



УДК 541.18

Термодинамическое описание сверхэквивалентной сорбции фенилаланина катионообменником КУ-2-8 и анионообменником АВ-17-8

Петрюченко Т.С., Хохлова О.Н.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 1.05.2011 г.

Аннотация

Представлены закономерности сверхэквивалентной сорбции фенилаланина из водных растворов катионообменником КУ-2-8 и анионообменником АВ-17-8 в Н и ОН-форме соответственно. Приведено термодинамическое описание и обсуждение межчастичных взаимодействий в системе ионообменник-аминокислота при сверхэквивалентном поглощении.

Ключевые слова: сверхэквивалентная сорбция, фенилаланин, катионообменник, анионообменник, температурный фактор, коэффициент активности.

The dependences of non-exchangeable sorption of phenylalanine from aqueous solutions by cation-exchanger KU-2-8 (H-form) and anion-exchanger AV-17-8 (OH-form) are presented. The thermodynamic description and discussion of particle interactions in the investigation system at super-equivalent sorption are presented.

Keywords: super-equivalent sorption, phenylalanine, cation-exchanger, anion-exchanger, temperature effect, coefficient of activity

Введение

Сверхэквивалентной сорбцией будем называть необменное поглощение сорбата, протекающее параллельно ионному обмену или после его завершения без вытеснения противоионов из фазы сорбента за счет специфических взаимодействий. Данное явление характерно для систем с участием органических веществ, способных к многоцентровым взаимодействиям в фазе сорбента. Подобные системы достаточно подробно освещены в научной литературе, однако, закономерности не носят систематический характер, обсуждения являются полуколичественными, а строгого термодинамического описания нет. Поэтому представляет интерес исследование и термодинамическое описание сверхэквивалентной сорбции ароматической аминокислоты фенилаланина высокоосновным анионообменником АВ-17-8 и сильнокислотным катионообменником КУ-2-8 при различных температурах.

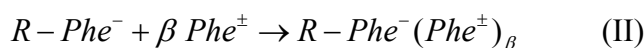
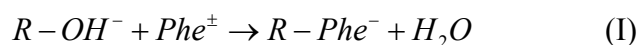
Эксперимент

Сорбцию фенилаланина из водных растворов проводили в статических условиях на анионообменнике в ОН- и катионообменнике в Н-форме в диапазоне температур 293 - 353 К. Суммарное количество поглощенной аминокислоты определяли по разнице концентраций раствора до и после сорбции, количество сверхэквивалентно поглощенного вещества определяли по десорбции водой, а количество ионообменно закрепленного фенилаланина - по разнице между общей и необменной сорбцией (расчеты вели с учетом массы и объема контактирующих фаз сорбента и раствора соответственно). Содержание фенилаланина в растворе определяли спектрофотометрически при 257 нм.

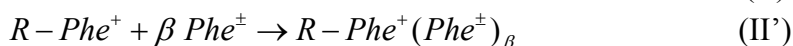
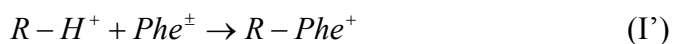
Обсуждение результатов

В исследуемых условиях фенилаланин находится в растворе в виде цвиттериона, а ионообменники имеют ОН- и Н-форму поэтому сверхэквивалентную сорбцию в данных системах можно представить с помощью двух последовательно протекающих реакций:

На анионообменнике АВ-17-8:



На катионообменнике КУ-2-8:



Отличительной особенностью ионного обмена (I) и (I') является перезарядка цвиттериона в анион или катион (из-за присутствия в сорбенте ОН и Н-ионов соответственно) и его ионообменное закрепление. Полагая, что необменная сорбция протекает за счет сорбат-сорбатных гидрофобных взаимодействий, известных для фенилаланина [1,2], необменное поглощение также можно представить стехиометрическими уравнениями (II) и (II'), где β – стехиометрический коэффициент (в результате эксперимента и последующих расчетов установлено, что $\beta = 1$). Результатом необменной сорбции является образование органического ассоциата, следующего состава: $Phe^{\pm}(Phe^{\pm})_{\beta}$. Таким образом, компонентами фазы ионообменника являются: минеральный ион исходной минеральной формы, органический противоион и ассоциат противоионов.

Изотермы сорбции фенилаланина в исследуемых системах и условиях имеют аналогичный вид: монотонные, выпуклые с параллельным протеканием ионного обмена и сверхэквивалентной сорбции (для примера на рис.1. представлены изотермы сорбции при 333 К для катионо- и анионообменника).

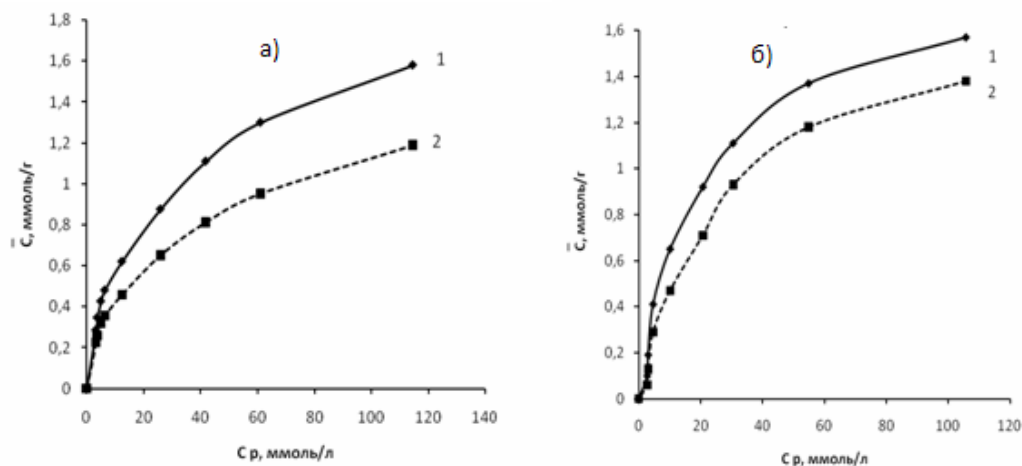


Рис.1. Изотермы сорбции фенилаланина из водных растворов ($pH=pI$) общей (1) и ионообменной (2) анионообменником АВ-17-8 при (а) и катионообменником КУ-2-8 (б) при 333К

Влияние температуры на величину поглощения фенилаланина исследуемыми сорбентами обсуждено ранее [3], показано незначительное влияние температурного фактора на ионообменную и необменную составляющую сорбции, обсуждены причины данного эффекта.

Для термодинамического описания процессов будем использовать следующий подход: обозначим входящий органический ион как I_1 , ион исходной минеральной формы как I_2 , а образующийся ассоциат как I_3 , тогда запись ионного обмена с использованием целых чисел моль будет выглядеть следующим образом:



а константа ионного обмена как

$$K_1 = \frac{\bar{a}_1^{z_2} \cdot a_2^{z_1}}{a_1^{z_2} \cdot \bar{a}_2^{z_1}} = \bar{K}_1 \frac{\bar{\gamma}_1^{z_2}}{\bar{\gamma}_2^{z_1}}, \quad (2)$$

где a , C , γ , \bar{a} , \bar{C} , $\bar{\gamma}$ - активность, концентрация и коэффициент активности компонентов в растворе и сорбенте соответственно, z_1 , z_2 - заряды обменивающихся ионов, а \bar{K}_1 - исправленная константа (коэффициент) равновесия. Для получения безразмерных величин констант равновесия концентрации компонентов в обеих фазах выражают в $моль/дм^3$, при этом для сорбента используют величину объема набухания.

Необменная сорбция как стехиометрический процесс может быть записана как



где β - стехиометрический коэффициент необменной сорбции, при этом состав образующегося ассоциата следующий: $\bar{I}_3 \equiv \bar{I}_1(I_1)_\beta$, т.е. он содержит $(\beta+1)$ частицу, из которых одна является противоионом функциональной группы ионообменника, а β частиц поглотились необменно. Константа равновесия необменной сорбции выглядит следующим образом:

$$K_2 = \frac{\bar{c}_3 \bar{\gamma}_3}{(c_1 \gamma_1)^\beta \bar{c}_1 \bar{\gamma}_1} = \bar{K}_2 \frac{\bar{\gamma}_3}{\bar{\gamma}_1} \quad (4)$$

Как видно из уравнений (2) и (4) для нахождения термодинамических констант равновесия помимо рассчитанных из эксперимента величин концентрационных констант (коэффициентов) равновесия и коэффициентов активности ионов в равновесном растворе необходимо знание коэффициентов активности компонентов фазы сорбента, которые могут быть рассчитаны в соответствии со следующими уравнениями:

$$\ln \bar{\gamma}_1 - \ln \bar{\gamma}_1^0 = \int_{Q_0}^Q \frac{\bar{C}_2 d \ln \bar{K}_1 - z_1 \bar{C}_3 d \ln \bar{K}_2 + z_1 d \bar{C}_0}{-Q} = - \int_{Q_0}^Q \frac{\bar{C}_2}{Q} d \ln \bar{K}_1 + \int_{Q_0}^Q \frac{z_1 \bar{C}_3}{Q} d \ln \bar{K}_2 - \int_{Q_0}^Q \frac{z_1}{Q} d \bar{C}_0 \quad (5)$$

$$\ln \bar{\gamma}_2 - \ln \bar{\gamma}_2^0 = \int_{Q_0}^Q \frac{-\bar{C}_1 d \ln \bar{K}_1 - \bar{C}_3 d \ln \bar{K}_1 - z_2 \bar{C}_3 d \ln \bar{K}_2 + z_2 d \bar{C}_0}{-Q} = \int_{Q_0}^Q \frac{(\bar{C}_1 + \bar{C}_3)}{Q} d \ln \bar{K}_1 + \int_{Q_0}^Q \frac{z_2 \bar{C}_3}{Q} d \ln \bar{K}_2 - \int_{Q_0}^Q \frac{z_2}{Q} d \bar{C}_0, \quad (6)$$

$$\ln \bar{\gamma}_3 - \ln \bar{\gamma}_3^0 = \int_{Q_0}^Q \frac{\bar{C}_2 d \ln \bar{K}_1 + z_1 \bar{C}_1 d \ln \bar{K}_2 + z_2 \bar{C}_2 d \ln \bar{K}_2 + z_1 d \bar{C}_0}{-Q} = - \int_{Q_0}^Q \frac{\bar{C}_2}{Q} d \ln \bar{K}_1 - \int_{Q_0}^Q \frac{(z_1 \bar{C}_1 + z_2 \bar{C}_2)}{Q} d \ln \bar{K}_2 - \int_{Q_0}^Q \frac{z_1}{Q} d \bar{C}_0 \quad (7)$$

где $Q = z_1 \bar{C}_1 + z_2 \bar{C}_2 + z_1 \bar{C}_3$ - это состав фазы сорбента, выраженный в эквивалентах, причем и для органического ассоциата учитывается, что он взаимодействует с функциональной группой сорбента одной из поглощенных органических частиц согласно ее заряду z_1 . Интегрирование в уравнениях (5) – (7) ведется в пределах от состояния сравнения до данного состояния. В качестве стандартного состояния можно выбирать один из вариантов, предложенных в литературе [4]. Однако, в качестве отсчетного состояния удобно выбирать равновесие ионообменника в моноионной минеральной форме i с водой, при этом $\bar{C}_i = \text{ПОЕ}$, а $\bar{\gamma}_i = 1$, тогда $\ln \bar{\gamma}_i^0 = 0$.

Коэффициенты активности компонентов фазы сорбента показывают отклонение от исходного состояния сравнения, с одной стороны, и позволяют характеризовать межчастичные взаимодействия в фазе сорбента, с другой стороны [4,5]. Знание этих величин позволяет рассчитать термодинамические константы равновесия, энергетику процесса и т.д.

Для характеристики исследуемых систем рассчитаны коэффициенты равновесия (концентрационные константы) ионообменного поглощения и сверхэквивалентной сорбции фенилаланина из водных растворов в диапазоне температур 293 – 353К. Концентрационная зависимость этих величин представлена для примера при 333 К на рис.2.

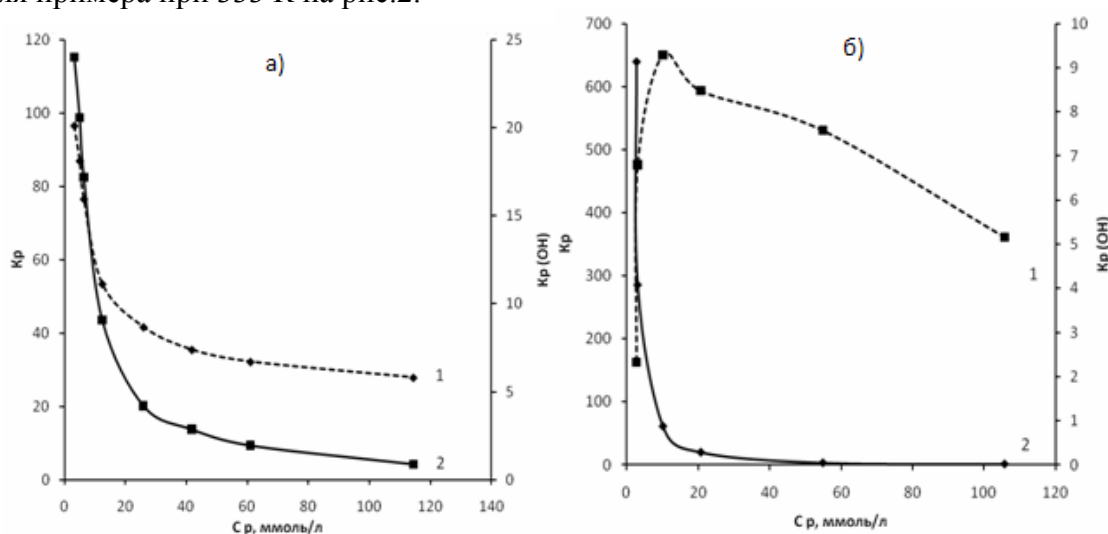


Рис. 2. Зависимости исправленных коэффициентов равновесия 1- ионообменной, 2- необменной сорбции фенилаланина анионообменником АВ-17-8 (а) катионообменником КУ-2-8 (б) при 333К

Для расчета коэффициентов активности компонентов фазы сорбента по уравнениям (5) - (7), полученные зависимости представляли в полиномиальном виде и интегрировали от состояния сравнения до данного состояния. В качестве отсчетного состояния, как указывалось выше, удобно выбрать равновесие ионообменника в моноионной ОН-форме с водой. Зависимость коэффициентов активности компонентов фазы сорбента от концентрации равновесного раствора представлена на рис.3.

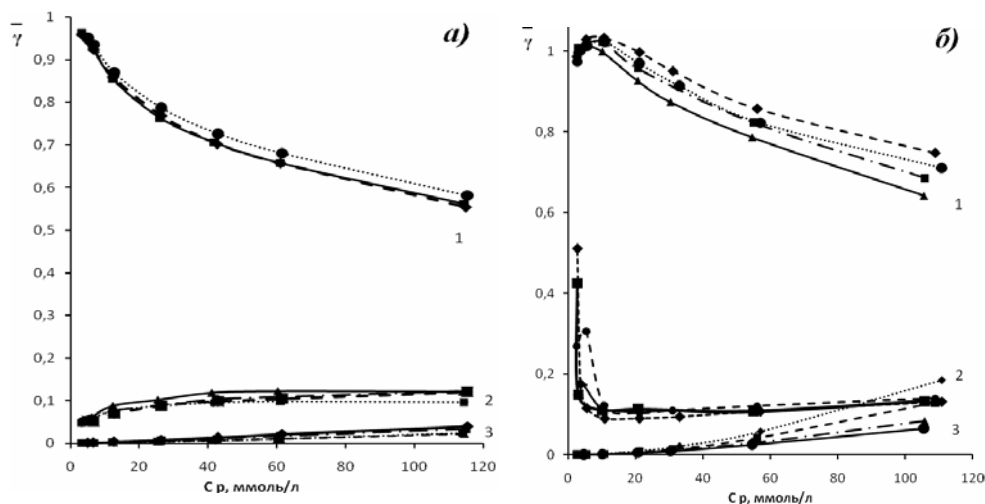


Рис. 3. Зависимости коэффициентов активности компонентов фазы анионообменника АВ-17-8 (а) и катионообменника КУ-2-8 (б) при сорбции фенилаланина из водных растворов в диапазоне температур 293-353К
1 – ОН-ион (или Н-ион), 2 – фенилаланин, 3 – ассоциат фенилаланина

Полученные величины и концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов фазы сорбента можно трактовать следующим образом. Рост коэффициентов активности минеральных ионов исходной ионной формы сорбента (Н или ОН) характеризует отклонение системы от состояния сравнения (моноионной формы ионообменника) в процессе сорбции аминокислот: чем меньше степень заполнения по минеральным ионам, тем дальше система от исходного состояния, тем выше коэффициент активности. Для сорбирующейся аминокислоты наблюдается иная зависимость: при малых концентрациях раствора характерны низкие коэффициенты активности, по мере роста сорбции коэффициент активности аминокислоты растет и стремится к единице, т.к. система приближается к моноионной форме. Для аминокислотных ассоциатов величины коэффициентов активности, вероятно, необходимо трактовать с позиции способности частиц к дополнительным взаимодействиям. Для ассоциатов характерны очень низкие коэффициенты активности, что связано с тем, что в этих крупных образованиях реализованы все возможные связи, и вступать в дополнительные межчастичные взаимодействия ассоциат более не может.

Как видно из рис.3, влияние температурного фактора на коэффициенты активности всех компонентов системы мало, что связано с малым общим влиянием температуры на сорбцию. Интересно отметить, что при детальном рассмотрении влияния повышенной температуры на компоненты системы коэффициенты активности ассоциата в отличие от других частиц уменьшаются, что связано с разрушающим на ассоциат действием теплового движения.

Для выявления влияния ионного обмена и необменного поглощения на состояние частиц в фазе сорбента (на коэффициенты активности компонентов фазы ионообменника) в уравнениях (5)-(7) выделяют слагаемые (термы), которые вносят вклад в величину $\ln \bar{\gamma}$. В результате расчетов установлено, что ионный обмен (первое слагаемое или I терм) больше влияет на коэффициент активности ионообменно закрепленной частицы, при этом влияние необменной сорбции (второе слагаемое или II терм) на закрепившийся противоион мало. Прослеживается четкая концентрационная зависимость влияния ионообменной и необменной составляющих на состояние ассоциата. При низких концентрациях влияние необменного поглощения (II терм) больше, затем оно снижается. Это объясняется тем, что с ростом концентрации раствора содержание ионообменно закрепленного сорбата нарастает и существенно превышает содержание необменно сорбированного вещества, поэтому влияние необменной сорбции на состояние аминокислотного ассоциата падает.

Заключение

В результате исследования сорбции фенилаланина из водных растворов высокоосновным анионообменником АВ-17-8 в ОН-форме и сильнокислотным катионообменником КУ-2-8 в Н-форме установлено, что механизм взаимодействия сорбата и сорбента состоит в ионном обмене в результате перезарядки цвиттериона аминокислоты в анион или катион соответственно и сверхэквивалентной сорбции за счет сорбат-сорбатных взаимодействий. В целом отмечено, что значение ионообменной сорбции на КУ-2-8 выше, а необменного поглощения ниже, чем на АВ-17-8.

Рассчитаны равновесные характеристики сорбции фенилаланина из водных растворов высокоосновным анионообменником АВ-17-8 и сильнокислотным катионообменником КУ-2-8. Показано, что коэффициент активности характеризует как отклонение системы от состояния сравнения, так и меру дополнительных взаимодействий частиц в системе: коэффициент активности минеральных ионов исходной формы сорбента отклоняется от единицы, а ионообменно сорбируемой аминокислоты - стремится к ней; коэффициенты активности аминокислотного ассоциата имеют низкие значения из-за стабильности нового образования и реализации в нем всех межчастичных взаимодействий.

Список литературы

1. Хохлова О.Н. Некоторые особенности термодинамики необменной сорбции фенилаланина анионообменниками различной природы // Журн. физической химии. 2010. Т. 84, № 5. С. 956-959.
2. Хохлова О.Н. Необменная сорбция фенилаланина низкоосновными анионитами / О.Н. Хохлова, В.Ф. Селеменев, Л.В. Кузнецова, В.Ю. Хохлов // Журн. Физ. химии. 2001. Т.75, N11. С. 2002-2006.
3. Петрюченко Т.С., Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф. Влияние температурного фактора на сверхэквивалентную сорбцию фенилаланина анионообменником АВ-17-8 и катионообменником КУ-2-8 // Мат. V Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» («Фрагран-

2010»). Воронеж, 3-7 окт. 2010 г. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2010. С. 777-780.

4. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Наука, 1977. 336 с.

5. Солдатов В.С. Ионнообменные равновесия в многокомпонентных системах / В.С. Солдатов, В.А. Бычкова. Минск: Наука и техника, 1988. 360 с.

Хохлова Оксана Николаевна – доцент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, тел. (4732) 208932

Петрюченко Татьяна Сергеевна – студентка 5 курса, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, тел. (4732) 208932

Khokhlova Oksana N. – associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: okxox@yandex.ru

Petryuchenko Tatyana S. - the student 5 courses of chemical faculty of, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: tati.vrn@gmail.com