

УДК 541.08+532.771 (575.2)(04)

АДСОРБЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЕ УГЛЯ КАРА-КЕЧЕС.О. Карабаев, И.П. Гайнуллина, А.В. Харченко

Исследована изотермическая адсорбция глицина, мочевины и D-глюкозы из водных растворов на гуминовой кислоте угля Кара-Кече. Установлена мономолекулярная адсорбция низкомолекулярных органических лигандов из водных растворов на поверхности гуминовой кислоты. Определены параметры уравнения Ленгмюра.

Ключевые слова: адсорбция; уравнение Ленгмюра; относительный поверхностный избыток Гиббса.

Одним из интенсивно развивающихся направлений современной физической химии поверхностных явлений и дисперсных систем является анализ сложных органических матриц – продуктов жизнедеятельности и распада живых организмов. Важным представителем таких объектов являются гуминовые кислоты, специфика которых состоит в нестехиометричности состава, нерегулярности строения, гетерогенности структурных элементов. Для гуминовых кислот понятие молекулы трансформируется в молекулярный ансамбль, каждый параметр которого описывается распределением [1]. Умение предсказывать связывающие свойства гуминовых кислот будет способствовать их применению для синтеза новых композиционных материалов с заданными свойствами и решения специальных задач экологической безопасности.

Целью настоящей работы является исследование изотермической адсорбции низкомолекулярных органических лигандов с положительными и отрицательными отклонениями от идеальности на гуминовой кислоте.

Эксперимент. В работе использовался образец гуминовой кислоты, выделенный по методу Орлова из бурого угля Кара-Кече [2, с. 158–161]. Физико-химическая характеристика исследуемого образца гуминовой кислоты, описание морфологии поверхности адсорбента представлены в работах [3, с. 161, 164; 4, с. 174–177].

В качестве адсорбатов выбраны низкомолекулярные органические лиганды, участвующие в метаболизме биохимических систем и характеризующиеся различным типом отклонений от идеальности в жидких фазах. Так, в водных растворах мочевины и глицина наблюдаются положительные

отклонения от идеальности, приводящие к формированию автоизбытков для каждого из компонентов бинарного раствора [5; 6, с. 224–229]. Вместе с тем, в водных растворах D-глюкозы в результате отрицательных отклонений от идеальности образуются гетероассоциаты между компонентами бинарного раствора [5; 7, с. 125–131].

Адсорбционное равновесие на границе “водный раствор низкомолекулярного органического лиганда/гуминовая кислота” устанавливалось в суховоздушном термостате ТС – 80М при $298 \text{ K} \pm 0,1 \text{ K}$ в течение 24 часов. Для этого твердый адсорбент (гуминовую кислоту) в количестве 0,1 г вносили в одинаковые объемы (50 мл) водного раствора адсорбата заданного состава и встряхивали каждые 10 мин в течение первых двух часов. После установления адсорбционного равновесия фазы разделяли центрифугированием на центрифуге марки ОС-М6 при 4000 об/мин. Время центрифугирования составляло 15 мин. Полнота отделения водных растворов глицина, мочевины, D-глюкозы от частиц гуминовой кислоты обеспечивалась применением шприцевого фильтра с диаметром пор 0,5 мкм.

Концентрация глицина в водных растворах до и после адсорбции на гуминовой кислоте устанавливалась методом электропроводности. Для этого использовался измеритель L, C, R цифровой Е7-8, представляющий собой мост переменного тока с раздельной компенсацией активной и емкостной составляющих импеданса. Измерение проводимости растворов осуществляли в электрохимической ячейке с платиновыми электродами. Частота переменного тока составляла 1000 Гц. Постоянную электрохимической ячейки определяли по стандартам Джонса и Брэдшоу [8, с. 108–110].

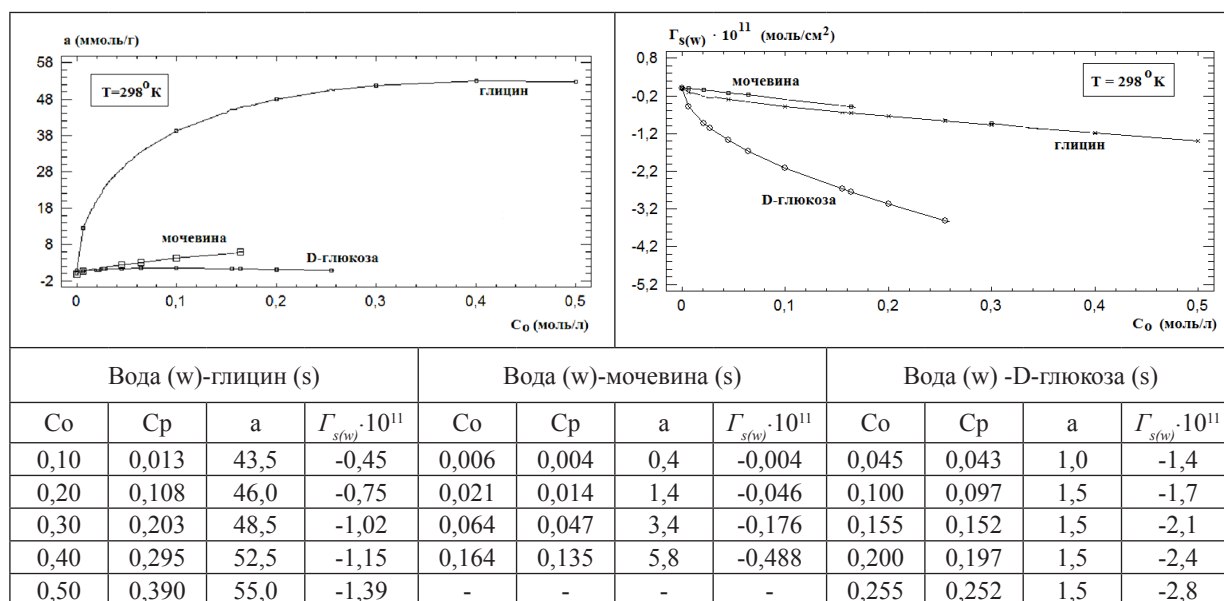


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции низкомолекулярных органических лигандов из водных растворов на гуминовой кислоте из угля Кара-Кече

Концентрацию D-глюкозы в водных растворах определял и поляриметрическим методом при использовании кругового поляриметра СМ-3 с точностью ± 0,04° измерения угла вращения плоскости поляризации для D-линии натрия с длиной волны λ = 589 нм. Концентрацию мочевины в водных растворах определяли хроматографически на высокоэффективном жидкостном хроматографе JASCO-HPLC. Использовали хроматографическую колонку длиной 25 см и диаметром 4,6 мм, заполненную сорбентом с размером зерен до 0,5 мкм. В качестве подвижной фазы использовали ацетонитрил и воду в соотношении 1:1. Для измерений использовали спектрофотометрический УФ-детектор на длине волны 200 нм.

Величины адсорбции глицина, мочевины и D-глюкозы из соответствующих водных растворов на гуминовой кислоте угля Кара-Кече рассчитывали по формуле [9]

$$a = \frac{(c_0 - c_p) \cdot V}{m} \cdot 1000, \quad (1)$$

где c₀ и c_p – начальные и равновесные концентрации адсорбата, М; V – объем раствора, из которого происходит адсорбция, л; m – количество адсорбента, г; 1000 – переводной множитель, применяемый для перевода полученных величин в ммоль/г.

Результаты экспериментальных определений адсорбции на границе “водный раствор адсорбата / гуминовая кислота” приведены на рисунке 1.

На этом же рисунке представлены относительные поверхностные избытки на границе “водный

раствор адсорбата/газ”, рассчитанные по уравнению Гиббса [9] из данных о поверхностном натяжении и активностей компонентов бинарного раствора, взятых в [5, 6].

Обсуждение результатов. На рисунке 1 видно, что в ряду исследуемых водных растворов низкомолекулярных органических лигандов глицин наиболее эффективно адсорбируется на гуминовой кислоте по сравнению с мочевиной и D-глюкозой:

$$a_{\text{глицин}} \geq a_{\text{мочевина}} > a_{\text{глюкоза}} \quad (2)$$

Вместе с тем, данные рисунка 1 для относительных поверхностных избытков Гиббса на границе “водный раствор адсорбата/газ” указывают на то, что глицин, мочевина и D-глюкоза в водных растворах являются поверхностно инактивными соединениями. Причем, в этом случае реализуется ряд, обусловленный, с одной стороны, биполярной природой глицина и мочевины, а с другой – образованием моногидрата глюкозы [7]:

$$\Gamma_{\text{глицин (вода)}} \geq \Gamma_{\text{мочевина (вода)}} > \Gamma_{\text{глюкоза (вода)}} \quad (3)$$

Очевидно, что обращение рядов связано с интенсивностью направленных межмолекулярных взаимодействий поверхностно неактивных (на границе “водный раствор адсорбата/газ”) глицина, мочевины и D-глюкозы с функциональными группами гуминовой кислоты, находящейся в твердой фазе.

Для определения механизма адсорбции исследуемых низкомолекулярных органических лигандов на гуминовой кислоте из угля Кара-Кече величины адсорбции были рассмотрены в рамках представлений о мономолекулярной, полимолеку-

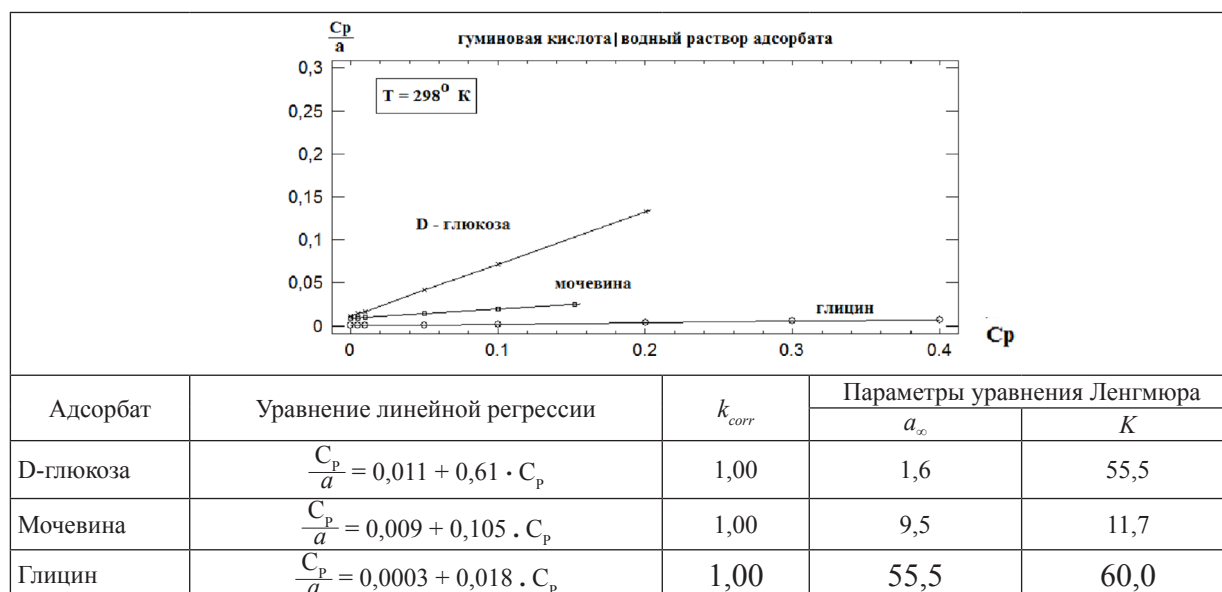


Рисунок 2 – Зависимости величин адсорбции низкомолекулярных органических лигандов на гуминовой кислоте из угля Кара-Кече от составов водных растворов адсорбатов в координатах уравнения Ленгмюра

лярной адсорбции и объемном заполнении микропор адсорбента с использованием уравнений Ленгмюра, БЭТ и Дубинина – Радужкевича [9]. Анализ показал, что в рассматриваемых системах реализуется ленгмюровский тип адсорбции. Соответствующие параметры мономолекулярной адсорбции, определенные в координатах уравнения Ленгмюра, представлены на рисунке 2.

Необходимо отметить, что сделанный вывод о мономолекулярной адсорбции глицина, мочевины и Д-глюкозы из водных растворов на гуминовой кислоте угля Кара-Кече соответствует установленной морфологии поверхности адсорбента, природе основных функциональных групп на его поверхности [4].

Таким образом, гуминовая кислота из угля Кара-Кече является наиболее эффективным адсорбентом глицина из водных растворов по сравнению с мочевиной и Д-глюкозой. Во всех случаях реализуется мономолекулярный механизм адсорбции, обусловленный направленными межмолекулярными взаимодействиями низкомолекулярных органических лигандов с функциональными группами на поверхности адсорбента.

Литература

1. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... д-ра хим. наук / И.В. Перминова. М.: МГУ, 2000. 359 с.
2. Карабаев С.О. Техническая характеристика угля Кара-Кече / С.О. Карабаев, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина и др. // Вестник КРСУ. 2010. Т. 10. № 10.
3. Карабаев С.О. Выделение и анализ гуминовой кислоты из угля Кара-Кече / С.О. Карабаев, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина и др. // Вестник КРСУ. 2010. Т. 10. № 10.
4. Харченко А.В. Гуминовая кислота, гумин угля Кара-Кече: морфология поверхности, физико-химическая характеристика / А.В. Харченко, С.О. Карабаев, В.П. Макаров и др. // Вестник КРСУ. 2012. Т. 12. № 5.
5. Карабаев С.О. Эффекты избирательной сольватации ионов и неэлектролитов в бинарных растворителях / С.О. Карабаев, А.А. Пендин. Бишкек: КГНУ, 2001. 121 с.
6. Волковская М.В. Характеристика локальных микронеоднородностей в водных растворах аминокислот методом избыточных термодинамических функций / М.В. Волковская // Вестник КНУ. 2007. Сер. 5. Вып. 1.
7. Карабаев С.О. Влияние ионов с однопипным термом основного состояния (1S0) на мутаротацию Д-глюкозы в водных растворах / С.О. Карабаев, И.П. Гайнуллина, А.В. Бушуева и др. // Вестник КРСУ. 2008. Т. 8. № 12.
8. Харченко А.В. Применение метода электропроводности для оценки чистоты гуминовой кислоты из угля Кара-Кече / А.В. Харченко // Вестник КНУ. 2010. Вып. 1. Сер. 3.
9. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. М.: Химия, 1988. 464 с.