



УДК 542.934:577.112.34

Состояние воды в клиноптилолитовом туфе, содержащем алифатическую аминокислоту

Черенкова Ю.А., Котова Д.Л., Крысанова Т.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 2.06.2009 г.

Аннотация

Исследованы гидратационные свойства природного образца клиноптилолитового туфа и образцов, насыщенных алифатическими аминокислотами (глицином, α -аланином и валином). Выявлено, что наличие аминокислоты в структурной матрице сорбента приводит к уменьшению способности к гидратации клиноптилолитового туфа, вызванному тем, что в ходе сорбции молекулы аминокислоты, заполняя полости и каналы, вытесняют воду из алюмокремнекислородного каркаса.

Ключевые слова: клиноптилолитовый туф, аминокислота, способность к гидратации, ИК-спектроскопия

The hydrate properties of the natural sample of the klynoptilolite tuff and the samples sated with aliphatic amino acids (glycine, α -alanine and valine) are investigated. It is revealed that amino acid presence in a structural matrix of a sorbent leads to reduction of ability to hydration of the klynoptilolite tuff, caused by that the amino acid molecules, filling cavities and channels, supersede water from the aluminiumsiliciumoxygen skeleton in a course sorption.

Key words: klynoptilolite tuff, amino acid, ability to hydration, IR-spectroscopy

Введение

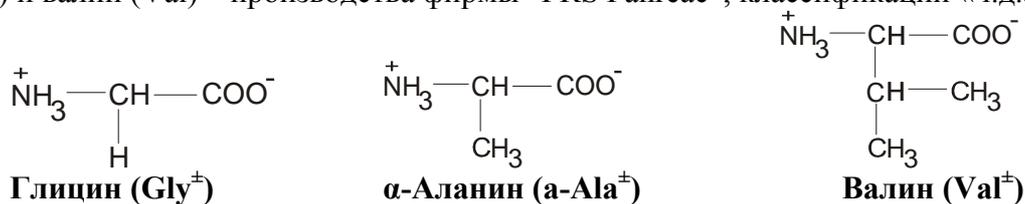
Клиноптилолитовые туфы - это микропористые каркасные алюмосиликаты кристаллической структуры, содержащие каналы и пустоты, занятые катионами и молекулами воды. Они обладают значительной свободой движения, что приводит к ионному обмену и обратимой дегидратации. В литературе [1-3] всесторонне рассматриваются представления о роли воды в структуре и свойствах цеолитовых туфов. Показано, что молекулы воды в клиноптилолитовом туфе играют роль своеобразного «стабилизатора» пористой структуры алюмосиликатного каркаса. Известно [4,5], что одним из факторов, контролирующим и определяющим избирательность сорбции компонентов является способность сорбентов к гидратации. Для понимания сущности процесса гидратации важным является исследование механизма взаимодействия цеолитовых туфов с водой и количественное определение кинетически неоднородного растворителя. Изменение структурных и энергетических характеристик растворителя в фазе сорбента при

сорбции аминокислот обусловлено появлением дополнительных полярных и гидрофобных групп. В настоящей работе представлены результаты изучения изменения гидратационных свойств клиноптилолитового туфа при сорбции алифатических аминокислот глицина (Gly), α -аланина (α -Ala) и валина (Val).

Эксперимент

В качестве сорбента был выбран клиноптилолитовый туф Люльинского месторождения. По данным рентгенофазового анализа исследуемый природный сорбент представляет собой многофазовую смесь, основной фазой которой является клиноптилолит химической формулы $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (68%) [6]. Обменная емкость клиноптилолитового туфа, определенная по сумме вытесненных катионов ионом NH_4^+ , составляет величину 1,90 ммоль/г [7].

В работе использовали алифатические аминокислоты: глицин (Gly), α -аланин (α -Ala) и валин (Val) производства фирмы “PRS Panreac”, классификации «ч.д.а.».



Термический анализ исследуемого образца клиноптилолитового туфа осуществляли на дериватографе системы «Паулик, Паулик и Эрдей». Для одной и той же навески образца одновременно регистрировали интегральную (ТГ) и дифференциальную (ДТГ) кривые изменения массы, и дифференциальную термическую кривую (ДТА) совместно с кривой изменения температуры (Т). Анализ проводили в температурном интервале 293 – 1073 К с постоянной скоростью нагрева. Чувствительность записи кривых ДТА и ДТГ составляла 1/3, (1/5) и 1/10, соответственно. В качестве эталона применяли прокаленный до 1373 К оксид алюминия [8]. Доверительный интервал в определении температур эффектов и изменения массы с надежностью 95% составил соответственно $\pm 2,5^\circ\text{C}$ и $\pm 0,5$ мг.

Сорбцию аминокислот на клиноптилолитовом туфе изучали при температуре 295 К в статических условиях методом переменных концентраций. Использовали фракцию сорбента с диаметром частиц 0,02 – 0,06 мм.

Изучение закономерности взаимодействия воды клиноптилолитовым туфом до и после сорбции аминокислоты проводили методом изопиестирования при температуре $295 \pm 1\text{K}$ в интервале активности паров воды (a_w) 0,110 – 0,990. Образцы сорбента приводили в изопиестическое равновесие с насыщенными растворами солей, для которых известна активность молекул воды в паре [9]. Время, в течение которого устанавливалось изопиестическое равновесие в системе вода – клиноптилолитовый туф, зависело от активности растворителя и составляло от 2 до 10 суток. Контроль над достижением равновесия и определение количества поглощенной воды осуществляли методом гравиметрии по изменению массы препарата.

В качестве контрольного метода использовали ИК-спектроскопию. ИК-спектры регистрировали на спектрометре “Specord 75-IR” в интервале частот 400-4000 cm^{-1} . Ошибка метода составляла 1-3%. Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные литературы [10-12].

Обсуждение результатов

Методами дифференциального термического анализа и термогравиметрии установлено, что дегидратация природного минерала сопровождается на ДТА кривой двумя эндотермическими эффектами в области температур 333–563 К и 583–673 К. При этом на кривой изменения массы наблюдается две ступени. Согласно полученным данным процесс дегидратации клиноптилолитового туфа реализуется в две стадии, что свидетельствует о присутствии в природном сорбенте кинетически неоднородного растворителя. Установлено, что полное удаление воды (16,2%) из сорбента происходит без заметных изменений его кристаллической структуры. Следует отметить, что при нагревании образца до 1073 К на кривой ДТА экзотермического эффекта не обнаружено, что может быть связано с протеканием медленного процесса аморфизации цеолитовой породы. Полученные результаты подтверждают литературные данные [13] о высокой термической стойкости клиноптилолита, основного минерала исследуемого цеолитового туфа.

На рис.1 приведена изотерма взаимодействия молекул воды с природным образцом клиноптилолитового туфа, представляющая собой зависимость количества поглощенных молекул воды (Q) от активности растворителя (a_w). Изотерма имеет S-образный вид, что указывает на полимолекулярный характер сорбции растворителя. Ход сорбционного процесса для различных сорбентов, отвечающий подобным кривым, описан в работах [14,15]. В области средней активности воды на кривой отмечается плато. Увеличение относительного давления водяного пара приводит к росту количества поглощенной воды, что может быть связано с капиллярной конденсацией растворителя в переходных порах. При активности воды 0,990 цеолитовый туф сорбирует 5,72 ммоль воды на 1,00 г сорбента. Удельная поверхность ($S_{уд}$), определенная по изотерме паров воды, составила величину 107,9 м²/г.

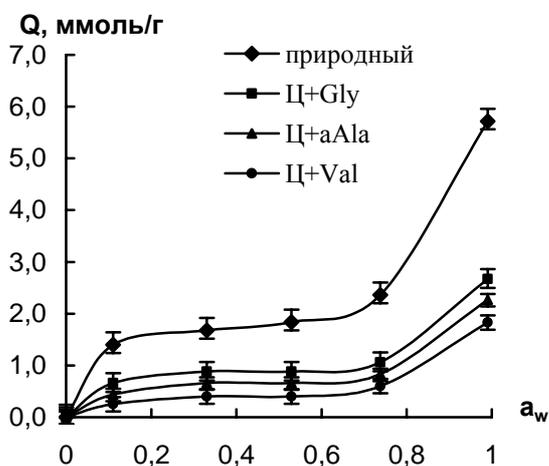


Рис.1 Изотермы поглощения молекул воды клиноптилолитовым туфом

Исследование ИК-спектра исходного образца клиноптилолитового туфа показало, что он характеризуется следующими полосами поглощения: 456, 574, 759, 1041 см⁻¹. Эти полосы относятся к колебаниям связей Si-O(Al) и Al-O(Si) в тетраэдрах, объединенных в алюмокремнекислородный каркас. Колебания связи Si-O(Al), обусловленные внутренними деформационными и антисимметричными валентными колебаниями, проявляются при 456 см⁻¹ и 1041 см⁻¹. Полоса поглощения при 759 см⁻¹ обусловлена симметричными валентными колебаниями

связи Si - O. Максимум поглощения при 574 см^{-1} относится к колебаниям цепочек алюмокремнекислородных тетраэдров. На ИК-спектре клиноптилолитового туфа в области $3800\text{-}3400 \text{ см}^{-1}$ регистрируется ряд четко выраженных полос при 3736 , 3612 и 3430 см^{-1} , отвечающих валентным колебаниям воды. Полоса поглощения при 3736 см^{-1} характеризует адсорбированные молекулы воды. Максимум поглощения при 3612 см^{-1} относится к валентным колебаниям ОН-групп, связанных с атомом Al в каркасе сорбента. Поглощение при 3430 см^{-1} характеризует колебания молекул воды с двумя и тремя водородными связями. Деформационные колебания молекул воды, входящих в состав природного туфа, наблюдаются при 1646 см^{-1} .

Отмечено изменение гидратационных характеристик природного минерала, содержащего аминокислоту. Полученные для образцов клиноптилолитового туфа, содержащих аминокислоты, изотермы сорбции паров воды сохраняют S-образную форму (рис.1), характерную для полимолекулярной адсорбции растворителя.

Внедрение аминокислоты вызывает уменьшение способности клиноптилолитового туфа к гидратации во всем исследуемом интервале a_w . Для сорбента, содержащего аминокислоту характерна меньшая зависимость величины сорбции от активности растворителя в области низкой и средней активности паров воды. Определено, что сорбция глицина, α -аланина и валина приводит к уменьшению количества поглощенной воды сорбентом в области высокой активности паров воды соответственно в 2,0; 2,5 и 3,2 раза. Это связано с тем, что в ходе сорбции молекулы аминокислоты, заполняя полости и каналы, вытесняют воду из сорбента. По сорбционной способности к молекулам воды образцы клиноптилолитового туфа располагаются в следующем ряду: исх.образец > к.т.+Gly > к.т.+ α -Ala > к.т.+Val, который совпадает с рядом гидрофобности аминокислот [16].

Экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что при одном и том же количестве воды ($\text{ммоль}_w/\text{г}$) ее активность значительно различается для исходного сорбента и содержащего аминокислоту. При поглощении 1 ммоль H_2O на грамм природного сорбента активность растворителя в паре составляет приблизительно величину 0,11, тогда как при поглощении того же количества воды одним граммом клиноптилолитового туфа, содержащего алифатическую аминокислоту, активность растворителя в паре приближается к величине предельного набухания, что обосновано перераспределением молекул воды при сорбции аминокислот.

Наличие в клиноптилолитовом туфе, содержащем аминокислоту, энергетически неравноценных центров гидратации (отрицательный заряд алюмокремнекислородного каркаса, гидрофобные и гидрофильные группы аминокислот) приводит к формированию в сорбенте структуры воды с неравноценными межмолекулярными связями. Сорбция аминокислот клиноптилолитовым туфом обуславливает изменение состояния центров гидратации и структуры растворителя. Присутствие аминокислоты приводит к смещению полос валентных колебаний воды, изменению их ширины и интенсивности. Наиболее чувствительными к модификации водородных связей являются полосы валентных колебаний групп ОН в области $3800\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$. О перераспределении и образовании новых Н-связей в системе клиноптилолитовый туф-вода-аминокислота указывают дополнительные полосы поглощения в интервале $3700\text{-}2300 \text{ см}^{-1}$. Появление полос поглощения в области $2600\text{-}2420 \text{ см}^{-1}$ предполагает образование связи между молекулами H_2O и COO^- -группы аминокислот. В пользу образования ассоциатов «вода...вода» вблизи $-\text{COO}^- \dots \text{NH}_3^+$ свидетельствует максимум поглощения в диапазоне $3150\text{-}3100 \text{ см}^{-1}$. Наличие слабо ассоциированных молекул H_2O вблизи углеводородного радикала аминокислоты характеризуется появлением максимума в

области 3590-3440 см⁻¹. Относительное уширение полос поглощения в интервале 3680 - 3340 см⁻¹ на фоне уменьшения количества воды в сорбенте, содержащем аминокислоту, свидетельствует об увеличении доли молекул H₂O с ослабленными водородными связями.

Заключение

Значительные различия в способности к гидратации природного клиноптилолитового туфа и содержащего аминокислоту обусловлены появлением энергетически неравноценных активных центров в матрице сорбента, а также образованием дополнительных связей в результате нековалентного взаимодействия в системе цеолитовый туф – аминокислота с участием молекул воды.

Список литературы

1. Челищев Н.Ф., Бернштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М.: Недра, 1987. – 176 с.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Изд-во “Мир”, 1976. – 760с.
3. Белицкий И.А., Габуда С.П. Новый взгляд на роль молекул воды в кристаллохимии цеолитов // Природные цеолиты: сб. науч. тр. симпозиума по исследованию физико-химических свойств природных цеолитов, Тбилиси, 29-31 окт. 1976 г. – Мецниереба, 1976. – С. 63-71.
4. Кац Б.М., Малиновский Е.К., Галицкая Н.Б. Равновесие и кинетика адсорбции паров воды винилпиридиновыми анионитами // Коллоид. журн. – 1986. – Т. 48, № 1. – С. 39 – 44.
5. Kisler J.M., Stevens G.W., O'Connor A.J. Mesoporous molecular sieves as adsorbents for bioseparations // 13th Intern. Zeolite Conf., Recent Res. Rep, 18-R-08, Montpellier, Groupe Français des Zéolithes, 2001. – P. 82-91.
6. Черенкова Ю.А., Котова Д.Л., До Тхи Лонг, Крысанова Т.А., Бекетов Б.Н., Братусь Е.А. Сорбционные и физико-химические свойства цеолита месторождения Приполярного Урала Югры // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т.6. Вып.6. Ч.4. – С.1455-1459.
7. Богданова В.И., Белицкий И.А., Предеина Л.М., Галай Г.И., Дробот И.В. Определение ионообменной емкости цеолитсодержащей породы по сумме вытесненных из нее обменных катионов // Инструкция № 25, Комитет РФ по геологии и использованию недр, НСОММИ, –Новосибирск, 1993. – 16 с.
8. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов – М.: Наука, 2002. – 156 с.
9. Киргинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем – Новосибирск: Наука, 1976. – 200 с.
10. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. К.: Наукова думка, 1975. –350с.
11. Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. Москва: Мир, 1987. 188 с.
12. Lin Vien, Colthup N.B., Fateley W.G., Grasseli J.G. San Diego: Academic Press, Inc., 1991
13. Цицишвили Г.В. Статья о цеолитах // Журнал физической химии. –1972. –Т. 46, № 3. –С. 16-19.

14. Галабова И.М., Харалампиев Г.А., Петкова Л.Н. Адсорбция водяных паров на ионообменных формах Болгарского клиноптилолита // Природные цеолиты. Труды Советско-Болгарского симпозиума по исследованию физико-химических свойств природных цеолитов – 1979. – С. 89-96.

15. Цицишвили Г.В., Барнабишвили Д.Н., Гогодзе Н.И., Долидзе Л.Ш. Исследование сорбции паров воды, бензола и н-гексана на природных цеолитах // Природные цеолиты. Труды Советско-Болгарского симпозиума по исследованию физико-химических свойств природных цеолитов – 1979. – С. 251-256.

16. Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г., Тарасова Г.Н. Использование молекулярных дескрипторов для оценки гидрофобности молекул кристаллических аминокислот и пептидов // Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины: тез. докл. V Международной науч. конф, Иваново, 23-26 сент. 2008 г. – М., 2008. – С.239.

Черенкова Юлия Александровна – к.х.н., инженер кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (4732) 208-932

Котова Диана Липатьевна - д.х.н., проф. кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Крысанова Татьяна Анатольевна – к.х.н., доц. кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Cherenkova Julia A.- the engineer of department of analytical chemistry, the Voronezh State University, e-mail: Cher_Uly@mail.ru

Kotova Diana L - the professor of department of analytical chemistry, The Voronezh State University, Voronezh

Krysanova Tatyana A. - the lecturer of department of analytical chemistry, The Voronezh State University, Voronezh, e-mail: kris_SL_TN@mail.ru