

КАЛОРИМЕТРИЯ СОРБЦИИ ИОНОВ АМИНОКИСЛОТ ГЕЛЕВЫМ
АВ-17-8 И МАКРОПОРИСТЫМ АВ-29-12П АНИОНИТАМИ

Флейтута И.И., Перегудов Ю.С., Астапов А.В.

Воронежская государственная технологическая академия

Структура зернистых ионитов играет важную роль при изучении процессов сорбции. Объектами исследования были сильноосновные аниониты гелевой (АВ-17-8) и макропористой (АВ-29-12П) структуры с функциональными группами $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ в OH^- - форме. Для эксперимента были выбраны глутаминовая кислота (Glu) и тирозин (Tyr) в форме двухзарядных ионов Glu^{2-} и Tyr^{2-} , так как готовились при $\text{pH} > 11$. Концентрация анионов аминокислот изменялась от 0,01 до 0,1 моль/дм³. Исследования процессов сорбции проводили на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 при 25° С.

Взаимодействие анионитов АВ-17-8 и АВ-29-12П с ионами Glu^{2-} и Tyr^{2-} во всем концентрационном интервале сопровождается экзотермическим эффектом. Время достижения максимума тепловыделения для гелевого анионита АВ-17-8 резко превышает эту же величину для макропористого анионита АВ-29-12П. Макропористые иониты имеют большую поверхность и улучшенные кинетические свойства. Макропористый анионит содержит переходные поры по сравнению с гелевым, что, вероятно, способствует более высокой скорости обмена протоионов при их замещении органическими ионами, и как, следствие меньшей длительности процесса. Из термокинетических кривых были рассчитаны энтальпии сорбции (ΔH_c) ионов Glu^{2-} и Tyr^{2-} исследованными анионитами. Величина ΔH_c для гелевого анионита АВ-17-8 при концентрации ионов Glu^{2-} и Tyr^{2-} 0,01-0,1 моль/дм³ изменяется следующим образом $\Delta H_c(\text{Glu}^{2-}) < \Delta H_c(\text{Tyr}^{2-})$. Для макропористого анионита АВ-29-12П величина ΔH_c для всего изученного интервала концентраций анионов аминокислот меняется в другом порядке $\Delta H_c(\text{Tyr}^{2-}) < \Delta H_c(\text{Glu}^{2-})$. Величина ΔH_c для ионита АВ-17-8 с ионами Glu^{2-} и Tyr^{2-} возрастает в интервале концентраций 0,01-0,03 моль/дм³. Для концентраций Glu^{2-} и Tyr^{2-} 0,03-0,05 моль/дм³ величина ΔH_c меняется незначительно. Это, вероятно, связано с тем, что наиболее доступные ионогенные группы анионита АВ-17-8 уже прореагировали. С ростом концентрации до 0,05-0,07 моль/дм³ величина ΔH_c снова возрастает и при концентрации 0,07-0,1 моль/дм³ энтальпия сорбции снова меняется незначительно. При переходе к макропористому аниониту АВ-29-12П величины ΔH_c возрастают для концентраций Glu^{2-} и Tyr^{2-} 0,05-0,1 моль/дм³, по сравнению с ионитом АВ-17-8. Большие значения ΔH_c для макропористого анионита АВ-29-12П для указанных концентраций аминокислот можно объяснить

образованием большего количества ассоциатов в фазе ионообменника. Этот вклад увеличивает значение ΔH_c .

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА НА СОРБЦИЮ АМИНОКИСЛОТ
АНИОНИТАМИ АВ-17-8 И АРА-1п

Иванова А.В., Перегудов Ю.С., Астапов А.В.

Воронежская государственная технологическая академия

В работе сделана попытка объяснить влияние количества сшивающего агента на энтальпию сорбции ионов аминокислот сильноосновными анионитами. Анионит АРА-1п содержал 1 % парадивинилбензола, АВ-17-8 — 8 % ДВБ. Функциональными группами ионитов были $[N(CH_3)_3]^+$. Аниониты находились в OH^- форме. Аминокислоты глутаминовая (Glu) и тирозин (Tyr) были в форме анионов Glu^{2-} и Tyr^{2-} , так как готовились при $pH > 11$. Концентрация солей аминокислот менялась в пределах 0,01 – 0,1 моль/дм³.

Тепловые эффекты взаимодействия анионитов с растворами солей аминокислот определяли на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 при 298 К. Погрешность калориметрических измерений не превышала 2 %.

Из результатов калориметрических измерений были получены термокинетические кривые сорбции анионов Glu^{2-} и Tyr^{2-} анионитами АВ-17-8 и АРА-1п. Эти кривые представляют энергию процесса как функцию времени. Процесс сорбции для всех ионитов сопровождается экзотермическим эффектом. На термокинетических кривых имеется один ярко выраженный максимум. Время достижения максимума тепловыделения (τ_{max}) для взаимодействия анионита АРА-1п с ионами Glu^{2-} и Tyr^{2-} характеризуется наименьшими значениями. Увеличение сшивающего агента до 8 % приводит к резкому росту τ_{max} для взаимодействия анионита АВ-17-8 с указанными ионами. Следует отметить, что величина τ_{max} для АВ-17-8 с ионами Glu^{2-} и Tyr^{2-} в большей степени зависит от структуры аминокислоты. Для анионита с 1 % сшивающего агента АРА-1п различие в строении ионов Glu^{2-} и Tyr^{2-} незначительно влияет на τ_{max} . Также было установлено, что длительность процесса сорбции анионов аминокислот увеличивается с ростом количества сшивающего агента в ионите. Процесс быстрее заканчивается для анионита АРА-1п.

Из термокинетических кривых были рассчитаны энтальпии сорбции (ΔH_c). С ростом концентрации Glu^{2-} и Tyr^{2-} величина ΔH_c для АВ-17-8 и АРА-1п увеличивается. Для анионита АРА-1п во всем интервале концентраций ионов аминокислот величина ΔH_c меняется в следующем порядке: