infty} C p / p_s}{(1 - p / p_s)(1 + (C - 1) p / p_s)} \quad (1.11)$$

Уравнение изотермы БЭТ применяется с хорошим приближением в области относительных давлений $0,05 < p/p_s < 0,3$. При $p/p_s < 0,05$ в получаемые результаты вносит искажения неоднородность поверхности (вывод уравнения БЭТ предполагает однородность поверхности), а при $p/p_s > 0,3$ сказывается взаимодействие между адсорбированными молекулами.

Уравнение изотермы БЭТ, адаптированное для жидких сред [29]:

$$Q_e = Q_0 \frac{K_s c_e}{(1 - K_L c_e)(1 - K_L c_e + K_s c_e)} \quad (1.12)$$

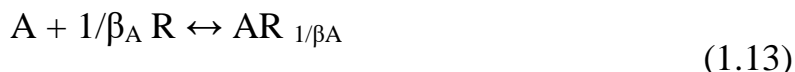
где K_s – константа адсорбции формирования монослоя, г/ммоль, K_L – константа заполнения полислоев, г/ммоль, Q_e – количество сорбированного вещества, ммоль/г, Q_0 – максимальная емкость монослоя, ммоль/г, c_e – равновесная концентрация вещества в растворе, ммоль/дм³.

Названные ограничения показывают, что основные недостатки рассмотренных моделей адсорбции на однородных поверхностях заключены в тех допущениях, которые заложены в основу предложенных моделей и теорий. В теории БЭТ, кроме того, обнаруживается противоречие между пренебрежением боковыми взаимодействиями между молекулами на

поверхности и предположением о том, что константы адсорбции в верхних адсорбционных слоях равны константе конденсации пара. Как известно, константа конденсации определяется взаимодействием молекулы в среднем с двенадцатью ближайшими соседями, окружающими ее со всех сторон, а не только с двумя соседними по вертикали молекулами [28].

Термодинамическая теория стехиометрической адсорбции (СТА)

Термодинамическая теория стехиометрической сорбции (СТА) была разработана в развитии идей Ленгмюра, в которой в качестве компонентов фазы сорбента выбраны комплексы адсорбатов молекул (А, В,...) сорбционными центрами (R) адсорбента (AR_{S_{AR}/S_R} , BR_{S_{BR}/S_R} , ...). и свободные сорбционные центры сорбента (R). Вся масса сорбента разделена на некоторое число «молей» (\bar{n}_R), с каждым молем компонентов соотносится определенная мольная площадка или объем адсорбционной фазы (s_{iR} , s_R). Адсорбаты могут занимать часть поверхности, при этом образуются комплексы по протекающим квазихимическим реакциям:



и конкурентной адсорбции:



$$\beta_i = s_R/s_{iR}, \quad \beta = \beta_B/\beta_A = s_{AR}/s_{BR} \quad (1.16)$$

Причем энергия связи в образованных комплексах может быть различной по величине. Величина s_R выбирается произвольно и сохраняется неизменной для данного адсорбента.

Адсорбционная фаза имеет сумму компонентов:

$$\sum_i s_{iR} \bar{n}_{iR} + s_R \bar{n}_R = W \quad (1.17)$$

$$\sum_i s_{iR} d\bar{n}_{iR} + s_R d\bar{n}_R = 0 \quad (1.18)$$

Данный выбор компонентов допускает возможность занятия молекулой определенного числа сорбционных центров и рассматривает адсорбент как компонент системы. Этот выбор обеспечивает в различных сорбционных системах (с локализованной или нелокализованной физической адсорбцией или хемосорбцией) простое термодинамическое описание адсорбционных равновесий при одно- и многокомпонентной сорбции молекул различных размеров из любых объемных фаз [27, 30].

Уравнения (1.17) и (1.18) выполняются при условии равноступности всех сорбционных центров для молекул адсорбатов. Например, если при двухкомпонентной адсорбции для молекул A доступен сорбционный объем W_A , а для молекул B объем W_B , причем $W_B > W_A$, то (1.2) и (1.3) относится только к объему W_A и, кроме того, аналогичные соотношения записываются для адсорбции компонента B в объеме $W_B - W_A$ [27, 30].

Таким образом, СТА дает возможность применять хорошо разработанный аппарат химической термодинамики для термодинамического описания таких процессов [27, 30].

1.2.2. Необменное поглощение электролитов ионообменниками

Наличие гидрофобной матрицы и полярного фиксированного электролита в фазе сорбента (функциональная группа-противоион), а так же набухание отличает ионообменники от твердых сорбентов. В большинстве случаев на ионообменниках процесс поглощения веществ правильнее трактовать как распределение растворенного компонента между жидкостью в порах и внешним раствором [31]. Существует резкое различие между поглощением сильных электролитов и неэлектролитов (или слабых электролитов) на ионообменниках. Известно [31], что в случае сильных электролитов существенно действие электрического заряда фиксированных ионов и

противоионов. Однако спорно утверждение, что «по отношению к неэлектролитам и слабым электролитам ионообменник мало отличается от обычного адсорбента» [31]. Фиксированный электролит функциональная группа-противоион, с одной стороны, препятствует поглощению недиссоциированных веществ, а, с другой стороны, может являться сорбционными центрами.

В литературе разработаны и представлены теории, описывающие необменное поглощение электролитов ионообменниками.

Теория Доннана

Равновесие в системе ионообменник – раствор электролита во многом определяется наличием заряженных фиксированных групп и противоионов в фазе сорбента и наличием зарядов у катионов и анионов электролита. Если бы ионы не имели заряда, их активности в обеих фазах стали равны. Фаза ионита концентрирована больше, чем внешний раствор. Стремление к выравниванию концентраций в двух фазах приводит к диффузии противоионов во внешний раствор и коионов в ионит. Т.е. сорбент, насыщенный противоионами, может поглощать из раствора дополнительное количество противоионов при контакте с раствором электролита. Такое перераспределение ионов нарушает электронейтральность и на границе фаз возникает электрическое поле (разность потенциалов), препятствующая диффузии коионов из фазы раствора в фазу ионообменника. Необходима большая разность потенциалов между ионообменником и раствором, чтобы полностью исключить коионы из фазы ионита. Поэтому ионообменник всегда содержит коионы и эквивалентное количество противоионов (избыточное по отношению к противоионам, компенсирующим заряд функциональных групп) при нахождении в равновесии с раствором [31].

С позиций термодинамики необменное поглощение электролита следует рассматривать как его перераспределение между двумя фазами. Однако особенность такого распределения в случае ионитов заключается в наличии

фиксированных электролитов в одной фазе системы – ионите. Таким образом, система “ионит – раствор” является частично закрытой, а равновесие в этой системе следует рассматривать как мембранное равновесие, впервые описанное Доннаном. Поэтому процесс поступления электролитов в ионит называют необменным или доннановским поглощением, или необменной сорбцией электролита [31].

Для основной массы сорбционных систем разница в концентрациях между контактирующими фазами значительна. Чаще всего концентрация поглощенного электролита в ионообменнике существенно меньше, чем в равновесном растворе, однако, это не всегда так.

Для описания необменного поглощения в простейшем варианте удобно использовать коэффициенты распределения вещества между двумя фазами. Они определяются как отношение концентрации в сорбенте к концентрации в растворе:

$$k_i = \frac{\bar{m}_i}{m_i}, \quad k_i = \frac{\bar{c}_i}{c_i} \quad (1.19)$$

где \bar{m}_i и \bar{c}_i , m_i и c_i - моляльность и молярность вещества в сорбенте и растворе соответственно.

При термодинамическом описании равновесия компонентами системы являются матрица с фиксированными ионами, подвижные ионы и растворитель. Ионы имеют электрические заряды, следовательно, находятся под влиянием электрических сил системы. Поэтому, распределение ионов зависит от разности электрических потенциалов обеих фаз [20]. При равновесии электрохимические потенциалы ионов i -го сорта (η_i) в контактирующих фазах 1 и 2 равны:

$$(\eta_i)_1 = (\eta_i)_2 \quad (1.20)$$

Уравнение для разности электрических потенциалов между ионообменником и раствором, т.е. для доннановского потенциала $E_{\text{дон}}$ имеет вид:

$$E_{дон} = \bar{\varphi} - \varphi = \frac{RT}{z_i F} \ln \left[\frac{a_i}{\bar{a}_i} \left(\frac{\bar{a}_w}{a_w} \right)^{\vartheta_i / \vartheta_w} \right] \quad (1.21)$$

где φ и $\bar{\varphi}$ - потенциалы в сорбенте и растворе соответственно; z_i - заряд иона; F - постоянная Фарадея, Кл/моль; \bar{a}_i и a_i - активность иона в сорбенте и растворе соответственно; \bar{a}_w и a_w - активность воды в сорбенте и растворе соответственно; ϑ_i и ϑ_w - парциальные мольные объемы иона и воды соответственно.

Из теории Доннана и экспериментальных исследований этого явления вытекают общие закономерности необменной сорбции электролитов [32-34]: 1) чаще всего фаза ионообменника обеднена поглощенным электролитом по сравнению с раствором. Обратное возможно только в случае большего сродства ионообменника к электролиту, чем у раствора; 2) поглощению электролита способствует меньшее содержание функциональных групп, малая степень сшивки и большее набухание сорбента; 3) поглощение электролита в ионообменник увеличивается с ростом концентрации внешнего раствора; 4) коэффициенты активности электролита в фазе ионообменника учитывают свойства компонентов и эффекты в системе, не рассмотренные моделью; 5) для малонабухающих ионообменников при низких концентрациях раствора проникновением электролита в ионообменник можно пренебречь; 6) зарядность электролита определяет соотношение концентраций вещества, перешедшего в фазу ионообменника, и оставшегося в растворе. Чем выше заряд коиона тем меньше поглощение электролита ионитом при прочих равных условиях.

Преимущества теории Доннана состоят в ее простоте, наглядности и строгости термодинамического вывода ее следствий. Она в целом на качественном уровне правильно представляет картину в системе «ионообменник - раствор». Однако необходимо отметить, что экспериментально полученное количество сорбированного электролита всегда

значительно выше полученного из расчетов, что наиболее заметно при высоких концентрациях растворов [33- 37].

Основной причиной невыполнения теории Доннана является неоднородность ионита - неравномерность распределения фиксированного электролита по объему зерна ионообменника [38-40]. В областях с меньшей концентрацией ионогенных группировок необменно поглощенный электролит может содержаться в значительно больших количествах, чем в областях с более высокой концентрацией функциональных групп. Кроме того, в ионите могут быть и области, не содержащие заряда, трещины и т.д. [41, 42]. Учет неоднородности ионита возможен, если известен закон распределения функциональных групп по объему сорбента [38-40]. Например, авторы [35, 36, 43] рассматривали структуру набухшего ионообменника как микрогетерогенную модель, предполагающую, что в сорбенте существует гелевая фаза, в которой двойные электрические слои перекрываются, и межгелевые промежутки с крупными порами.

В работах Кокотова Ю. А. [33] в расширении представлений Доннана получено выражение коэффициента распределения электролитов между фазами раствора и ионообменника с учетом связи активности, концентрации и коэффициентов активности ионов (противоионов и коионов) в растворе и ионообменнике:

$$\lambda_{AX} = \left(\frac{m_{AX}}{z_A \bar{m}_{AR}} \right)^{z_X/z_A} (z_A z_X)^{z_X/z_A} \left(\frac{\gamma_{\pm}}{\bar{\gamma}_{\pm}} \right)^{z_X+z_A/z_A} \quad (1.22)$$

Уравнение (1.22) учитывает ряд характеристик системы: заряд катиона и аниона сорбирующегося электролита, его концентрацию и среднеионный коэффициент активности в обеих фазах, количество функциональных групп в ионообменнике, а так же распределение воды между фазами (в молярных долях компонентов). Т.о. выражение (1.22) применимо для описания различных систем и равновесий.

В работах [44, 46] предложенный Кокотовым Ю.А. подход расширен и дополнен учетом изменения состояния функциональных групп ионообменника в процессе необменной сорбции электролитов. Решена задача нахождения коэффициентов активности фиксированного электролита функциональная группа-противоион, которые характеризуют различие в состоянии ионитав моноионной форме, насыщенного водой, и насыщенного электролитом. Установлено, что состояние фиксированного электролита в фазе сорбента в процессе сорбции электролитов меняется незначительно: коэффициенты активности имеют значения близкие к единице (к отсчетному состоянию) из-за небольшого количества поглощенного вещества, а их постепенное уменьшение обусловлено незначительным накоплением электролита в фазе ионообменника.

Однако, изложенные представления справедливы для необменной сорбции на ионитах сильноионизированных веществ из разбавленных растворов. Увеличение концентрации приводит ассоциации ионов в растворе и ограничению применения данных подходов.

В [46] эффект необменной сорбции электролитов ионитом связывали с молекулярной сорбцией - образованием недиссоциированных ионных пар в условиях высококонцентрированных растворов, которые проникают в сорбент с водой при его набухании.

В [47] развит подход и выведены уравнения, описывающие необменную сорбцию электролитов как эксклюзию коионов при нарушении доннановского барьера в ионите, протекающую в соответствии с закономерностями теории Доннана, основанный на различии в составе раствора и электрокинетического потока смеси его компонентов. Ион-эксклюзионный механизм разделения низкомолекулярных электролитов для сверхсшитых сорбентов предложен обоснован в работах [48, 49]. Он основан на том, что часть ионов из-за больших размеров не может проникать в нанопоры сорбента. При этом необходимость соблюдения электронейтральности и равенства осмотических давлений внутри и за пределами нанопор вызывает дополнительную сорбцию ионных

компонентов, способных проникать в такие поры, например, ионов водорода и гидратированных анионов с небольшими размерами.

В работах [50-52] рассмотрены закономерности необменной сорбции кислот и их солей на высокоосновных анионообменниках и разделения электролитов в методе "Удерживания кислоты" (Acid Retardation). Показано, что природа катиона металла, присутствующего в растворе совместно с кислотой в виде ее соли, оказывает существенное влияние удерживание кислоты из смешанного раствора по сравнению с однокомпонентным. Наличие соли металла может создавать дополнительную емкость ионита, которая растет пропорционально отношению заряда катиона металла к его кристаллохимическому радиусу. В группах солей металлов однозарядных, двухзарядных и трехзарядных катионов приведенная емкость по солям уменьшается, она практически обратно пропорциональна величине отношения заряда к радиусу катиона.

В работах [51, 53] развиты представления о конкурентной сольватации сорбируемых коионов (иона водорода и катионов металлов) и функциональных групп анионообменника при необменной сорбции смеси кислоты и ее соли. Малый размер протона позволяет внедряться в гидратные оболочки компонентов системы, что обеспечивает повышенную сорбционную способность кислот по сравнению с солями.

В работах [54, 55] с использованием метода математического моделирования и экспериментальных результатов, сделан анализ вклада факторов, определяющих емкость необменной сорбции по кислоте, а также возникновение добавочной емкости. Построена математическая модель, описывающая существующие экспериментальные результаты по разделению азотной кислоты и нитратов различных металлов из индивидуальных и смешанных растворов на нитратной форме сильноосновного анионита.

Необменное поглощение веществ ионитами аналогично экстракционному процессу, где в качестве экстрагента выступает твердая фаза – набухший ионообменник, содержащий тот же сорт противоионов, что и поглощаемое

вещество. Способ применим для разделения растворов электролитов с высокими концентрациями и назван ионитно-экстракционным [56].

В новой гетерогенной модели, развитой Ферапонтовым Н. Б. и соавторами, система “ионообменник-раствор” состоит из раствора сшитого полиэлектролита (СПЭ) и раствора низкомолекулярного электролита (НМЭ). Раствор НМЭ не отличается по составу и концентрации от внешнего и может находиться внутри ионообменника. СПЭ состоит из гидрофобной матрицы с фиксированными ионами, противоионов, НМЭ и воды [56,57].

Авторами выявлено, что при установлении равновесия между раствором электролита и ионообменником, имеющим в качестве противоиона такой же ион, что и вещество в контактирующем растворе, растворенные компоненты распределяются между фазами, при этом соотношение электролитов в растворе СПЭ отличается от их соотношения в растворе НМЭ [58, 59]. Это позволяет проводить разделение диссоциирующих веществ различной природы. Такое поведение аналогично экстракционному распределению, однако имеет ряд преимуществ: во-первых, контактирующие фазы не растворяются друг в друге, во-вторых, одна из фаз является твердой и нетекучей, в-третьих, наряду с отсутствием необходимости регенерации поглощающей фазы легко организуется многоступенчатый процесс. По сравнению с ионным обменом этот способ является экологически и экономически более выгодным, поскольку десорбция экстрагированного компонента и промывка водой осуществляется одновременно [60].

Таким образом, существуют термодинамические подходы для описания систем, в которых не происходит изменения ионной формы сорбента - адсорбции веществ на твердых сорбентах и необменной сорбции электролитов ионообменниками в широком интервале концентраций. Однако отсутствуют модельные представления и математический аппарат для описания необменного поглощения недиссоциированных веществ ионообменниками с учетом всех особенностей данных систем. Использование для этого приведенных выше подходов без дополнительных допущений и приближений

некорректно, поскольку нельзя утверждать, что «по отношению к неэлектролитам и слабым электролитам ионообменник мало отличается от обычного адсорбента» [31], поэтому одной из задач данной работы является разработка способа и термодинамическое описание необменного поглощения веществ ионообменниками.

1.3. Необменная сорбция и разделение смесей веществ на ионообменниках

Сорбционные процессы используются для разделения реальных многокомпонентных растворов, наличие которых характерно, например, при получении чистых аминокислот – автолизатов при микробиологическом синтезе или гидролизатов белкового сырья [61-64]. Исследование сорбции смесей, содержащих несколько аминокислот или аминокислоту и электролит (минеральную кислоту, соль, основание) исследовали ряд авторов [65-70].

В работах [65, 66] исследовано равновесие обмена в системе Н-сульфокатионообменник КУ-2х8-фенилаланин-гистидин. Показано, что в исследуемой многокомпонентной системе наблюдается одновременное поглощение катионообменником и фенилаланина, и гистидина. При сорбции аминокислот из бинарного раствора резко изменяется распределение компонентов между фазами. Следует отметить, что с увеличением концентрации фенилаланина в растворе наблюдается рост сорбционной способности катионообменника по отношению к ионам ароматической аминокислоты и понижение ее по отношению к ионам гистидина. Влияние гистидина проявляется в увеличении сорбционной способности ионообменника по отношению к ионам фенилаланина в 1,4 раза по сравнению с сорбцией индивидуальной аминокислоты. Присутствие ароматической аминокислоты в растворе приводит к изменению вида изотермы сорбции гетероциклической аминокислоты и понижает сорбционную способность катионообменника по отношению к гистидину в 1,6 раза по сравнению с сорбцией индивидуальной аминокислоты [66].

Имеются данные о сорбции аминокислот упорядоченными мезопористыми материалами [67]. Адсорбция аминокислот, таких как L - фенилаланина и L - гистидина, проведенная на серии мезопористых углеродов, полученных с использованием упорядоченных кремнезёмов KIT-6, SBA-16, SBA-15 показала, что наибольшая сорбционная емкость по отношению к аминокислотам наблюдалась при pH, близком к изоэлектрической точке L-фенилаланина (pI 5,48) и L-гистидина (pI 7,59). Количество адсорбированного L-фенилаланина и L-гистидина уменьшилась в следующей последовательности: $C_{KIT-6} > C_{SBA-16} > C_{SBA-15}$, что было сильно связано с их структурой, площадью поверхности и средним диаметром пор. Электростатические, гидрофобные и стерические взаимодействия оказывают очень сильное воздействие на сорбцию аминокислот на мезопористых углеродах [67].

В работах [68, 69] исследована сорбция ароматических и гетероциклических аминокислот тирозина, триптофана, фенилаланина и гистидина из индивидуальных растворов и их смесей высокоосновным анионообменником АВ-17-2П. Показано, что ряд селективности аминокислот выглядит как триптофан > фенилаланин > гистидин > тирозин, а при совместном поглощении цвиттерлитов сорбция компонентов ухудшается, что вызвано взаимным влиянием компонентов и определяется природой бокового радикала – гидрофобностью, размером, способностью к дополнительным взаимодействиям и др.

В настоящее время сорбционные методы разделения биологически активных веществ широко применяются для получения высокоочищенных соединений, которые могут быть использованы в качестве лекарственных субстанций. Молекулы пептидов и аминокислот (АК) содержат подобные функциональные группы, которые обуславливают их взаимодействие с ионитами. Ряд исследований посвящен изучению сорбции аминокислоты и пептида (глицина (Gly) и пролиллейцилглицина (Pro-Leu-Gly)) на сильноосновном ионите, позволяющие подобрать эффективные условия их

разделения [70]. Изучена сорбция дипептида треонилтреонина и треонина катионитом КУ-2-8 и анионитом АВ-17. Установлено, что сорбция дипептида на АВ-17 выше по сравнению с аминокислотой при равновесной концентрации < 200 ммоль/дм³. В случае использования КУ-2-8 с ростом равновесной концентрации для треонина наблюдается сверхэквивалентная сорбция. На АВ-17 изучена сорбция треонилтреонина и треонина при их совместном присутствии из растворов с разным мольным соотношением компонентов. Рассчитанные коэффициенты разделения указывают на возможность использования АВ-17 для очистки дипептида от примесей аминокислоты [71].

Исследование сорбционного равновесия в различных системах, содержащих аминокислоту и соль исследовано в работах [72-79]. Минеральные вещества в растворе могут выполнять различные функции, например, являться средосоздающим компонентом (кислоты и щелочи) и определять заряд аминокислоты, а, следовательно, и механизм поглощения, выступать конкурентами за сорбционные места при необменном поглощении смесей или образовывать комплексы с сорбатами и препятствовать их поглощению. Калориметрическим, сорбционным и ИК-спектроскопическим методами изучено влияние кислотности раствора глицина на его взаимодействие с карбоксильными катионитами в медной и смешанной натриево-медной формах. Установлено, что из нейтральных и слабощелочных растворов (рН 6-10) поглощается цвиттер-ионная форма аминокислоты. В щелочных растворах (рН выше 11,6) преимущественно присутствует анионная форма глицина, авторы предполагают образование в фазе ионообменника аминокислотного комплекса с медью. При низких концентрациях (до 0,015 моль/дм³) происходит обменное поглощение последнего, при увеличении концентрации глицина в растворе наблюдается необменный механизм поглощения [72]. В работе [73] изучено влияние кислотности раствора метионина на его взаимодействие с карбоксильными катионообменниками КБ-2 и КБ-4 в протонированной и депротонированной формах. Установлено, что из кислых растворов происходит

необменное поглощение метионина, а из щелочных смешанная ионообменная и необменная сорбция.

Данные о состоянии воды в ионообменных материалах, взаимодействии растворителя с функциональными группами и противоионами в сложных системах, содержащих ион переходного металла и аминокислоту необходимы для понимания и описания равновесий в сложных сорбционных системах. Изучена степень гидратации и количество энергетически неравноценных форм растворителя в фазе ионообменника АНКБ-35 с комплексами меди и никеля с глицином и глутаминовой кислотой [74, 75].

Исследовано влияние присутствия хлорида натрия на необменную сорбцию фенилаланина и тирозина в статических и динамических условиях анионообменником АН-221. Показано, что равновесие в сорбционной системе определяется соотношением органического и минерального компонентов, а также гидродинамическими условиями сорбции. Исследованы закономерности необменной сорбции смеси аминокислот (фенилаланин и глицин) и хлорида кальция низкоосновными анионообменниками в Cl-форме. Показано, что во всем концентрационном интервале происходит поглощение CaCl_2 , при этом аминокислота остается в растворе. Установлено, что природа бокового радикала цвиттерлита не оказывает влияния на межфазовые и протолитические равновесия в сорбционных системах, которые определяются наличием аминокарбоксильной группировки в структуре аминокислот [76, 77].

Сорбция аминокислот из растворов с низкими значениями рН исследовано в работах [78, 79], в которых установлено, что при малых значениях рН происходит необменное поглощение глутаминовой кислоты, несмотря на конкуренцию ионов гидроксония. При поглощении аминокислот происходит дегидратация сорбентов, степень которой определяется в данных работах. Измерены тепловые эффекты и рассчитаны количественные характеристики необменной сорбции глутаминовой кислоты (свободная энергия сорбции, энтропия, и энтальпия). Значения этих величин свидетельствуют о наличии дополнительных взаимодействий типа сорбат-

сорбат, сорбат-вода. Рассмотрена необменная сорбция фенилаланина из солянокислых растворов низкоосновными анионообменниками АН-31, АН-251, АН-221 в Cl-форме с учетом мицеллообразования фенилаланина в растворе и сорбенте, конкуренции между процессами сорбции и ассоциации, конкуренции между фенилаланином и HCl при их поглощении исследуемыми анионообменниками.

Наибольшее внимание в литературных источниках уделяется разделению многокомпонентных смесей в разных сорбционных системах при различных условиях.

Авторами [80] исследован процесс отделения биомассы и других взвесей из культуральной жидкости L-пролина. Ими было установлено, что технологически оптимальным способом является подкисление культуральной жидкости серной кислотой до pH 3,0 - 3,3, последующая термическая обработка при 55-600С в течение 40 мин и центрифугирование массы при скорости вращения ротора 4500 об/мин в течение 25 мин. В статических условиях исследовано влияние величины pH внешнего раствора на емкость смолы КУ-2x8 в H⁺-форме по пролину из фугата и обнаружено, что максимальное поглощение аминокислоты наблюдается в интервале pH равновесного раствора 1,1÷1,35. Авторами установлено, что в исследуемой системе форма смолы при pH внешнего раствора 1,1 мало влияет на емкость смолы по пролину. Выявлено, что избирательность сорбции возрастает по мере увеличения числа атомов углерода в молекулах нейтральных аминокислот. Так как пролин имеет циклическую структуру, он этой закономерности не подчиняется. В работе показано, что из присутствующих в фугате аминокислот наименьшей избирательностью к катиониту обладает пролин. Авторы исследовали зависимость ширины стационарного фронта сорбции иона пролина от скорости потока фугата и ими был определен оптимальный параметр процесса.

В работе [81] изучены условия разделения лизина и глицина с использованием катионита КУ-2-8, их разделение было основано на различных

значениях pI аминокислот. Авторы проводили разделение при значениях pH от 5 до 7, когда лизин преимущественно находится в форме однозарядных катионов, а глицин – цвиттерионов. Процесс протекает по реакции ионного обмена между ионами Lys^+ фазы раствора и ионами Na^+ фазы сорбента. Авторами на основании спектрофотометрического и хроматографического анализов растворов определили коэффициенты распределения глицина и моногидрохлорида лизина, коэффициент разделения моногидрохлорида лизина и глицина с использованием катионита КУ-2-8, степень извлечения моногидрохлорида лизина из раствора (99%).

Рассмотрено разделение двухкомпонентных смесей: аминокислота (AK^\pm) -натриевая соль AK^- (при $pH \geq pI$ в Н-форме катионита КУ-2); AK^\pm - хлорид аминокислоты (AK^+) (при $pH \leq pI$ на ОН-форме анионита АВ-17). Было определено, что в динамических условия обнаруживается выделение целевых аминокислот (тирозина, триптофана, гистидина, глутаминовой кислоты) в виде биполярных ионов. Авторами [82] был представлен механизм образования пересыщенных растворов аминокислот, устойчивость которых объясняется туннельными переходами протона между R-радикалами аминокислот.

Авторами [83] была изучена кинетика разделения L - фенилаланина сильноокислой катионообменной смолой Амберлит IR 120-Р. Были получены равновесные изотермы сорбции в широком диапазоне температуры и pH и авторы определены соответствующие модели равновесия. Влияние различных факторов (pH , температуры, скорость исходного потока и концентрации фенилаланина) были исследованы в ионообменной колонке, а также обнаружены оптимальные значения. Результаты исследования были использованы для разделения фенилаланина от биореакционной среды, которая состоит из транс-коричной кислоты и аммиака, разделение которых было успешно достигнуто в ионообменной колонке.

В работе [84] была исследована динамика разделения аминокислот фенилаланина и тирозина в неподвижном слое ионообменной колонки с

использованием сильноосновной смолы РА 316 при различных условиях работы. Скорость потока, концентрация исходной аминокислоты и рН раствора влияют на кривые насыщения. Авторами была предложена модель к предсказанию экспериментального динамического поведения смеси фенилаланина (Phe) и тирозина (Tyr), где отношение концентраций подачи обеих аминокислот было изменено. Наиболее эффективное разделение аминокислот была достигнуто, когда концентрация фенилаланина в подаваемом растворе выше, чем у тирозина.

В работе [85] было проведено исследование сорбции и десорбции поведения аминокислот фенилаланина и тирозина в колонке, заполненной сильноосновной смолой DiaionPA316 при различных рН растворов. Два последовательных насыщения колонки в изоэлектрической рН (5,8-5,9) и при высоком значении рН, при поддержании постоянной концентрации исходного раствора аминокислоты, вызывает скачок в выходной кривой, в связи со снижением сродства смолы и аминокислоты в щелочных условиях.

В отличие от этого, насыщение при высоком рН с последующим насыщением в изоэлектрической рН в колонке меньше концентрируется аминокислоты и, следовательно, раствор, который выходит из колонки достигает нулевой концентрации фенилаланина или тирозин в течение определенного периода времени. Эти результаты могут быть использованы для создания ионообменной системы на основе циклического адсорбционного разделение с изменением рН для аминокислотной очистки / восстановления. Разделение этих же аминокислот изучалось хроматографически на колонке, заполненной поли-4-винипиридином [86].

Разработана математическая модель на основе уравнения Нернста—Планка для описания многокомпонентного ионообменного равновесия и моделирования меж- и внутрифазных транспортных процессов, с помощью которой определены оптимальные условия разделения компонентов. В работе проведено разделение смеси, включающей аминокислоту пролин, хлорид натрия и соляную кислоту на сильноосновном катионообменнике гелевого

типа на основе сульфонированного полистирола АМБЕРЛАЙТ IR 120. Результаты показали что разделение пролина и натрия может быть достигнуто используя аммиак в качестве элюента [87].

Авторами [88] была изучена динамика индивидуальной сорбции пролина и гидроксипролина и в присутствии ароматической аминокислоты - фенилаланина на Н-сульфокатионообменнике КУ-2х8. Они выявили взаимовлияние аминокислот на динамические характеристики сорбции, проявляющееся в изменении вида выходной кривой и снижении рабочей обменной емкости. Установлено, что в процессе сорбции аминокислот из бинарных растворов имеет место как конкурентный, так и синергетический механизм сорбции.

Удаление кислоты из кислотных растворов аминокислот возможно при использовании анионообменников высокой емкости и малой набухаемости, находящихся в непротонированной форме (обработанные щелочью), например, АН-31 или ЭДЭ-10П. При этом кислота внешнего раствора участвует в протолизе функциональных групп анионообменника, удаляясь таким образом из раствора, а высокая емкость и малое количество воды в фазе сорбента препятствуют поглощению аминокислот, которые таким образом остаются в растворе. Далее, после отработки полной обменной емкости ряд минеральных кислот, например соляная, поглощаются сорбентом за счет повышенного сродства, например, образования ассоциатов HCl_2^- , таким образом, очищаемый объем раствора существенно возрастает (более десяти объемов раствора на объем сорбента). Небольшое количество аминокислот, поглощаемых сорбентом в начале процесса можно считать потерями, которые составляют несколько процентов от исходной концентрации [89 - 91].

Как показывает приведенный краткий перечень работ, посвященных разделению смесей веществ, в состав которых входят аминокислоты, использование ионообменников в качестве сорбентов и близкие сорбционные свойства разделяемых аминокислот требуют использования дополнительных реактивов для эффективного разделения смесей и последующей регенерации

ионитов. Для решения задачи создания экологически безопасных и экономически выгодных ионообменных процессов можно использовать различные приемы, круг которых, однако, достаточно ограничен. Одним из вариантов является создание таких сорбционных процессов на ионообменниках, в которых бы решалась задача разделения (концентрирования, очистки) веществ, но ионная форма ионообменника при этом не изменялась. Это способы, основанные на необменной (сверхэквивалентной) сорбции веществ, в которых поглощенные вещества можно десорбировать водой (в некоторых случаях – исходным раствором).

Выделяют группу методов, в которой в результате изменения некоторых параметров сорбции-десорбции существенно изменяется селективность поглощения веществ, что наряду с определенными технологическими приемами может быть положено в основу создания безреагентных методов разделения. Основным таким параметром является температура.

В данной работе рассмотрим основу и некоторые примеры применения безреагентного способа разделения веществ, известного как методом «удерживания кислоты» - «Acid Retardation».

Процесс организуют таким образом, чтобы смесь разделяемых электролитов имела тот же противоион, что и ионообменник, т.е. ионный обмен не возможен, а поглощение протекает по различным, обсуждаемым в литературе механизмам [50-52], при этом на стадии сорбции из колонки выходит очищенный менее сорбируемый электролит, а на стадии десорбции водой вымывается и концентрируется наиболее сорбируемый компонент. Пропуская смешанные растворы солей и кислот, содержащих общий ион – соляную кислоту и хлорид натрия, хлорную кислоту и хлорат натрия, азотную кислоту и нитрат железа (III), через колонку, наполненную анионообменником в той же ионной форме, что и смесь, была выявлена возможность разделения смесей электролитов, основанная на различии в их селективности. Вначале из колонки выходила соль и через некоторое время - кислота, т.е. иными словами происходило удерживание кислоты в слое сорбента.

Открытый много лет назад способ разделения смешанных концентрированных растворов кислот и их солей на анионите в форме одноименного с электролитами аниона "удерживания кислоты" весьма прост, не требует каких-либо реагентов помимо чистой воды для регенерации сорбентов и осуществления повторяющихся рабочих циклов. Эти процессы могут применяться для переработки сильноокислых технологических растворов и сточных вод в металлургической и химической промышленности, а также перспективны для пробоподготовки в аналитической химии [51].

Данный метод был применен для отделения азотной, соляной, плавиковой, серной и фосфорной кислоты от их солей [92, 93].

Рассмотрена возможность применения нового подхода к разделению смесей электролитов «азотная кислота - нитрат металла» на анионообменнике АВ-17 в NO_3 – форме, а также построена модель, описывающая полученные экспериментальные зависимости с высокой точностью. Установлено, что сорбционная емкость ионита по кислоте определяется природой "сопутствующего" катиона [51, 55, 94]. Для сорбции смесей кислоты и ее соли сорбция кислоты растет пропорционально отношению заряда катиона металла к его кристаллохимическому радиусу (z/r_k). С увеличением заряда катиона металла эффект увеличения сорбции кислоты становится больше. Емкость ионита к самим солям внутри каждой из групп: однозарядных, двухзарядных и трехзарядных катионов уменьшается обратно пропорциональна величине z/r_k .

В работах [95, 96] рассмотрены примеры сорбционного разделения растворов смесей соляная кислота – хлорид калия, соляная кислота – хлорид кальция, хлорид натрия - хлорид кальция на высокоосновном ионообменнике АВ-17х8 в Cl -форме. Отмечено, что передний фронт смеси всегда размывается. Выявлено, что с увеличением концентрации раствора эффективность разделения увеличивается, при этом не требуется использование дополнительных реагентов.

В работах [97, 98] обсуждалась промышленная реализация метода «Acid Retardation». Процесс был построен на основе с помощью новой технологии

масообменных процессов Resoflo. Использовались короткие колонки (7,5 - 60 см), наполненные мелкодисперсным ионообменником (75 - 150 мкм) под высоким давлением. В результате наблюдалось увеличение скорости и производительности процесса. Та же технология была применена и для разделения смесей солей щелочных и щелочноземельных металлов.

Таким образом, представляется актуальным использование идеи и принципов реализации метода «удерживания кислоты» для разделения аминокислотсодержащих смесей различного состава. Возможность, условия реализации и эффективность применения данного безреагентного метода разделения смесей цвиттерлитов требует систематического изучения, что и выполнено в данной работе.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Физико-химические характеристики исследуемых сорбентов

В работе были использованы полистирольные анионообменники различного типа АВ-17-2П в Cl-форме и АН-221, АН-251 в HCl-форме.

Анионообменник АВ-17-2П является высокоосновным монофункциональным ионообменником макропористого типа (радиус пор 60 - 250 Å), содержит в качестве ионогенных групп четвертичные аммониевые основания, его получают хлорметилированием сополимера стирола с 2% дивинилбензола с последующим аминированием триметиламином. Отличается высокой химической стойкостью к воздействию щелочей, кислот и окислителей, механической стабильностью, высокой обменной ёмкостью в широком интервале pH, нерастворим в воде и органических растворителях [99].

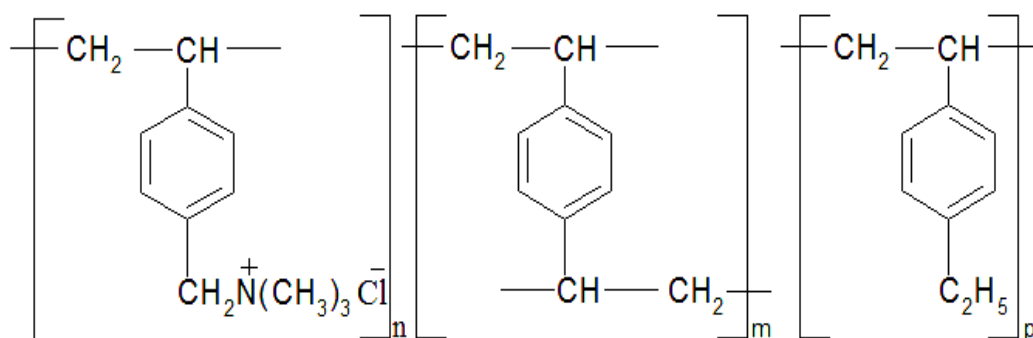


Рисунок 2.1 - Строение составного повторяющегося звена АВ-17 в Cl-форме

Анионообменник АВ-17-2П отличается от своего гелевого аналога АВ-17-8 гетерогенностью структуры и обладает сильно разветвленной внутренней поверхностью пор. Основные характеристики сорбента представлены в таблице 2.1.

Анионообменник АН-251 имеет макропористую структуру (радиус пор 130 - 348 Å), в качестве ионогенных групп содержит азот пиридинового кольца (рисунок 2.2). Получают анионообменник гранульной сополимеризацией 2,5-метилвинилпиридина с дивинилбензолом в присутствии инертного растворителя [99].

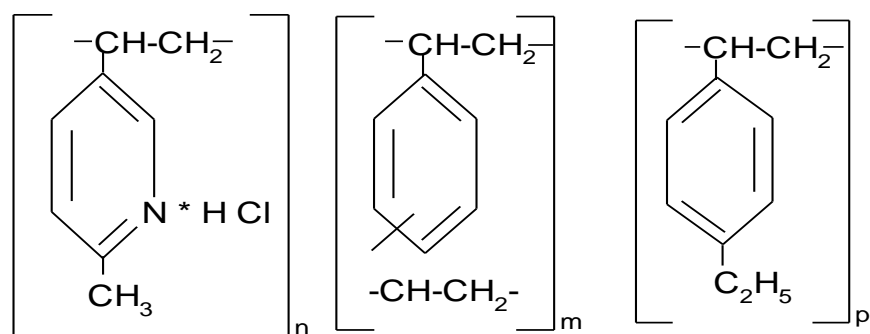


Рисунок 2.2 - Составное повторяющееся звено матрицы анионообменника АН-251 в HCl-форме

АН-251 предназначен для процессов анионного обмена в сильноокислых и окислительных средах. Рабочий диапазон значений pH 1-6. Характеризуется повышенной термостойкостью и может применяться в водных растворах при температуре до 120⁰С [99].

Анионообменник АН-221 имеет макропористую структуру (радиус пор 125 - 200 Å), в качестве ионогенных групп содержит первичные и вторичные амины. Получают сорбент АН-221 аминированием этилендиамином хлорметилированного макропористого сополимера стирола с 12% дивинилбензола (рисунок 2.3). Применяется в процессах водоподготовки (I ступень), а также в схемах очистки сточных вод ряда производств. Рабочий диапазон значений pH 1-6. Характеризуется повышенной термостойкостью и может применяться в водных растворах при температуре 100⁰С. Обладает высокой стойкостью к разбавленным растворам минеральных кислот, щелочей, органическим растворителям и растворам окислителей [99].

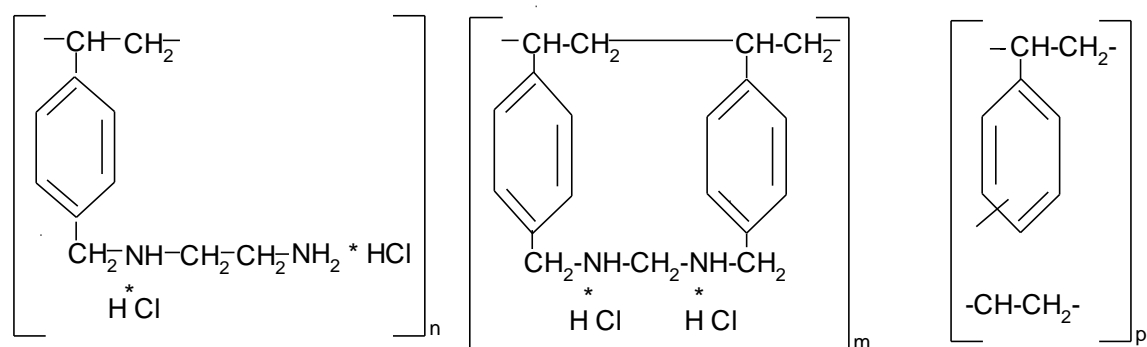


Рисунок 2.3 - Составное повторяющееся звено матрицы анионообменника АН-221 в HCl-форме

Таблица 2.1 - Основные характеристики используемых в работе анионообменников

Свойства сорбентов	АВ-17-2П	АН-251	АН-221
Строение функциональных групп [99]	$-N^+(CH_3)_3$	$\equiv N$	$=NH$ $-NH_2$
pK функц. групп [99]	1,50	4,77	6,30 8,40
Влажность, %	12,00	10,90	12,36
Содержание воды, г H ₂ O/г сорбента	1,80	1,12	0,51
Емкость, ммоль-экв/г	2,00	5,10	6,80

2.2. Физико-химические свойства аминокислот, используемых в работе

Аминокислоты представляют собой амфотерные соединения, содержащие амино– ($-NH_2$) и карбоксильную ($-COOH$) группы у α -атома углерода и радикал различного строения [99]. Имеется четыре основных класса аминокислот, содержащих R-группы следующих типов: неполярные, или гидрофобные; полярные, но незаряженные; отрицательно заряженные; положительно заряженные.

В работе в качестве сорбата были выбраны следующие аминокислоты: фенилаланин, триптофан и гистидин. С точки зрения органической химии наличие в радикалах этих аминокислот единой замкнутой системы π -электронов, т.е. циклов независимо от наличия гетероатома в них, относит эти аминокислоты к ароматическим. Однако в принятой классификации этих цвиттерлитов выделяют собственно ароматические (используемый в работе фенилаланин) и гетероциклические аминокислоты (триптофан и гистидин).

1. Фенилаланин (2-амино-3-фенилпропановая кислота) - ароматическая альфа-аминокислота, существует в двух оптически изомерных формах — L и D.

Имеет неполярную (гидрофобную) R-группу. L-фенилаланин входит в состав белков множества организмов, а также участвует в ряде важных биохимических процессов. Для человека фенилаланин является незаменимой аминокислотой.

Аминокислота отличается низкой растворимостью в воде и это значение при $T = 298 \text{ K}$ составляет $3,00 \text{ г/100 г}$ воды.

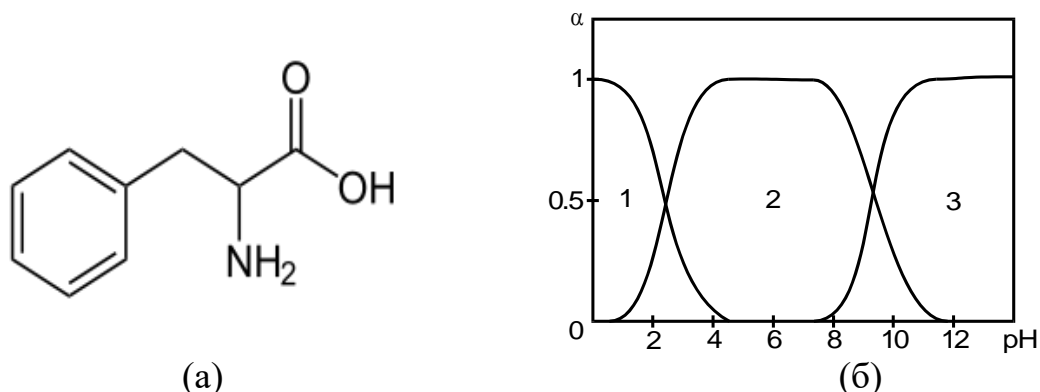


Рисунок 2.4 - Структурная формула фенилаланина (а); содержание различных ионных форм фенилаланина при изменении рН растворов: 1-однозарядный катион; 2-цвиттер-ион; 3-однозарядный анион (б)

2. Триптофан (β -индолиламинопропионовая, или 2-амино-3-(1H-индол-3-ил) пропионовая кислота). Входит в число 20 важнейших природных аминокислот, является для человека незаменимой, то есть потребность в триптофане удовлетворяется лишь поступлением этой аминокислоты извне. Относится к ряду гидрофобных аминокислот, поскольку содержит ароматическое ядро индола.

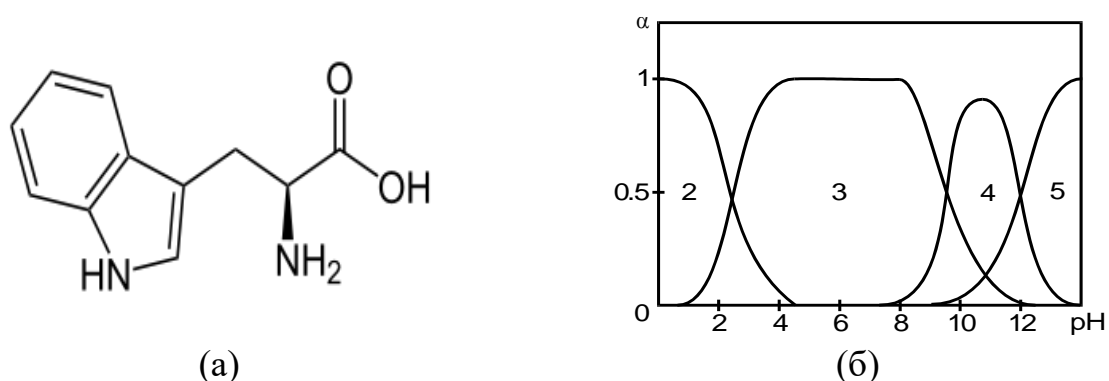
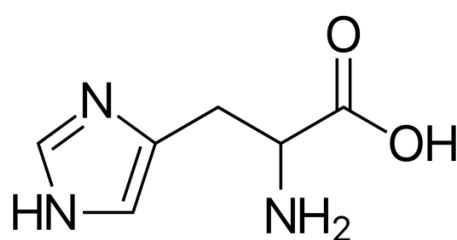
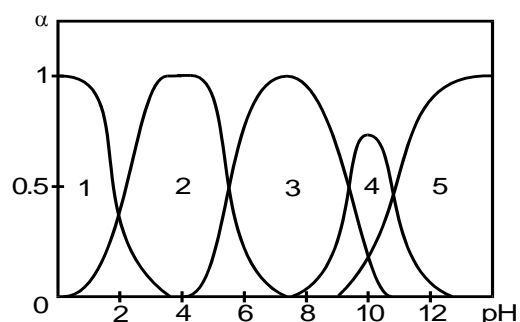


Рисунок 2.5 - Структурная формула триптофана (а); содержание различных ионных форм триптофана при изменении рН растворов: 2 – однозарядный катион; 3 – цвиттер-ион; 4 – однозарядный анион; 5 – двухзарядный анион (б)

3. Гистидин (α -амино- β -имидазолилпропионовая кислота) - гетероциклическая альфа-аминокислота. Остаток гистидина входит в состав активных центров множества ферментов. Гистидин является предшественником в биосинтезе гистамина. Одна из незаменимых аминокислот, способствует росту и восстановлению тканей. В большом количестве содержится в гемоглобине; используется при лечении ревматоидных артритов, язв и анемии. В своей структуре имеет положительно заряженную полярную R-группу.



(а)



(б)

Рисунок 2.6 - Структурная формула гистидина (а); содержание различных ионных форм гистидина при изменении рН растворов: 1 – двухзарядный катион; 2 - однозарядный катион; 3 – цвиттер-ион; 4 - однозарядный анион; 5 - двухзарядный анион (б)

В таблице 2.2 представлены некоторые характеристики исследуемых аминокислот.

Таблица 2.2 - Некоторые физико-химические свойства аминокислот

Сорбат		Фенилаланин	Триптофан	Гистидин
Молярная масса, г/моль		165	204	155
Растворимость, г/100г H ₂ O		3,00	1,06	4,19
Гидрофобность боковой группы [101]		9,1	11,3	1,0
Т разложения, К		557	293	550
рI		5,91	5,89	7,64
рК	α - COOH	2,58	2,38	1,77
	α - NH ₂	9,24	9,49	9,18
	R - групп	-	11,60	5,92 10,90

Аминокислоты - бесцветные кристаллические вещества, имеющие более высокие температуры плавления по сравнению с другими органическими молекулами таких же размеров, хорошо растворяются в полярных растворителях по сравнению с неполярными. Кристаллическая решетка аминокислот стабилизирована за счет электростатических сил притяжения между противоположно заряженными функциональными группами соседних молекул. В растворе существуют в виде цвиттер-ионов или биполярных ионов [101].

Наличие в структуре аминокислот кислотной карбоксильной группы и основной аминогруппы характеризует эти вещества как амфолиты, и определяет их способность существовать в растворе в виде ионов различного заряда в зависимости от кислотности среды. Наличие функциональных групп в радикале приводит к существованию двухзарядных катионов или двухзарядных анионов в сильнокислотных или сильно щелочных растворах соответственно (рис. 2.4.б-2.6.б).

Наличие у всех α -аминокислот амино- и карбоксильных групп помимо способности существовать в различных ионных формах приводит образованию в твердом виде водородных связей между ними, причем для моноаминокарбоновых кислот и кислот без функциональных групп в радикале образуются двумерные сетки водородных связей, а структуры имеют слоистый характер, между которыми действуют силы Ван-дер-Ваальса. Трехмерные сетки водородных связей характерны для аминокислот, имеющих дополнительные группировки, независимо от геометрии молекул [100, 101].

Одной из характеристик, влияющих на сорбцию аминокислот, является гидрофобность бокового радикала. Это свойство неполярных молекул и химических групп, отражающее их способность избегать контакта с водой и тенденцию растворяться в неполярных растворителях. Мерой гидрофобности вещества принято считать его коэффициент распределения между органическим растворителем и водой. Систематизация гидрофильно-гидрофобных характеристик принадлежит С. Hansch, который использовал в

качестве неполярного растворителя октанол. По его данным самой гидрофильной аминокислотой является глицин — цвиттер-ион, не имеющий боковой группы. Все остальные аминокислоты более гидрофобны и перемещаются в неполярное окружение с меньшими затратами энергии [101, 103]. Необходимо отметить, что из рассматриваемых цвиттерлитов триптофан является самой гидрофобной и наиболее крупной аминокислотой, фенилаланин является дифильным мицеллообразующим веществом, а гистидин самый гидрофильный из используемых аминокислот.

2.3. Спектрофотометрическое определение аминокислот в водных растворах

Определение концентраций индивидуальных аминокислот в растворах осуществляли спектрофотометрически на спектрофотометре СФ-46 в кварцевых кюветах ($l=1\text{см}$) в области длин волн от 200 до 300 нм при температуре 293 К. Предварительно определяли максимум светопоглощения для каждой аминокислоты - 257, 293 и 211 нм для фенилаланина, триптофана и гистидина соответственно (рисунок 2.8).

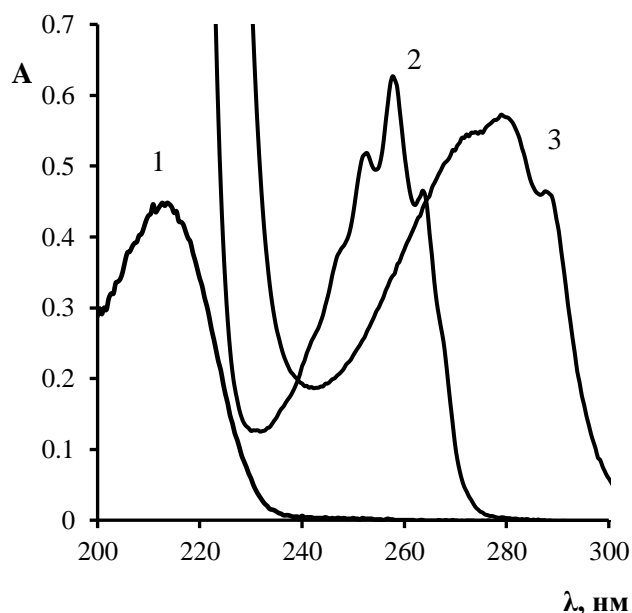


Рисунок 2.7 - Спектры поглощения гистидина (1), фенилаланина (2), триптофана (3) при $\text{pH}=\text{pI}$

Концентрацию равновесных растворов аминокислот устанавливали по градуировочным графикам (рисунок 2.8), полученным предварительно по стандартным растворам, используя закон светопоглощения $A = \varepsilon l C$ (A - оптическая плотность; ε - молярный коэффициент светопоглощения, $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см})$; l - толщина поглощающего слоя, см; C - молярная концентрация вещества, $\text{моль}/\text{дм}^3$), где ε находится по полученной графической зависимости как тангенс угла наклона градуировочной прямой и составляет $5546,0 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см})$ для триптофана, $4326,8 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см})$ для гистидина, $183,0 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см})$ для фенилаланина. Ошибка в определении индивидуальных аминокислот в водных растворах не превышала 5 %.

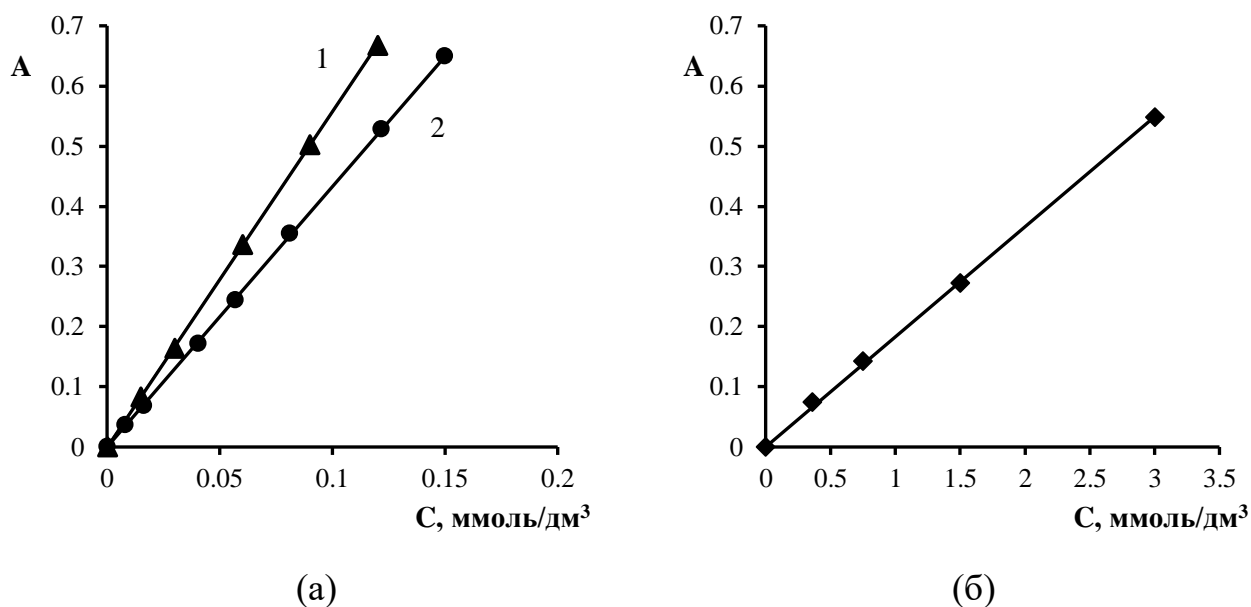


Рисунок 2.8 - Градуировочные графики для спектрофотометрического определения триптофана (1) и гистидина (2) (а), фенилаланина (б) в водных растворах

Определение аминокислот в водных растворах при совместном присутствии осуществляли путем спектрофотометрического анализа с учетом аддитивности аналитического сигнала компонентов в смеси. Поскольку спектры поглощения аминокислот при совместном присутствии перекрываются (рисунок 2.9), возможность их отдельного определения с помощью градуировочного графика по поглощению в УФ-области отсутствует. Поэтому

при анализе растворов, содержащих смесь аминокислот характеристические длины волн которых различаются не менее, чем на 10 нм, применялся метод Фирордта [104]. Зная молярные коэффициенты светопоглощения компонентов раствора (ε) при характеристических длинах волн (λ), записывают уравнения для смеси из n компонентов ($l=1\text{см}$):

$$A^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_1} c_2 + \dots + \varepsilon_n^{\lambda_1} c_n \quad (2.1)$$

$$A^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_2} c_2 + \dots + \varepsilon_n^{\lambda_2} c_n \quad (2.2)$$

$$A^{\lambda_n} = \varepsilon_1^{\lambda_n} c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_n} c_2 + \dots + \varepsilon_n^{\lambda_n} c_n \quad (2.3)$$

Используя матричную запись полученной системы уравнений,

$$A = E \cdot c \quad (2.4)$$

$$E = \begin{pmatrix} \varepsilon_1^{\lambda_1} & \varepsilon_2^{\lambda_1} & \dots & \varepsilon_n^{\lambda_1} \\ \varepsilon_1^{\lambda_2} & \varepsilon_2^{\lambda_2} & \dots & \varepsilon_n^{\lambda_2} \\ \varepsilon_1^{\lambda_n} & \varepsilon_2^{\lambda_n} & \dots & \varepsilon_n^{\lambda_n} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

$$c = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ c_n \end{pmatrix}, \quad A = \begin{pmatrix} A^{\lambda_1} \\ A^{\lambda_2} \\ \cdot \\ \cdot \\ A^{\lambda_n} \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

матричное решение этой системы:

$$c = E^{-1} \cdot A \quad (2.7)$$

где E^{-1} - матрица обратная E .

Молярные коэффициенты светопоглощения ε компонентов находили по градуировочным графикам, построенным для каждой аминокислоты при собственной и чужой длине волны. Для каждой пары аминокислот были

выведены уравнения, позволяющие рассчитывать молярные концентрации компонентов в анализируемых смесях.

Ошибка метода при анализе двухкомпонентных систем не превышает 12%.

2.4. Определение хлорид-ионов в рабочих растворах

Методом осадительного титрования осуществляли определение концентрации хлорид-ионов в исследуемых растворах [105-107]. К аликвоте рабочего раствора 5 см³ добавляли 2-3 капли 5% раствора дихромата калия и титровали 0,1 М раствором AgNO₃ до перехода окраски из желтой в кирпично - красную. Для расчета концентрации хлорид-ионов в растворе использовали закон эквивалентов:

$$C_{Cl^-} = C_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3} / V_{Cl^-} \quad (2.9)$$

где C_{AgNO_3} – концентрация раствора AgNO₃, моль/дм³; V_{AgNO_3} – объем раствора AgNO₃, пошедший на титрование, см³; V_{Cl^-} – объем аликвоты, см³.

2.5. Определение концентрации хлорида кальция в рабочих растворах

Анализ ионов кальция в равновесных растворах проводили комплексометрически [105-107]. Титрование необходимо осуществлять в разбавленных растворах при щелочной реакции среды, поэтому в колбу вносили аликвоту анализируемого раствора объемом 5 см³, 90 см³ дистиллированной воды, 5 см³ NaOH с концентрацией 1 моль/дм³, индикатор мурексид. Титрование проводили 0,025 моль/дм³ раствором Комплексона III до перехода окраски из розовой в фиолетовую. Для расчета концентраций использовали закон эквивалентов:

$$C_{Ca^{2+}} = C_{TrB} V_{TrB} / V_{Ca^{2+}} \quad (2.10)$$

где C_{TrB} – концентрация раствора Трилона Б, моль/дм³; V_{TrB} – объем раствора Трилона Б, пошедший на титрование, см³; $V_{Ca^{2+}}$ – объем аликвоты, см³.

2.6. Определение pH растворов

С помощью потенциометрического метода анализа осуществляли контроль pH исследуемых растворов до и после сорбции. Стеклоквартовый и хлорид – серебряный электроды погружали в анализируемый раствор таким образом, чтобы шарик стеклоквартового электрода был полностью в него погружен, а солевой контакт вспомогательного находился на глубине не менее 5-6 мм. Стеклоквартовый электрод предварительно калибровали по буферным растворам с pH. Отсчет величины pH проводили после установления равновесия. Измерение проводили на приборе иономер универсальный «ЭВ-74» [108].

2.7. Кондиционирование ионообменников

Для того чтобы удалить примеси тяжелых металлов, мономеров, органических примесей и стабилизировать структуру полимерного каркаса, используемый ионообменник подвергали кондиционированию путем кислотнo-щелочной обработки. Следующий этап состоял в переводе его в Cl⁻ форму. Далее были определены физико-химические характеристики (обменная емкость, влажность, количество воды в фазе сорбента) по стандартным методикам (таблица 2.1) [109].

Сорбент выдерживали в течение 24 часов в насыщенном растворе хлорида натрия для набухания, затем удаляли избыток соли дистиллированной водой. Далее через слой ионообменника пропускали вначале раствор гидроксида натрия, а потом соляной кислоты с концентрацией 0,1-5 М. После каждого цикла обработки сорбентов производили их отмывку от избытка кислоты и щелочи дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, Процедуру повторяли 3 раза. Пропускание последней порции раствора соляной кислоты обеспечивало перевод сорбента в необходимую Cl⁻ форму. О полноте отмывки судят по реакции фильтрата, определяемой с помощью нитрата серебра. Анионообменники АН-251 и АН-221 на

заключительной стадии отмывали этиловым спиртом во избежание гидролиза функциональных групп.

2.8. Определение обменной емкости ионообменников

Определение обменной емкости осуществляли согласно методике [109] в статических условиях. Для этого навеску $1,0000 \pm 0,0002$ г ионообменника в СI-форме помещали в колбу и заливали 100 см^3 0,1 М раствора NaOH. После 24-х часов контакта раствор анализировали титриметрическим методом 0,1 М раствором соляной кислоты в присутствии индикатора фенолфталеина. Полную обменную емкость ионообменников определяли по формуле:

$$ПОЕ = \frac{VC_m V_2 - V_1 C_{m1} V}{V_2 m} \quad (2.11)$$

где V – объем раствора NaOH, см^3 , V_1 – объем HCl, пошедший на титрование, см^3 , V_2 – объем аликвоты, см^3 , C_m – концентрация раствора NaOH, моль/ дм^3 , C_{m1} – концентрация раствора HCl, моль/ дм^3 , m – масса навески сорбента с учетом влажности, г.

2.9. Определение влажности ионообменников

В высушенный и взвешенный вместе с крышкой бюкс помещали навеску $1,0000 \pm 0,0002$ г ионообменника в СI-форме. Бюкс с навеской сорбента высушивали в сушильном шкафу первый раз в течение 6 часов при температуре 75-80 °С, затем бюкс охлаждали в эксикаторе, закрывали крышкой и взвешивали еще раз. Высушивание повторяли до получения постоянной массы. Влажность воздушно-сухого сорбента рассчитывали по формуле:

$$\omega_{H_2O} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100\% \quad (2.12)$$

где m_1 - масса бюкса с ионообменником до высушивания, г, m_2 - масса бюкса с ионообменником после высушивания, г, m_0 - масса пустого бюкса, г [109].

2.10. Определение количества воды в фазе сорбента

Для получения сведений о количестве воды в фазе сорбента ионообменники массой $0,2000 \pm 0,0002$ г оставляли набухать в воде в течение 4 часов. Затем с помощью центрифугирования воду из межгранульного пространства удаляли в течение 5 мин со скоростью 3000 об/мин. Количество воды в фазе сорбента определяли по формуле:

$$m_{H_2O} = (m_{наб} - m_{сух}) \cdot 5 \cdot \bar{C} \cdot M \quad (2.13)$$

где $m_{сух}$ – масса воздушно-сухой навески ионообменника, г; $m_{наб}$ – масса набухшего ионообменника после установления равновесия с водой, г; \bar{C} – концентрация вещества в фазе сорбента, моль/г; M – молярная масса поглощенного вещества, г/моль [109, 110].

2.11. Проведение сорбционных процессов в статических условиях

Анионообменники АВ-17-2П, АН-221, АН-251, содержащие в качестве противоиона анион хлора, приводили в контакт с водными растворами аминокислот. Эти условия обеспечивают протекание необменной сорбции, поскольку аминокислоты находятся в растворе в виде биполярных ионов (рН 6,3-7,5) или катиона в случае гистидина (рН 3,5-4,5), что исключает возможность перезарядки и ионообменное закрепление сорбата. При использовании смесей аминокислот с другими веществами (1:1) также соблюдались условия для протекания необменной сорбции. Исследование проводилось в статических условиях при температуре 293 ± 2 К. Концентрации фенилаланина, триптофана и гистидина составляли $0,0025$ - $0,0500$ моль/дм³. В водные растворы аминокислот объемом 50 см³ погружали навески анионообменников массой $0,5000 \pm 0,0002$ г. После установления равновесия (по

истечении 24 часов) исследуемые растворы анализировались на содержание аминокислот (спектрофотометрически), хлорида кальция (комплексометрически), Cl^- - ионов (титриметрически с AgNO_3), H^+ - ионов (потенциометрически). Содержание вещества в сорбенте рассчитывали по разности концентраций раствора до и после сорбции с учетом массы и объема контактирующих фаз.

Расчет величин, необходимых для построения изотерм сорбции проводили по следующим формулам:

$$\bar{C} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m} \quad (2.14)$$

$$C_p = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} \cdot a \quad (2.15)$$

где \bar{C} – концентрация вещества в фазе сорбента, моль/г; C_p – равновесная концентрация раствора, моль/дм³; C_0 – начальная концентрация водного раствора, моль/дм³; V – объем водного раствора, взятый для проведения сорбции на ионообменнике, дм³; m – масса навески ионообменника с учетом его влажности, г; A – оптическая плотность; ε – молярный коэффициент светопоглощения, дм³/моль·см; l – толщина кюветы, см; a – разбавление.

2.12. Проведение процессов разделения аминокислот и минеральных компонентов

Для выявления возможности разделения аминокислоты и минерального компонента через слой анионообменника АВ-17-2П в Cl^- -форме, помещенный в колонны с различным диаметром - 1,5 см, 1,9 см, 3 см и высотой слоя сорбента – 9 см, 6 см, 1,5 см соответственно, и пропускались водные растворы триптофана с хлоридом кальция в соотношении 1:1 ($C_{\text{Тр}}=0,05\text{М}$, $C_{\text{CaCl}_2}=0,05\text{М}$) и 1:2 ($C_{\text{Тр}}=0,025\text{М}$, $C_{\text{CaCl}_2}=0,05\text{М}$) со скоростью 1,8 и 3 см³/мин до выравнивания концентраций на выходе из колонны с сорбентом при $T=293\text{ К}$.

Собирали аликвоты объемом 10 см³, которые анализировали на содержание аминокислоты и соли, десорбцию поглощенного цвиттерлита проводили водой.

2.13. Квантово-химическое моделирование структур

Компьютерное моделирование структур и вычисление энергий проводились с использованием программы Gaussian 03 методом гибридного функционала плотности B3LYP в базисе 6-31G++(d,p) [111], он включает в расчет *p*-орбитали атомов водорода и *d*-орбитали *p*-элементов (валентно-расщепленный базис), что существенно повышает точность расчета [112]. Все структуры были проанализированы и согласно принципу наименьшей энергии из них выбраны наиболее энергетически выгодные.

ГЛАВА 3. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ФАЗЕ СОРБЕНТА ПРИ НЕОБМЕННОЙ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ АНИОНООБМЕННИКАМИ

При отсутствии в сорбционной системе основной действующей силы, например, такой как кулоновское взаимодействие между функциональной группой и противоионом при ионном обмене, поглощение веществ протекает за счет специфических сил различной природы (водородные связи, ион-дипольные взаимодействия, диполь-дипольные, стэкинг-эффект) [113]. Однако проблема установления механизма взаимодействия аминокислот с фазой ионообменника является актуальной и, до сих пор, окончательно нерешенной. Современный метод квантово-химического моделирования позволяет получить оптимизированные ионно-молекулярные структуры, образующиеся при необменном поглощении веществ ионитами, выявить природу сорбционных центров и основные силы, действующие в сорбенте при необменном поглощении аминокислот анионообменниками.

В работе исследован ряд сорбционных систем, содержащих ароматические и гетероциклические аминокислоты и анионообменники с функциональными группами различной природы. Поскольку поглощение аминокислот ионитами протекает в водной среде, то для формирования представлений о процессе сорбции необходима информация о взаимодействиях растворителя с функциональными группами ионообменника и противоионами, сведения о влиянии структурных элементов системы друг на друга, визуализация и оценка изменения энергии при формировании структур сорбент-вода-сорбат.

Наиболее сложными при изучении сорбционных процессов и их моделировании являются полифункциональные ионообменники, имеющие ионообменные группы различной силы. Проведено квантово-химическое моделирование структуры бифункционального низкоосновного анионообменника АН-221, имеющего в качестве функциональных групп

первичный и вторичный азот в HCl-форме, а так же структуры, образующейся в фазе этого анионита при сорбции фенилаланина.

На первом этапе проведено моделирование структуры элементарного звена анионообменника АН-221 в HCl-форме в безводном состоянии (рисунок 3.1) и содержащем различное количество воды (рисунок 3.3). Выбор репрезентативного фрагмента влияет на формирование конечной гидратированной структуры и понимание физической природы исследуемых процессов. В качестве исходного фрагмента выбран элемент полимерной цепи, повторяющийся n раз, согласно рисунку 3.1, содержащий гидрофильные и гидрофобные участки для закрепления веществ при необменной сорбции с помощью сил различной природы. Для получения оптимизированных структур гидратированного сорбента молекулы воды добавляли последовательно, располагая между первичной и вторичной аминогруппами с целью обеспечения равнодоступности функциональных групп для гидратации. При исследовании необменной сорбции фенилаланина анионообменником, аминокислоту располагали, ориентируя аминогруппой к каждому из противоионов хлора или гидрофобным радикалом к ароматическому кольцу матрицы сорбента для реализации взаимодействий различной природы.

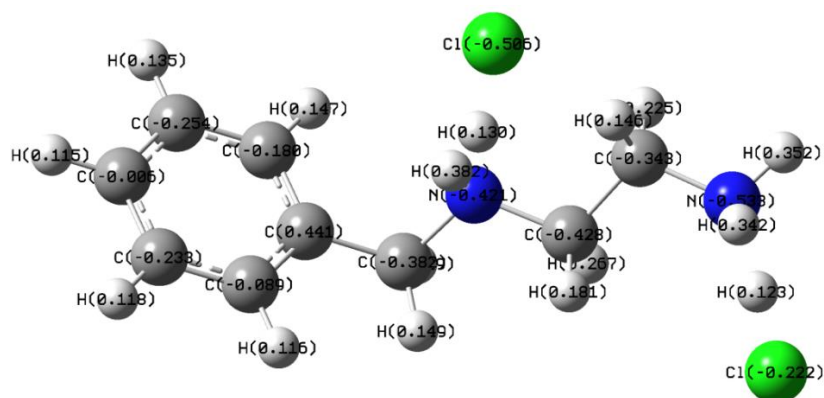
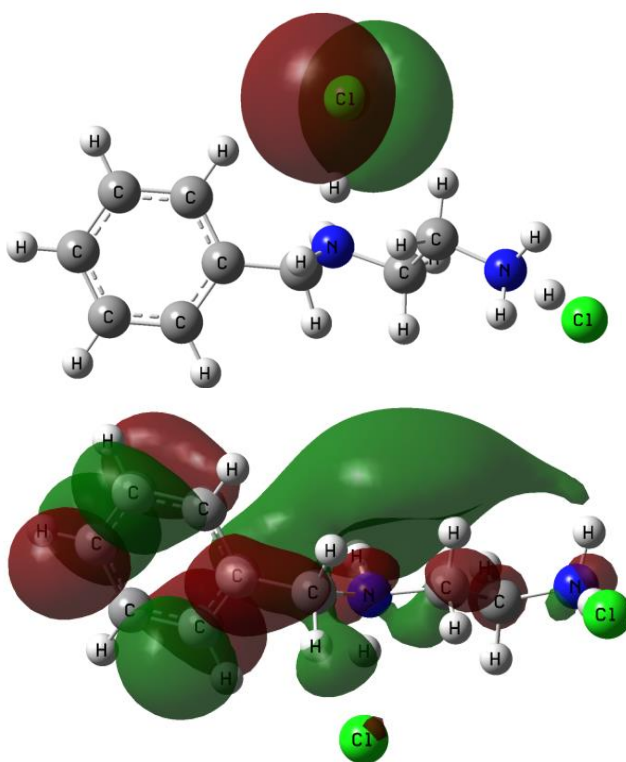


Рисунок 3.1 - Оптимизированный фрагмент анионообменника АН-221 (HCl) с указанием зарядов атомов

С помощью программы Gaussian рассчитаны молекулярные орбитали безводной структуры анионообменника АН-221 в HCl-форме (рисунок 3.2).

Электронная плотность высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) [114] практически полностью локализована на атоме хлора у вторичной аминогруппы, а электронная плотность низшей свободной молекулярной орбитали (LUMO) [114, 115] имеет сложную конфигурацию, и основной вклад в ее формирование дает комбинация s и p орбиталей вторичного азота и атомов углерода бензольного кольца.

При квантово-химическом моделировании стартовых фрагментов ионообменника в HCl-форме сорбента молекулы соляной кислоты локализованы около атомов азота, т.е. происходит протонирование последних, при этом у первичных аминогрупп и противоионов хлора заряды практически компенсируют друг друга $\delta^+(-\text{NH}_3) \approx \delta^-(\text{Cl})$, а заряды вторичных аминогрупп перераспределяются на соседние атомы углерода и $\delta^+(\text{=NH}_2) \neq \delta^-(\text{Cl})$, что доказывается конфигурацией молекулярных орбиталей, описанных выше.



НОМО 59 ($E = -0.23843$ а.у.)

LUMO 60 ($E = -0.04511$ а.у.)

Рисунок 3.2 - Молекулярные орбитали в безводной структуре АН-221 (HCl)

Поскольку реальные системы функционируют в водных растворах, далее оптимизированы структуры анионообменника АН-221 (НСl), содержащие различное количество растворителя. Последовательное добавление молекул воды к фрагменту ионообменника приводит вначале к протонированию азота первичной аминогруппы, при этом три молекулы растворителя формируют первую гидратную оболочку азота и пара «первичная аминогруппа-противоион хлор» остается контактной. Причем среднее расстояние азот-водород становится одинаковым для всех протонов, входящих в состав аминогруппы, и составляет 1,05 Å (рисунок 3.3.а-в).

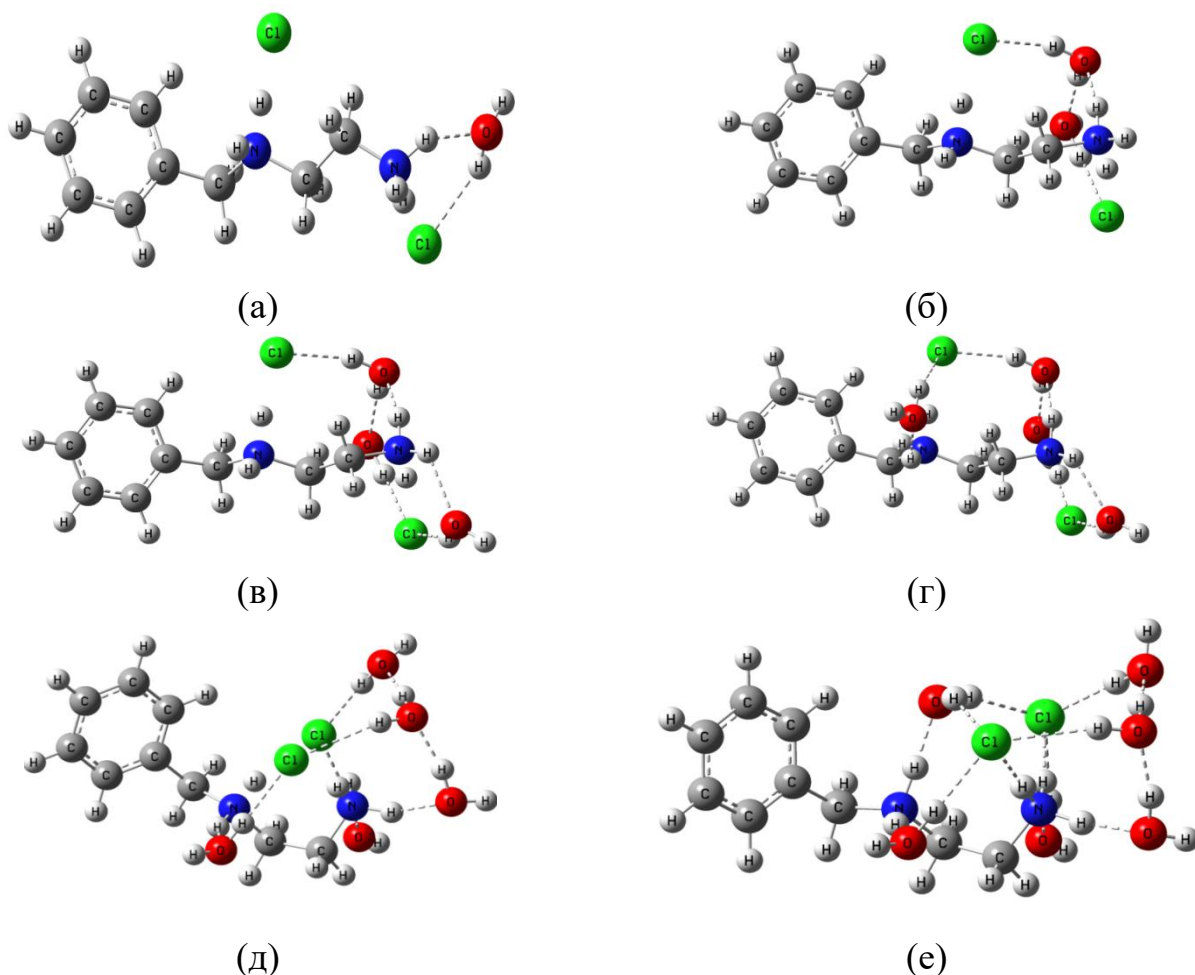


Рисунок 3.3 - Последовательно гидратированные оптимизированные структуры фрагмента АН-221 (НСl) одной (а) – шестью (е) молекулами воды

При внесении четырех молекул воды в систему происходит гидратация азота вторичной аминогруппы. Наряду с этим наблюдается отщепление иона хлора, однако, в силу его отрицательной гидратации вода располагается только

около аминогрупп, и также образуется гидраторазделенная ионная пара. При этом, по мере увеличения количества воды, ион хлора от вторичной аминогруппы перемещается к первичной, и в системе, содержащей шесть молекул воды, ионы хлора становятся практически равноудаленными от первичного атома азота (среднее расстояние N...Cl составляет 3,16 Å) (рисунок 3.3.г-е). Если рассмотреть эволюцию системы ионообменника в процессе последовательной гидратации с точки зрения изменения межъядерных расстояний и зарядов, то прослеживается следующее: расстояния N...H в обеих аминогруппах уменьшаются, становятся соизмеримы и соответствуют длине ковалентной связи [116]. Увеличение количества воды в системе в большей степени влияет на разницу в зарядах иона хлора и вторичного атома азота, окруженного метильными группами и подверженного влиянию ароматического кольца. Кроме того, как видно из зависимости расстояния между атомом хлора и ближайшим атомом водорода аминогрупп от числа молекул воды (рисунок 3.4), диссоциация вторичного азота в структуре ионообменника наблюдается в том случае, если на ее формирование приходится четыре и более молекул воды, а ионная пара «первичная аминогруппа-атом хлора» остается контактной.

Таблица 3.1 - Заряды и межъядерные расстояния в оптимизированных структурах АН-221

Структуры	r_{N-H} , Å		r_{H-Cl} , Å		Заряды			
	$-NH_3^+$	$=NH_2^+$	около $-NH_3^+$	около $=NH_2^+$	δ^+ ($-NH_3^+$)	δ^- (Cl)	δ^+ ($=NH_2^+$)	δ^- (Cl)
АН-221 безводная	1,641	1,147	1,374	1,734	+0,284	-0,222	+0,091	-0,506
АН-221+1 H ₂ O	1,123	1,152	1,790	1,726	+0,509	-0,534	+0,125	-0,497
АН-221+2H ₂ O	1,083	1,100	1,911	1,851	+0,532	-0,541	+0,273	-0,516
АН-221+3H ₂ O	1,063	1,102	1,987	1,846	+0,543	-0,543	+0,264	-0,513
АН-221+4H ₂ O	1,062	1,076	1,987	1,939	+0,536	-0,546	+0,183	-0,537
АН-221+5H ₂ O	1,047	1,043	2,129	2,274	+0,367	-0,599	+0,022	-0,538
АН-221+6H ₂ O	1,046	1,064	2,128	3,263	+0,324	-0,559	-0,037	-0,583

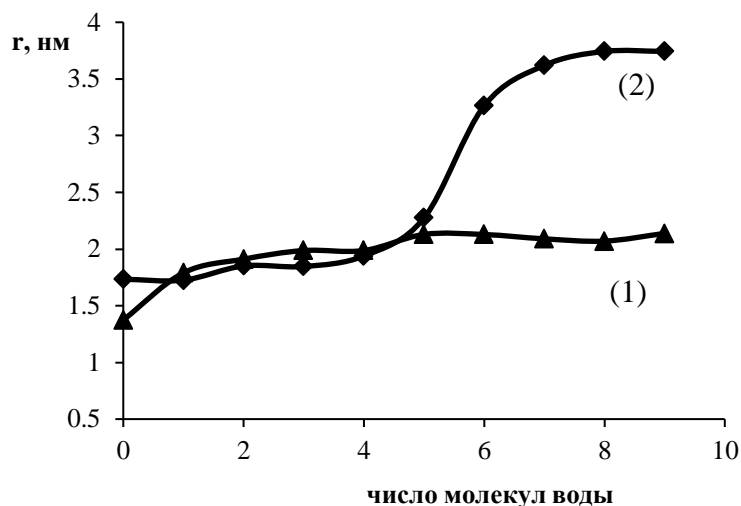


Рисунок 3.4 - Зависимость расстояния между анионом Cl^- и ближайшим атомом водорода у первичной (1) и вторичной (2) аминогрупп в оптимизированных гидратированных структурах анионообменника АН-221 в HCl -форме от числа молекул воды

Таким образом, показано различие в состоянии первичных и вторичных аминогрупп в анионообменнике АН-221 (HCl).

Далее в работе проведено моделирование взаимодействия одной из важнейших аминокислот – фенилаланина с фрагментом анионообменника АН-221 и шестью молекулами воды. Для исследования данной структуры молекулы аминокислоты располагали различным образом относительно противоионов и ароматического кольца для выявления возможности образования связей как по амино-карбоксылным группам, так и по боковому радикалу фенилаланина. Оптимальной является структура, в которой аминогруппа фенилаланина ориентирована к иону хлора первичного азота, а ароматические радикалы аминокислоты и ионообменника направлены друг к другу (рисунок 3.5). Добавление молекулы фенилаланина практически не вносит изменения в структуру анионообменника: расстояния хлор – азот, хлор – кислород молекул гидратной воды практически не меняются.

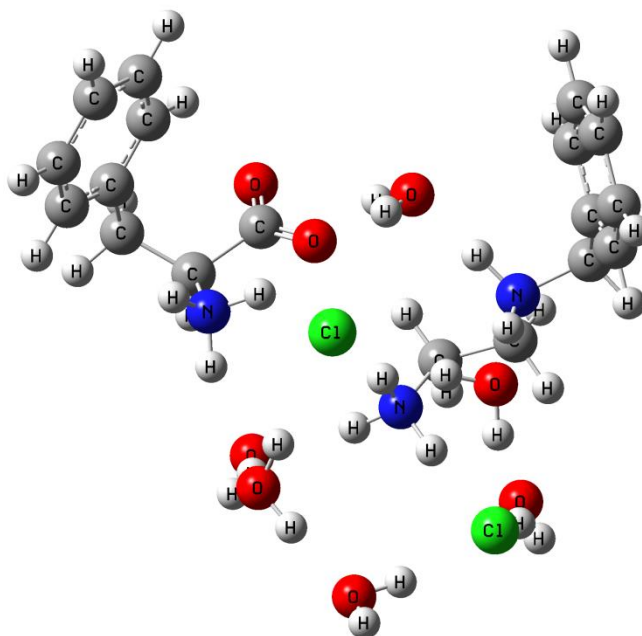


Рисунок 3.5 - Оптимизированная структура фрагмента анионообменника АН-221(НСl) и Phe[±] с шестью молекулами воды

Выигрыш в энергии при сорбции фенилаланина низкоосновным анионообменником АН-221 (НСl) находили как разность между энергией оптимизированной структуры $E_{(АН-221+Phe±+6H_2O)}$ и суммой энергий оптимизированных структур $E_{(АН-221+3H_2O)}$ и $E_{(Phe±+3H_2O)}$ с учетом пересчета атомных единиц энергии в кДж/моль. Выигрыш составляет $\Delta E=149\pm 18$ кДж/моль.

Таким образом, показано, что необменная сорбция фенилаланина низкоосновным анионообменником осуществляется за счет взаимодействия между положительно заряженной аминогруппой сорбата и противоионом хлора у первичного атома азота функциональных групп с участием молекул воды.

Для того чтобы установить природу сил, действующих в системе при необменном поглощении аминокислот высокоосновными анионообменниками и выявить роль природы бокового радикала при формировании ионно-молекулярных структур в фазе ионообменника, исследованы межчастичные взаимодействия в фазе анионита АВ-17 в Cl-форме при необменной сорбции биполярных ионов глицина, фенилаланина и триптофана.

Проведено моделирование структуры элементарного звена анионообменника в Cl-форме с последовательной гидратацией одной - восемью молекулами воды. Репрезентативным фрагментом анионита выбран элемент матрицы, содержащий бензольное кольцо и четвертичный азот в качестве функциональной группы. На рисунке 3.6 представлена оптимизированная структура анионита, содержащая пять молекул H_2O . Как видно из рисунка, молекулы воды располагаются между противоионом хлора и группой $-N(CH_3)_3$, первичную гидратную оболочку составляют три молекулы воды, расстояние между противоионом и атомом азота функциональной группы составляет 4,42 Å, при этом элемент матрицы ионообменника и противоион хлора остаются негидратированными из-за гидрофобности и отрицательной гидратации соответственно.

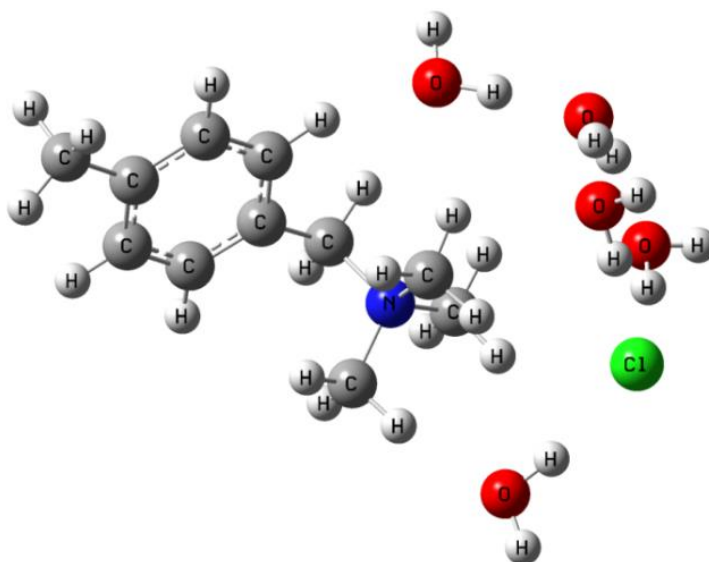


Рисунок 3.6 - Оптимизированная гидратированная пятью молекулами воды структура фрагмента анионообменника АВ-17 (Cl)

Далее проведена оптимизация ионно-молекулярных структур, образующихся в сорбенте при необменной сорбции биполярных ионов аминокислот с гидрофобным радикалом - фенилаланина и триптофана. В качестве «аминокислоты сравнения» выбран глицин – простейшая аминокислота, не имеющая бокового радикала. Для моделирования использовали стартовые фрагменты анионообменника и аминокислоты,

содержащие по пять молекул воды, несмотря на то, что гидратная оболочка карбоксильной группы аминокислот содержит четыре молекулы воды, а аминогруппа – три молекулы [11, 12, 117]. Суммарное количество растворителя (10 H₂O) обеспечит формирование гидратных оболочек каждого компонента системы, которые, однако, будут иметь общие молекулы воды, т.е. перекрываться.

На рисунке 3.7 представлены оптимизированные структуры, образующиеся в фазе сорбента. Как видно из рисунка, аминокислоты ориентируются положительно заряженной аминогруппой к противоиону хлора, как и описано в работах по исследованию равновесия необменной сорбции [118, 119]. Гидратная вода образует единую систему, располагаясь между положительными и отрицательными структурными элементами системы, при этом у фенилаланина и триптофана гидрофобные радикалы остаются негидратированными, как и элемент матрицы сорбента. Расположение стартовых фрагментов радикалами друг к другу для реализации гидрофобных взаимодействий не приводит к получению оптимизированных структур.

Рассмотрен ряд структурных, энергетических и спектроскопических характеристик исследуемых систем. В оптимизированных структурах имеются четыре центра локализации избыточного заряда: положительного – атом азота функциональной группы ионообменника и аминогруппы аминокислоты, и отрицательного – противоион хлора и карбоксильная группа аминокислоты. Расположение центров локализации заряда в виде четырехугольника с чередованием положительных и отрицательных зарядов в вершинах может свидетельствовать о прочном закреплении аминокислоты в системе. Поэтому представляет интерес изменение расстояний между противоионом хлора и атомом азота функциональной группы анионообменника $r_{Cl-N_{ан}}$, между атомом хлора и атомом азота аминогруппы цвиттерлита $r_{Cl-N_{ак}}$, между атомом азота функциональной группы сорбента и атомом углерода карбоксильной группы аминокислоты $r_{N_{ан}-C_{cooак}}$.

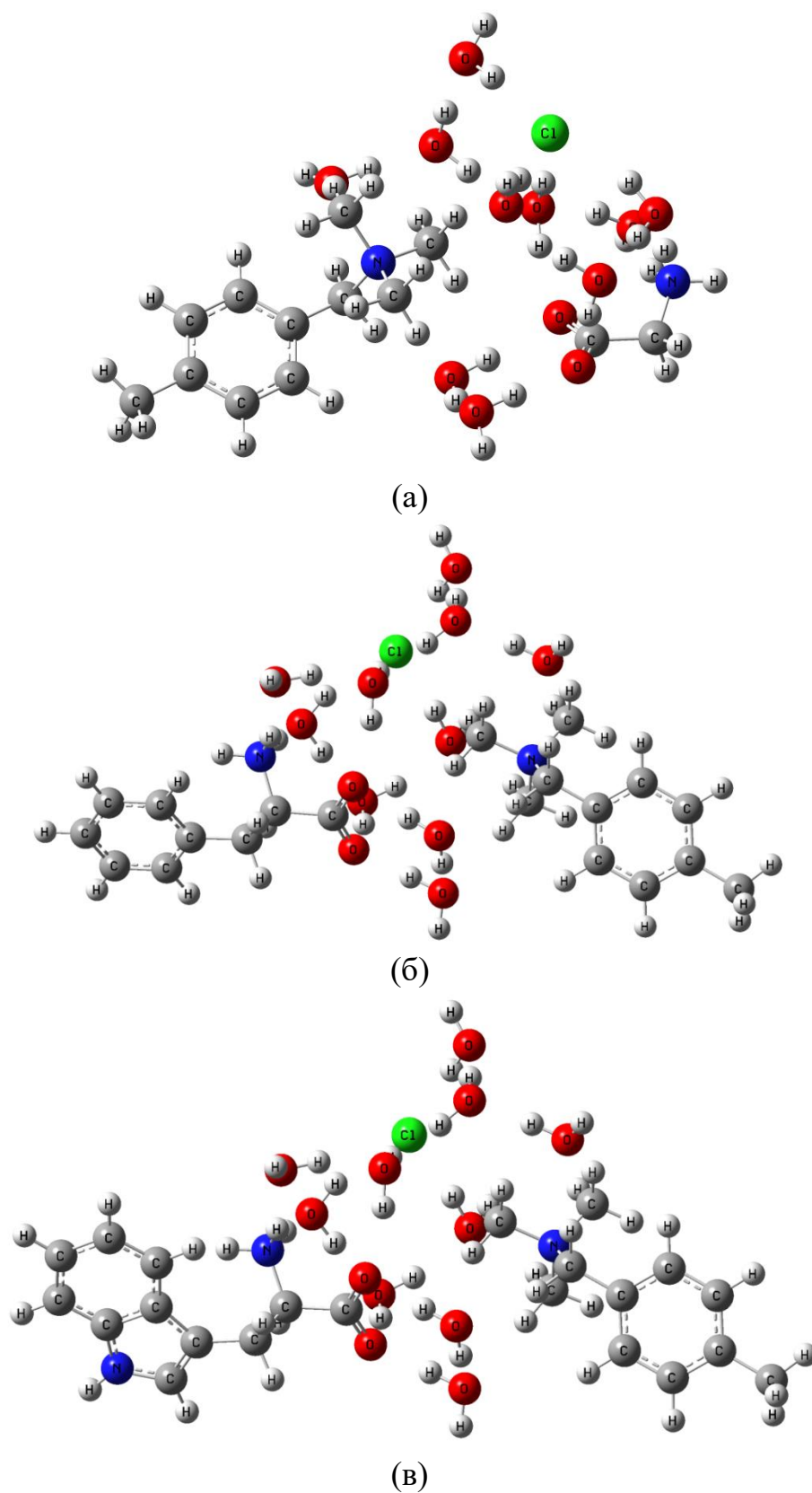


Рисунок 3.7 - Оптимизированные структуры АВ-17(Cl)+Gly⁺ (а), АВ-17(Cl)+Phe⁺ (б) и АВ-17(Cl)+Trp⁺ (в) с десятью молекулами воды

Усиление или ослабление силы взаимодействий можно характеризовать по смещению соответствующей полосы колебания в рассчитанном ИК спектре системы [120]. Кроме того, можно оценить выигрыш в энергии при сорбции аминокислот (E) как разность между суммой энергий структурных элементов ($E_{(ан+5H_2O)} + E_{(ак+5H_2O)}$), и энергией оптимизированной структуры ($E_{(ан+ак+10H_2O)}$). Данные приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Некоторые характеристики оптимизированных структур, образующихся в фазе анионообменника АВ-17 (Cl) при необменной сорбции аминокислот

Характеристика		АВ-17 (Cl) +5 H ₂ O	АВ-17 (Cl) +Gly+10 H ₂ O	АВ-17 (Cl) +Phe+10 H ₂ O	АВ-17 (Cl) +Trp+10 H ₂ O
Заряд	Cl ⁻	-0,66	-0,63	-0,63	-0,62
	-N ⁺ (CH ₃) ₃ анионит	0,89	0,11	0,16	0,58
	-N ⁺ H ₃ ак	-	0,61	0,67	0,57
	-COO ⁻ ак	-	-0,82	-1,45	-0,99
Расстояния между атомами	r Cl-N ак, Å	-	4,88	4,90	4,91
	r Cl-N ан, Å	4,42	5,12	5,07	4,98
	r N ан-C _{сооак} , Å	-	5,42	5,51	5,50
Частоты некоторых колебаний групп атомов в рассчитанном ИК спектре, см ⁻¹	H ₂ O-H ₂ O	3416 3473	3409 3469	3412 3468	3411 3469
	вода у атома хлора	1725	1721	1720	1719
	-CH ₃ функц. групп анионита	3202 3093	3205 3103	3202 3077	3203 3077
	-NH ₃ гидратир в ак	-	2525	2596	2644
	Вода у -COO ⁻ в ак	-	1714	1713	1714
	Скелет радикала ак	-	-	1651 1629	1665 1619
E, кДж/моль		-	19,95	18,59	17,93

Как видно из таблицы, при усложнении строения аминокислоты расстояние между противоионом хлора и атомом азота аминогруппы аминокислоты увеличивается, что свидетельствует об ослаблении связи между ними. Это же подтверждается смещением полосы колебания гидратированной аминогруппы в аминокислоте в сторону больших частот. При этом с усложнением аминокислоты становится меньше расстояние между

противоионом хлора и атомом азота функциональной группы сорбента, превышающее, однако, это расстояние в сорбенте при отсутствии цвиттерлита. Необходимо отметить, что расстояние между атомом азота функциональной группы сорбента и атомом углерода карбоксильной группы аминокислоты, а так же частота колебаний гидратированных карбоксильных групп аминокислоты в сорбенте остается неизменной независимо от строения цвиттерлита. Следует отметить неизменность частот колебаний структурных элементов анионообменника и воды в исследуемых системах, а так же появление полос колебания групп атомов молекул аминокислот по сравнению с чистым сорбентом.

Как видно из таблицы, выигрыш в энергии при образовании ионно-молекулярных структур в сорбенте (E) уменьшается при увеличении радикала и его гидрофобности в ряду глицин – фенилаланин–триптофан, однако изменение по сравнению с глицином не превышает 10%. С одной стороны, это свидетельствует о доминировании полярных взаимодействий в системе при необменной сорбции аминокислот, а, с другой стороны, их ослабление при увеличении радикала, вероятно, вызвано вовлечением аминокислоты в дополнительные гидрофобные взаимодействия.

Представляет интерес выявить вклад взаимодействий различной природы в энергию закрепления аминокислоты в сорбенте на примере необменной сорбции биполярных ионов аминокислот анионообменником АВ-17 в СI-форме. Выделяя три типа взаимодействий, кулоновское притяжение (или отталкивание) между заряженными фрагментами в исследуемых системах $E_{\text{Кулон}}$, водородные связи между гидратными оболочками аминогруппы аминокислоты и противоиона сорбента $E_{\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}}$, а также гидрофобные взаимодействия ароматических радикалов аминокислот и матрицы сорбента E_{Ar} , суммарную энергию связывания в сорбционных системах E можно представить как

$$E = E_{\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}} + E_{\text{Кулон}} + E_{\text{Ar}} \quad (3.1)$$

Энергия связывания за счет кулоновского взаимодействия $E_{\text{Кулон}}$ в рассматриваемых системах представляет собой энергию притяжения противоположно заряженных частиц $\text{Cl}^- \dots ^+\text{NH}_{3\text{ак}}$ и $\text{COO}^-_{\text{ак}} \dots ^+\text{N}(\text{CH}_3)_{3\text{ан}}$ и отталкивания одноименно заряженных функциональных групп аминокислоты и анионообменника $^+\text{NH}_{3\text{ак}} \dots ^+\text{N}(\text{CH}_3)_{3\text{ан}}$, $\text{Cl}^- \dots \text{COO}^-_{\text{ак}}$:

$$E_{\text{Кулон}} = E_{\text{Кулонпритяж}} - E_{\text{Кулонотталк}} = \\ = (E_{\text{Cl}^- \dots ^+\text{NH}_{3\text{ак}}} + E_{\text{COO}^-_{\text{ак}} \dots ^+\text{N}(\text{CH}_3)_{3\text{ан}}}) - (E_{^+\text{NH}_{3\text{ак}} \dots ^+\text{N}(\text{CH}_3)_{3\text{ан}}} + E_{\text{Cl}^- \dots \text{COO}^-_{\text{ак}}}) \quad (3.2)$$

Кулоновское взаимодействие между Cl^- -ионом и функциональной группой анионита $^+\text{N}(\text{CH}_3)_{3\text{ан}}$, а также между амино- и карбоксильной группами аминокислот является «несвязывающим», поэтому не учитывается в суммарной энергии взаимодействия этого типа.

Энергию кулоновского взаимодействия рассчитывали согласно закону Кулона

$$E = \frac{z_+ z_- e_0^2}{\epsilon r} \quad (3.3)$$

где – z_1 и z_2 заряды взаимодействующих частиц; r - расстояние между ними, рассчитанные квантово-химическим методом, нм; e_0 – заряд электрона, Кл; ϵ - диэлектрическая проницаемость.

Диэлектрическая проницаемость согласно [120, 121] является функцией расстояния между зарядами и рассчитывается по уравнению

$$\epsilon(r) = 78 - 77 \left(\frac{r}{2,5} \right)^2 \frac{e^{r/2,5}}{\left(e^{r/2,5} - 1 \right)^2} \quad (3.4)$$

Величина диэлектрической проницаемости в исследуемых системах изменяется от 25 до 53 в зависимости от расстояния между взаимодействующими группами атомов, что соответствует значениям, полученным ранее другими методами [54, 123]. Расчет энергии кулоновского взаимодействия между Cl^- -ионом и функциональной группой анионообменника

в отсутствии аминокислот сопоставим с данными, полученными в других работах [124], что может свидетельствовать о правильности использованного подхода.

Нахождение энергии водородной связи независимыми способами в сложных многоатомных системах затруднительно и характеризуется большими ошибками, поэтому для простейшей аминокислоты глицина ее можно рассчитать из уравнения (3.1), приняв равной нулю энергию гидрофобных взаимодействий. При этом получим энергию водородной связи, участвующую в связывании аминокислоты и сорбента без учета водородных связей гидратных оболочек участников, которые являются «несвязывающими».

$$E_{\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}} = E - E_{\text{Кулон}} - E_{\text{Ag}}$$

$$E_{\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}}(\text{Gly}) = E(\text{Gly}) - E_{\text{Кулон}}(\text{Gly}) \quad (3.5)$$

Полагая, что энергия водородной связи между гидратными оболочками аминогруппы аминокислоты и противоиона хлора одинакова для рассматриваемых цвиттерлитов $E_{\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}}(\text{Gly}) = E_{\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}}(\text{AK}) = E_{\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}}$, из (3.1) можно оценить энергию гидрофобных взаимодействий.

$$E_{\text{Ag}}(\text{AK}) = E(\text{AK}) - (E_{\text{Кулон}}(\text{AK}) + E_{\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}}) \quad (3.6)$$

В таблице 3.3 представлены результаты оценки составляющих энергии связывания в системах ионообменник АВ-17 (С1) с цвиттер-ионами глицина, фенилаланина и триптофана гидратированными десятью молекулами воды. Необходимо отметить, с помощью квантово-химического моделирования получают суммарную энергию полярных взаимодействий, поэтому вовлечение радикалов аминокислот в гидрофобное взаимодействие (и электростатическое отталкивание) ослабляет энергию связи аминокислоты с сорбционным центром и имеет знак «минус». Как видно из таблицы, энергия отталкивания одноименно заряженных фрагментов превышает энергию притяжения разнозаряженных структурных элементов, доля гидрофобных взаимодействий мала. Таким образом, связывание аминокислоты с сорбентом происходит за счет образования водородной связи между гидратными оболочками

положительно заряженной аминогруппы аминокислоты и отрицательно заряженным противоионом анионита. При усложнении строения бокового радикала аминокислоты в сорбционных системах АВ-17(Cl)+АК[±] структурные и энергетические характеристики меняются незначительно. Необходимо отметить, что вовлечение радикалов фенилаланина и триптофана в дополнительные гидрофобные взаимодействия по-разному влияет на водородную связь в сорбенте – фенилаланин укрепляет, вероятно, из-за структурирования в результате мицеллообразования, а триптофан ослабляет, по-видимому, из-за наличия в нем имидазольного гетероцикла.

Таблица 3.3 - Вклад различных составляющих в энергию закрепления аминокислот в анионообменнике АВ-17 (Cl)

Характеристика		АВ-17 (Cl) +Gly [±] +10 H ₂ O		АВ-17 (Cl) +Phe [±] +10 H ₂ O		АВ-17 (Cl) +Trp [±] +10 H ₂ O	
E _{Кулон} , «несвязывающие»	Cl ⁻ - ⁺ N an	0,66		0,98		0,39	
	COO ⁻ ak- ⁺ NH ₃ ak	15,42		30,12		17,50	
E _{Кулон} , притяжение	Cl ⁻ - ⁺ NH ₃ ak	3,99		4,35		3,63	
	⁺ N an – COO ⁻ ak	0,78		1,94		0,52	
E _{Кулон} , отталкивание	⁺ N an - ⁺ NH ₃ ak	0,34		0,55		0,18	
	Cl ⁻ -COO ⁻ ak	4,96		8,77		5,91	
E _{Кулон} , (притяж. сумм.)	E _{Кулон} , (сумм.)	4,77	-0,54	6,29	-3,03	4,15	-1,94
E _{Кулон} , (отталк. сумм.)	кДж/моль	-5,30		-9,32		-6,09	
E _{H₂O...H₂O} , кДж/моль		20,49		20,49		20,49	
E _{Ag} , кДж/моль		0		1,13		-0,62	
E, кДж/моль		19,95		18,59		17,93	

Таким образом, основной действующей силой в фазе сорбента при необменной сорбции аминокислот является водородная связь. Энергия этой связи для простейшей аминокислоты глицин выше, чем для ароматических аминокислот. При усложнении строения бокового радикала аминокислоты в исследуемых сорбционных системах с минеральным противоионом АВ-17 (Cl)+АК[±] структурные характеристики, выигрыш энергии меняются незначительно, сила водородной связи при закреплении ароматических

аминокислот в анионите является одинаковой, а вклад кулоновских и гидрофобных взаимодействий мал.

Необменная сорбция веществ ионообменниками может протекать параллельно или после завершения с ионного обмена, т.е. как сверхэквивалентная сорбция. В этом случае противоион и необменно поглощенная частица являются одним и тем же веществом. Это характерно для сорбции аминокислот на ионообменниках [103, 125, 126]. Считается, что сверхэквивалентное, как один из вариантов необменного поглощения, протекает за счет сорбат-сорбатных взаимодействий различной природы и дополнительных взаимодействий с матрицей сорбента [103]. Для выявления природы сорбционных центров при сверхэквивалентной сорбции и сил, действующих при этом, проведено моделирование ряда систем с ионообменниками различной природы (анионо- и катионообменниками), имеющими в качестве противоиона ион аминокислоты.

Исследована система анионообменник АВ-17, имеющий в качестве противоиона анион триптофана и необменно поглощенный биполярный ион этой же аминокислоты (рисунок 3.8). Общее количество воды в системе ($6 \text{ H}_2\text{O}$) меньше, чем при необменном поглощении на анионите в минеральной ионной форме, т.к. известно, что при сорбции крупных органических ионов происходит дегидратация фазы сорбента [103]. Как видно из оптимизированной структуры (рисунок 3.8), противоион триптофана ориентирован отрицательно заряженной карбоксильной группой к положительно заряженной группе сорбента, т.е. реализуются кулоновские взаимодействия между функциональной группой ионообменника и противоионом, характерные для ионного обмена. Размещение стартовых фрагментов биполярного иона аминокислоты к ароматическим фрагментам матрицы и противоиона для реализации гидрофобных взаимодействий не приводит к формированию оптимизированных структур. Оптимальной является ориентация необменно поглощенного биполярного иона триптофана отрицательно заряженной карбоксильной группой к положительно заряженной функциональной группе анионообменника (как и противоиона).

Взаимодействия происходят с участием молекул воды, которые образуют единую сетку водородных связей.

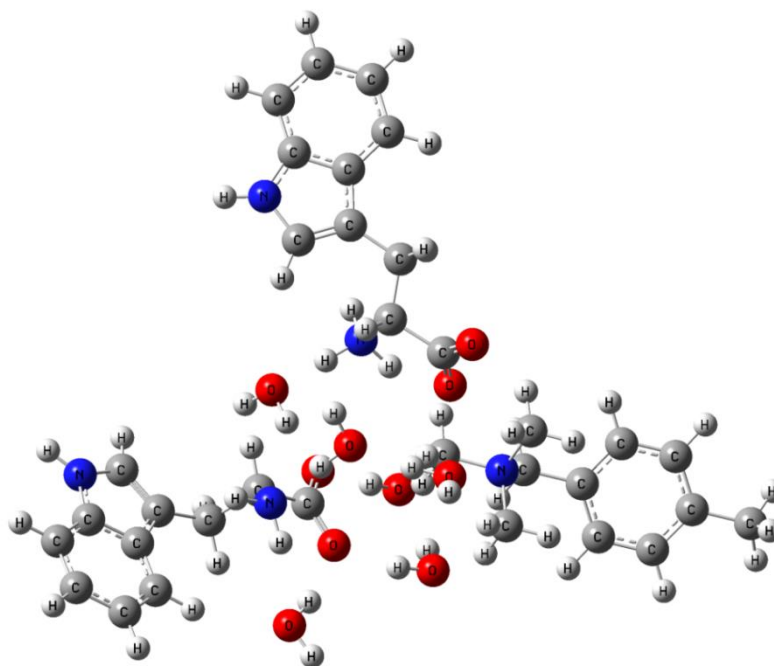


Рисунок 3.8 - Оптимизированная структура АВ-17-Trp⁺+Trp[±] с шестью молекулами воды

Поскольку аминокислоты имеют в своей структуре амино- и карбоксильную группировки, и радикал различного строения, то в сорбционных системах могут ориентироваться как к положительно, так и отрицательно заряженным центрам. Для демонстрации того, что природа сорбционных центров при необменной сорбции на ионитах может быть различна, исследовано поглощение аминокислот катионообменником в аминокислотной форме. Для решения задачи установления ионно-молекулярной структуры, образующейся при сверхэквивалентном поглощении аминокислот катионообменником, проведено квантово-химическое моделирование систем КУ-2-глицин, КУ-2-фенилаланин [127, 128].

Изучена необменная (сверхэквивалентная) сорбция фенилаланина на катионообменнике КУ-2 в фенилаланиновой ионной форме. Методом квантово-химического моделирования установлено, что, как и в предыдущей системе с участием анионообменника в аминокислотной ионной форме, закрепление биполярного иона необменно сорбированного фенилаланина в результате

взаимодействий бокового радикала с гидрофобными участками матрицы и противоиона не возможно. Как видно из рисунка 3.8.а, закрепление аминокислоты происходит за счет кулоновского притяжения между отрицательно заряженной сульфогруппой сорбента и положительно заряженной аминогруппой цвиттер-иона аминокислоты.

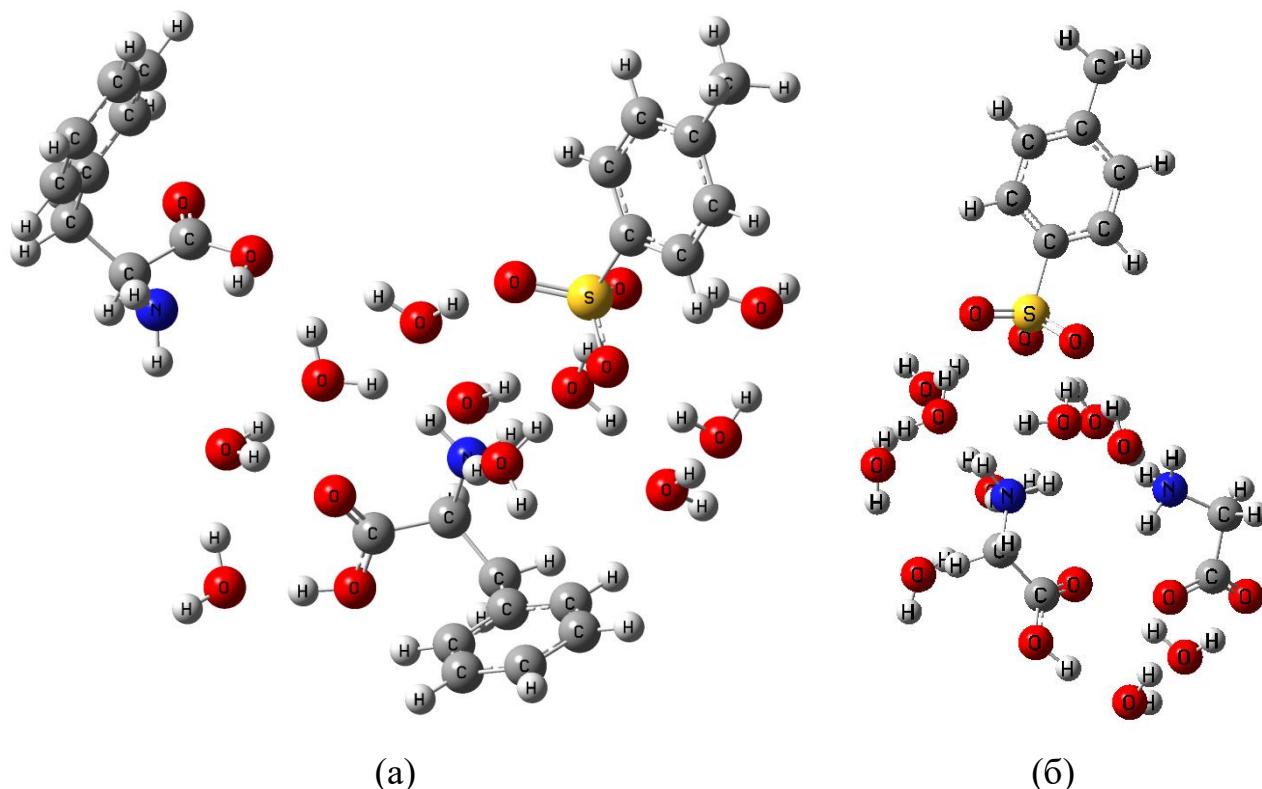


Рисунок 3.9 - Оптимизированные структуры: KY-2(Phe⁺) + Phe[±] + 10H₂O (а), KY-2(Gly⁺) + Gly[±] + 10H₂O (б)

Согласно литературным данным [129] для простейшей аминокислоты глицина ожидалось, что необменное (сверхэквивалентное) поглощение протекает за счет ион-дипольных сорбат-сорбатных взаимодействий по аминокарбоксильным группировкам, поэтому стартовые фрагменты для расчета и оптимизации образующейся в ионообменнике структуры располагали соответствующим образом - положительно заряженной аминогруппой к карбоксильной группе ионообменно закрепленного глицина (с участием молекул воды). Однако оптимальными являются структуры, в которых цвиттер-ион аминокислоты как и противоион ориентирован положительно заряженной

аминогруппой к сульфогруппе катионообменника, т.е. как и в предыдущих системах закрепление происходит за счет кулоновского притяжения между противоположно заряженными группами $-\text{SO}_3^-$ сорбента и $-\text{N}^+\text{H}_3$ аминокислоты.

Необходимо отметить, что в системах с катионо- как и с анионообменником межчастичные взаимодействия протекают с участием молекул воды, что ослабляет кулоновское взаимодействие между притягиваемыми противоположно заряженными центрами. Не смотря на большее содержание растворителя в системах с катионитом, по сравнению с анионитом, частицы обменно и необменно поглощенной аминокислоты имеют общие молекулы воды, т.е. гидратные оболочки участников системы перекрываются.

Оценка соотношений вкладов различных взаимодействий в энергию необменной сорбции при поглощении на ионообменниках в аминокислотной ионной форме будет характеризоваться большими ошибками в силу существенного усложнения систем.

Таким образом, сорбционными центрами при необменном поглощении аминокислот ионообменниками различной природы являются функциональные группы с противоположно заряженными ионами различного типа.

Известно, что любые процессы связывания веществ в фазе раствора (комплексобразование, ассоциация, протолитические и др.) являются конкурирующими с необменной сорбцией. Они могут приводить к изменению количества необменно поглощенного вещества, чаще всего к уменьшению вплоть до отсутствия сорбции, или даже смене механизма поглощения [130]. Поэтому изучение взаимодействий (ассоциации) различного характера аминокислот в растворах является необходимым этапом в исследовании необменной сорбции аминокислот ионообменниками.

Исследованы закономерности формирования ионно-молекулярных структур в водных растворах фенилаланина. Для оптимизации структуры гидратированного цвиттер-иона фенилаланина к биполярной форме

аминокислоты постепенно добавляли по одной молекуле воды к карбоксильной и аминогруппам до полного заполнения гидратных оболочек. Для исследования структуры димеров и более сложных ассоциатов аминокислоты гидратированные цвиттер-ионы фенилаланина располагали различным образом друг относительно друга для возможности реализации связей как по аминокарбоксильным группировкам, так и по боковым радикалам.

Исследование взаимодействия цвиттер-иона фенилаланина с водой показало, что максимальное число гидратации для карбоксильной группы равно 4, для аминогруппы – 3, что соответствует литературным данным о гидратации функциональных групп других аминокислот [131]. При этом ароматический радикал фенилаланина не окружен молекулами воды в силу своей гидрофобности. Установлена следующая последовательность процесса гидратации аминокислоты (рисунок 3.10, рисунок 3.11).

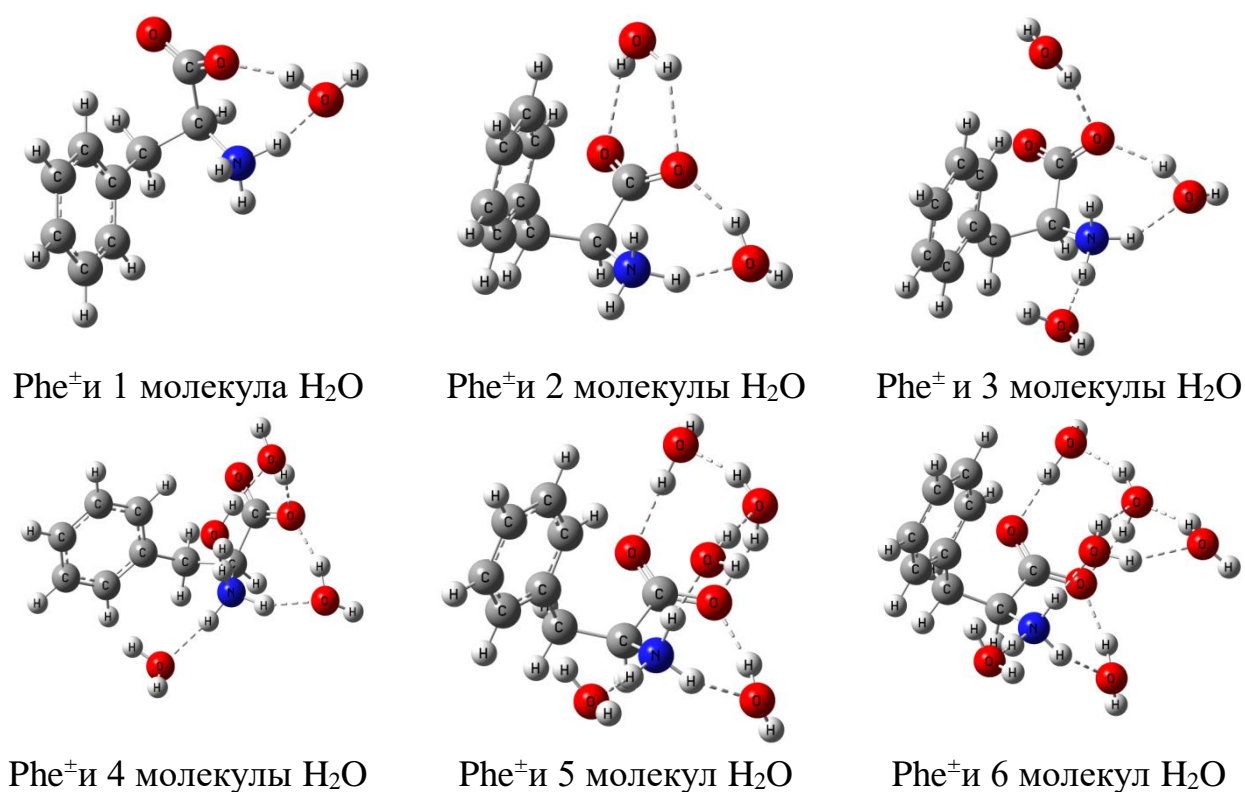


Рисунок 3.10 - Последовательность гидратации цвиттер-иона фенилаланина

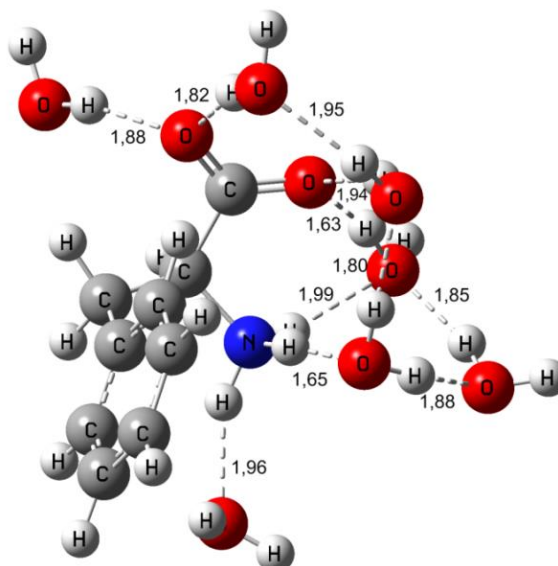


Рисунок 3.11 - Оптимизированные гидратированные структуры цвиттер-иона фенилаланина семью молекулами воды (цифры – расстояние Н---О в Å)

В литературе неоднократно отмечалась способность фенилаланина к мицеллообразованию [132-134]. Для выяснения ориентации частиц относительно друг друга и выявления доминирующих сил при ассоциации фенилаланина оптимизированы структуры, состоящие из двух, трех, четырех и шести цвиттер-ионов фенилаланина в водном растворе. Для расчетов представлялись структуры с различной ориентацией составляющих частиц друг к другу – амино-карбоксильными группировками (с возможностью реализации диполь-дипольных взаимодействий), боковыми радикалами (с возможностью реализации гидрофобных взаимодействий), ориентацией, позволяющей реализовать два типа взаимодействий.

Из различных вариантов формирования димера фенилаланина оптимальной является одна структура (рисунок 3.12.a), в которой формируются водородные связи между молекулами гидратной воды и амино-карбоксильными группировками цвиттер-ионов фенилаланина. Структура не имеет планарного характера, боковые радикалы направлены друг к другу. Необходимо отметить, что в димере цвиттер-ионы фенилаланина связаны между собой посредством более прочных связей, чем водородная связь между молекулами чистой воды. Длины водородных связей лежат в пределах 1,70-2,00

Å. Размер образующейся структуры можно оценить по расстоянию между атомами водорода в боковом радикале в пара-положении молекул фенилаланина, которое составляет 11,74 Å.

При добавлении в димер фенилаланина третьей частицы получена оптимизированная структура, в которой взаимодействие так же осуществляется путем образования водородных связей, а гидрофобные радикалы аминокислоты ориентированы наружу (рисунок 3.12.б).

Последующее увеличение количества частиц в ассоциате позволяет доказать формирование мицелл фенилаланина. Оптимизированы структуры с четырьмя цвиттер-ионами фенилаланина, последний из которых располагается в центре триммера и присоединяется так же за счет водородных связей. При этом количество воды в структуре оставляли неизменным (8 молекул), и этого количества достаточно для гидратации и ассоциации цвиттер-ионов фенилаланина, а радикалы по-прежнему являются негидратированными.

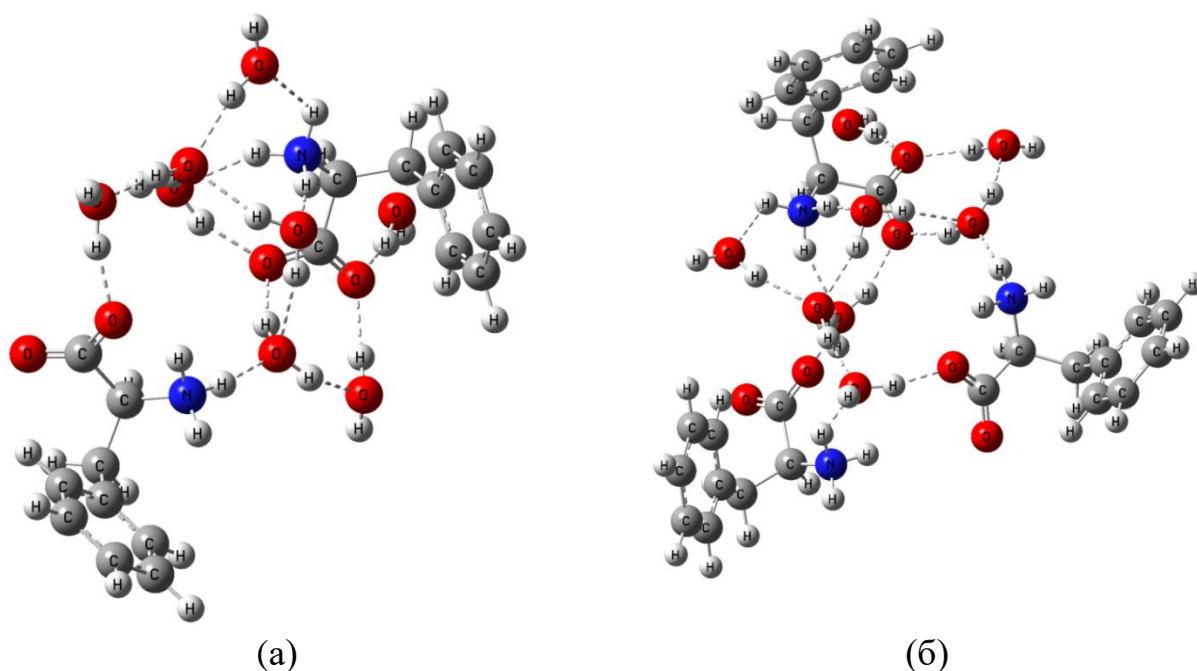


Рисунок 3.12 - Оптимизированные гидратированные структуры двух (а) и трех (б) цвиттер-ионов фенилаланина восемью молекулами воды

Оптимизированы структуры, содержащие шесть цвиттер-ионов фенилаланина и 12 молекул воды (рисунок 3.13). Как видно из рисунка,

ассоциат является комбинацией из двух триммеров аминокислоты, связывающими между которыми являются также молекулы воды и образование водородных связей. Оценить размер образующегося ассоциата можно по расстоянию между атомами водорода противоположно направленных боковых радикалов аминокислоты, которое максимально составляет 18,71 Å.

Рассматривая аминокислотный ассоциат с позиции мицеллообразования, необходимо отметить следующее: в отличие от классических органических мицелл, в которых гидрофобная часть ориентирована внутрь структуры, а гидрофильная - в раствор [28, 135, 136], для фенилаланина характерно обратное, т.е. формируется обращенная мицелла. Формированию обращенных мицелл аминокислоты способствует геометрия его молекулы (размер гидрофобной части фенилаланина больше, чем гидрофильной) и доминирующая роль водородной связи при ассоциации фенилаланина в растворе. Кроме того, в литературе отмечается, что для обращенных мицелл характерно наличие микрофазы растворителя внутри мицеллы [136], что и получено в исследуемой системе.

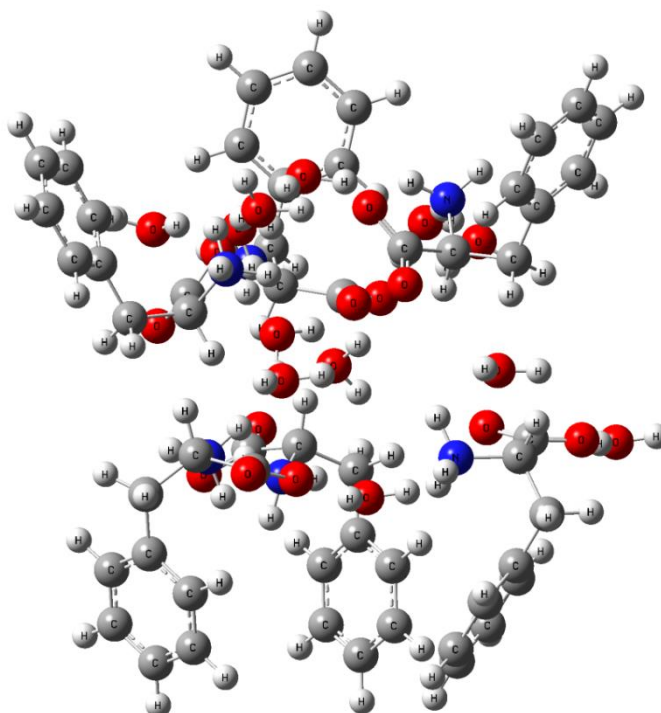


Рисунок 3.13 - Оптимизированная гидратированная структура шести цвиттерионов фенилаланина с 12 молекулами воды

Таким образом, в сорбционных процессах, особенно при необменном поглощении веществ, характеризующимся слабыми силами закрепления сорбата в ионообменнике, необходимо учитывать конкурирующие процессы связывания поглощаемого вещества, в первую очередь, мицеллообразование в растворе.

ГЛАВА 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ НЕОБМЕННОЙ СОРБЦИИ ВЕЩЕСТВ И ИХ СМЕСЕЙ ИОНООБМЕННИКАМИ

4.1. Термодинамическое описание необменной сорбции веществ из индивидуальных растворов

Для термодинамического описания необменной сорбции веществ ионообменниками можно использовать подход, в основе которого лежат представления о стехиометричности необменного поглощения, которое можно представить в следующем виде



где A - сорбируемое вещество, R – свободные сорбционные центры функциональная группа-противоион, $R=ПОВЕ$ сорбента, т.е. сорбционными центрами являются все функциональные группы в фазе ионообменника; β - коэффициент стехиометрии, определяется как отношение количества поглощенного вещества к количеству всех сорбционных центров ионообменника; \overline{RA}_β - сорбционные центры, связанные с поглощенным веществом. Правомочность такого представления процесса необменной сорбции обусловлено схемами взаимодействия аминокислот в фазе сорбента, приведенными в п. 3.1.

Равновесие (4.1.1) характеризуется константой

$$K_A = \frac{\bar{c}_{RA_\beta} \bar{\gamma}_{RA_\beta}}{(c_A \gamma_A)^\beta \bar{c}_R \bar{\gamma}_R} = \frac{\bar{c}_{RA_\beta}}{a_A^\beta \cdot \bar{c}_R} \cdot \frac{\bar{\gamma}_{RA_\beta}}{\bar{\gamma}_R} = \tilde{K}_A \frac{\bar{\gamma}_{RA_\beta}}{\bar{\gamma}_R} \quad (4.1.2)$$

где c_A и γ_A - концентрация и коэффициент активности поглощаемого вещества в растворе, \bar{c}_{RA} , \bar{c}_R , $\bar{\gamma}_{RA}$, $\bar{\gamma}_R$ - концентрации и коэффициенты активности связанных и свободных сорбционных центров в фазе сорбента; K_A , \tilde{K}_A – термодинамическая константа и исправленный коэффициент равновесия сорбции аминокислоты. Далее в условных обозначениях RA_β индекс β для простоты написания опускается.

Для нахождения термодинамических констант равновесия необменной сорбции необходимо знание коэффициентов активности компонентов фазы сорбента. Для их нахождения решают систему, состоящую уравнения Гиббса-Дюгема для фазы сорбента логарифмированного и дифференцированного уравнения константы равновесия.

Прологарифмируем уравнение (4.1.2)

$$\ln K_A = \ln \tilde{K}_A + \ln \bar{\gamma}_{RA} - \ln \bar{\gamma}_R \quad (4.1.3)$$

и далее продифференцируем его

$$d \ln \bar{\gamma}_{RA} - d \ln \bar{\gamma}_R + d \ln \tilde{K}_A = 0 \quad (4.1.4)$$

Запишем уравнение Гиббса-Дюгема для фазы ионита

$$\bar{n}_{RA} d\bar{\mu}_{RA} + \bar{n}_R d\bar{\mu}_R + \bar{n}_{H_2O} d\bar{\mu}_{H_2O} = 0 \quad (4.1.5)$$

Подставив в эту формулу выражение для химических потенциалов компонентов ионита в виде $\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^0 + RT \ln \bar{a}_i = \bar{\mu}_i^0 + RT \ln \bar{c}_i + RT \ln \bar{\gamma}_i$, получим:

$$\bar{n}_{RA} d \ln \bar{a}_{RA} + \bar{n}_R d \ln \bar{a}_R + \bar{n}_{H_2O} d \ln \bar{a}_{H_2O} = 0 \quad (4.1.6)$$

Поделим уравнение на объем фазы ионита

$$\bar{c}_{RA} d \ln \bar{a}_{RA} + \bar{c}_R d \ln \bar{a}_R + \bar{c}_{H_2O} d \ln \bar{a}_{H_2O} = 0 \quad (4.1.7)$$

и заменим активности веществ на произведения концентраций на коэффициенты активности

$$\bar{c}_{RA} d \ln \bar{\gamma}_{RA} + \bar{c}_R d \ln \bar{\gamma}_R + d\bar{c}_o + \bar{c}_{H_2O} d \ln \bar{a}_{H_2O} = 0 \quad (4.1.8)$$

где $c_o = \bar{c}_R + \bar{c}_{RA}$ - суммарная концентрация компонентов в ионите. В том случае, если стандартные состояния воды в ионите и в растворе выбираются одинаковыми, тогда активности воды в фазах одинаковые ($\bar{a}_{H_2O} = a_{H_2O}$) и активность воды в ионите известна. В рассматриваемом случае растворы аминокислоты, из которых происходит сорбция, разбавленные. Поэтому активность воды в них очень близка к 1, также как и активность воды в ионите. Поэтому последний член в уравнении (4.1.8) опустим

$$\bar{c}_{RA} d \ln \bar{\gamma}_{RA} + \bar{c}_R d \ln \bar{\gamma}_R + d\bar{c}_o = 0 \quad (4.1.9)$$

Два уравнения (4.1.4) и (4.1.9) содержат две неизвестные величины $d \ln \bar{\gamma}_{RA}$ и $d \ln \bar{\gamma}_R$, их можно найти, решив данную алгебраическую систему.

$$\begin{cases} d \ln \tilde{K}_A + d \ln \bar{\gamma}_{RA} - d \ln \bar{\gamma}_R = 0, \\ \bar{c}_{RA} d \ln \bar{\gamma}_{RA} + \bar{c}_R d \ln \bar{\gamma}_R + d\bar{c}_o = 0 \end{cases} \quad (4.1.10)$$

Решение имеет вид:

$$d \ln \bar{\gamma}_{RA} = -\bar{N}_R d \ln \tilde{K}_A - \frac{1}{\bar{c}_{RA} + \bar{c}_R} d\bar{c}_o \quad (4.1.11)$$

$$d \ln \bar{\gamma}_R = -\bar{N}_{RA} d \ln \tilde{K}_A - \frac{1}{\bar{c}_{RA} + \bar{c}_R} d\bar{c}_o \quad (4.1.12)$$

где, \bar{N}_R , \bar{N}_{RA} – доли свободных и связанных с сорбатов сорбционных центров:

$$\bar{N}_R = \frac{\bar{c}_R}{\bar{c}_{RA} + \bar{c}_R} \quad \text{и} \quad \bar{N}_{RA} = \frac{\bar{c}_{RA}}{\bar{c}_{RA} + \bar{c}_R} \quad (4.1.13)$$

Интегрирование (4.1.11) и (4.1.12) с учетом интегрирования по частям ($\int u dv = uv - \int v du$) ведут от состояния сравнения (стандартного или отсчетного) до данного. В результате получают два уравнения для расчета коэффициентов активности сорбционных центров, связанных с поглощаемым веществом $\bar{\gamma}_{RA}$ и уравнение для расчета коэффициентов активности свободных сорбционных центров $\bar{\gamma}_R$.

$$\ln \bar{\gamma}_{RA} - \ln \bar{\gamma}_{RA}^0 = -\bar{N}_R \ln \tilde{K}_A + \int_1^{\bar{N}_R} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_R - \int_{\bar{c}_o(\bar{N}_R=1)}^{\bar{c}_o} \frac{d\bar{c}_o}{Q} \quad (4.1.14)$$

$$\ln \bar{\gamma}_R - \ln \bar{\gamma}_R^0 = \bar{N}_{RA} \ln \tilde{K}_A + \int_0^{\bar{N}_{RA}} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_{RA} - \int_{\bar{c}_o(\bar{N}_{RA}=0)}^{\bar{c}_o} \frac{d\bar{c}_o}{Q} \quad (4.1.15)$$

где $\bar{\gamma}_{RA}^0$ и $\bar{\gamma}_R^0$ – коэффициенты активности компонентов фазы сорбента – связанных и свободных сорбционных центров – в стандартном (или отсчетном) состоянии; $Q = \bar{c}_{RA} + \bar{c}_R$ – состав сорбента.

Подставляя уравнения (4.1.14) и (4.1.15) в (4.1.3) получают уравнение для расчета интегральной термодинамической константы равновесия.

$$\ln K_A = \int_0^{\bar{N}_{RA}} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_{RA} + \int_1^{\bar{N}_R} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_R \quad (4.1.16)$$

Зная термодинамические константы равновесия можно рассчитать стандартную энергию Гиббса процесса поглощения ΔG^0_A , характеризующую перенос в ионит 1 моль вещества из гипотетического идеального раствора с концентрацией вещества 1 моль/кг, по формуле:

$$\Delta G^0_A = -RT \ln K_A \quad (4.1.17)$$

где R – универсальная газовая постоянная Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; K_A – термодинамическая константа равновесия.

Величины дифференциальной энергии Гиббса отражают особенности сорбционного равновесия для ионообменника определенного состава, а не являются усредненными величинами по всей области изменения состава, поэтому являются информативными характеристиками. Непосредственно по экспериментальным значениям исправленных коэффициентов равновесия можно оценивать дифференциальные термодинамические функции. Аналогично [109, 137, 138] получим выражения для этого.

Для процесса (4.1.1), описываемого константой (4.1.2) стандартную энергию Гиббса ΔG^0 помимо (4.1.17) можно записать как

$$\Delta G^0 = \bar{\mu}_{RA}^0 - \bar{\mu}_R^0 - \mu_A^0 \quad (4.1.18)$$

где μ_i^0 и $\bar{\mu}_i^0$ – стандартный химический потенциал компонентов в фазе раствора и сорбента соответственно.

Воспользуемся логарифмированным выражением термодинамической константы равновесия (4.1.3), приравняем правые части (4.1.17) и (4.1.18), получим

$$\bar{\mu}_{RA}^0 - \bar{\mu}_R^0 - \mu_A^0 = -RT \ln \tilde{K}_A - RT \ln \bar{\gamma}_{RA} + RT \ln \bar{\gamma}_R \quad (4.1.20)$$

где \tilde{K}_A - исправленный коэффициент равновесия процесса (4.1.2).

Преобразуем (4.1.20) и получим

$$\bar{\mu}_{RA}^0 - \bar{\mu}_R^0 - \mu_A^0 + RT \ln \bar{\gamma}_{RA} - RT \ln \bar{\gamma}_R = -RT \ln \tilde{K}_A \quad (4.1.21)$$

Воспользуемся математическим приемом - добавим к обеим частям (4.1.21) $RT \ln \bar{c}_{RA}$ и отнимем от обеих частей $RT \ln \bar{c}_R$, получим

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{RA}^0 - \bar{\mu}_R^0 - \mu_A^0 + RT \ln \bar{\gamma}_{RA} + RT \ln \bar{c}_{RA} - RT \ln \bar{\gamma}_R - RT \ln \bar{c}_R = \\ = -RT \ln \tilde{K}_A + RT \ln \bar{c}_{RA} - RT \ln \bar{c}_R \end{aligned} \quad (4.1.22)$$

Учитывая, что $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i + RT \ln \gamma_i$, где μ_i и μ_i^0 - химический потенциал и стандартный химический потенциал соответственно, c_i и γ_i - концентрация и коэффициент активности i -го компонента, получим

$$\bar{\mu}_{RA} - \bar{\mu}_R - \mu_A^0 = -RT \ln \tilde{K}_A + RT \ln \frac{\bar{c}_{RA}}{\bar{c}_R} \quad (4.1.23)$$

Так как дифференциальная энергия Гиббса относится к ионообменнику определенного состава и для процесса (4.1.1) записывается как

$$\Delta G_{\bar{n}} = \bar{\mu}_{RA} - \bar{\mu}_R - \mu_A^0 \quad (4.1.24)$$

то

$$\Delta G_{\bar{n}} = -RT \ln \tilde{K} + RT \ln \frac{\bar{c}_{RA}}{\bar{c}_R} \quad (4.1.25)$$

Подставим в (4.1.25) выражение исправленного коэффициента равновесия

$$\Delta G_{\bar{n}} = -RT \ln \frac{\bar{c}_{RA}}{c_R \cdot a_A^\beta} + RT \ln \frac{\bar{c}_{RA}}{\bar{c}_R} \quad (4.1.26)$$

Проведя преобразования получим, что $\Delta G_{\bar{n}}$ может быть найдена из активности в равновесном растворе необменно сорбирующегося вещества А

$$\Delta G_{\bar{n}} = RT \ln a_A^\beta \quad (4.1.27)$$

Таким образом, дифференциальная энергия Гиббса необменной сорбции веществ ионообменниками может быть рассчитана по уравнениям (4.1.25) и (4.1.27).

Термодинамическое описание необменной сорбции аминокислот из индивидуальных растворов

Исследована необменная сорбция триптофана, фенилаланина и гистидина из индивидуальных водных растворов монофункциональным сильнонабухающим высокоосновным анионообменником АВ-17-2П в СI-форме, слабонабухающими монофункциональным анионообменником средней силы АН-251 и бифункциональным низкоосновным анионообменником АН-221 в НСI-форме. На рисунке 4.1.1 представлены изотермы сорбции исследуемых цвитт-релитов на высокоосновном анионите, а на рисунке 4.1.2 изотермы фенилаланина, триптофана и гистидина на всех используемых сорбентах.

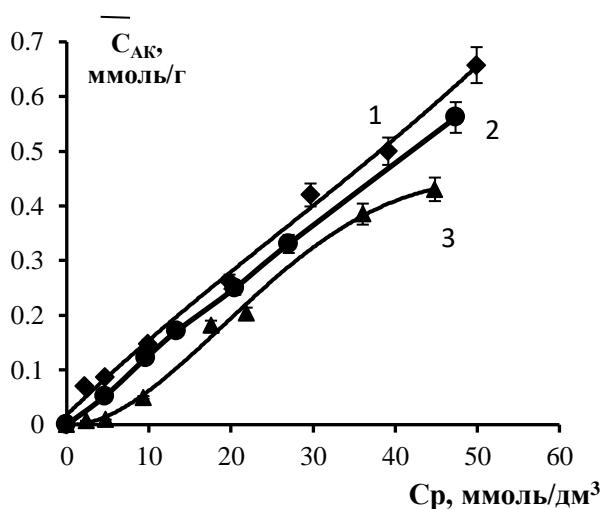


Рисунок 4.1.1 - Изотермы необменной сорбции аминокислот триптофана (1), фенилаланина (2) и гистидина (3) анионообменником АВ-17-2П (СI)

Особенности поглощения аминокислот определяет ряд факторов: малая растворимость, а, следовательно, узкий диапазон исследуемых концентраций и закрепление в сорбенте с помощью слабых сил. Это обуславливает малое количество сорбируемой аминокислоты по сравнению с общим количеством функциональных групп в фазе сорбента. Поэтому изотермы сорбции на

анионообменнике АВ-17-2П имеют практически линейный вид без выхода на плато (рисунок 4.1.1). По сорбционной способности рассматриваемые аминокислоты располагаются в ряд триптофан > фенилаланин > гистидин. Однако величины поглощения слабо зависят от строения бокового радикала. Это связано с одинаковым механизмом закрепления аминокислот в сорбенте при необменном поглощении (глава 3), в котором связывание происходит по аминокарбоксильной группировке без участия бокового радикала.

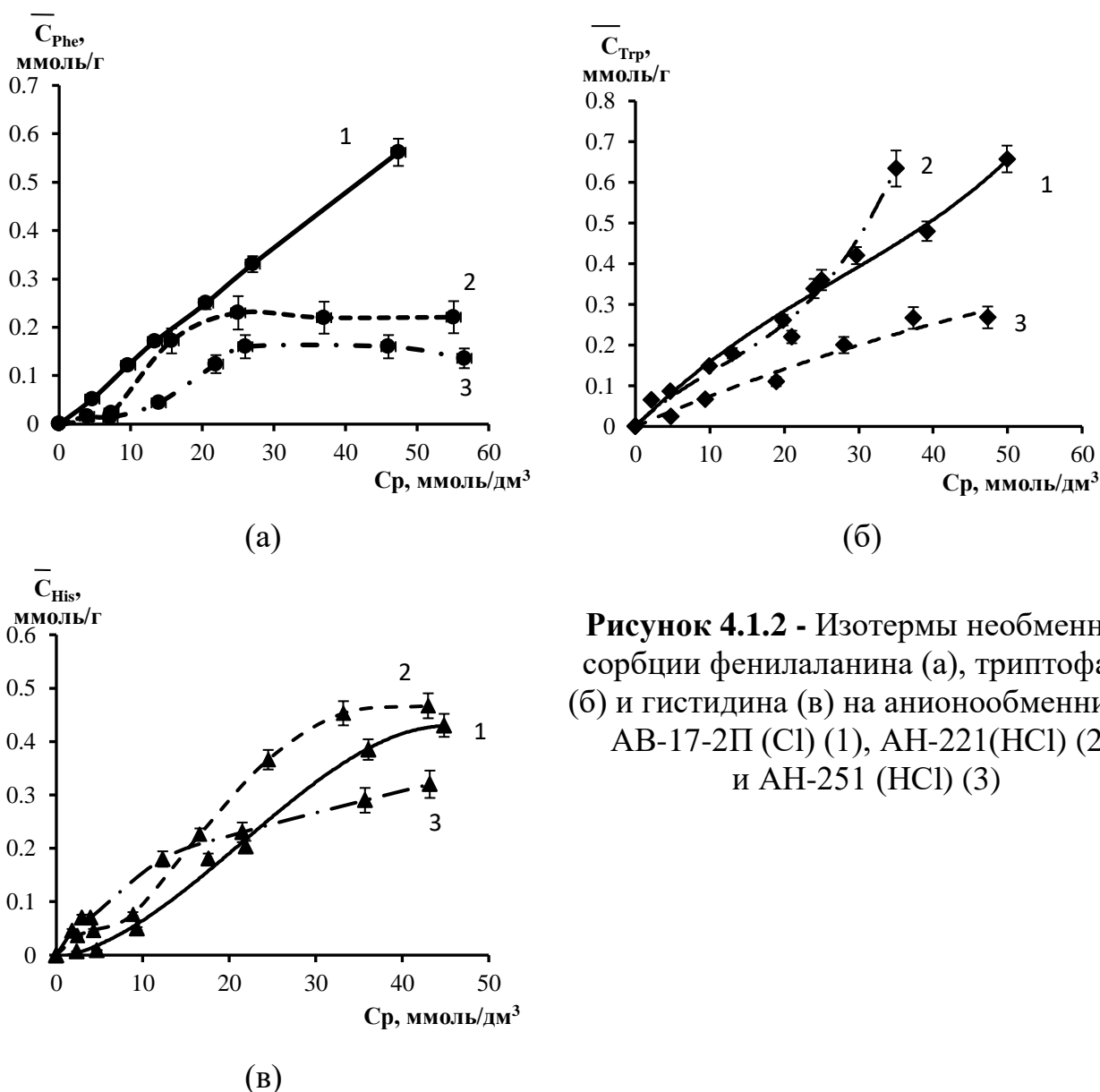


Рисунок 4.1.2 - Изотермы необменной сорбции фенилаланина (а), триптофана (б) и гистидина (в) на анионообменниках АВ-17-2П (С1) (1), АН-221(НС1) (2) и АН-251 (НС1) (3)

Сорбционный ряд аминокислот характерен и для средне- и низкоосновных сорбентов. По сорбционной способности ряд анионообменников выглядит как АВ-17-2П (С1) \approx АН-221 (НС1) > АН-251 (НС1)

и определяется, содержанием воды в фазе сорбента, количеством и силой функциональных групп, т.е. моляльностью диссоциированных функциональных групп в фазе ионообменника. Высокие значения этих величин способствуют формированию внутреннего раствора и закреплению сорбата у заряженных противоионов. Поэтому близкие значения сорбции на АВ-17-2П и АН-221 обусловлены высокой силой фиксированного электролита и большим содержанием растворителя в сорбенте в первом случае и слабыми группами и малым содержанием воды во втором.

Для фенилаланина мицеллообразование в растворе (глава 3 [117, 132, 134]) не оказывает влияние на форму изотермы сорбции высокоосновным анионообменником, поскольку используемый АВ-17-2П является макропористым и содержит большое количество воды, в то время как в системах с низкоосновными сорбентами наблюдается падение сорбции фенилаланина после критической концентрации мицеллообразования (22 ммоль/дм³) (рисунок 4.1.2.а), что обусловлено трудностью проникновения внутрь слабонабухающих сорбентов крупных агрегатов аминокислот [132].

Для термодинамического описания равновесия необменной сорбции аминокислот из индивидуальных растворов анионообменниками различной природы использован разработанный термодинамический подход.

Соотношение количества поглощенного вещества и количества сорбционных центров (обменная емкость сорбентов) в рассматриваемых системах показывает, что коэффициенты стехиометрии равны единице $\beta=1$, т.е. на один сорбционный центр «функциональная группа-противоион» приходится один цвиттер-ион аминокислоты, при этом большая часть сорбционных центров остается не связанной с сорбатом.

На рисунках 4.1.3–4.1.5 представлено изменение логарифмов исправленных коэффициентов равновесия, коэффициенты активности компонентов фазы сорбента и дифференциальные энергии Гиббса в процессе необменной сорбции аминокислот из индивидуальных растворов

анионообменником АВ-17-2П в С1-форме (рисунки 4.1.3.а–4.1.5.а) и фенилаланина (для примера) на всех исследуемых анионообменниках (рисунки 4.1.3.б – 4.1.5.б).

Значения исправленных коэффициентов равновесия необменной сорбции в исследуемых системах рассчитаны из экспериментальных данных согласно (4.1.2) с учетом того, что при малых концентрациях недиссоциированных веществ в водных растворах их коэффициент активности можно принять равным единице (для гистидина учитывалось наличие катиона в водном растворе и для расчетов γ_{His} использовалось уравнение Дебая-Хюккеля). Для всех аминокислот при сорбции на высокоосновном анионообменнике в исследуемом концентрационном интервале величины исправленных коэффициентов равновесия больше единицы (рисунок 4.1.3), в то время как равновесие сорбции мицеллообразующего фенилаланина на низкоосновных анионитах характеризуется малыми значениями этих величин, концентрационная зависимость которых согласно изотермам проходит через максимум (рисунок 4.1.3.б).

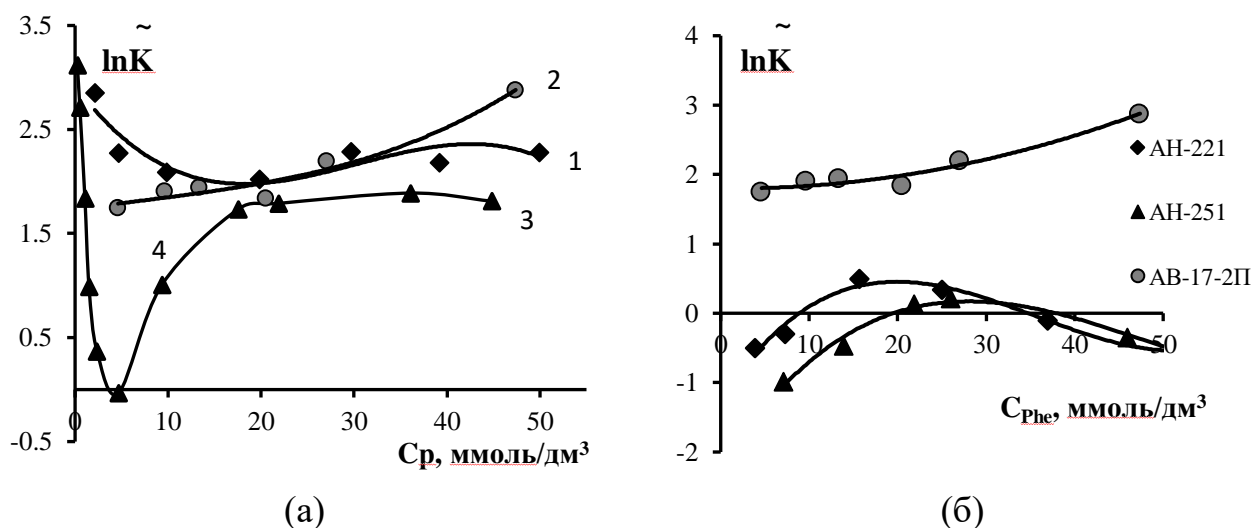


Рисунок 4.1.3 - Зависимость логарифмов коэффициента равновесия триптофана (1), фенилаланина (2), гистидина (3) от равновесной концентрации раствора при сорбции на анионообменнике АВ-17-2П в С1-форме (а) и фенилаланина на различных сорбентах (б)

При вычислении коэффициентов активности компонентов фазы сорбента по уравнениям (4.1.14), (4.1.13) строили зависимости логарифмов

исправленных коэффициентов равновесия от состава фазы сорбента, которые затем представляли в полиномиальном виде и интегрировали от состояния сравнения до данного состояния. За отсчетное состояние удобно принять равновесие ионообменника в моноионной форме с водой: $\bar{C}_R = \text{ПОЕ}$, $\bar{\gamma}_R = 1$, $\bar{C}_{RA} \rightarrow 0$, $C_A \rightarrow 0$, $\gamma_A = 1$. Полученные коэффициенты активности свободных сорбционных центров $\bar{\gamma}_R$ во всех исследуемых системах практически не отличаются от единицы, а коэффициенты активности сорбционных центров, связанных с сорбатом $\bar{\gamma}_{RA}$, имеют малые значения. Это вызвано тем, что состояние системы незначительно отклоняется от отсчетного из-за малого количества поглощенных аминокислот по сравнению с количеством функциональных групп в фазе сорбента (рисунок 4.1.4). Чем больше сорбируемого вещества, тем больше отклоняется $\bar{\gamma}_R$ от единицы и выше $\bar{\gamma}_{RA}$ для систем без мицеллообразования аминокислот. Концентрационная зависимость коэффициентов активности сорбционных центров, связанных с аминокислотой, в системах с учетом мицеллообразования фенилаланина имеет иной характер – минимальные значения $\bar{\gamma}_{RA}$ соответствуют значениям максимальной сорбции.

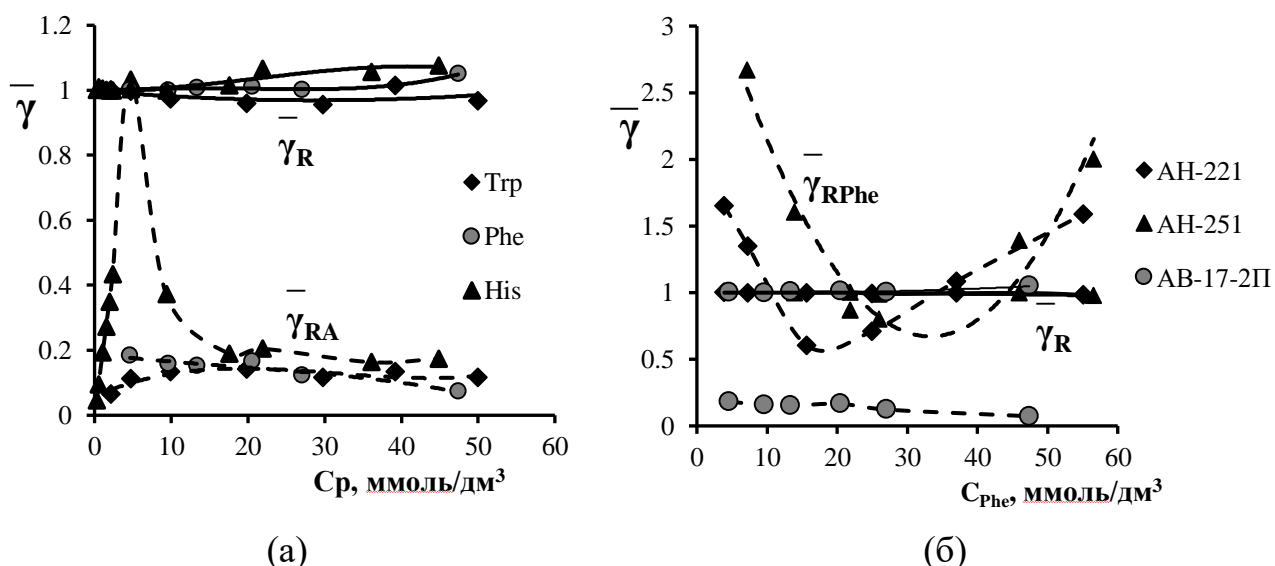


Рисунок 4.1.4 - Зависимости коэффициентов активности аминокислот, связанных с сорбционными центрами ($\bar{\gamma}_{RA}$) и коэффициентов активности свободных сорбционных центров ($\bar{\gamma}_R$) от равновесной концентрации раствора аминокислоты при сорбции на анионообменнике АВ-17-2П в С1-форме (а) и фенилаланина на различных сорбентах (б)

В исследуемых системах энергии Гиббса имеют отрицательные значения, что свидетельствует о самопроизвольности и энергетической выгодности процессов. Как видно из рисунка 4.1.5 значения дифференциальных энергий Гиббса, рассчитанных по (4.1.25) и (4.1.27) и их изменение в ходе сорбции близки для различных аминокислот на анионообменнике АВ-17-2П (СI), что подтверждает схожесть механизма закрепления, предложенного ранее. Сорбция фенилаланина на исследуемых анионообменниках до ККМ так же характеризуется близкими значениями дифференциальных энергий Гиббса. Падение сорбции после ККМ на низкоосновных анионитах характеризуется снижением энергетической выгодности данного процесса.

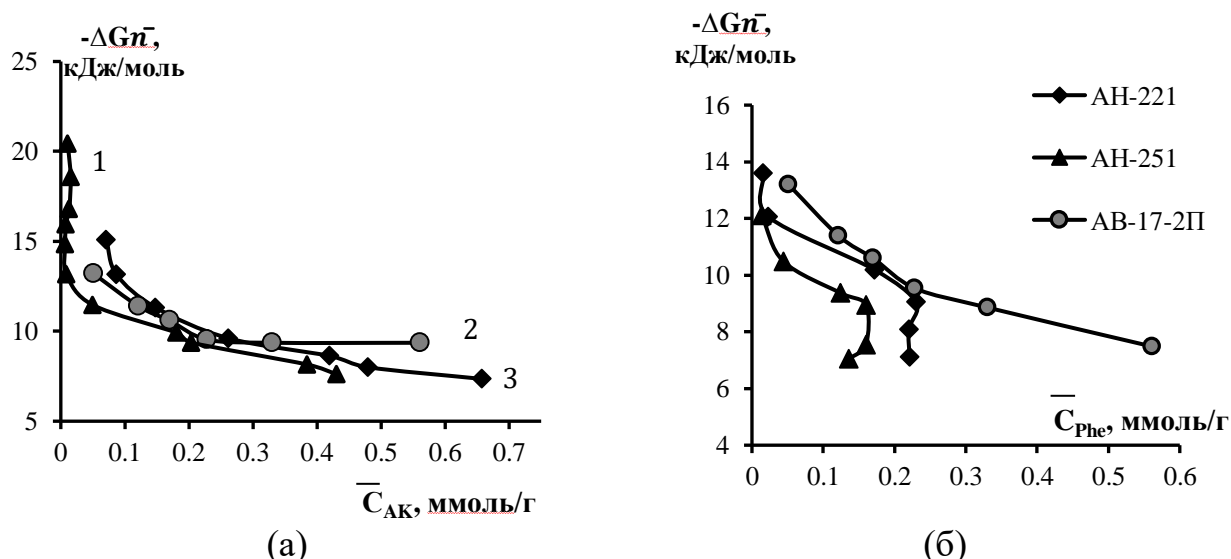


Рисунок 4.1.5 - Зависимость дифференциальной энергии Гиббса необменной сорбции триптофана (1), фенилаланина (2), гистидина (3) от содержания аминокислоты в сорбенте при поглощении АВ-17-2П (СI) (а) и фенилаланина на различных сорбентах (б)

Значения термодинамических величин и закономерности их изменения, характеризующие процесс сорбции триптофана и гистидина на низкоосновных анионообменниках аналогичны полученным закономерностям на высокоосновном сорбенте.

Рассчитанные по уравнению (4.1.2) с использованием коэффициентов активности компонентов фазы сорбента, полученных по (4.1.14) и (4.1.15), константы равновесия близки к единице для всех систем (таблица 4.1.1), что

определяется малым количеством поглощенного вещества по сравнению с количеством сорбционных центров и видом изотерм, близким к линейному (рисунки 4.1.1, 4.1.2).

Таблица 4.1.1 - Значения термодинамических констант равновесия необменной сорбции аминокислот из индивидуальных растворов анионообменниками различных типов

АК	Trp	His	Phe
АВ-17-2П (Сl)	1,12±0,02	1,00±0,02	1,05±0,02
АН-221(НСl)	1,00±0,02	1,00±0,02	1,00±0,02
АН-251(НСl)	0,96±0,02	1,02±0,02	1,00±0,02

Таким образом, необходимо отметить, что для рассматриваемых аминокислот величины поглощения и термодинамические характеристики сорбции близки и практически не зависят от природы бокового радикала. Это объясняется одинаковым закреплением цвиттритов в сорбенте – посредством водородных связей между гидратными оболочками аминогруппы аминокислоты и противоионом Cl^- .

4.2. Термодинамическое описание необменной сорбции смесей веществ ионообменниками

Разработка термодинамического подхода для описания необменной сорбции смеси веществ

Для термодинамического описания необменной сорбции смеси, а именно пары веществ А и В, также использовали подход, основанный на представлении о стехиометричности процесса. Равновесие в исследуемых системах можно представить как



где R – свободные сорбционные центры функциональная группа-противоион, \overline{RA}_{β_A} и \overline{RB}_{β_B} – сорбционные центры, связанные с поглощенным веществом A и B соответственно, β_A и β_B – коэффициенты стехиометрии при поглощении веществ A и B . Константы равновесия, характеризующие (4.2.1) и (4.2.2) записываются следующим образом:

$$K_A = \frac{(\bar{c}_{RA_{\beta A}} \bar{\gamma}_{RA_{\beta A}})}{(c_A \gamma_A)^{\beta_A} \bar{c}_R \bar{\gamma}_R} = \tilde{K}_A \frac{\bar{\gamma}_{RA_{\beta A}}}{\bar{\gamma}_R} \quad (4.2.3)$$

$$K_B = \frac{(\bar{c}_{RB_{\beta B}} \bar{\gamma}_{RB_{\beta B}})}{(c_B \gamma_B)^{\beta_B} \bar{c}_R \bar{\gamma}_R} = \tilde{K}_B \frac{\bar{\gamma}_{RB_{\beta B}}}{\bar{\gamma}_R} \quad (4.2.4)$$

где C_i , γ_i и \bar{C}_i , $\bar{\gamma}_i$ – концентрации и коэффициенты активности компонентов в растворе и фазе сорбента (i - компонент системы); K_A , K_B и \tilde{K}_A , \tilde{K}_B – термодинамические константы и коэффициенты равновесия сорбции. Далее для простоты написания при обозначении компонентов фазы сорбента индексы β_A и β_B опущены и компоненты обозначают \overline{RA} и \overline{RB} .

Для нахождения термодинамических констант K_A , K_B получены уравнения для расчета коэффициентов активности $\bar{\gamma}$ компонентов фазы сорбента: свободных сорбционных центров R , в качестве которых выступают функциональные группы ионообменника ($\bar{\gamma}_R$); сорбционных центров, связанных с компонентом A ($\bar{\gamma}_{RA}$); сорбционных центров, связанных с компонентом B ($\bar{\gamma}_{RB}$). Для нахождения этих величин решается система из трех уравнений – уравнения Гиббса-Дюгема для фазы сорбента и двух логарифмированных и дифференцированных выражений констант равновесия сорбции.

Уравнение Гиббса-Дюгема для фазы сорбента выглядит следующим образом:

$$\bar{C}_{RA} d \ln \bar{\gamma}_{RA} + \bar{C}_{RB} d \ln \bar{\gamma}_{RB} + \bar{C}_R d \ln \bar{\gamma}_R + d\bar{C}_0 = 0 \quad (4.2.5)$$

где $\bar{C}_0 = \bar{C}_{RA} + \bar{C}_{RB} + \bar{C}_R$ – суммарная молярная концентрация компонентов в ионообменнике. В случае сорбции из разбавленных растворов, когда набухание

сорбента меняется слабо, а также при выборе одинаковых стандартных состояний для воды в контактирующих фазах ($\bar{a}_{H_2O} = a_{H_2O}$), активность воды в растворе и в ионообменнике остается практически постоянной, поэтому вода как компонент фазы сорбента в уравнении (4.2.5) может не учитываться.

Логарифмируем и дифференцируем выражения (4.2.3) и (4.2.4). Имеем систему уравнений

$$\begin{cases} \bar{C}_{RA} d \ln \bar{\gamma}_{RA} + \bar{C}_{RB} d \ln \bar{\gamma}_{RB} + \bar{C}_R d \ln \bar{\gamma}_R + d\bar{C}_0 = 0, \\ d \ln \tilde{K}_A + d \ln \bar{\gamma}_{RA} - d \ln \bar{\gamma}_R = 0, \\ d \ln \tilde{K}_B + d \ln \bar{\gamma}_{RB} - d \ln \bar{\gamma}_R = 0 \end{cases} \quad (4.2.6)$$

которую решаем методом Крамера

$$\begin{cases} \bar{C}_{RA} d \ln \bar{\gamma}_{RA} + \bar{C}_{RB} d \ln \bar{\gamma}_{RB} + \bar{C}_R d \ln \bar{\gamma}_R = -d\bar{C}_0, \\ d \ln \bar{\gamma}_{RA} + 0 \cdot d \ln \bar{\gamma}_{RB} - d \ln \bar{\gamma}_R = -d \ln \tilde{K}_A, \\ 0 \cdot d \ln \bar{\gamma}_{RA} + d \ln \bar{\gamma}_{RB} - d \ln \bar{\gamma}_R = -d \ln \tilde{K}_B \end{cases} \quad (4.2.7)$$

Находим определитель

$$\Delta = \begin{vmatrix} \bar{C}_{RA} & \bar{C}_{RB} & \bar{C}_R \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \end{vmatrix} = \bar{C}_{RA} \cdot 0 \cdot (-1) + \bar{C}_{RB} \cdot (-1) \cdot 0 + \bar{C}_R \cdot 1 \cdot 1 - \bar{C}_R \cdot 0 \cdot 0 - \\ - \bar{C}_{RA} \cdot (-1) \cdot 1 - \bar{C}_{RB} \cdot 1 \cdot (-1) = \bar{C}_{RA} + \bar{C}_{RB} + \bar{C}_R = Q \quad (4.2.8)$$

Выражаем искомое

$$\Delta \cdot d \ln \bar{\gamma}_{RA} = \begin{vmatrix} -d\bar{C}_0 & \bar{C}_{RB} & \bar{C}_R \\ -d \ln \tilde{K}_A & 0 & -1 \\ -d \ln \tilde{K}_B & 1 & -1 \end{vmatrix} = -d\bar{C}_0 \cdot 0 \cdot (-1) + \bar{C}_{RB} \cdot (-1) \cdot (-d \ln \tilde{K}_B) + \\ + \bar{C}_R \cdot (-d \ln \tilde{K}_A) \cdot 1 - \bar{C}_R \cdot 0 \cdot (-d \ln \tilde{K}_B) - (-d\bar{C}_0) \cdot (-1) \cdot 1 - \\ - \bar{C}_{RB} \cdot (-d \ln \tilde{K}_A) \cdot (-1) = \bar{C}_{RB} \cdot d \ln \tilde{K}_B - \bar{C}_{RB} \cdot d \ln \tilde{K}_A - \bar{C}_R \cdot d \ln \tilde{K}_A - d\bar{C}_0 \quad (4.2.9)$$

Получаем

$$\begin{aligned}
d \ln \bar{\gamma}_{RA} &= \frac{\Delta \cdot d \ln \bar{\gamma}_{RA}}{\Delta} = \frac{\bar{C}_{RB} \cdot d \ln \tilde{K}_B - \bar{C}_{RB} \cdot d \ln \tilde{K}_A - \bar{C}_R \cdot d \ln \tilde{K}_A - d\bar{C}_0}{\bar{C}_{RA} + \bar{C}_{RB} + \bar{C}_R} = \\
&= \frac{\bar{C}_{RB} \cdot d \ln \tilde{K}_B - \bar{C}_{RB} \cdot d \ln \tilde{K}_A - \bar{C}_R \cdot d \ln \tilde{K}_A - d\bar{C}_0}{Q}
\end{aligned} \tag{4.2.10}$$

где $Q = \bar{C}_{RA} + \bar{C}_{RB} + \bar{C}_R$, остальные обозначения соответствуют приведенным выше.

Аналогичные выражения получаем для $d \ln \bar{\gamma}_{RB}$ и $d \ln \bar{\gamma}_R$. Дальнейшее интегрирование ведется в пределах от состояния сравнения до данного состояния. В результате получаем выражения для расчета коэффициентов активности компонентов фазы сорбента:

$$\begin{aligned}
\ln \bar{\gamma}_{RA} - \ln \bar{\gamma}_{RA}^{-0} &= -(\bar{N}_{RB} + \bar{N}_R) \ln \tilde{K}_A + \bar{N}_{RB} \ln \tilde{K}_B + \int_0^{\bar{N}_{RB}} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_{RB} - \\
&- \int_0^{\bar{N}_{RB}} \ln \tilde{K}_B d\bar{N}_{RB} + \int_1^{\bar{N}_R} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_R - \int \frac{d\bar{C}_0}{\bar{C}_{RA} + \bar{C}_{RB} + \bar{C}_R}
\end{aligned} \tag{4.2.11}$$

$$\begin{aligned}
\ln \bar{\gamma}_{RB} - \ln \bar{\gamma}_{RB}^{-0} &= -(\bar{N}_{RA} + \bar{N}_R) \ln \tilde{K}_B + \bar{N}_{RA} \ln \tilde{K}_A - \int_0^{\bar{N}_{RA}} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_{RA} + \\
&+ \int_0^{\bar{N}_{RA}} \ln \tilde{K}_B d\bar{N}_{RA} + \int_1^{\bar{N}_R} \ln \tilde{K}_B d\bar{N}_R - \int \frac{d\bar{C}_0}{\bar{C}_{RA} + \bar{C}_{RB} + \bar{C}_R}
\end{aligned} \tag{4.2.12}$$

$$\begin{aligned}
\ln \bar{\gamma}_R - \ln \bar{\gamma}_R^{-0} &= \bar{N}_{RA} \ln \tilde{K}_A + \bar{N}_{RB} \ln \tilde{K}_B - \\
&- \int_0^{\bar{N}_{RA}} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_{RA} - \int_0^{\bar{N}_{RB}} \ln \tilde{K}_B d\bar{N}_{RB} - \int \frac{d\bar{C}_0}{\bar{C}_{RA} + \bar{C}_{RB} + \bar{C}_R}
\end{aligned} \tag{4.2.13}$$

где \bar{N}_R , \bar{N}_{RA} , \bar{N}_{RB} – доли свободных и связанных с сорбатом сорбционных центров.

Для нахождения термодинамических констант необменной сорбции выражения (4.2.3) и (4.2.4) логарифмируем и подставляем в них выражения (4.2.11) – (4.2.13), с учетом интегрирования по частям получаем:

$$\ln K_A = \int_0^{\bar{N}_{RB}} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_{RB} + \int_0^{\bar{N}_{RA}} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_{RA} + \int_1^{\bar{N}_R} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_R - \int \frac{d\bar{C}_0}{\bar{C}_{RA} + \bar{C}_{RB} + \bar{C}_R} \tag{4.2.14}$$

$$\ln K_B = \int_0^{\bar{N}_{RA}} \ln \tilde{K}_B d\bar{N}_{RA} - \int_0^{\bar{N}_{RB}} \ln \tilde{K}_B d\bar{N}_{RB} + \int_1^{\bar{N}_R} \ln \tilde{K}_B d\bar{N}_R - \int \frac{d\bar{C}_0}{\bar{C}_{RA} + \bar{C}_{RB} + \bar{C}_R} \quad (4.2.15)$$

Как видно из выражений (4.2.14) и (4.2.15), логарифмы констант равновесия ионного обмена и необменного поглощения есть интеграл по составу логарифма коэффициента равновесия с учетом концентрационного члена.

Аналогично системам, в которых сорбируется один компонент, зная коэффициенты и термодинамические константы равновесия можно рассчитать интегральные и дифференциальные энергии Гиббса процесса поглощения каждого компонента смеси по формулам, аналогичным (4.1.18), (4.1.25) и (4.1.27).

Таким образом, предложенный термодинамический подход описания необменной сорбции смеси веществ, основанной на представлении стехиометричности процесса поглощения позволяет рассчитать коэффициенты активности компонентов фазы сорбента, термодинамические константы равновесия, а с их использованием энергию сорбции.

Использование термодинамического подхода для описания сорбции смеси веществ

Для демонстрации применимости разработанного термодинамического подхода, основанного на представлениях о стехиометричности процесса необменного поглощения веществ ионитами, выбраны системы триптофан-гистидин-АВ-17-2П (СI) и триптофан-НСI-АН-251(НСI).

На рисунке 4.2.1 представлены равновесные характеристики сорбции смеси триптофана и гистидина в соотношении 1:1 из водных растворов анионообменником АВ-17-2П в СI-форме – изотермы, изменение коэффициентов равновесия, полученные с использованием (4.2.3) и (4.2.4), коэффициенты активности компонентов фазы сорбента, рассчитанные по уравнениям (4.2.11)–(4.2.13), дифференциальные энергии Гиббса полученные

из (4.1.25) и (4.1.27). На рисунке 4.2.2 представлен аналогичный набор данных, полученный для системы триптофан-НСI-АН-251(НСI). За отчетное состояние принято равновесие ионообменника в моноионной форме с водой: $\bar{C}_R = \text{ПОЕ}$, $\bar{\gamma}_R = 1$, $\bar{C}_{RA} \rightarrow 0$, $\bar{\gamma}_{RA} = 1$, $\bar{C}_{RB} \rightarrow 0$, $\bar{\gamma}_B = 1$, $C_A \rightarrow 0$, $\gamma_A = 1$, $C_B \rightarrow 0$, $\gamma_B = 1$.

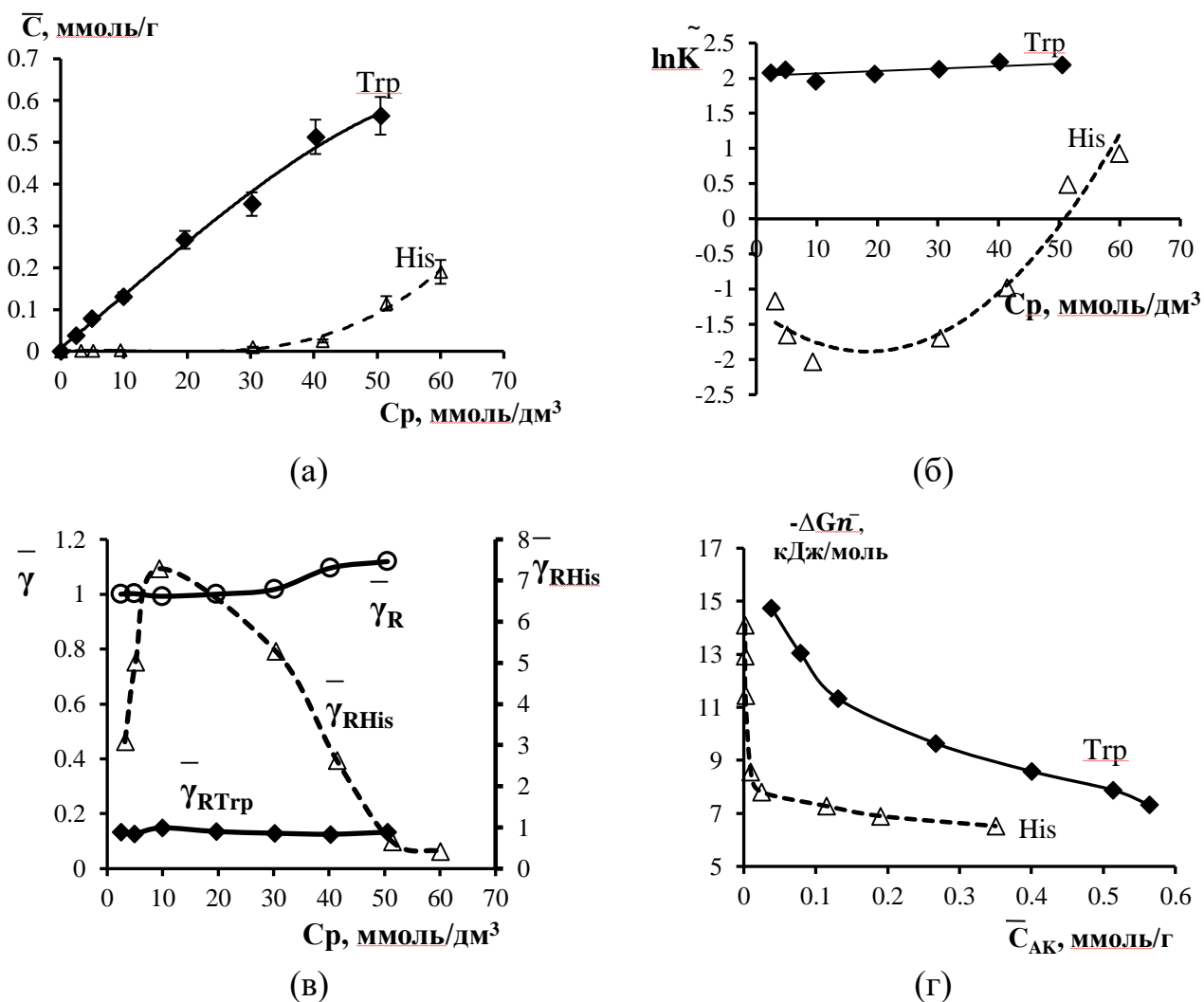


Рисунок 4.2.1 - Равновесные характеристики необменной сорбции в системе Trp+His+AB-17-2П (Cl): изотермы сорбции (а), изменение логарифмов коэффициентов равновесия (б), изменение коэффициентов активности сорбатов, связанных с сорбционными центрами ($\bar{\gamma}_{RTrp}$ и $\bar{\gamma}_{RHis}$) и коэффициентов активности свободных сорбционных центров ($\bar{\gamma}_R$) (в), изменение дифференциальной энергии Гиббса (г)

В системе триптофан-НСI-АН-251(НСI) соляная кислота использовалась в качестве фона (0,01 моль/дм³). При увеличении концентрации и перезарядке

триптофана в катион концентрация «свободной» HCl становится меньше, что определяет величину поглощения каждого компонента.

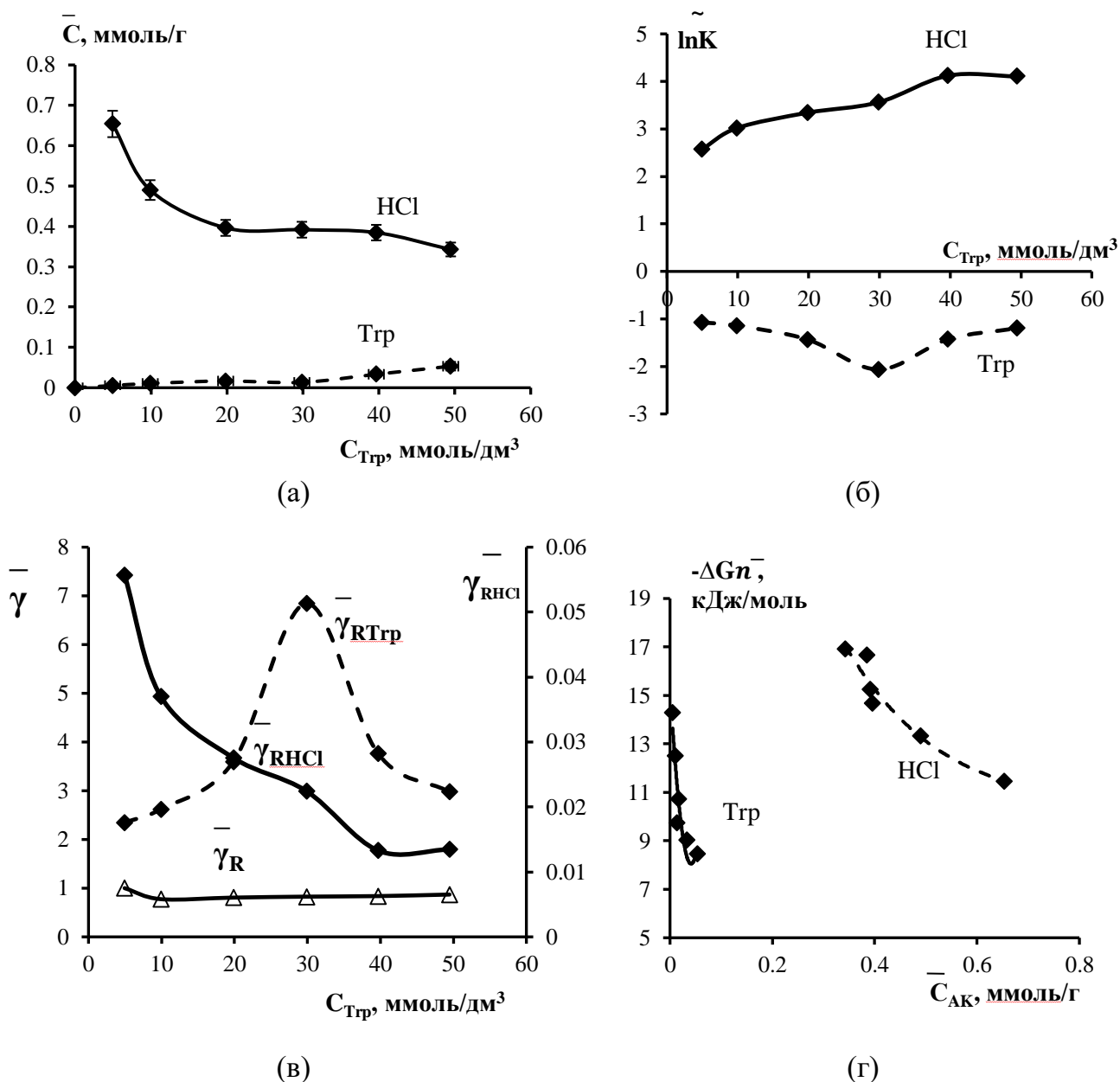


Рисунок 4.2.2 - Равновесные характеристики необменной сорбции в системе Trp+HCl+АН-251(HCl): изотермы сорбции (а), изменение логарифмов коэффициентов равновесия (б), изменение коэффициентов активности сорбатов, связанных с сорбционными центрами ($\bar{\gamma}_{RTrp}$ и $\bar{\gamma}_{RHCl}$) и коэффициентов активности свободных сорбционных центров ($\bar{\gamma}_R$) (в), изменение дифференциальной энергии Гиббса (г)

Как видно из изотерм сорбции (рисунки 4.2.1.а и 4.2.2.а) триптофан сорбируется лучше, чем сопутствующий компонент в системе Trp+His+AB-17-2П (Cl), и поглощается хуже в системе Trp+HCl+АН-251(HCl) в силу

нахождения в последней системе в виде катиона. Это отражается и в ходе других концентрационных зависимостей для компонентов смесей (рисунки 4.2.1 и 4.2.2). Соотношение количества поглощенных веществ и количества сорбционных центров в рассматриваемых системах показывает, что коэффициенты стехиометрии при поглощении каждого компонента равны единице.

Для расчета коэффициентов активности компонентов фазы сорбента по уравнениям (4.2.11)–(4.2.13) строили зависимости логарифмов исправленных коэффициентов равновесия от состава фазы сорбента, которые затем представляли в полиномиальном виде и интегрировали от состояния сравнения (равновесие ионообменника в моноионной форме с водой) до данного состояния. Результаты представлены на рисунках 4.2.1.в и 4.2.2.в. Как видно из рисунка, коэффициент активности свободных сорбционных центров $\bar{\gamma}_R$ практически не отличаются от единицы (т.е. от отсчетного состояния) в обеих системах, поскольку сорбция кислот мала и основная масса сорбционных центров остается свободными. При этом коэффициенты активности более сорбируемого компонента, связанного с сорбционными центрами, имеют малые значения, т.к. их состояние далеко от отсчетного. Чем больше сорбируемого вещества, тем больше отклоняется $\bar{\gamma}_R$ от единицы и выше коэффициент активности сильнее сорбируемого вещества. Изменение коэффициентов активности менее сорбируемого компонента проходит через максимум, соответствующий изгибу на изотерме, а величины имеют аномально высокие значения при следовых концентрациях в сорбенте и сопоставимые с коэффициентами активности сильнее сорбируемого компонента при сопоставимых концентрациях веществ в фазе ионообменника.

Интегральные и дифференциальные энергии Гиббса имеют отрицательные значения, что свидетельствует о самопроизвольности и энергетической выгоды протекаемых процессов. При увеличении концентрации веществ в сорбенте величины $-\Delta G_{\bar{n}}$ уменьшаются, как и в

сорбционных системах с участием индивидуальных аминокислот. Изменение дифференциальных энергий Гиббса для менее сорбируемого компонента происходит в узком концентрационном интервале.

Сравнивая рассматриваемые сорбционные системы можно отметить, что различная природа сорбционных центров в используемых анионообменниках не имеет принципиального характера, т.к. закрепление сорбата происходит за счет водородной связи между гидратными оболочками поглощаемого вещества и сорбционных центров (глава 3). Таким образом, величины и изменение термодинамических характеристик сорбции в большей степени зависит от соотношения количеств поглощенных веществ между собой и сорбционными центрами, чем от природы компонентов фазы сорбента.

Рассчитанные термодинамические константы равновесия (таблица 4.2.1) близки к единице для всех систем, что определяется малой величиной сорбции аминокислот. Полученные константы равновесия в смесях меньше, чем при сорбции из индивидуальных растворов из-за конкуренции и взаимного влияния компонентов в процессе поглощения.

Таблица 4.2.1 - Значения термодинамических констант равновесия необменной сорбции веществ из индивидуальных растворов и их смеси анионообменником АВ-17-2П (Cl) и АН-251(HCl)

Система	Компонент	K_A	$K_{A(B)}$
His-Trp-AB-17-2П (Cl)	Trp	1,12±0,02	1,06±0,02
	His	1,00±0,02	0,96±0,02
Trp-HCl-AN-251(HCl)	Trp	1,12±0,02	1,04±0,02
	HCl	66,0±0,02	0,94±0,02

Таким образом, разработанный термодинамический подход, основанный на представлениях о стехиометричности закрепления сорбата в сорбенте, применим для описания необменной сорбции смесей веществ различного состава ионообменниками различной природы.

Исследование необменной сорбции смесей аминокислот

Для рассмотрения совместного поглощения и изучения взаимного влияния при необменной сорбции аминокислот из их смесей составлены возможные пары цвиттерлитов. Особенности поглощения для каждой смеси будут определяться как качественным, так и количественным составом.

На рисунке 4.2.2 представлены изотермы сорбции каждой из аминокислот в присутствии добавочной и зависимости количества поглощенной аминокислоты в смесях от природы сопутствующего сорбата (рисунок 4.2.4) при необменной сорбции анионообменником АВ-17-2П (С1). Поглощение аминокислот из смесей меньше, чем из индивидуальных растворов за исключением триптофана.

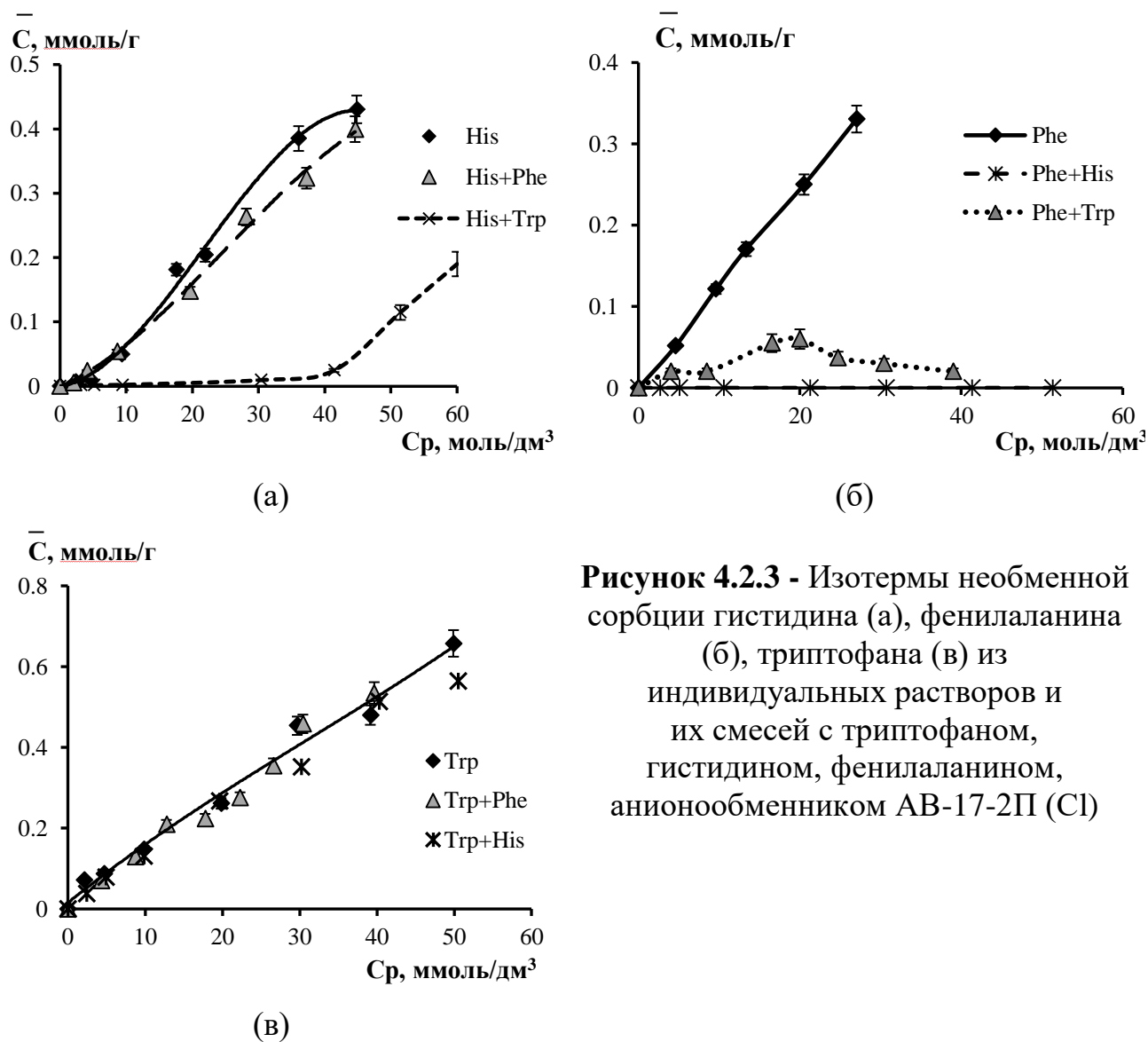
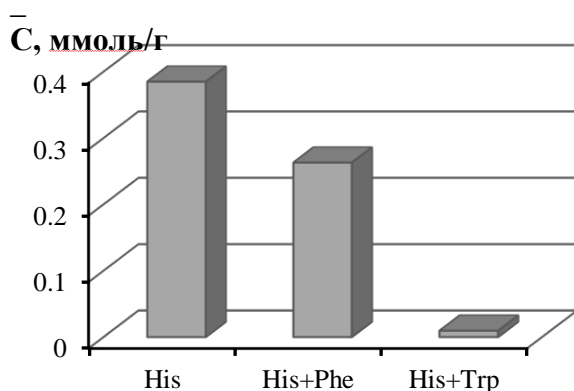


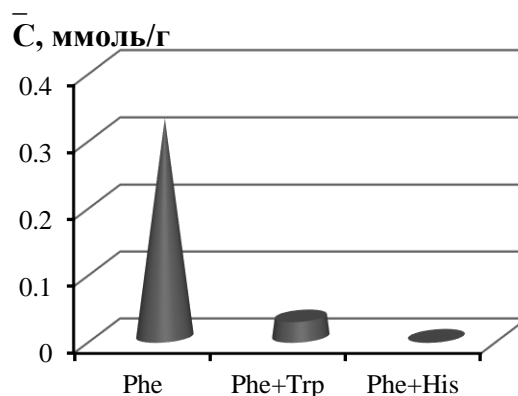
Рисунок 4.2.3 - Изотермы необменной сорбции гистидина (а), фенилаланина (б), триптофана (в) из индивидуальных растворов и их смесей с триптофаном, гистидином, фенилаланином, анионообменником АВ-17-2П (С1)

Установлено, что взаимное влияние сорбируемых ароматических и гетероциклических аминокислот из смесей в водных растворах при необменном поглощении анионообменником АВ-17-2П (С1) определяется свойством сопутствующего цвиттерлита - стерическим фактором, гидрофобностью бокового радикала.

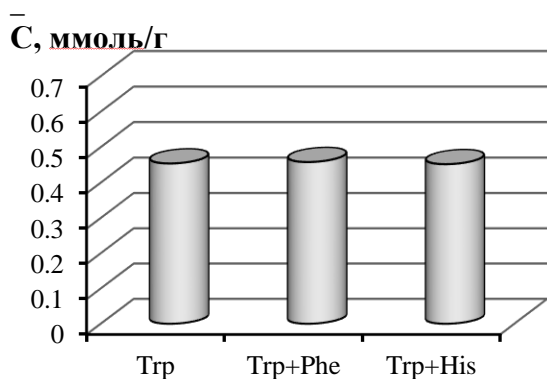
Гистидин является самой маленькой, гидрофильной аминокислотой, выступающей в системе как коион, поэтому его сорбционные характеристики наиболее чувствительны к присутствию других аминокислот. При исследовании совместной сорбции гистидина с фенилаланином и триптофаном (рисунок 4.2.4.а) установлено, что сорбция гистидина подавляется при увеличении размеров (массы и объема) сопутствующей аминокислоты. Действие стерического фактора наиболее выражено в присутствии триптофана – наиболее крупной и гидрофобной аминокислоты со стабильными сорбционными характеристиками.



(а)



(б)



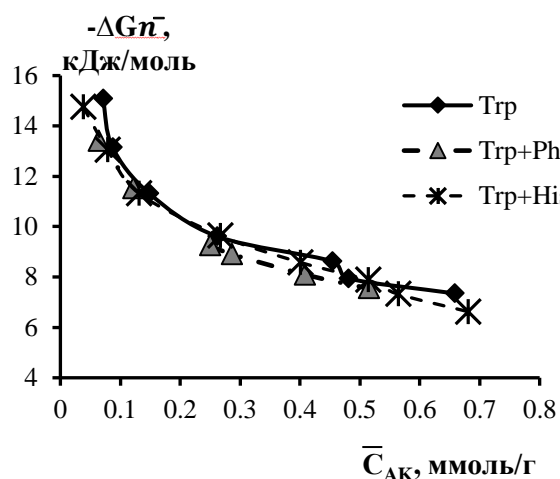
(в)

Рисунок 4.2.4 - Зависимость количества поглощенной аминокислоты (гистидина (а), фенилаланина (б), триптофана (в)) в смесях от природы сопутствующего сорбата при необменной сорбции анионообменником АВ-17-2П (С1)

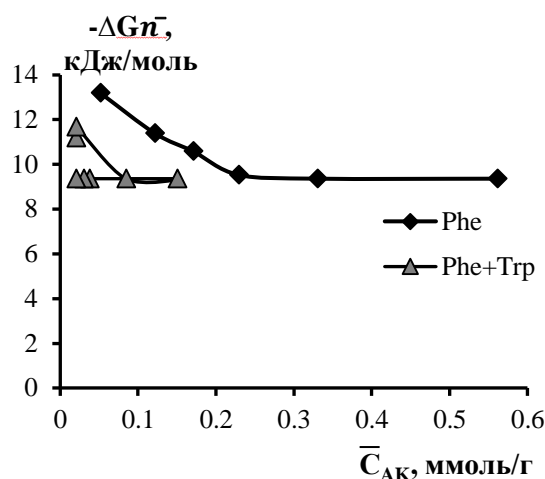
Общие закономерности поглощения фенилаланина определяются его мицеллообразованием при повышенных концентрациях [117, 118, 132, 139]. Фаза сорбента является более концентрированной по сравнению с фазой раствора, поэтому на ассоциацию фенилаланина в ней оказывает влияние гидрофобность дополнительной аминокислоты. Чем менее гидрофобна аминокислота, тем большее влияние она оказывает на формирование мицелл фенилаланина в сорбенте (рисунок 4.2.4.б).

Сорбция триптофана в присутствии других аминокислот постоянна. Вероятно, стабилизирующий эффект обусловлен, помимо вклада ион-дипольных и водородных связей, гидрофобными (π - π) взаимодействиями радикала аминокислоты и матрицы сорбента. Таким образом, наличие сопутствующего цвиттерлита с боковым радикалом разной природы не влияет на процессы, протекаемые в системах с участием триптофана (рисунок 4.2.4.в).

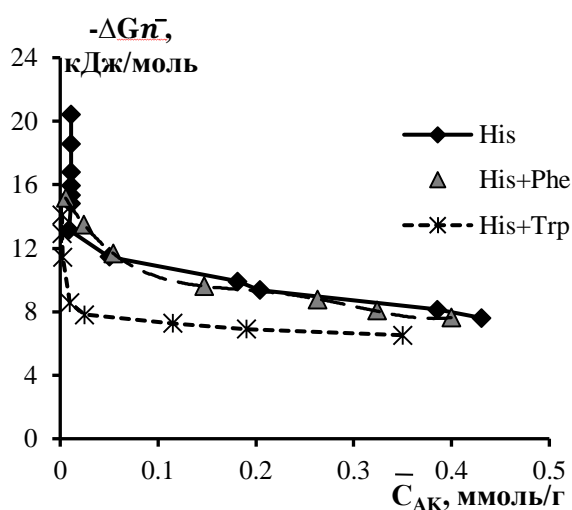
Представляет интерес изменение дифференциальной энергии Гиббса при сорбции аминокислот из индивидуальных растворов и их смесей (рисунок 4.2.5). Как видно из рисунка, сорбция триптофана характеризуется одинаковыми величинами и изменением $-\Delta G_n$ при поглощении из индивидуальных и смешанных растворов в силу достижения одинаковых концентраций в фазе сорбента. Для гистидина и фенилаланина процесс поглощения из смесей является менее энергетически выгодным, однако, диапазон изменения величин $-\Delta G_n$ практически совпадает, что свидетельствует об идентичности поглощения аминокислот различной природы из водных и смешанных растворов анионообменником АВ-17-2П (С1).



(а)



(б)



(в)

Рисунок 4.2.5 - Зависимость дифференциальной энергии Гиббса необменной сорбции триптофана (а), фенилаланина (б) и гистидина (в) от содержания аминокислоты в сорбенте при поглощении из индивидуальных и из смесей с триптофаном, гистидином, фенилаланином, анионообменником АВ-17-2П (С1)

По «интегральным» формулам для расчета констант равновесия сорбции из индивидуальных растворов (4.1.16) и смесей веществ (4.2.14) и (4.2.15) получены значения этих величин в исследуемых системах (таблица 4.2.2). Как видно из таблицы, константы равновесия во всех случаях близки к единице и при сорбции из индивидуальных растворов выше, чем из смесей. Это свидетельствует о том, что при совместной сорбции аминокислот наблюдается конкуренция, а не кооперативный эффект, и даже при повышенной общей суммарной концентрации аминокислот в растворе величина поглощения остается незначительной по сравнению с количеством сорбционных центров (обменной емкости) анионообменника.

Таблица 4.2.2 - Значения термодинамических констант равновесия необменной сорбции аминокислот из индивидуальных растворов и их смесей анионообменником АВ-17-2П (Cl)

		K _{AK}		
		Trp	His	Phe
ДОБАВОЧНЫЙ КОМПОНЕНТ	Trp	1,12±0,02	0,96±0,02	0,62±0,02
	His	1,06±0,02	1,00±0,02	-
	Phe	1,08±0,02	0,94±0,02	0,99±0,02

Таким образом, взаимное влияние аминокислот в смесях определяется свойствами бокового радикала «сопутствующей» кислоты – размером и гидрофобностью.

Исследование необменной сорбции смесей аминокислот и минеральных веществ

Необменная сорбция аминокислот в смеси с минеральными веществами протекает в случае, если электролит имеет тот же анион, что и анионообменник. Минеральные кислоты и основания являются средосоздающими, в их растворах происходит перезарядка аминокислот в катионы и анионы соответственно, и меняется механизм сорбции. Присутствие солей приводит к изменению ионной силы раствора, перераспределению воды между гидратными оболочками компонентов раствора и «свободной» водой, что, в свою очередь, влияет на распределение веществ между фазами раствора и сорбента, что носит название «солевой эффект».

В работе исследована необменная сорбция триптофана и фенилаланина из смесей с соляной кислотой и солями - 1-1-зарядным хлоридом натрия и 2-1-зарядным хлоридом кальция на анионообменниках АВ-17-2П в Cl-форме, АН-221(HCl) и АН-251(HCl). В этих условиях в системе присутствует один тип

противоионов (Cl^-), ионный обмен не возможен и протекает необменное поглощение.

При сорбции аминокислот анионообменниками из солянокислых растворов ($C_{\text{HCl}}=0,01$ моль/дм³фон) цвиттерлиты перезаряжаются в катион, при этом при увеличении концентрации аминокислоты концентрация «свободной» HCl становится меньше, что определяет величину поглощения каждого компонента. На рисунке 4.2.6 представлена изотерма сорбции триптофана и соответствующее поглощение минеральной кислоты.

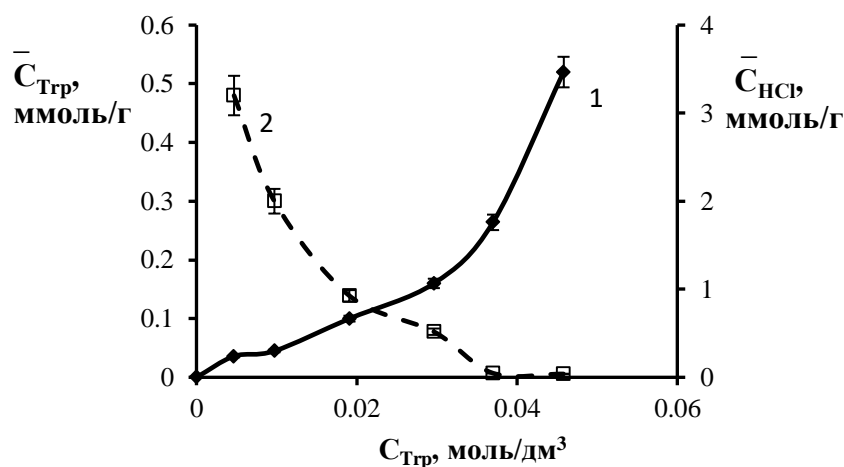


Рисунок 4.2.6 - Изотерма сорбции триптофана (1) и соответствующее поглощение минеральной кислоты (2) на анионообменнике АВ-17-2П в Cl^- -форме

Как видно из рисунка, необменная сорбция минеральной кислоты имеет высокие значения при малых концентрациях триптофана и наоборот. Величина сорбции аминокислоты ниже по сравнению с поглощением из индивидуальных водных растворов (рисунок 4.2.7.а), что обусловлено зарядом катиона, который выступает в системе в качестве коиона, сорбция которого затруднена из-за необходимости преодоления потенциала Доннана [31, 33].

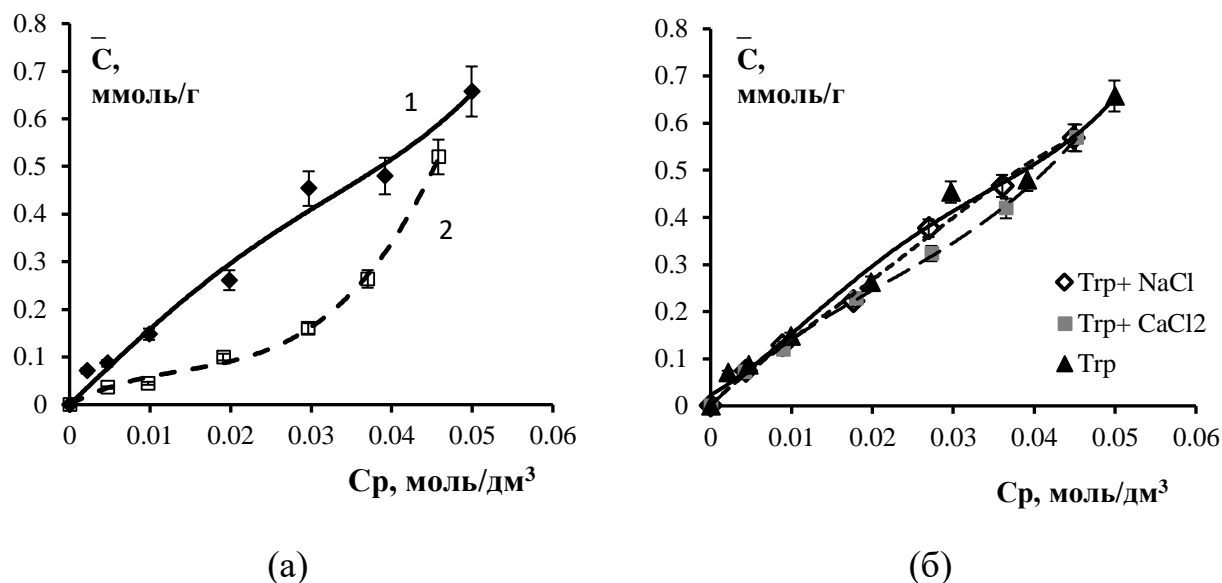


Рисунок 4.2.7 - Изотерма сорбции триптофана из индивидуального раствора (1) и в смеси с соляной кислотой (2) на анионообменнике АВ-17-2П в Cl-форме (а). Необменная сорбция триптофана в присутствии 1-1-зарядных и 2-1-зарядных солей (б)

Сорбция триптофана из смесей с солями NaCl и CaCl₂ в соотношении 1:1 на анионообменнике в Cl-форме представлена на рисунке 4.2.7.б. Используемые соли не подвергаются гидролизу, поэтому кислотность раствора не изменяется и соответствует изоэлектрической точке аминокислоты (pH 5,6), триптофан в растворе находится в виде биполярного иона и при контакте с анионообменником протекает необменное поглощение. Как видно из рисунка, независимо от природы используемой соли, в данном концентрационном интервале минеральный компонент не поглощается анионообменником, а триптофан сорбируется так же как из индивидуального раствора.

Отсутствие влияния солей на величину сорбции триптофана, вероятно, связано с тем, что при используемых низких концентрациях раствора эти соли не поглощаются как и из индивидуальных растворов в силу Доннановского исключения [140]. Поэтому при нахождении в растворе в смеси с аминокислотой они не конкурируют с ней на границе раздела фаз и у сорбционных центров. Таким образом, солевой эффект в данных системах не оказывает влияния на сорбционное равновесие.

На рисунке 4.2.8 представлено влияние природы сопутствующего компонента на необменную сорбцию триптофана анионообменником АВ-17-2П (Cl).

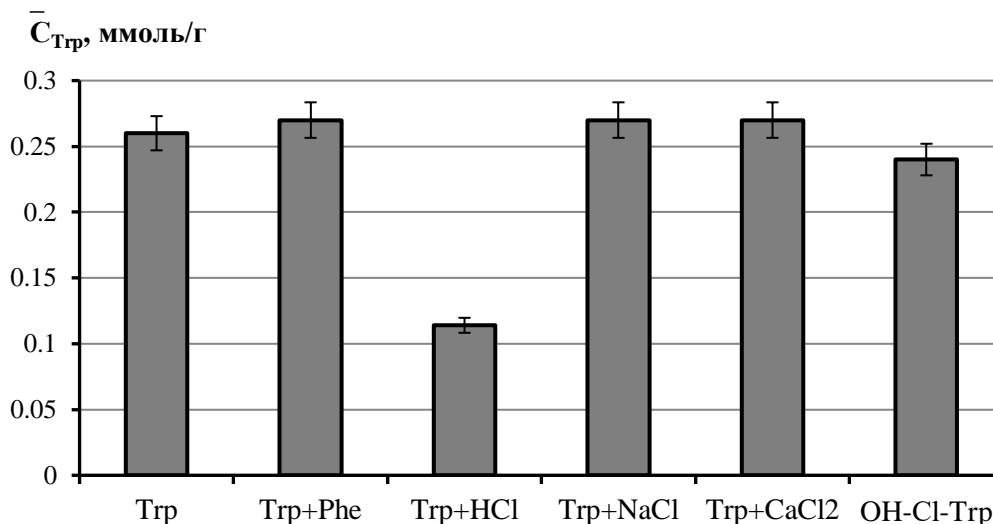


Рисунок 4.2.8 - Влияние природы дополнительного вещества в смеси с аминокислотой на необменную сорбцию триптофана анионообменником АВ-17-2П (Cl)

Как видно из рисунка, сорбция триптофана на высокоосновном анионообменнике практически постоянна в исследуемых системах, за исключением сорбции в смеси с соляной кислотой. Это, вероятно связано со стабилизирующим действием в фазе сорбента крупного гидрофобного радикала триптофана.

На рисунке 4.2.9 представлено влияние природы сопутствующего компонента на необменную сорбцию фенилаланина анионообменниками различной природы. Как видно из рисунка, выше изложенное действие дополнительного вещества в смеси на поглощение аминокислоты проявляется одинаково для различных анионообменников.

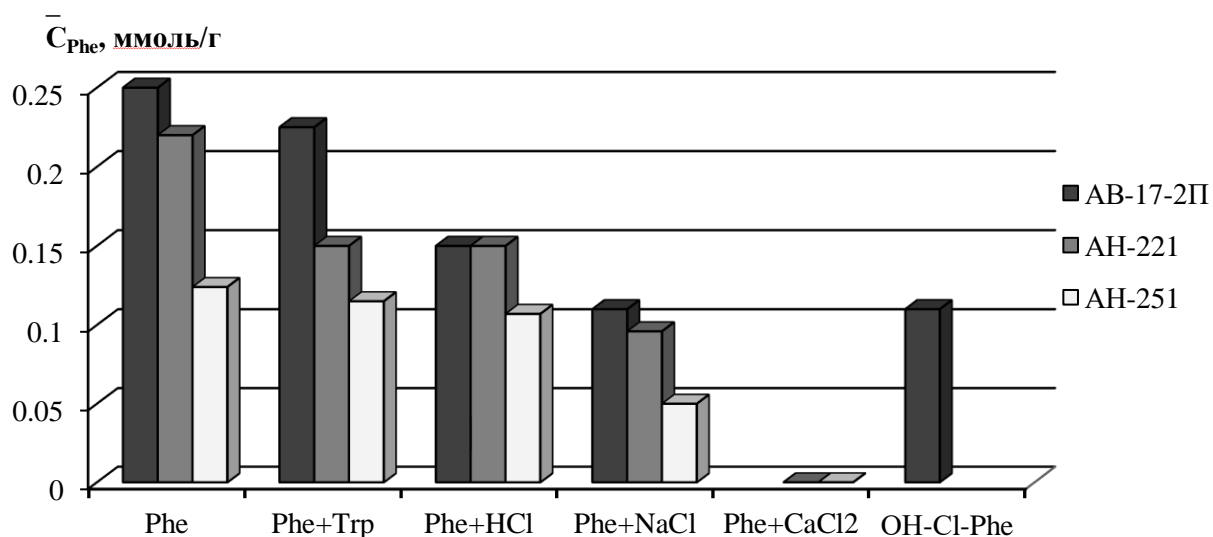


Рисунок 4.2.9 - Влияние природы дополнительного вещества в составе аминокислотсодержащей смеси на необменную сорбцию фенилаланина анионообменниками различной природы

Из рисунка 4.2.9 видно, что свойства дополнительного вещества в смеси с фенилаланином существенно влияет на необменную сорбцию этой аминокислоты.

Для фенилаланина как и для всех аминокислот и сорбентов наибольшее влияние на величину сорбции оказывает протолитическое взаимодействие в растворе. Образующийся при этом катион аминокислоты сорбируется хуже по сравнению с биполярным ионом из-за необходимости преодоления потенциала Донана на границе фаз.

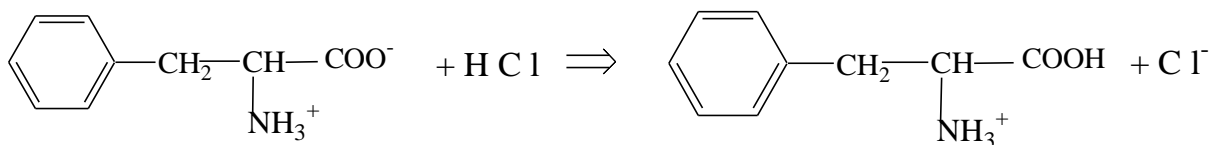


Схема I

В растворах фенилаланина с солями наблюдается падение величины сорбции на анионообменниках. В случае с NaCl это вызвано тем, что моноаминомонокарбоновые кислоты с 1-1-зарядными солями в соотношении 1:1 образуют органо-минеральные соли (схема I) [76, 77], которые очень слабо поглощаются сорбентом.

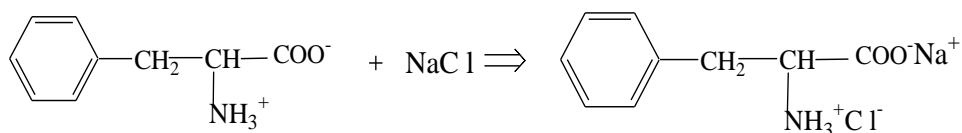


Схема II

Это, вероятно, связано с тем, что внутри образующейся органо-минеральной соли положительные и отрицательные заряды функциональных групп аминокислоты и минеральных ионов нейтрализуют друг друга, поэтому кулоновское притяжение и последующее закрепление у сорбционных центров анионообменников «функциональная группа-противоион» очень слабое.

В смесях с CaCl_2 органо-минеральная соль не образуется (схема III) [76].

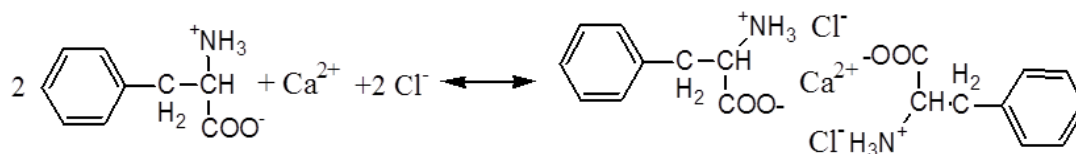


Схема III

Сорбция фенилаланина на низкоосновных анионообменниках подавляется поглощением соли за счет координационных взаимодействий с непротонированным азотом, который в малых количествах всегда присутствует в низкоосновных сорбентах.

Необходимо отметить, что ряд сорбционной активности анионообменников при сорбции аминокислотсодержащих смесей различного состава совпадает с рядом сорбции индивидуальных аминокислот - АВ-17-2П (Cl) \approx АН-221 (HCl) $>$ АН-251 (HCl), что свидетельствует о единой природе эффектов взаимного влияния независимо от природы сорбента.

Исследовано равновесие в системах с многокомпонентным ионным обменом (АВ-17-2П-ОН-Cl-АК). На анионообменнике в ОН-форме в равновесии с солесодержащим раствором аминокислот (NaCl 0,1 моль/дм³ фон) происходит обмен минеральных ионов (OH^- и Cl^-), ионный обмен с перезарядкой аминокислоты (триптофана и фенилаланина) и необменная сорбция цвиттерлитов. На рисунке 4.2.10 представлен состав фазы сорбента в данных системах, где \bar{X} – это отношение концентрации поглощенного иона к

обменной емкости сорбента. Как видно из рисунка, необменная сорбция аминокислот сопровождается ионным обменом, который приводит к разрушению органо-минеральной соли в силу образования более прочных связей. Закрепление необменно поглощенных аминокислот в фазе сорбента возможно на функциональных группах как с минеральным противоионом (Cl^-), так и противоионом аминокислоты (глава 3). Количество поглощенного по данному механизму триптофана превышает количество фенилаланина как и из индивидуальных растворов и сопоставимо по величине с поглощением на минеральной Cl^- -форме сорбента (рисунки 4.2.8 и 4.2.9).

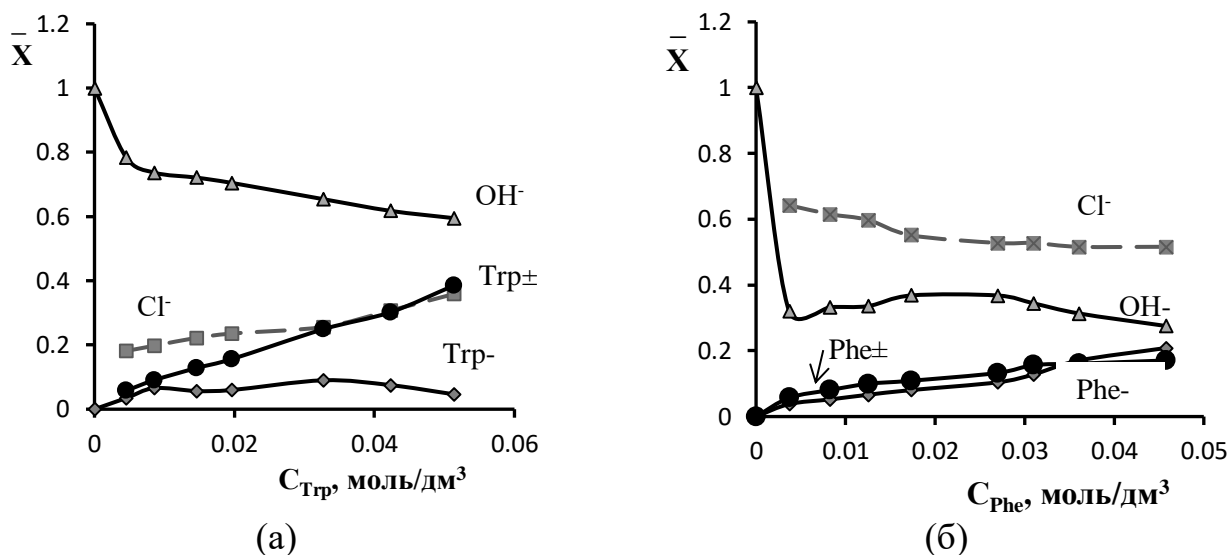


Рисунок 4.2.10 - Состав фазы анионообменника АВ-17-2П в трехкомпонентной системе OH^- - Cl^- -аминокислота, где Trp^\pm и Phe^\pm соответствуют содержанию необменно поглощенной аминокислоты

Таким образом, взаимное влияние компонентов аминокислотсодержащих смесей определяется дополнительными взаимодействиями друг другом и фазой сорбента – протолитическое взаимодействие с минеральной кислотой, образование органо-минеральных комплексов и стабилизирующее взаимодействие с матрицей сорбента (для триптофана).

ГЛАВА 5. БЕЗРЕАГЕНТНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ВЕЩЕСТВ В УСЛОВИЯХ НЕОБМЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Поскольку при необменном поглощении силы взаимодействия сорбата с сорбентом слабые (глава 3), то десорбировать поглощенное вещество можно водой. Это положено в основу безреагентного метода разделения веществ. Процесс проводят в две стадии – сорбцию в условиях необменного поглощения, т.е. на солевой форме ионообменника, при этом поглощается компонент с большей сорбционной способностью, и раствор обедняется по данному компоненту. Десорбцию проводят водой, при этом из сорбента вымывается поглощенное вещество. При необходимости цикл повторяют неоднократно. При этом сорбент остается в исходной ионной форме, поэтому не требуется использование дополнительных реагентов для регенерации ионообменника, что уменьшает экологические и экономические проблемы по сравнению с ионным обменом. Метод впервые предложен для разделения кислот и их солей на анионите, содержащем тот же анион, что и в разделяемой смеси, и назван Acid Retardation - "удерживания кислоты" [46], развит и применен в ряде других работ [50-52, 58].

На рисунке 5.1 представлена принципиальная схема безреагентного разделения аминокислотсодержащих смесей.

Для разделения смесей аминокислот использование рассматриваемых анионообменников нецелесообразно (рисунок 5.2.а), поскольку сила закрепления в сорбенте и величина сорбции близки для различных цвиттерлитов. Разделение органо-минеральных смесей, в которых органическим компонентом является аминокислота, с различной эффективностью возможно как на высоко-, так и низкоосновных сорбентах. Однако, использование последних характеризуется меньшим количеством поглощенного вещества на стадии сорбции и гидролизом ионной формы ионита на стадии десорбции водой. Поэтому для деминерализации растворов аминокислот использовали высокоосновный анионообменник АВ-17-2П в С1-форме.

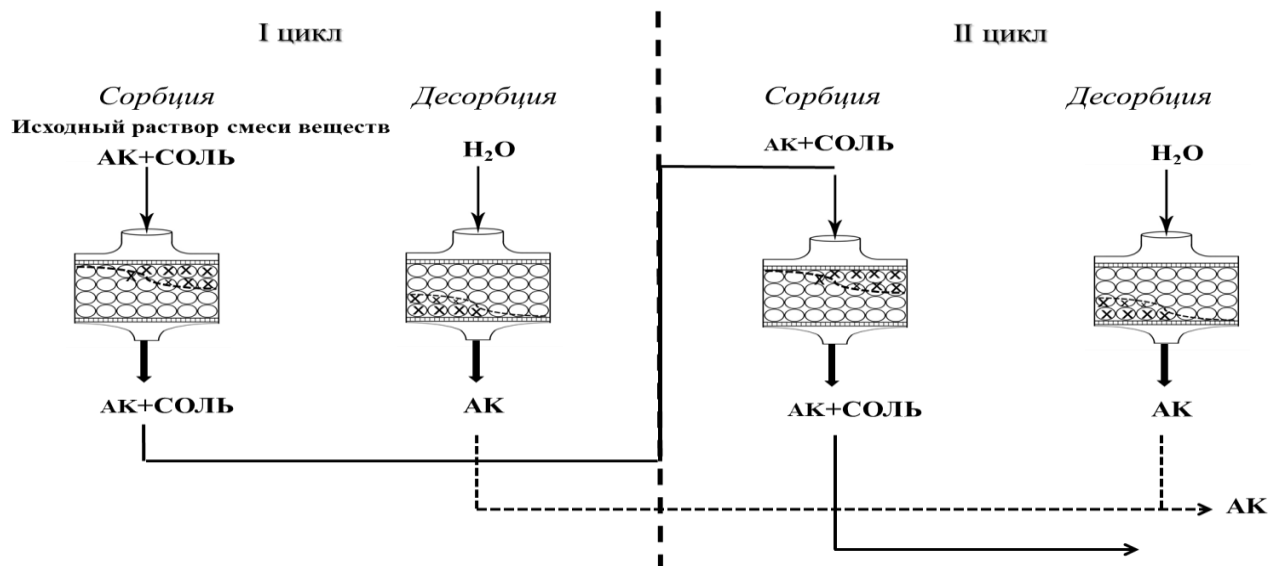


Рисунок 5.1 - Схема безреагентного разделения смеси аминокислоты с минеральной солью

При необменной сорбции движение фронта по колонке сопровождается существенным размытием за счет молекулярной диффузии и приводит к снижению эффективности разделения веществ [60]. Для эффективного разделения веществ на ионообменниках необходимо подобрать условия проведения сорбционно-десорбционных процессов – характеристики колонки (высота и диаметр), характеристики слоя сорбента (диаметр зерна, плотность упаковки), подача раствора (направление, скорость), концентрации и соотношение разделяемых компонентов. В работе установлено, что на высоком и узком слое сорбента ($h=10-12$ см, $d=1-1,5$ см) при варьировании условий проведения процесса не происходит значимого разделения компонентов (рисунок 5.2.а). Для предотвращения этого используют ряд приемов: минимизация свободного объема колонки (в верхней и нижней части, межгранульное пространство), подача раствора снизу для гравитационного подавления размытия фронта сорбции, подбор скорости подачи раствора и др. [60, 141, 142]. Использование рациональных условий проведения сорбции-десорбции приводит к существенному изменению характеристик разделения компонентов смеси (рисунок 5.2.б).

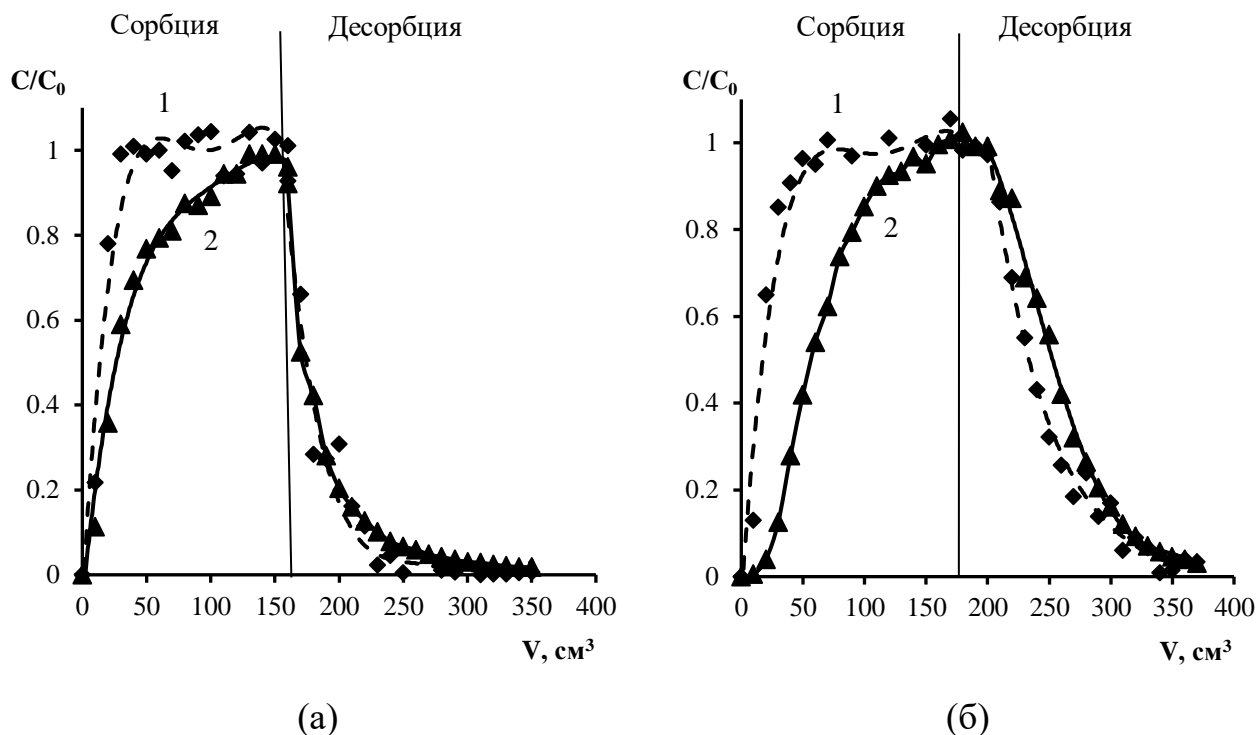


Рисунок 5.2 - Выходные кривые сорбции-десорбции Phe^{\pm} (1) + Trp^{\pm} (2) на АВ-17-2П(Cl), полученные в произвольных условиях ($h=11\text{ см}$, $d=1\text{ см}$, $v=2\text{ см}^3/\text{мин}$) (а) и в рациональных условиях проведения процесса ($h=1,5\text{ см}$, $d=3,7\text{ см}$, $v=2\text{ см}^3/\text{мин}$) (б)

Для повышения эффективности разделения аминокислотных и органо-минеральных смесей исследовано влияние высоты слоя сорбента на форму фронта сорбции на примере смеси триптофан-хлорид кальция с концентрацией компонентов $0,05\text{ моль}/\text{дм}^3$ и соотношением компонентов 1:1 на анионообменнике АВ-17-2П в Cl-форме. Состав исходного раствора обеспечивает отсутствие анионов в растворе, способных к ионному обмену с исследуемым анионитом. Используемая соль не гидролизует, что определяет наличие нейтральной среды в растворе ($\text{pH } 5,6$), в этих условиях аминокислота в растворе находится в виде биполярного иона, перезарядка и ионообменное закрепление в фазе сорбента не возможно, поэтому протекает необменное поглощение обоих компонентов.

Приблизительно одинаковый объем набухшего сорбента ($V=14\pm 2\text{ см}^3$) помещали в колонки различного диаметра, получая различную высоту слоя анионообменника АВ-17-2П (Cl) – (1) $d=3,7\text{ см}$, $h=1,5\text{ см}$, (2) $d=1,9\text{ см}$, $h=6\text{ см}$,

(3) $d=1,5\text{ см}$, $h=9\text{ см}$. В верхнюю часть колонки помещался пористый поршень, который обеспечивал наличие плотного слоя сорбента и равномерность подачи раствора по всему сечению колонки. Нижняя часть колонки представляла собой плоскость, обеспечивающую отсутствие свободного объема и равномерный сток раствора. Скорость пропускания смеси при сорбции и воды при десорбции составляла $1,8\text{ см}^3/\text{мин}$, объем собираемых фракций $v=10\text{ см}^3$.

Согласно результатам необменной сорбции смеси $\text{Tyr}+\text{CaCl}_2\ 0,05:0,05$ моль/ дм^3 на анионообменнике АВ-17-2П в Cl-форме (п. 4.2) соль не сорбируется и полностью остается в растворе, а аминокислота переходит в ионит согласно своим сорбционным способностям. Поэтому на выходе из колонки концентрация CaCl_2 соответствовала исходной, а триптофана становится меньше. Таким образом, собираемый раствор обеднялся по аминокислоте.

Зависимость вида фронта сорбции от высоты слоя сорбента представлена на рисунке 5.3. Как видно из рисунка, начальный участок выходных кривых сорбции триптофана практически совпадает, а конечный существенно размывается, что свидетельствует о внутридиффузионном лимитировании процесса [31, 33]. При увеличении высоты слоя сорбента наблюдается усиление размывания конечного участка и сорбционного фронта в целом. С одной стороны, при этом увеличивается количество поглощенного триптофана, с другой стороны, размывание фронта сорбции не выгодно при практическом использовании процесса. Исходя из полученного, исследование влияния остальных условий сорбции вели на низком и широком слое сорбента (рисунки 5.4-5.6), что соответствует литературным данным о практическом использовании подобных процессов [31, 46].

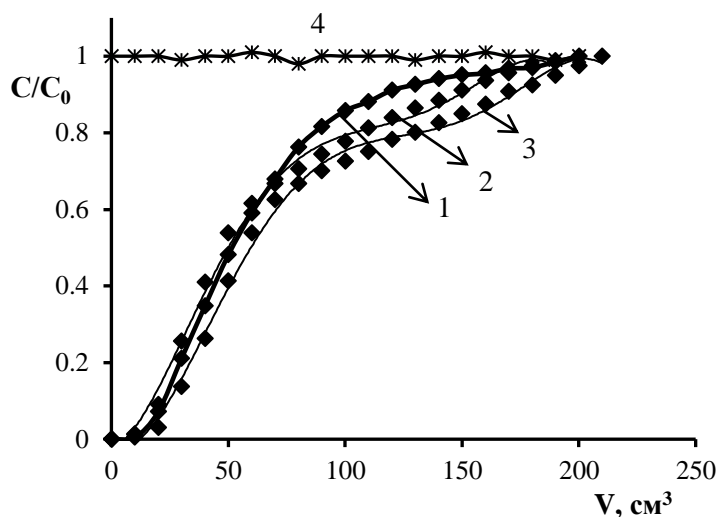


Рисунок 5.3 - Зависимость вида выходной кривой триптофана (1-3) и CaCl_2 (4) от высоты слоя сорбента в системе АВ-17-2П(Cl)+Trp+ CaCl_2 ($0,05:0,05$ моль/дм³), $d=3,7$ см, $h=1,5$ см (1), $d=1,9$ см, $h=6$ см (2), $d=1,5$ см, $h=9$ см (3)

Установлена степень удаления аминокислоты из раствора и полноты вымывания ее из сорбента за один цикл сорбции-десорбции. Как следует из таблицы 5.1, для полного удаления триптофана из раствора требуется проведение нескольких циклов сорбции-десорбции. Кроме того, основное количество поглощенного вещества вымывается 200 см^3 воды, а для полного удаления триптофана из сорбента необходимо 250 см^3 десорбента.

Таблица 5.1 - Количество сорбируемого и десорбируемого триптофана при различных размерах колонки (АВ-17-2П (Cl)+Trp+ CaCl_2 1:1)

Характеристика колонки	Сорбция			Десорбция		
	C^0_{Trp} , моль/дм ³	C_p_{Trp} , моль/дм ³	Степень удаления Trp, %	Q^* , ммоль	Q^{**} , ммоль	Полнота десорбции Trp, %
$d=3,7$ см, $h=1,5$ см	0,051	0,038	26,1	3,07	3,01	98,12
$d=1,9$ см, $h=6$ см	0,057	0,037	34,7	3,96	3,50	88,9
$d=1,5$ см, $h=9$ см	0,057	0,036	36,4	4,22	3,59	85,0

* количество триптофана (ммоль), поглощенного сорбентом в колонке в процессе сорбции;

** количество триптофана (ммоль), вышедшего из сорбента в раствор в процессе десорбции

Для уменьшения размытия сорбционного фронта при движении по колонке необходимо уменьшить количество межгранульного раствора за счет уплотнения слоя сорбента при использовании зерен меньшего диаметра. Исследованы фракции ионообменника АВ-17-2П (С1) с диаметром 0,25-0,5 мм и более 0,5 мм. Получено, что свободный объем колонки при использовании мелкой фракции составляет 15%, а при использовании крупной - 30%. Таким образом, использование мелкой фракции сорбента обеспечивает меньшее количество межгранульного раствора.

На рисунке 5.4 представлены выходные кривые сорбции смеси Trp+CaCl₂ 0,05:0,05 моль/дм³ на анионообменнике различного фракционного состава (высота слоя 1,5 см, скорость подачи раствора 1,8 см³/мин). Из рисунка видно, что использование мелкодисперсного сорбента обеспечивает меньшее размывание фронта сорбции за счет молекулярной диффузии.

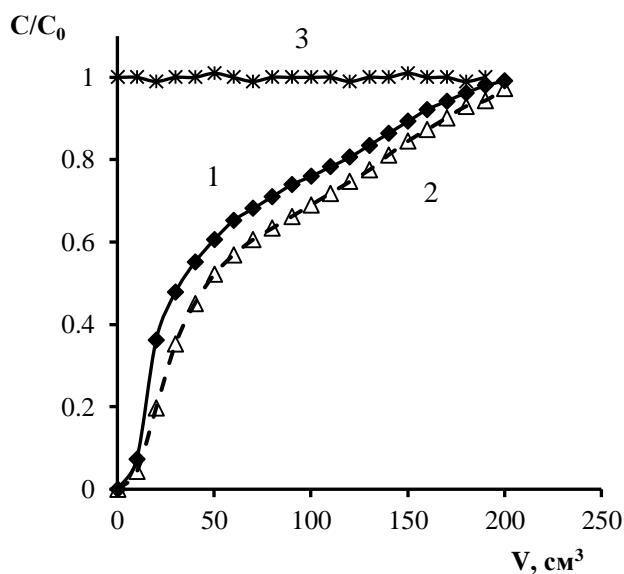


Рисунок 5.4 - Зависимость вида выходной кривой триптофана (1, 2) и CaCl₂ (3) от диаметра зерна сорбента в системе АВ-17-2П (С1)+Trp+CaCl₂ (0,05:0,05 моль/дм³), диаметр зерна 0,25-0,5 мм (1) и более 0,5 мм (2), (условия $v=1,8$ см³/мин, $d=3,7$ см, $h=1,5$ см)

Использованный для дальнейшего исследования сорбент содержит преимущественно мелкодисперсные зерна ионообменника (~80%), что обеспечивает выполнение вышеизложенных условий.

Исследовано влияние скорости подачи раствора на размывание фронта сорбции. На рисунке 5.5 представлены выходные кривые сорбции смеси триптофан - хлорид кальция при скоростях пропускания раствора 1,8 см³/мин и 3,0 см³/мин (высота слоя 1,5 см, сорбент содержит 80 % зерен с диаметром 0,25-0,5мм, концентрации компонентов 0,05 моль/дм³).

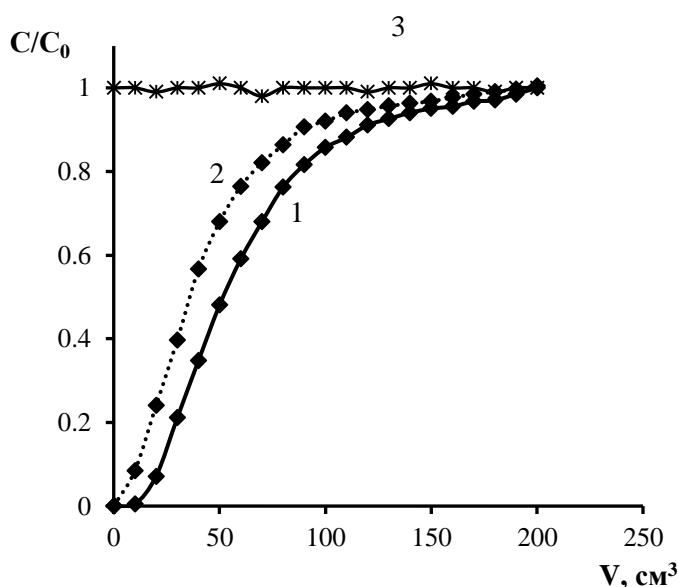


Рисунок 5.5 - Зависимость вида выходной кривой триптофана (1, 2) и CaCl₂ (3) от скорости подачи раствора в системе АВ-17-2П(Сl)+Trp+CaCl₂ (0,05:0,05 моль/дм³), $v=1,8$ см³/мин (1); $v=3$ см³/мин (2) ($d=3,2$ см, $h=1,5$ см)

Из рисунка видно, что при высокой скорости подачи раствора в растворе на выходе из колонки содержится больше триптофана, чем при низких скоростях процесса, т.е. сорбция ухудшается из-за того, что не успевают устанавливаться сорбционное равновесие. Таким образом, использование высоких скоростей подачи раствора не целесообразно, поэтому дальнейшее разделение вели при скорости подачи раствора 1,8 см³/мин.

Исследовано разделение смеси триптофан – хлорид кальция в различных соотношениях компонентов – 0,025:0,050 моль/дм³, 0,05:0,05 моль/дм³, 0,075:0,050 моль/дм³. Установлено, что при использовании различных соотношений аминокислоты и соли в растворе вид выходных кривых остается неизменным. Во всех случаях триптофан поглощается ионообменником согласно своим сорбционным способностям – при увеличении концентрации

раствора увеличивается количество поглощенной аминокислоты (таблица 5.2), а соль остается в растворе.

Как и в предыдущих системах основное количество поглощенного вещества вымывается 200 см³ воды, а для полного удаления триптофана из сорбента необходимо 250 см³ десорбента.

Таблица 5.2 - Количество сорбируемого и десорбируемого триптофана при различном соотношении компонентов в исходном растворе (АВ-17-2П(Cl)+Trp+CaCl₂)

Концентрации Trp:CaCl ₂ , моль/дм ³	\bar{C} , ммоль/г	\bar{Q} , ммоль	Q, ммоль	Полнота десорбции Trp, %
0,025:0,050	0,32	1,74	1,73	99,62
0,050:0,050	0,57	3,07	3,01	98,12
0,075:0,050	0,95	5,97	5,40	91,10

Таким образом, выявлены условия для предотвращения размывания фронта сорбции и наиболее эффективного разделения веществ в условиях необменного поглощения: высокоосновный мелкодисперсный ($d_{\text{зерна}}=0,25-0,5\text{мм}$) анионообменник, имеющий тот же противоион, что и удаляемый электролит, низкий и широкий слой сорбента ($d=3,7\text{см}$, $h=1,5\text{ см}$), малая скорость пропускания раствора (1,8 см³/мин) при любом соотношении компонентов. Подача раствора снизу для подавления размытия фронта сорбции под действием силы тяжести не изменяет характеристики сорбционных кривых, но технически усложняет процесс.

Для разделения смеси триптофан-хлорид кальция с содержанием компонентов 0,05 моль/дм³ каждого на анионообменнике АВ-17-2П в Cl-форме использовалось циклическое повторение процессов сорбции-десорбции (водой). На стадии сорбции триптофан переходит в сорбент, и раствор обедняется по аминокислоте, а концентрация соли остается неизменной. На стадии десорбции водой из ионообменника вымывается поглощенный

триптофан. Таким образом, уже на первой стадии десорбции получают чистый раствор этой аминокислоты. Раствор, собранный в процессе сорбции пропускают через ту же колонку, так как ионообменник остается в исходной ионной форме (Cl^-). Процесс повторяется до требуемой степени очистки компонентов (рисунки 5.7, 5.8).

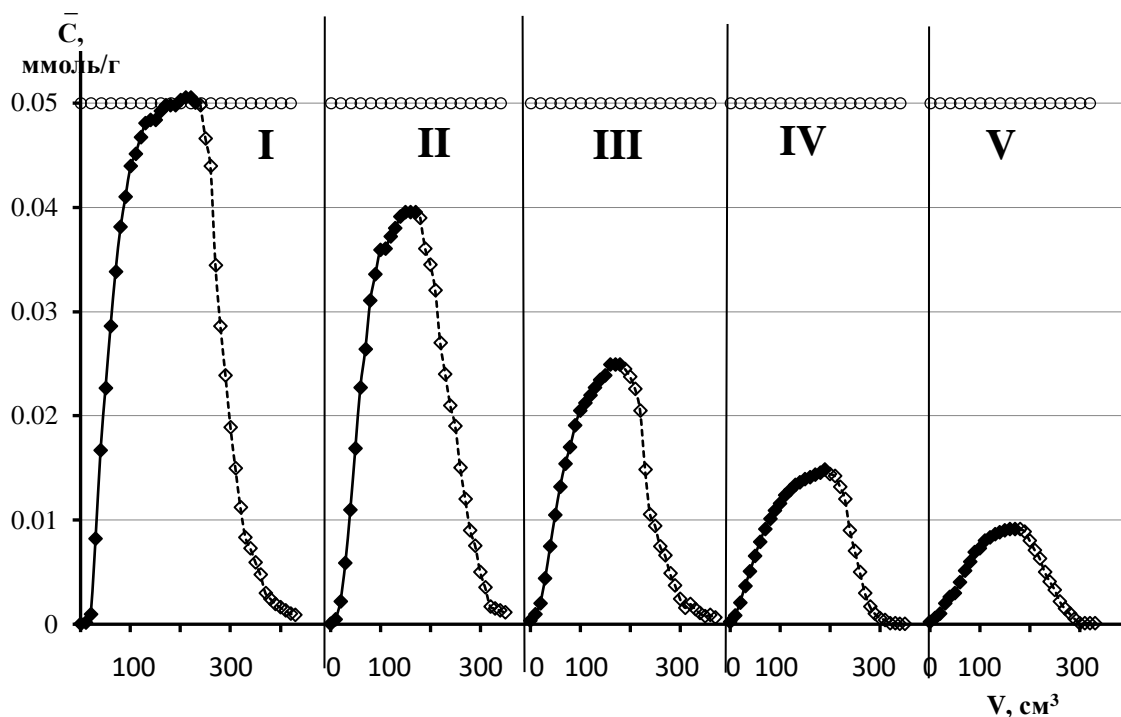


Рисунок 5.6 - Вид концентрационных профилей триптофана (-◆- сорбция, -◇- десорбция) и хлорида кальция (-○-) при циклическом повторении процесса разделения при смеси $\text{Trp}^{\pm} + \text{CaCl}_2$ ($0,05:0,05$ моль/ дм^3) на АВ-17-2П(С1) ($v=1,8$ $\text{см}^3/\text{мин}$, $d=3,7$ см, $h=1,5$ см)

На рисунке 5.7 представлена зависимость степени удаления триптофана из смешанного раствора от количества циклов. Видно, что за 5 циклов можно удалить триптофан из смеси на 93%.

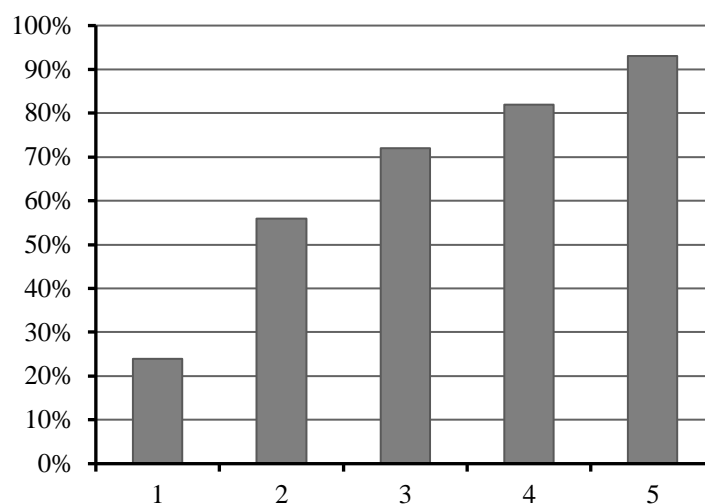


Рисунок 5.7 - Зависимость степени удаления триптофана из смешанного раствора от количества циклов

Таким образом, обессоливание растворов аминокислот необходимо проводить на низком и широком слое мелкодисперсного сорбента при низких скоростях подачи раствора. При этом десорбция поглощенного компонента эффективно проводится водой при использовании количеств, сопоставимых с объемом раствора с разделяемой смесью.

ВЫВОДЫ

1. При необменной сорбции аминокислот ионообменниками различной природы сорбционными центрами выступают функциональные группы с противоионами различного типа, основными действующими силами в фазе сорбента являются водородные связи между гидратными оболочками аминогруппы аминокислоты и противоиона анионообменника, а вклад кулоновских и гидрофобных сил мал. При усложнении строения радикала аминокислоты энергетические характеристики сорбции в идентичных условиях меняются незначительно.

2. Разработан термодинамический подход для описания необменной сорбции веществ и их смесей ионообменниками, основанный на представлении о стехиометричности процесса необменного поглощения - на одном сорбционном центре «функциональная группа-противоион» удерживается определенное количество поглощенного вещества. Данный подход позволяет получать интегральные и дифференциальные характеристики равновесия при поглощении веществ, в том числе аминокислот, ионообменниками без изменения ионной формы последних.

3. Узкий концентрационный интервал, обусловленный малой растворимостью аминокислот, и идентичность закрепления их в сорбенте обуславливают невысокие, по сравнению с обменной емкостью сорбента, и близкие по значению величины сорбции, а так же термодинамические характеристики равновесия и закономерности их изменения при необменном поглощении аминокислот из индивидуальных водных растворов высоко- и низкоосновными анионообменниками. Сорбционная способность сорбентов в ряду АВ-17-2П (Cl) \approx АН-221 (HCl) > АН-251 (HCl) определяется соотношением их набухаемости, количества и силы функциональных групп.

4. Взаимное влияние ароматических аминокислот, приводящее к уменьшению величин сорбции при поглощении из их смесей, определяется свойствами боковых радикалов цвиттерлитов – размером и гидрофобностью.

Определяющим фактором при поглощении аминокислот совместно с минеральными кислотами является перезарядка в катион. В смесях с солями эффект высаливания не оказывает значимого влияния на величину поглощения цвиттерлита, определяющим является образование в растворе органо-минеральной соли, характерной для моноаминомонокарбоновых кислот и 1-1-зарядных солей, что приводит к ухудшению сорбции цвиттерлитов на анионообменниках.

5. В условиях необменной сорбции на высокоосновных анионообменниках целесообразно проведение деминерализации растворов аминокислот. Разделение смесей аминокислот с минеральными солями, имеющими тот же анион, что и противоион анионообменника наиболее эффективно при использовании низкого слоя мелкодисперсного сорбента и малой скорости подачи раствора.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Латинские символы

A, B – молекулы адсорбатов

A – оптическая плотность

A_{∞} – емкость адсорбционного монослоя

a – активность вещества в растворе

AR_{S_{AR}/S_R} , BR_{S_{BR}/S_R} , AR_{1/β_A} , BR_{1/β_B} – комплексы адсорбатов с сорбционными центрами

C – молярная концентрация вещества, моль/дм³

D – коэффициент распределения

e_0 – заряд электрона, Кл

E_{H_2O} – энергия водородной связи, Дж/моль

E_{Ag} – энергия гидрофобных взаимодействий, Дж/моль

$E_{Кулон}$ – энергия кулоновского взаимодействия, Дж/моль

F – постоянная Фарадея, Кл/моль

ΔG_n – дифференциальное изменение энергии Гиббса, Дж/моль

ΔG – интегральное изменение энергии Гиббса, Дж/моль

I – ионная сила раствора

i – компонент

K_i – термодинамическая константа

\tilde{K}_i – исправленный коэффициент равновесия сорбции вещества

K_S – константа адсорбции формирования монослоя, г/моль

K_L – константа заполнения полислоев, г/моль

\tilde{K}_i – исправленный коэффициент равновесия сорбции вещества

l – толщина кюветы, см

M – молярная масса вещества, г/моль

m – масса, г

m_{H_2O} – количество воды в фазе сорбента, г H₂O /г сорбента

$\overline{N}_R, \overline{N}_{RA}, \overline{N}_{RB}$ – доли свободных и связанных с сорбатом сорбционных центров

pH – показатель кислотности среды

pI – изоэлектрическая точка

pK – отрицательный десятичный логарифм константы ионизации

p – давление пара вещества при данной температуре, Па

p_s – давление насыщенного пара вещества при данной температуре, Па

Q_e – количество сорбированного вещества, моль/г

Q_0 – максимальная емкость монослоя, моль/г

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К)

r – расстояние между атомами, нм

S_R – мольная площадка

T – температура, К

V – объем раствора, dm^3

W – сорбционный объем

z – заряд иона

Γ – величина гиббсовской адсорбции

Греческие символы

β – стехиометрический коэффициент необменного поглощения

γ – коэффициент активности вещества

ε – молярный коэффициент светопоглощения, $dm^3/моль \cdot см$

θ – степень заполнения поверхности

λ – длина волны, нм

μ – химический потенциал вещества в адсорбционном стандартном состоянии

ϑ – парциальные мольные объемы иона и воды

φ – потенциал

ω_{H_2O} – влажность воздушно-сухого сорбента

Верхние индексы

0 – стандартное состояние

– фаза сорбента

Аббревиатуры

DFT/B3LYP – метод функционала плотности Бекке-Ли-Янга-Парра

ПОЕ – обменная емкость, ммоль-экв/г

6-31++G(d,p) – базис, включающий диффузные функции

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутырская, Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами GAUSSIAN и GAUSSVIEW / Е. В. Бутырская. – М. : Солон-Пресс, 2011. – 224 с.
2. Попл, Дж. А. Квантово-химические модели / Дж. А. Попл // УФН. - 2002. - Т. 172. - № 3. - С.349-356.
3. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела : учебное пособие для вузов / В. Г. Цирельсон. — 3-е изд., испр. - М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. - 495 с.
4. Кларк, Т. Компьютерная химия / Т. Кларк. - М. : Мир, 1990. - 383 с.
5. Квантово-химическое моделирование структуры и ИК спектра сульфокатионообменника в форме глицина / Е. В. Бутырская, Г. М. Белашова, Л. С. Нечаева [и др.] // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности : материалы XIV Всерос. симп. с участием иностр. ученых, 26-30 апр. 2010 г., Москва-Клязьма. - М., 2010. - С. 206.
6. Компьютерное моделирование структуры сульфокатионообменников в формах ионов с отрицательной гидратацией / Е. В. Бутырская, В. А. Шапошник, А. Н. Маслий [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж, 2004. – Т. 4, вып. 2. – С. 126-133.
7. Нечаева, Л. С. Структурно-групповой анализ карбоксильного катионообменника / Л. С. Нечаева, Е. В. Бутырская, В. А. Шапошник // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж, 2009. - Т. 9, вып. 2. - С. 208 - 214.
8. Резников, А. А. Квантово-химический расчет структуры фосфорнокислого катионообменника / А. А. Резников, В. А. Шапошник, О. А. Козадерова // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж, 2005. – Т. 5, вып. 6. – С. 817-820.

9. Quantum-chemical analysis of thermodynamics of two-dimensional cluster formation of racemic α -amino acids at the air/water interface / Yu. B. Vysotsky, E. S. Fomina, E. A. Belyaeva [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*. - 2011. - V. 115. - № 10. - P. 2264-2281.
10. Kereselidze, J. Quantum-chemical description of influence of the R-groups on formation of peptide bond / J. Kereselidze, V. Kvaraia, G. Mikuchadze // *Computational Molecular Bioscience*. - 2014. - № 4. - P. 35-38.
11. Khadijeh, R. Structures of Aliphatic Amino Acid Proton-Bound Dimers by Infrared Multiple Photon Dissociation Spectroscopy in the 700–2000 cm^{-1} Region / R. Khadijeh, D. F. Travis // *Journal Physical Chemistry* – 2008. – V. 112. – P. 23-30.
12. Отнесение полос в ИК спектрах водных растворов глицина на основе квантово-химического расчета / Е. В. Бутырская, Л. С. Нечаева, В. А. Шапошник [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. - Воронеж, 2012. - Т. 12, вып. 4. - С. 501-512.
13. Хомченко, Е. О. Гидратация глицина в водных растворах / Е. О. Хомченко, А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский // *Молекулярно-селективные и нелинейные явления и процессы. Перспективные наукоемкие технологии. Физика, химия и компьютерная разработка материалов. Физическая химия растворов. Ультрадисперсные (нано-) материалы*. – М.: МИФИ, 2002. - Т.9. - С. 161-162.
14. Москва, В. В. Водородная связь в органической химии / В. В. Москва // *Соросовский образовательный журнал*. - 1999. - № 2. - С. 58-64.
15. Zhiani, R. Adsorption of various types of aminoacids on the graphene and boron-nitride nano-sheet, a DFT-D3 study / R Zhiani // *Applied Surface Science*. – 2017. – V. 409. - P. 35-44.
16. Квантово-химическое моделирование аминокислотных комплексов кальция и оценка возможности их применения для восполнения дефицита кальция / А. Н. Накоскин, Б. С. Воронцов, С. Н. Лунева [и др.] // *Рациональное питание, пищевые добавки и биостимуляторы*. – 2014. – №1. – С. 30-31.

17. Lee, A. A. Controlling Polyelectrolyte Adsorption onto Carbon Nanotubes by Tuning Ion–Image Interactions / A. A. Lee, S. V. Kostinski, M. P. Brenner // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2018. – V. 122. - № 4. - P. 1545–1550.
18. Adsorption of DNA Fragments at Aqueous Graphite and Au(111) via Integration of Experiment and Simulation / Z. E. Hughes, G. Wei, Kurt L. M. Drew [et al.] // *Langmuir*. – 2017. - V.33. - № 39. - P. 10193–10204.
19. Adsorption of Organic Molecules to van der Waals Materials: Comparison of Fluorographene and Fluorographite with Graphene and Graphite / F. Karlický, E. Otyepková, R. Lo [et al.] // *Journal Chem. Theory Comput.* - 2017, V. 13. - №.3. - P. 1328–1340.
20. Cai, H. Gold nanoparticles with different amino acid surfaces: Serum albumin adsorption, intracellular uptake and cytotoxicity / H. Cai, P. Yao // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2014. - V. 123. - P. 900-906.
21. Adsorption removal of ciprofloxacin by multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions / F. Yu, S. Sun, S. Han [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – V. 285. - P. 588-595.
22. Adsorption of Hydrogen Molecules on Carbon Nanotubes Using Quantum Chemistry and Molecular Dynamics / N. Faginas-Lago, D. Yeni, F. Huarte [et al.] // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – V. 120. - №. 32. - P. 6451–6458.
23. Rodríguez, S. J. Theoretical study of the adsorption of histidine amino acid on grapheme / S. J. Rodríguez, L. Makinistian, E. Albanesi // *Journal of Physics: Conference Series* 705. -2016. - P. 1-9.
24. Кинетика сорбции и окисления метаналя кислородом на нанокompозитах серебро-ионообменник / Е.А. Сакардина, Ю.Ю. Кравченко, Е. В. Золотухина [и др.] // *Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (Иониты-2014). Кинетика и динамика обменных процессов: сборник материалов XIV Конференции и Третьего Всероссийского симпозиума с международным участием, г. Воронеж, 9-14 октября 2014 г.* - Воронеж, 2014. - С. 272-274.

25. Stabilization of copper nanoparticles with volume- and surface- distribution inside ion-exchange matrices / T. A. Kravchenko, E. A. Sakardina, E. V. Zolotukhina [et al.] // Journal of Physical Chemistry A. - 2015. - V. 89. -№ 9. - P. 1648-1654.
26. Гиббс, Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика / Дж. В. Гиббс. - Москва: Наука, 1982. - 584 с.
27. Толмачев, А. М. Адсорбция газов, паров и растворов / А. М. Толмачев. – М. : Граница, 2012. – 239 с.
28. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы - 4-е изд., стер., перепеч. с изд. 2004 г. - Москва: Альянс, 2009 (Ульяновск : Ульяновский Дом печати). – 462 с.
29. Ebadi, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? / A. Ebadi, J. S. Mohammadzadeh, A. Khudiev // Adsorption. – 2009. – № 15. – P. 65-73.
30. Толмачев, А. М. Феноменологическая термодинамика сорбции / А. М. Толмачев // Успехи химии. – 1981. – Т.50. - № 5. – С. 769-791.
31. Гельферих, Ф. Иониты / Ф. Гельферих. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1962. – 490 с.
32. Ионный обмен / под ред. Я. Маринского. – Москва: Мир, 1968. – С. 176-280.
33. Кокотов, Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. – Ленинград : Наука, 1977. – 336 с.
34. Самуэльсон, О. Ионообменные разделения в аналитической химии / О. Самуэльсон. – Ленинград : Химия, 1966. – 416 с.
35. Заболоцкий, В.И. Учет структурной неоднородности ионита при описании равновесного распределения электролита в ионообменных системах / В. И. Заболоцкий, Н. П. Гнусин, Г. М. Шеретова // Журнал физической химии. – 1985. – Т. 59. - № 10. – С. 2467-2471.
36. Заболоцкий, В. И. Анализ необменной сорбции электролитов ионообменными мембранами с помощью микрогетерогенной модели / В.

- И. Заболоцкий, В. В. Никоненко, О. Н. Костенко // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67. - № 12. – С. 2423-2427.
37. Gluckauf, E. Non-uniformity crosslinked in ion-exchange polymers / E. Gluckauf, R. E. Watts // Nature. – 1961. – V. 191. - № 4791. – P. 904-905.
38. Stewart, G. H. Molecular association in liquids. A theory of the structure of water / G. H. Stewart // Physical Review. – 1931. – V. 37. – P. 9-16.
39. Studies on ion-exchange resins. V. Water vapor sorption / H. P. Gregor [et al.] // Journal of Cell Science. – 1952. – V. 7. - № 5. – P. 511-533.
40. Кокотов, Ю. А. О влиянии неоднородности ионита на изотерму сорбции необменно поглощенного электролита. 1. Оценка влияния функции распределения посредством моделирования на электронновычислительной машине (модель локально-электронейтрального ионита) / Ю. А. Кокотов // Журнал физической химии. - 1978. - Т. 52. - № 1. - С. 178 - 182.
41. Gregor, H. P. Studies on ion-exchange resins. IX. Capacity and Specific volumes of quaternary base anion exchange resins / H. P. Gregor, J. Belle, R. A. Marcus // Journal of the American Chemical Society. - 1954. - V. 76. - № 7. - P. 1984-1987.
42. Солдатов, В. С. Ионнообменные равновесия в многокомпонентных системах / В. С. Солдатов, В. А. Бычкова. – Минск : Наука и техника, 1988. – 360 с.
43. Заболоцкий, В. И. Перенос ионов в мембранах / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко. – М. : Химия, 1996. – 392 с.
44. Хохлов, В. Ю. Сорбция ароматических и гетероциклических аминокислот высокоосновными анионообменниками в многокомпонентных системах : дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Владимир Юрьевич Хохлов. - Воронеж, 2008. – 315 с.
45. Хохлова, О. Н. Необменная сорбция ароматических и гетероциклических аминокислот анионитом АВ-17-2П / О. Н. Хохлова // Труды молодых ученых Воронежского государственного университета.- Воронеж, 1999. - вып. 1. - С. 128-133 .

46. Hatch, M. J. Acid retardation. A simple physical method of separation of strong acids from their salts / M. J. Hatch, J. A. Dillon // *I&EC Process Design and Development*. - 1963. - V.2. - № 4. - P.253-263.
47. Долгоносов, А. М. Механизм разделения сильных электролитов ионитами, базирующийся на электрокинетической эксклюзии коионов / А. М. Долгоносов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. - Воронеж, 2013. - Т. 13, вып. 5. - С. 568-577.
48. Даванков, В. А. Разделение модельной смеси $\text{CaCl}_2 - \text{HCl}$ на нейтральном нанопористом сверхсшитом полистироле в статических и динамических условиях / В. А. Даванков, М. П. Цюрупа, З. К. Блинникова // *Журнал физической химии*. - 2008. - Т. 82. - № 3. - С. 519-524.
49. Sorption of ions of heavy metals by neutral hypercrosslinked polystyrene / M. P. Tsyurupa, O. G. Tarabaeva, A. V. Pastukhov [et al.] // *International Journal of Polymeric Materials*. - 2003. - V. 52. - № 5. - С. 403-414.
50. Хамизов, Р. Х. Сорбционный метод «удерживания кислоты». Некоторые технологические возможности по разделению электролитов / Р. Х. Хамизов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. - Воронеж, 2013. - Т. 13, вып. 5. - С. 600-604.
51. Основные закономерности разделения электролитов в методе "Удерживания кислоты" (Acid Retardation). I. Влияние природы катиона на сорбцию кислот и их солей из бинарных растворов / А. Н. Крачак, Р. Х. Хамизов, В. А. Познухова [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. - Воронеж, 2011. - Т. 11, вып.1. - С. 77-88.
52. Основные закономерности разделения электролитов в методе "Удерживания кислоты" (Acid Retardation). II. Влияние концентрации кислот и солей на их сорбцию из индивидуальных индивидуальных растворов А. Н. Крачак, Р. Х. Хамизов, А. М. Долгоносов [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. - Воронеж, 2014. - Т. 14, вып. 6. - С. 902-911.

53. Долгоносов, А. М. Характеристики адсорбции, конкурентной сорбции и сольватации для описания удерживания в жидкостной хроматографии. Модель системы с однокомпонентным элюентом / А. М. Долгоносов // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж, 2011. - Т.11, вып. 4. - С.435-448.
54. Математическое моделирование сорбционного процесса "удерживания кислоты" из раствора / Е. А. Глотова, Н. А. Тихонов, Р. Х. Хамизов [и др.] // Вестник Московского Университета. Серия 3: Физика. Астрономия. – 2013. - №1. - С.64-68.
55. Моделирование и исследование сорбционного процесса разделения кислот и солей в растворе / Г. Б. Сидельников, Н. А. Тихонов, Р. Х. Хамизов [и др.] // Математическое моделирование. – 2013. - Т. 25. - № 4. С. 3–16.
56. Ферапонтов, Н. Б. Сорбционные свойства сильноосновных анионитов при равновесии с растворами электролитов / Н. Б. Ферапонтов, В. И. Горшков, Х. Т. Тробов // Журнал физической химии. – 1996. – Т. 70, № 12. – С. 1183-1185.
57. Heterophase model of swollen cross-linked polyelectrolyte / N. B. Ferapontov [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 1999. – V. 41. – P. 213-225.
58. Interaction of cross-linked polyelectrolytes with solution of low molecular weight electrolytes / N. B. Ferapontov [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2000. – V. 45. – P. 145-153.
59. Thermodynamics of interphase equilibrium in system ion exchange solution of low molecular weight electrolyte / N. B. Ferapontov [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2006. – V. 66. – P. 1749-1756.
60. Ферапонтов, Н. Б. Модель для описания параметров растворов сшитых полиэлектролитов, ее экспериментальная проверка и применение : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / Николай Борисович Ферапонтов. - Москва, 2001. – 298 с.

61. Грачева, И. М. Технология микробных белковых препаратов, аминокислот и жиров / И. М. Грачева, Н. Н. Гаврилова, Л. А.Иванова. - Москва: Пищевая промышленность, 1980. - 448 с.
62. Биотехнология: принципы и применение / Г. Бич, Д. Бест, К. Брайерли [и др.] // пер. с англ. под. ред. И. Хиггинса, Д. Беста и Дж. Джонса - Москва: Мир, 1988. - 480 с.
63. Егорова, Т. А. Основы биотехнологии: Учеб. пособие для высш. пед. Учеб. заведений / Т. А. Егорова, С. М. Клунова, Е. А. Живухина — Москва: Издательский центр «Академия», 2003. — 208 с.
64. Ганенко, И. «АминоСиб» добавит России лизина. Компания запустила цех по его производству мощностью 30 тыс. т в год / И. Ганенко // Журнал Агроинвестор. – Москва, 2018. - №2. – С. 1-5.
65. Домарева, Н. В. Конкурентная сорбция фенилаланина и гистидина на сульфокатионообменнике КУ-2х8 / Н. В. Домарева, Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова // Теория и практика хроматографии. Применение в нефтехимии. Тезисы докладов. Самара, 3-8 июля 2005. - Самара, 2005. - С. 126.
66. Равновесие обмена в системе Н-сульфокатионообменник КУ-2х8-фенилаланин-гистидин / Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, Н. В. Домарева [и др.] // Журнал физической химии. - Москва, 2007. - Т. 81. - № 1. - С. 113-116.
67. Goscianska, J. Comparison of ordered mesoporous materials sorption properties towards amino acids / J. Goscianska , A. Olejnik, R. Pietrzak // Adsorption. - 2013. - V. 19. - P. 581-588.
68. Трунаева, Е. С. Необменная сорбция многокомпонентных аминокислотных смесей анионообменником АВ-17-2П (Cl) / Е. С. Трунаева, О. Н. Хохлова // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж, – 2017. - Т. 17, вып. 3. - С. 436-442.
69. Кожухова, Е. Ю. Необменная сорбция аминокислот из индивидуальных растворов и их смесей анионообменником АВ-17-2П (Cl) / Е. Ю.

- Кожухова, Е. С. Трунаева, О. Н. Хохлова // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж, - 2015. - Т. 15, вып. 5. - С. 657-663.
70. Каранкевич, Е. Г. Сравнительная сорбция глицина и пролиллейцилглицина на анионите АВ-17 / Е. Г. Каранкевич, А. Г. Сущиц // Химические проблемы сегодня: сборник тезисов I Международной (XI Украинской) научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Винница, 27-29 марта 2018г. - Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, 2018. - С. 218.
71. Сорбция треонилтреонина и треонина ионообменными сорбентами / З. И. Куваева, Е. Г. Каранкевич, Е. Б. Рудаковская [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж, 2016. – Т.16, вып. 6. – С. 838-846.
72. 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 // Журнал физической химии. - 2008. - Т. 82. - № 8. - С. 1552-1555.
73. Равновесная сорбция метионина на карбоксильных катионообменниках из растворов различной кислотности / Д. В. Овсянникова, Л. П. Бондарева, В. Ф. Селеменев [и др.] // Журнал физической химии. - 2009. - Т. 83, № 5. - С. 961- 966.
74. Астапов, А.В. Оценка гидратационной способности ионообменника АНКБ-35, насыщенного аминокислотными комплексами меди (II) и никеля (II) / А. В. Астапов, Ю. С. Перегудов, Е. Г. Давыдова // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж, 2008. - Т. 8, вып. 3. - С. 994-1001.
75. Астапов, А. В. Содержание растворителя в ионите при сорбции аминокислотных комплексов из водных растворов / А. В. Астапов, Ю. С. Перегудов, О. И. Долматова // Актуальная биотехнология. - 2017. № 2 (21). - С. 244.

76. Трунаева, Е. С. Некоторые особенности необменной сорбции смесей аминокислот в 2-1-зарядных солей низкоосновными анионообменниками / Е. С. Трунаева, О. Н. Хохлова // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж, - 2013. - Т. 13, вып. 5 - С. 655-662.
77. Хохлова, О. Н. Влияние хлорида натрия на необменную сорбцию фенилаланина и тирозина низкоосновным анионообменником АН-221 / О. Н. Хохлова, Е. В. Немчинова, Т. Н. Нефедова // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж, 2010. - Т. 10, вып. 5. - С. 753-759.
78. Необменное поглощение аминодикарбоновой кислоты сульфокатионообменниками при высокой концентрации водородных ионов / Орос Г. Ю., Ланцузская Е. В., Селеменев В.Ф. [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж, - 2013. - Т.13, вып. 5. - С. 634-640.
79. Необменная сорбция фенилаланина низкоосновными анионообменниками из солянокислых растворов / Т. С. Карлашова, Е. С. Трунаева, О. Н. Хохлова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы.- Воронеж, 2014. - Т. 14, вып. 4. - С. 648-653.
80. Исследование сорбционного процесса выделения смеси аминокислот из ферментационного раствора L-пролина / А. Е. Агаджанян, К. И. Егиян, А. С. Сагиян [и др.] // Химический журнал Армении. - 2001. - Т.54. - № 3- 4. - С. 112-124.
81. Определение лизина после разделения смешанных растворов лизина и глицина с использованием катионита КУ-2-8 / М. В. Агупова, О. В. Бобрешова, Г. А. Бобринская [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т.8, вып. 6. – С. 931-941.
82. Процессы пересыщения и способы выделения аминокислот на ионообменниках / В. Ф. Селеменев, Д. Л. Котова, В. Ю. Хохлов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж, 2013. – Т.13, вып. 5. – С. 623-633.

83. Separation kinetics of L-phenylalanine by ion-exchange process / S. Takac, G. Calik, M. Aytar [et al.] // *Biochemical Engineering Journal*. – 1998.– № 2.– P. 101-112.
84. Moreira, M. J. A. Separation of phenylalanine and tyrosine by ion-exchange using a strong-base anionic resin. I. Breakthrough curves analysis / M. J. A. Moreira, L. M. Gando-Ferreira // *Biochemical Engineering Journal*. – 2012. – № 67.– P. 231-240.
85. Moreira, M. J. A. Separation of phenylalanine and tyrosine by ion-exchange using a strong-base anionic resin. II. Cyclic adsorption/desorption studies / M. J. A. Moreira, L. M. Gando-Ferreira // *Biochemical Engineering Journal*. – 2012. – № 67.– P. 241-250.
86. Cremasco, M. A. Adsorption of aromatic amino acids in a fixed bed column / M. A. Cremasco, R. Guiradello, N.-H. Linda Wang // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. - 2003. -V. 20. - № 33. - P. 327-334.
87. Separation between Amino Acids and Inorganic Ions through Ion Exchange: Development of a Lumped Model / S. Melis, J. Markos, G. Cao [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 1996.- V.35. - № 10. - P.3629-3636.
88. Котова, Д. Л. Динамические характеристики сорбции иминокислот и фенилаланина из бинарных растворов н-сульфокатионообменником КУ-2х8 / Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, Е. А. Воробьева // *Сорбционные и хроматографические процессы*. - Воронеж, – 2009. – Т.9, вып. 3. – С. 339-344.
89. Хохлова, О. Н. Выбор анионообменников для деминерализации растворов аминокислот в условиях необменного поглощения / О. Н. Хохлова, Т. Н. Нефедова, Е. В. Немчинова // *Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: Приоритетная проблема синтез нанопористых материалов: материалы XIII Всерос. симп. с участием иностр. ученых, Москва-Клязьма, 20-24 апр. 2009 г.* — Москва, 2009. – С. 171.

90. Нефедова, Т. Н. Разделение аминокислот и минеральных ионов в условиях необменной сорбции на низкоосновных анионообменниках / Т. Н. Нефедова, О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов // Хроматография - народному хозяйству: тезисы Всероссийской конференции, Дзержинск, 19-23 апреля 2010 г. - Дзержинск, 2010. - С.59.
91. Ионообменное выделение метионина из водных растворов различной кислотности на КРФ-5п / Е. В. Григорова, Л. П. Бондарева, Т. С. Корниенко [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж, 2010. - Т. 10, вып. 5. - С. 749-753.
92. Göttzelmann, W. Stofftrennung und Stoffrückgewinnung mit dem Retardation-Verfahren, Teil 1 / W. Göttzelmann, L. Hartinger, M. Gülbas // Metalloberfläche. – 1987. – В. 41. - № 5. – S. 208-212.
93. Göttzelmann, W. Stofftrennung und Stoffrückgewinnung mit dem Retardation-Verfahren, Teil 2 / W. Göttzelmann, L. Hartinger, M. Gülbas // Metalloberfläche. – 1987. – В. 41. - № 7. – S. 315-322.
94. Подгорная, Е. Б. Использование сорбционного способа разделения растворов кислот и их солей в системах с двумя жидкими фазами для решения проблем пробоподготовки в анализе / Е. Б. Подгорная, А. Н. Крачак, Р. Х. Хамизов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11, вып. 1. – С. 99-110.
95. Безреагентное разделение электролитов на ионитах / Н. Б. Ферапонтов, В. И. Горшков, Х. Т. Троров [и др.] // Журнал физической химии. – 1996. – Т. 70. - № 5. – С. 904-907.
96. Горшков, В. И. Разделение смесей сильных электролитов сорбцией на ионитах и определение коэффициента однократного разделения / В. И. Горшков, Н. Б. Ферапонтов // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81. - № 8. – С. 1490-1495.
97. Brown, C. J. Chloride removal from Kraft liquors using ion exchange technology / Brown C. J., Russer A. // Presented at the TAPPI Environmental conference, Vancouver. – Vancouver, 1998. – P. 1-12.

98. Brown, C. J. New ion exchange processes for brine purification / C. J. Brown, A. Russer, V. Sheedy // Presented at the 8th World salt symposium May 7-11, The Hague, Netherlands. – The Hague, Netherlands, 2000. – P. 607-612.
99. Иониты. Каталог. – Черкассы : НИИТЭХим, 1980. - 36 с.
100. Ленинджер, А. Биохимия / А. Ленинджер. – М. : Мир, 1976. – 957 с.
101. Гурская, Г. В. Структура аминокислот / Г. В. Гурская. – М. : Наука, 1966. – 159 с.
102. Демин, А. А. Ионообменная сорбция биологически активных веществ / А. А. Демин, И. А. Чернова, Л. К. Шатаева. – СПб: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2008. - 154 с.
103. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот / В. Ф. Селеменев, В. Ю. Хохлов, О. В. Бобрешова [и др.]. - Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 2001. - 299 с.
104. Бернштейн, Н. Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии / Н. Я. Бернштейн, Ю. А. Каминский. – Л. : Химия, 1986. – 186 с.
105. Пилипенко, А. Т. Аналитическая химия / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – Москва : Химия, 1990. – Т. 1. – 480 с.
106. Алексеев, В. Н. Количественный анализ / В. Н. Алексеев. – Москва : Госхимиздат, 1963. – 451 с.
107. Васильев, В. П. Аналитическая химия: в 2 кн. / В. П. Васильев. – Москва : Дрофа, 2005. – Книга 1 : Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – 366 с.
108. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Санитарные правила и нормы. – Москва : Издательство Госкомсанэпиднадзора России, 1996. – 111с.
109. Селеменев, В. Ф. Практикум по ионному обмену: Учебное пособие / В. Ф. Селеменев, Г. В. Славинская, В. Ю. Хохлов. – Воронеж : Издательство Воронежского государственного университета, 2004. – 160 с.

110. Иониты в химической технологии / под ред. Б. П. Никольского, П. Г. Романкова. – Ленинград : Химия, 1982. – 416 с.
111. Frisch, M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Rob M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr. J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross L.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W, Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. - Gaussian 03, revision C.02. - Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003.
112. Игнатов, С. К. Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности (Часть 1. Обзор современных методов электронной структуры и теории функционала плотности) / С. К. Игнатов // Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем». - Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2006. - 82 с.
113. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках / И. Тиноко, К. Зауэр, Дж. Вэнг [и др.] // пер. с англ. Е.Р. Разумовой под ред. В.И. Горшкова. – М. : Техносфера, 2005 - 744 с.
114. Компьютерное моделирование электронной и молекулярной структуры фрагментов М-ДНК: стекинг димеров и тримеров / Ю. В. Рубин, Л. Ф.

Белоус, А. А. Якуба [и др.] // «Параллельные вычислительные технологии» (ПАВТ'2009). Тезисы докладов. Нижний Новгород, 30 марта-03 апреля 2009. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2009. - С. 667-672.

115. Квантово-химическое исследование электронного строения и возбужденных состояний хелатных комплексов иттрия / В. И. Харченко, Л. Н. Алексейко, А. Г. Мирочник [и др.] // Журнал фундаментальные исследования. – 2013. – № 6 - 4. – С. 901-905.
116. Справочник химика / Ред. Б.П. Никольского. - М. : Химия, 1982. - Т. 1. - 1072 с.
117. Трунаева, Е. С. Квантово-химическое моделирование гидратации и ассоциации фенилаланина в растворе / Е. С. Трунаева, О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов // Журнал структурной химии. - 2015. - Т. 56. - № 6. - С. 1111-1115.
118. Хохлова, О. Н. Необменное поглощение ароматических и гетероциклических аминокислот низкоосновными анионитами / О. Н. Хохлова, Н. Г. Распопина // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж, 2001. - Т. 1, вып. 6. - С. 957-967.
119. Хохлова, О.Н. Влияние свойств сорбата и сорбента на необменную сорбцию ароматических и гетероциклических аминокислот низкоосновными анионообменниками / О. Н. Хохлова // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация. - Воронеж, 2015. - № 2. - С. 42-45.
120. Структурный анализ катионообменников / Л. С. Нечаева, Е. В. Бутырская, В. А. Шапошник [и др.]. - Воронеж : Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2012. - 164 с.
121. Дебай, П. Полярные молекулы / П. Дебай // М.-Л. : ГНТИ, 1931. – 247 с.
122. Hingerty, В. Е. Dielectric effects in Biopolymers: the theory of ionic saturation revisited / В. Е. Hingerty, N. R. Ritchie, T. L.Ferrell // Biopolymers. – 1985. –V. 24. – P. 427– 439.

123. Хохлов, В. Ю. Физико-химические процессы при неизотермической сорбции ароматических и гетероциклических аминокислот анионитами: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Владимир Юрьевич Хохлов. – Воронеж, 1997. – 140 с.
124. Бадесса, Т. С. Энергии электростатического взаимодействия фиксированных ионов с многозарядными противоионами в сульфокатионообменнике / Т. С. Бадесса, А. Н. Родионов, В. А. Шапошник // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж, – 2013. – Т. 13, вып. 4. – С. 449-454.
125. Zuyi, Tao. Ion-exchange equilibria of amino-acids / Tao. Zuyi // Ion exchange and solvent extraction : Marcel Dekker, Inc, 1995. - V. 12. - P.353-380.
126. Хохлова, О. Н. Влияние природы бокового радикала на сорбцию ароматических аминокислот ионообменником АВ-17-8 / О. Н. Хохлова, Е. С. Пискунова, Е. С. Трунаева // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2011): сборник материалов XIII Международной конференции, Воронеж, 16-22 октября 2011 г. – Воронеж, 2011. – С. 162-164.
127. Особенности сверхэквивалентной сорбции глицина катионообменником КУ-2-8 / О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов, Е. С. Трунаева [и др.] // Журнал физической химии. - Москва, 2016. - Т. 90. - № 7. - С. 1054-1058.
128. Хохлова, О. Н. Термодинамическое описание ионообменной и сверхэквивалентной сорбции фенилаланина катионообменником КУ-2-8 / О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов, Е. С. Трунаева // Журнал физической химии. - 2015. - Т. 89. - № 2. - С. 292-298.
129. Котова, Д. Л. Структурно-обусловленные межчастичные взаимодействия при сорбции аминокислот на сшитом катионообменнике : дис. д-ра хим. наук : 02.00.04 / Диана Липатьевна Котова. - Воронеж, 2004. – 356 с.
130. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко [и др.]. – Л. : Химия, 1990. – 256 с.

131. Исследование гидратации глицина и структуры сульфокатионообменника в формах глицина и валина методами квантовой химии / Г. М. Белашова, Е. В. Бутырская, Л. С. Нечаева [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы.- Воронеж, 2011. – Т. 11, вып. 2. - С. 159-164.
132. Необменная сорбция фенилаланина низкоосновными анионитами / О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев, Л. В. Кузнецова [и др.] // Журнал физической химии. - 2001. - Т.75. - № 11. - С. 2011-2015.
133. Голева, Е. А. Закономерности сорбции фенилаланина на профилированной сульфокатионообменной мембране МК-40 / Е. А. Голева // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013» - М. : МАКС Пресс, 2013. – С. 1.
134. Васильева, В. И. Особенности сорбции фенилаланина профилированными ионообменными мембранами / В. И. Васильева, Е. А. Голева, В. Ф. Селеменев // Журнал физической химии. - 2016. - Т. 90. - № 10. - С. 1548-1557.
135. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Ред. В.Н. Измайлова. – М.: Мир, 1980. – 597 с.
136. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнсон, Б. Кронберг [и др.]. - М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
137. Иванов, В. А. Энтальпии реакции ионного обмена на нерастворимых сшитых полиэлектролитах / В. А. Иванов, В. Д. Тимофеевская, В. И. Горшков // Журнал физической химии. - 2000. - Т. 74. - № 4. - С. 730–733.
138. Иванов, В. А. Некоторые аспекты термодинамики ионного обмена / В. А. Иванов, Е. А. Карпюк // Сорбционные и хроматографические процессы.- Воронеж, 2015. - Т. 15, вып. 1. - С. 19-34.
139. Влияние фенилаланина на структуру профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40 / Е. А. Голева, В. И. Васильева,

- В. Ф. Селеменев [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы.- Воронеж, - 2016. - Т. 16, вып. 5. - С. 640-652.
140. Термодинамическое описание необменной сорбции нитрата натрия и азотной кислоты высокоосновными анионообменниками / Т. С. Пыркова, Е. Е. Немцова, В. Ю. Хохлов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж, 2016. - Т. 16, вып. 6. - С. 831-837.
141. Хамизов, Р. Х., Крачак А. Б., Подгорная Е. Б., Хамизов С. Х. Способ проведения массообменных сорбционных процессов, аппарат для его осуществления, промышленная установка для разделения компонентов водных растворов неорганических веществ и аппарат для отделения жидких органических веществ от водных растворов. Заявка на патент РФ № 2010122560, приоритет от 03.06.2010.
142. Подгорная, Е. Б. Использование сорбционного способа разделения растворов кислот и их солей в системах с двумя жидкими фазами для решения проблем пробоподготовки в анализе / Е. Б. Подгорная, А. Н. Крачак, Р. Х. Хамизов // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж, 2011. - Т. 11, вып.1. - С. 99-110.