

ОмГУ им. Ф.М. Достоевского
Кафедра неорганической химии

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И АМИНОКИСЛОТ



Головченко К. К.
2 курс, ХХМ-601-О
Научный руководитель:
Голованова О.А., проф.,
д.г.-м.н.

Омск 2018

Актуальность Фосфаты кальция

Физиогенные



Патогенные



Камень слюнных желез

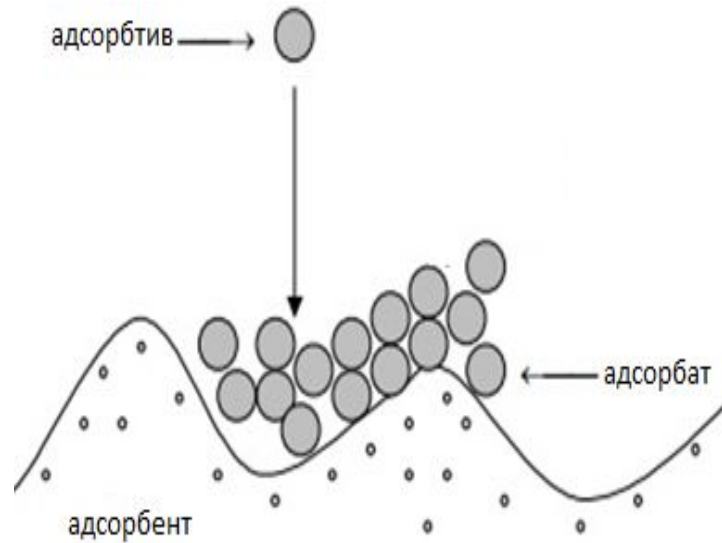


Схема процесса адсорбции

Цель:

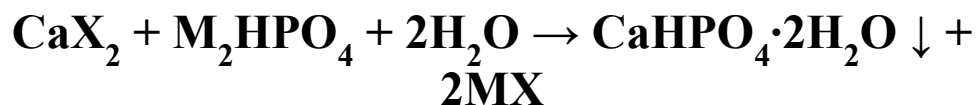
исследовать адсорбционно-десорбционные взаимодействия аминокислот с фосфатами кальция и их смесями при варьировании рН раствора.

Задачи:

- Синтез брушита и гидроксилапатита, изучение их свойств;
- Изучение адсорбционного взаимодействия аминокислот на поверхности брушита и гидроксилапатита;
- Установление десорбционного взаимодействия аминокислот с поверхностями брушита и гидроксилапатита;
- Определение адсорбционно-десорбционного взаимодействия аминокислот с поверхностями смесей на основе брушита и гидроксилапатита.

Схема синтеза брушита

Основная реакция:



Условия эксперимента:

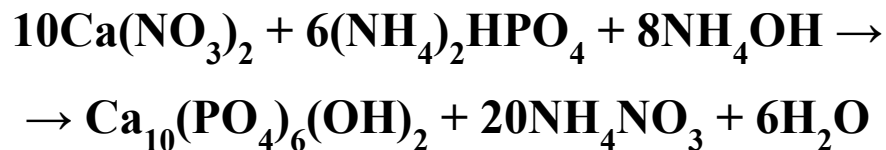
$C[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2] = 83,5$ ммоль/л;

$C[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 50$ ммоль/л;

$\text{pH} = 5.50 (\pm 0.05)$; время кристаллизации - 48 ч.

Схема синтеза гидроксилапатита

Основная реакция:



Условия эксперимента:

$C[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2] = 83,5$ ммоль/л;

$C[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 50$ ммоль/л;

$\text{pH} = 12.00 (\pm 0.05)$; время кристаллизации - 48 ч.

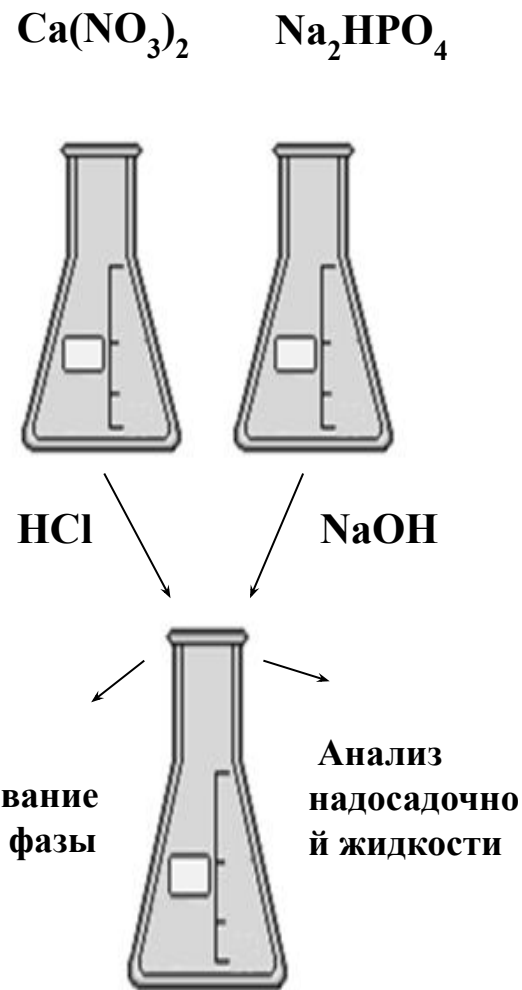


Схема эксперимента

Схема адсорбционного эксперимента

Условия эксперимента:

$C(АК) = 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30$ ммоль/л;

$pH = 5.00, 5.50, 6.00, 7.00, 7.50, 8.00 (\pm 0.05)$;

время контакта- 48 ч.

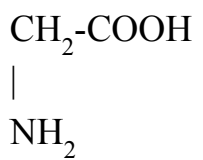
Схема десорбционного эксперимента

Условия эксперимента:

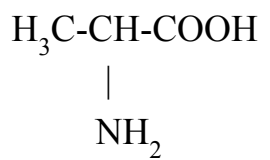
$pH = 5.00 \div 8.00 (\pm 0.05)$; время контакта- 7 дн.

Аминокислоты:

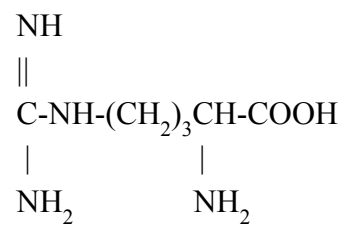
Глицин



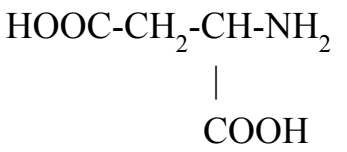
Аланин



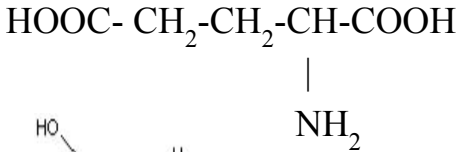
Аргинин



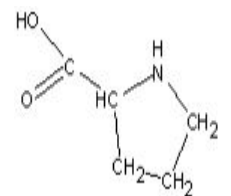
Аспарагиновая кислота



Глутаминовая кислота

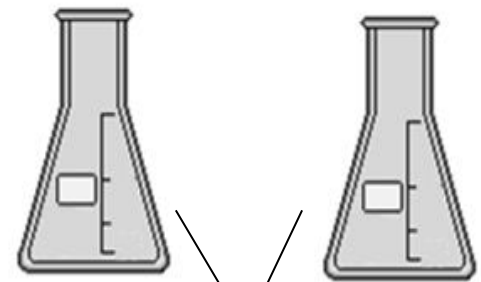


Пролин



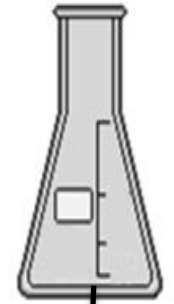
Твердая фаза

Раствор

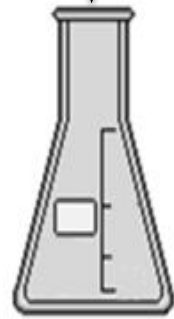


HCl

NaOH



30-минутное встряхивание



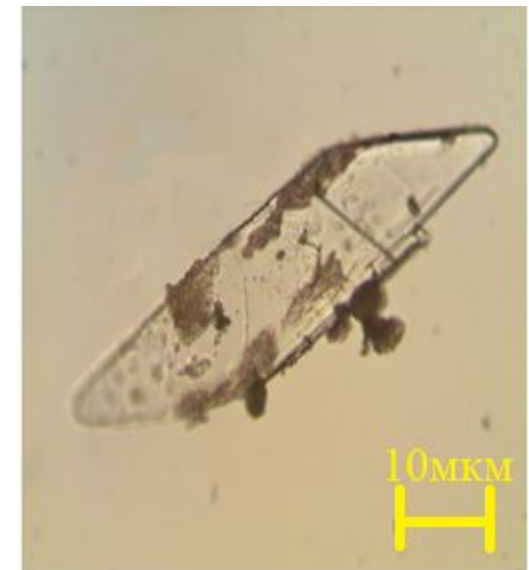
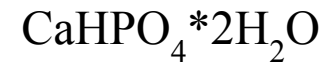
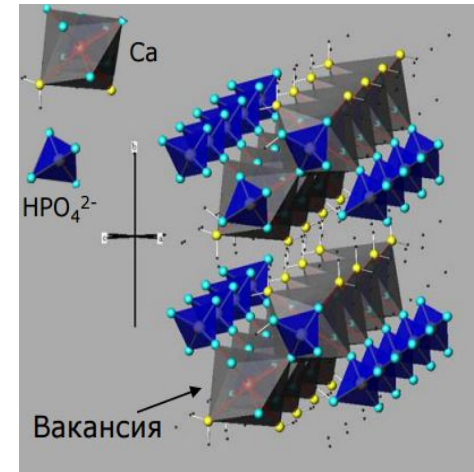
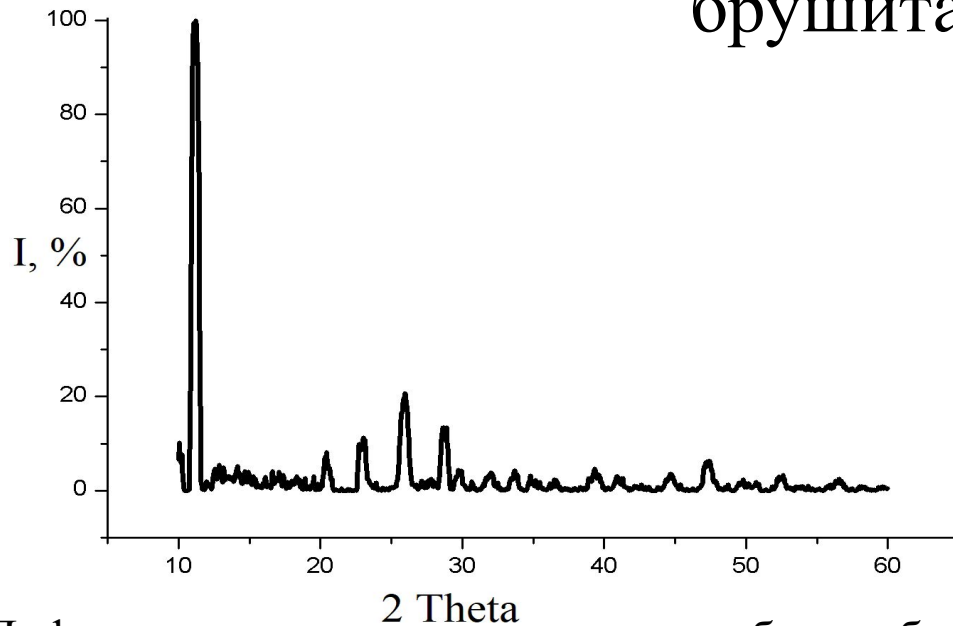
Исследование твердой фазы

Анализ надосадочной жидкости

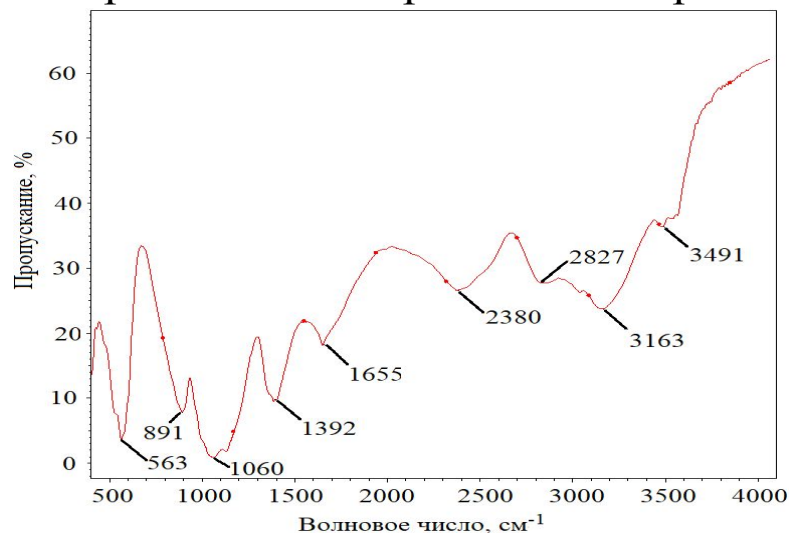
Схема эксперимента

Метод	Решаемые задачи
Рентгенофазовый анализ	Качественное и количественное определение фазового состава образца, расчет параметров кристаллической решетки вещества
ИК-Фурье-спектроскопия	Характеристика минеральной составляющей образца, определение наличия $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$, OH^- , CO_3^{2-} , молекул воды
Оптическая микроскопия	Исследование морфологии твердой фазы
БЭТ	Определение удельной площади поверхности
Капиллярный анализ	Определение знака заряда поверхности
Электрофорез	Определения ξ -потенциала и знака заряда частиц золь образцов
Термогравиметрический анализ	Исследование термохимических превращений образцов
Титриметрический анализ	Определение содержания Ca^{2+} в растворе
Спектрофотометрический анализ	Определение содержания аминокислот и PO_4^{3-} в растворе
Потенциометрический анализ	Определение содержания H^+ в растворе

Результаты РФА, ИК и оптической спектроскопии брушита

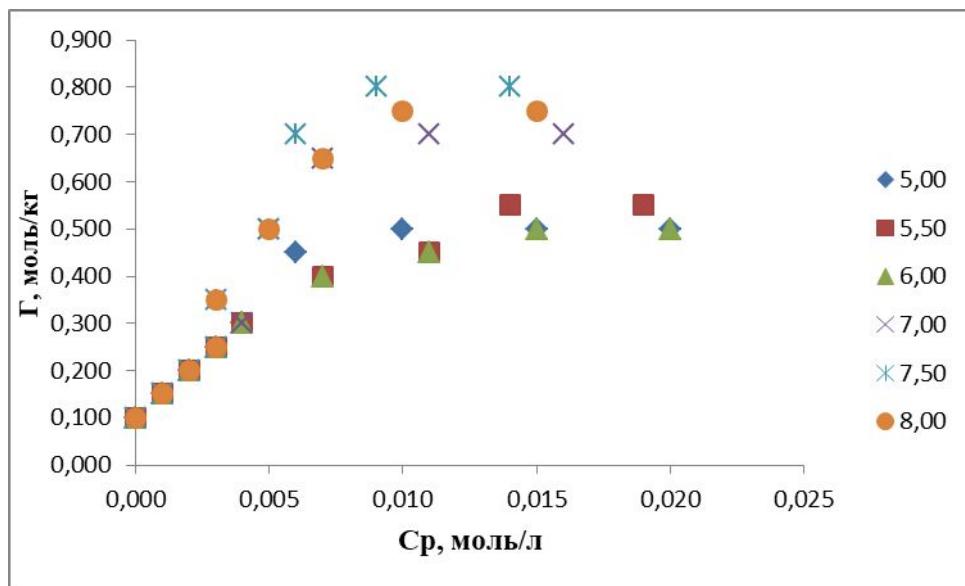


Фотография образца брушита 7



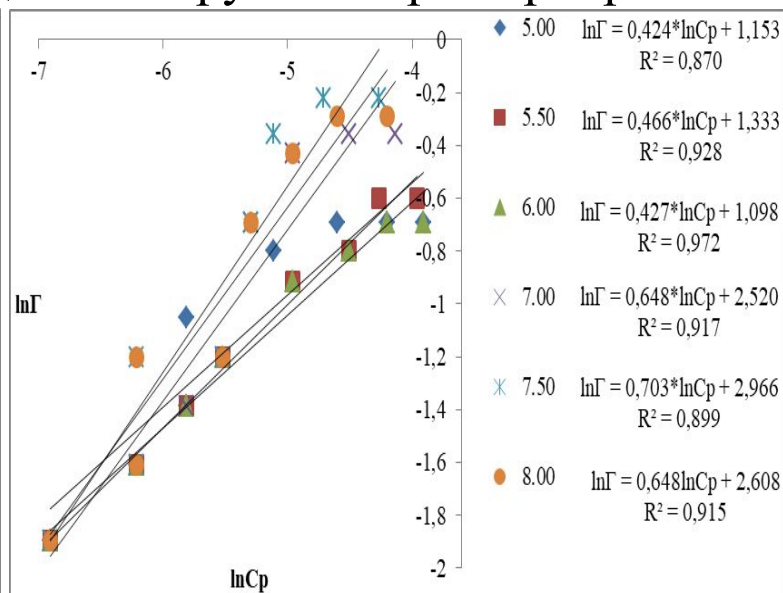
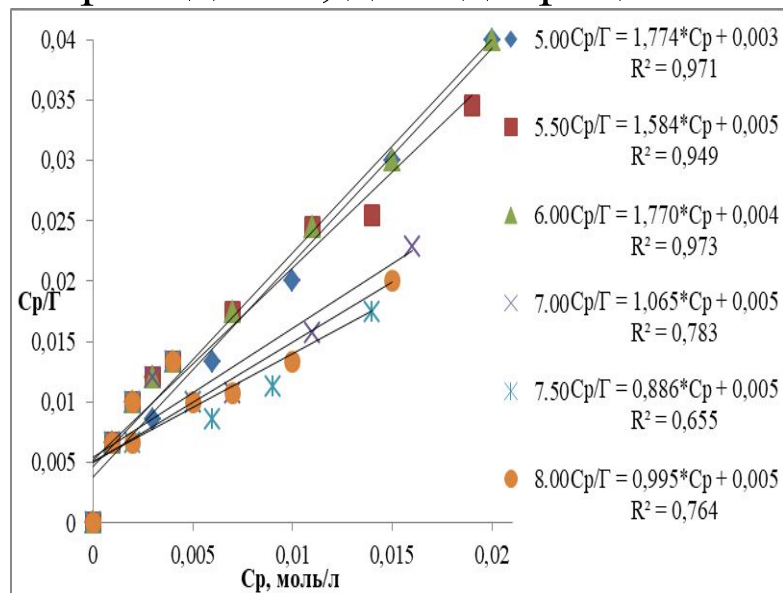
ИК-спектр образца брушита

Адсорбционный эксперимент глицина на брушите

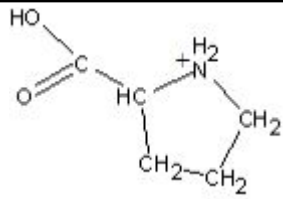


Зависимость адсорбции глицина на брушите от варьирования их концентрации

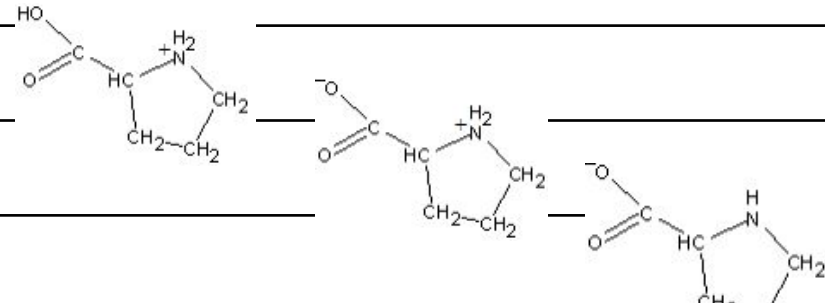
Линейные изотермы адсорбции, описываемые моделями Лэнгмюра и Фрейндлиха, для адсорбции глицина на брушите при варьировании рН



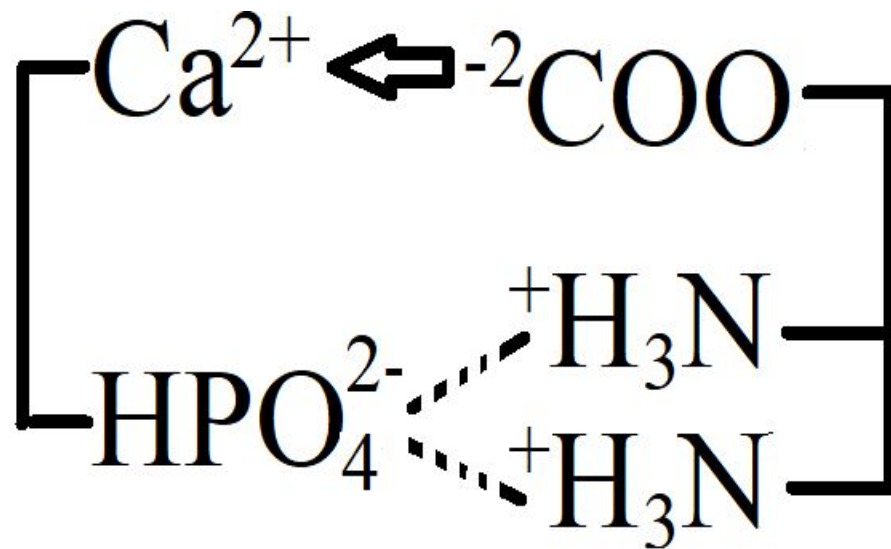
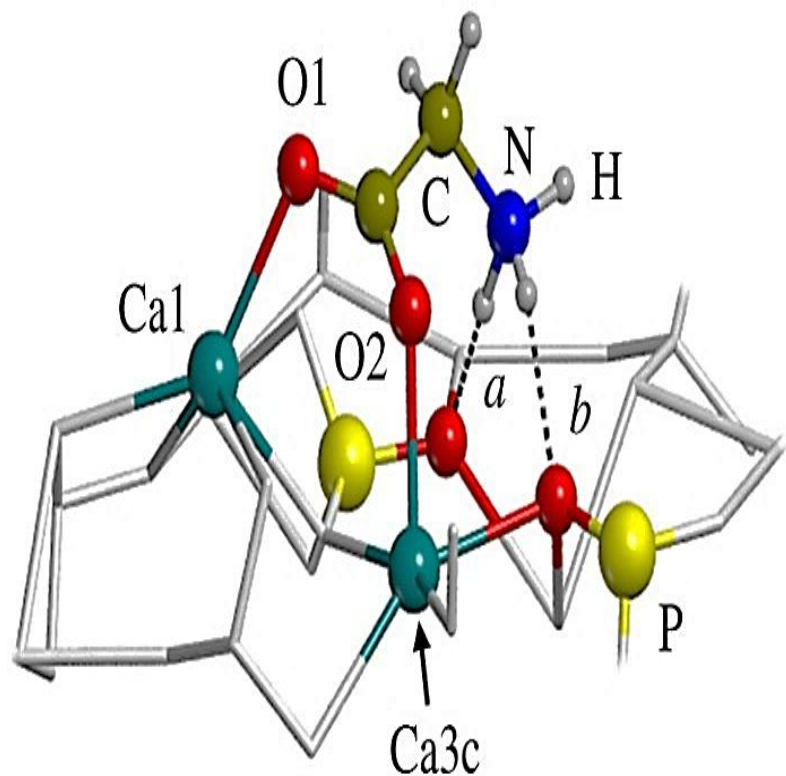
Адсорбционный эксперимент аминокислот на брусците

Аминокислота	$\Gamma_{\text{макс}}^?$ МОЛЬ/КГ	$\text{pH}_{\text{макс}}$	R^2		ИЭТ	Заряд АК	Ионные формы
			Лэнгмюра	Фрейндлиха			
Глицин	0,800	7,50	0,655	0,899	6,20	-1	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$
Аланин	0,550	7,50	0,983	0,980	6,11	-1	$\text{NH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COO}^-$
Аспарагиновая кислота	0,550	7,50	0,880	0,973	2,98	-1	$^- \text{OOC-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COO}^-$
Глутаминовая кислота	0,850	7,50	0,863	0,936	3,09	-1	$^- \text{OOC}-(\text{CH}_2)_2\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COO}^-$
Аргинин	0,600	8,00	0,826	0,800	10,76	+1	$\text{H}_2\text{N}^+=\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COO}^-$
Пролин	0,350	5,00	0,971	0,888	6,30	+1	

Значение знака заряда поверхности брусита в присутствии аминокислот

Аминокислота	pH	Знак заряда поверхности	Ионные формы
Без аминокислоты	5,00	+	$\left[\begin{array}{l} \text{Ca}^{2+} \\ \text{HPO}_4^{2-} \end{array} \right]$
	6,50	+	
	8,00	+	
Глицин	5,00	+	$+\text{NH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$
	6,50	+	$+\text{NH}_3-\text{CH}_2-\text{COO}^-$
	8,00	+	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$
Аланин	5,00	+	$+\text{NH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$
	6,50	+	$+\text{NH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}^-$
	8,00	+	$\text{NH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}^-$
Аспарагиновая кислота	5,00	-	$^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{COO}^-$
	6,50	-	
	8,00	-	
Глутаминовая кислота	5,00	-	$^-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{COO}^-$
	6,50	-	
	8,00	-	
Аргинин	5,00	+	$\text{H}_2\text{N}^+=\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{COO}^-$
	6,50	+	
	8,00	+	
Пролин	5,00	+	
	6,50	+	
	8,00	+	

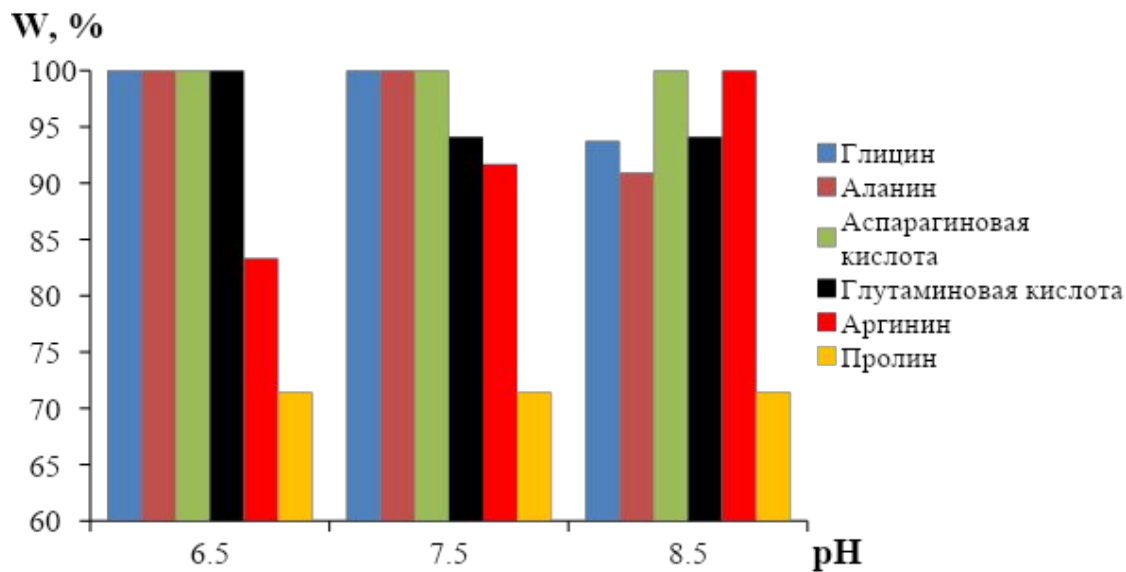
Взаимодействие аминокислот с брушитом на примере глицина



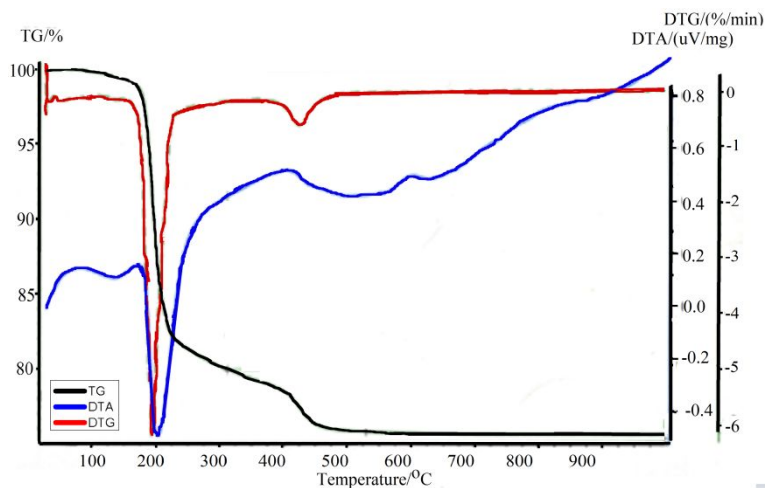
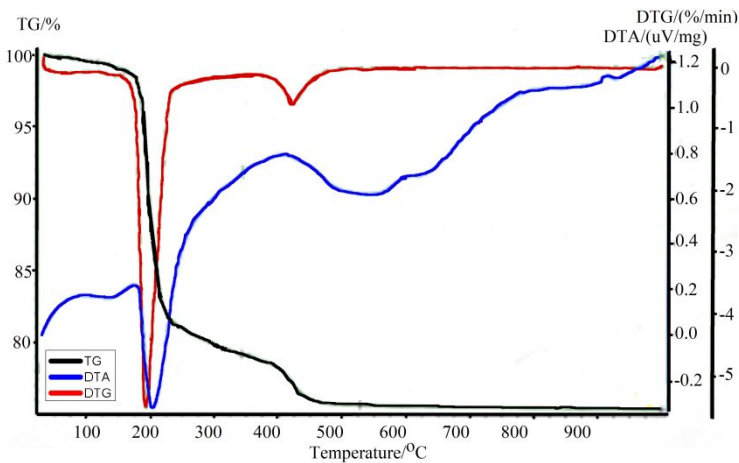
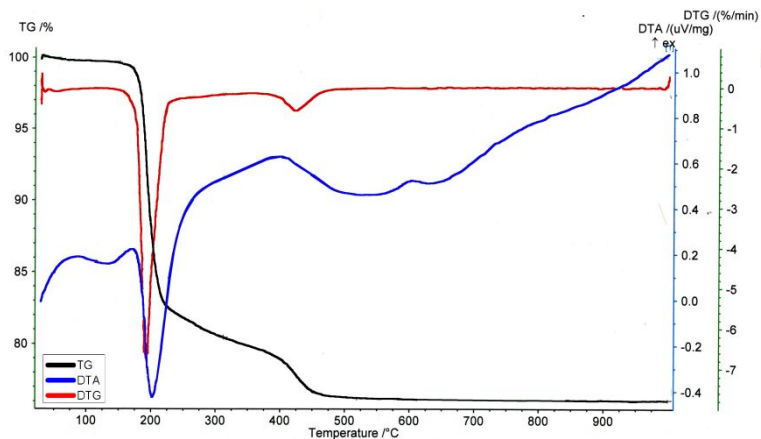
Ca – серый, P – желтый,
O – красный
N – синий, H – белый
a, *b* – водородная связь

Десорбционный эксперимент аминокислот на брушите

Аминокислота	ИЭТ	рН	6,50	7,50	8,50
Глицин	6,0	Ср, моль/л	0,016	0,016	0,015
Аланин	6,0		0,011	0,011	0,010
Аспарагиновая кислота	3,0		0,011	0,011	0,010
Глутаминовая кислота	3,2		0,017	0,016	0,016
Аргинин	10,8		0,010	0,011	0,012
Пролин	6,3		0,005	0,005	0,005

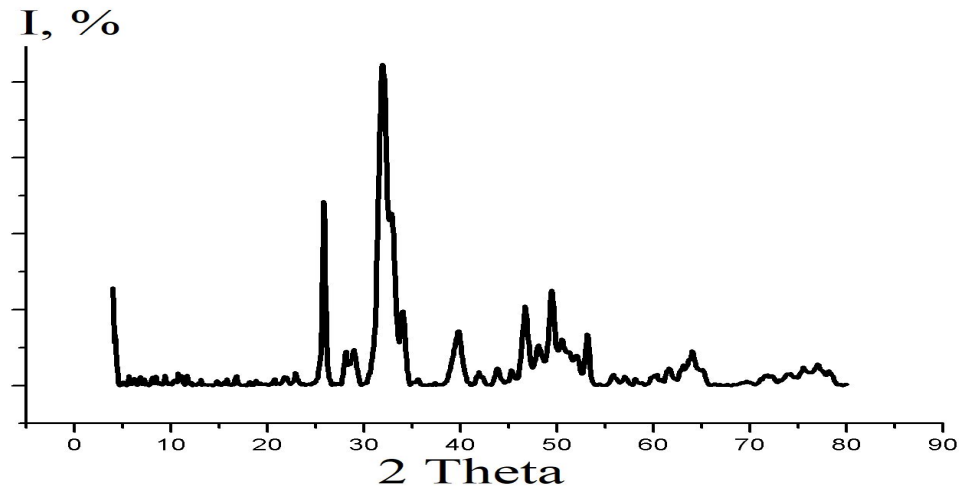


Термический анализ поверхности брусита адсорбции аминокислот

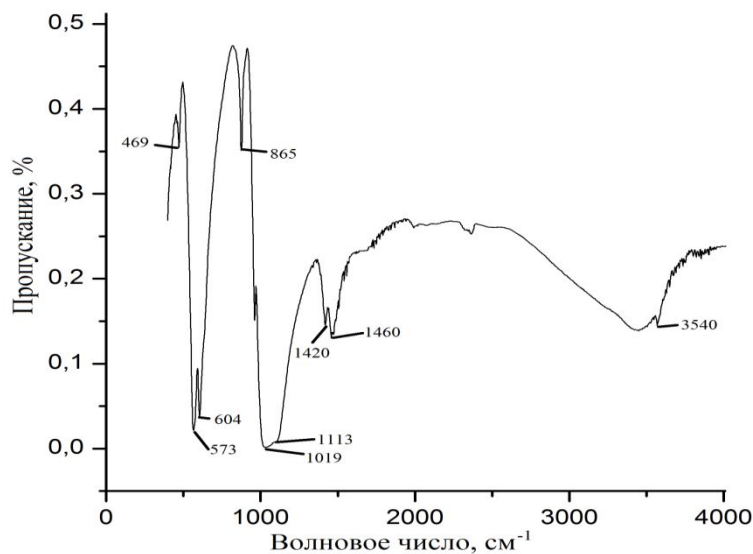
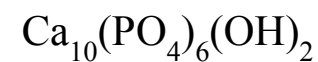
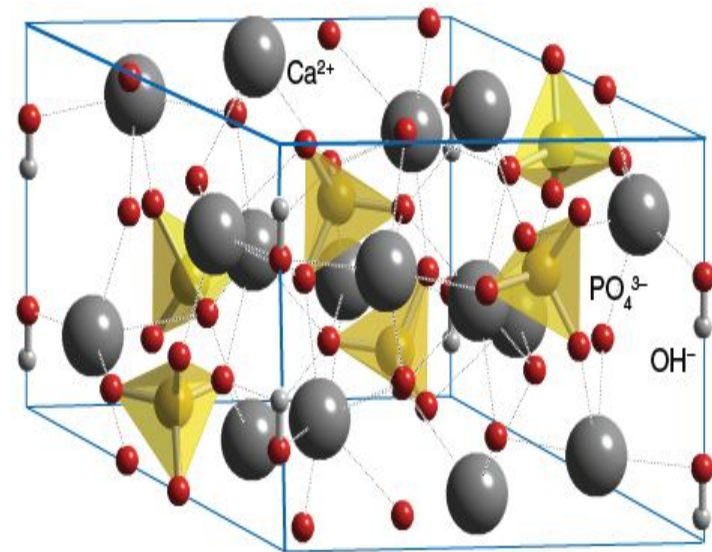


Аминокислота	25-340°C	340-525°C	Общая убыль
Брусит чистый	12.4	5.2	17.6
Глицин	19.27	4.20	23.91
Серин	19.81	3.52	24.56
Глутаминовая кислота	19.18	4.12	24.19

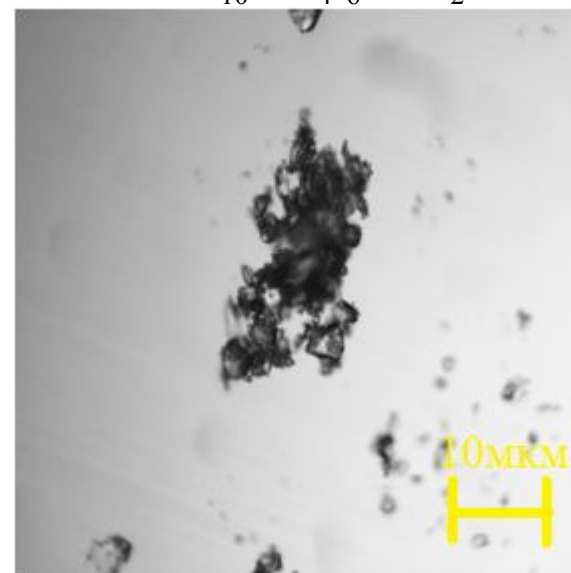
Результаты РФА, ИК и оптической спектроскопии гидроксилапатита



Дифрактограмма синтезированного образца гидроксилапатита

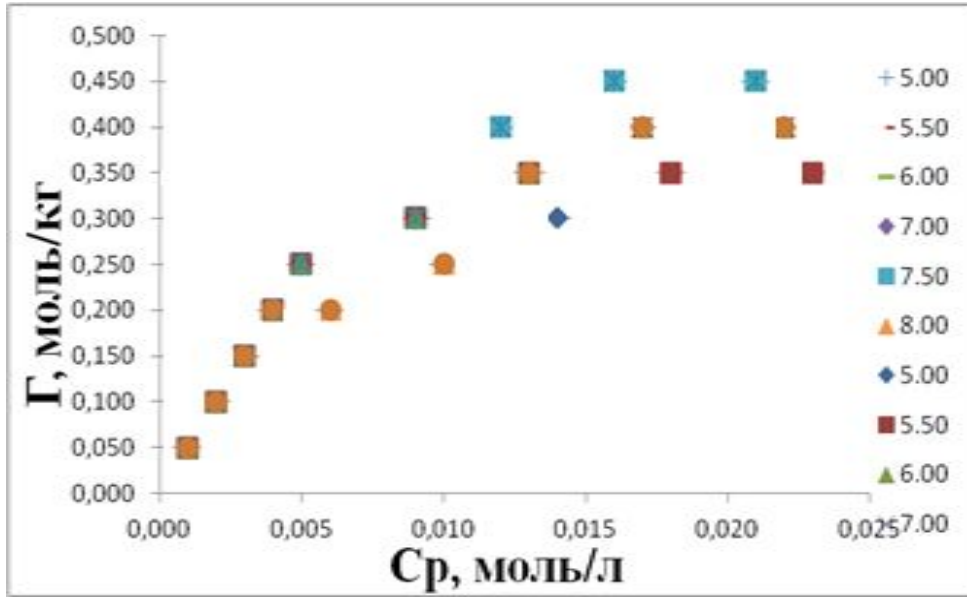


ИК-спектр синтезированного образца гидроксилапатита



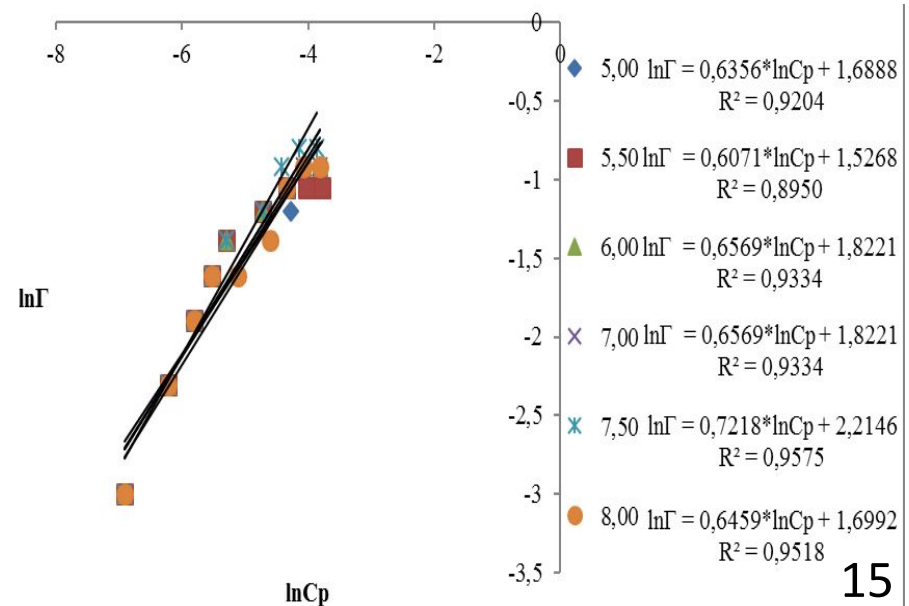
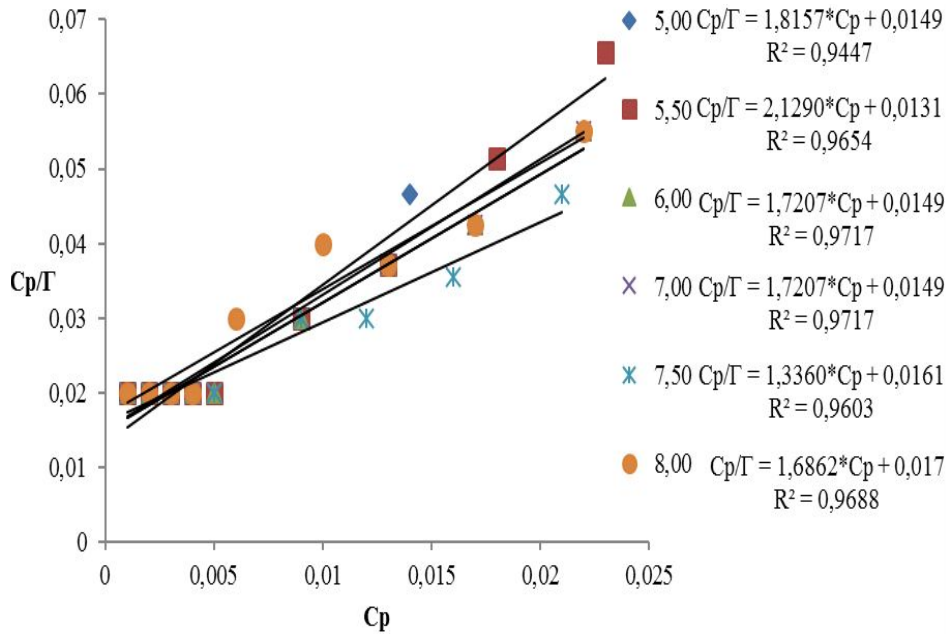
Фотография образца
гидроксилапатита

Адсорбционный эксперимент глицина на гидроксилапатите

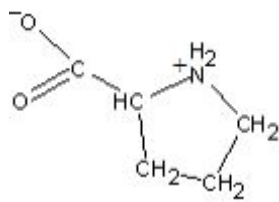


Зависимость адсорбции глицина на гидроксилапатите от варьирования их концентрации

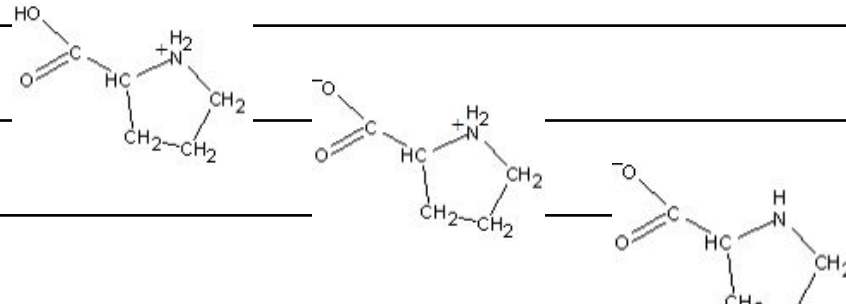
Линейные изотермы адсорбции, описываемые моделями Лэнгмюра и Фрейндлиха, для адсорбции глицина на гидроксилапатите при варьировании рН



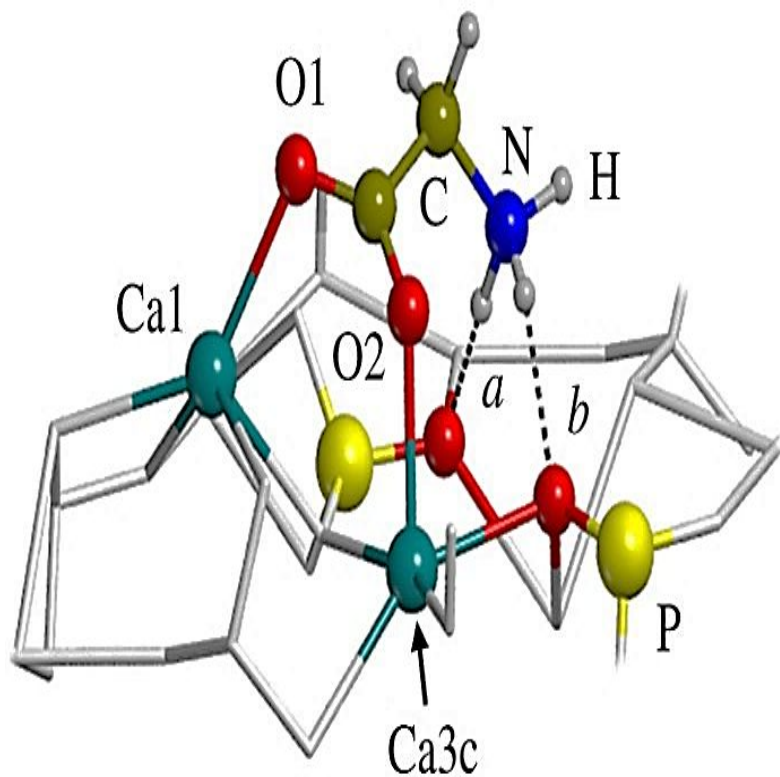
Адсорбционный эксперимент аминокислот на гидроксилпатите

Аминокислота	$\Gamma_{\text{макс}}$ МОЛЬ/КГ	$\text{pH}_{\text{макс}}$	R^2		ИЭТ	Заряд АК	Ионные формы
			Лэнгмюра	Фрейндлиха			
Глицин	0,450	7,50	0,9603	0,9575	6,20	-1	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$
Аланин	0,200	6,00	0,9577	0,8988	6,11	0	$+\text{NH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COO}^-$
Аспарагиновая кислота	0,300	8,00	0,9690	0,8308	2,98	-1	$^- \text{OOC-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COO}^-$
Глутаминовая кислота	0,300	5,00	0,9690	0,8308	3,09	-1	$^- \text{OOC-(CH}_2)_2\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COO}^-$
Аргинин	0,200	5,00-6 ,00	0,9570	0,8463	10,76	+1	$\text{H}_2\text{N}^+=\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COO}^-$
Пролин	0,350	6,00	0,965	0,895	6,30	0	

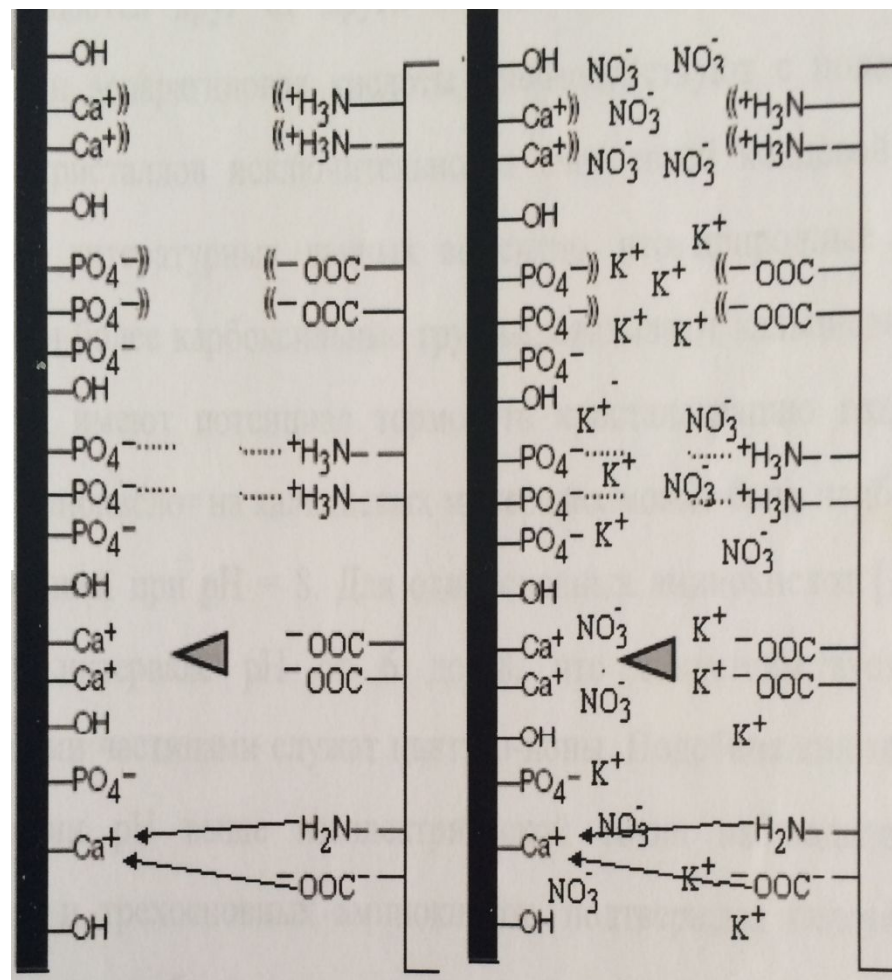
Значение знака заряда поверхности гидроксилapatита в присутствии аминокислот

Аминокислота	pH	Знак заряда поверхности	Ионные формы
Без аминокислоты	5,00	+	$\left[\begin{array}{l} \text{Ca}^{2+} \\ \text{PO}_4^{3-} \end{array} \right]$
	6,50	+	
	8,00	+	
Глицин	5,00	+	$+\text{NH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$
	6,50	+	$+\text{NH}_3-\text{CH}_2-\text{COO}^-$
	8,00	+	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$
Аланин	5,00	+	$+\text{NH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$
	6,50	+	$+\text{NH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}^-$
	8,00	+	$\text{NH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}^-$
Аспарагиновая кислота	5,00	-	$^- \text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{COO}^-$
	6,50	-	
	8,00	-	
Глутаминовая кислота	5,00	-	$^- \text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{COO}^-$
	6,50	-	
	8,00	-	
Аргинин	5,00	+	$\text{H}_2\text{N}^+=\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{COO}^-$
	6,50	+	
	8,00	+	
Пролин	5,00	+	
	6,50	+	
	8,00	+	

Взаимодействие аминокислот с гидроксилapatитом на примере глицина

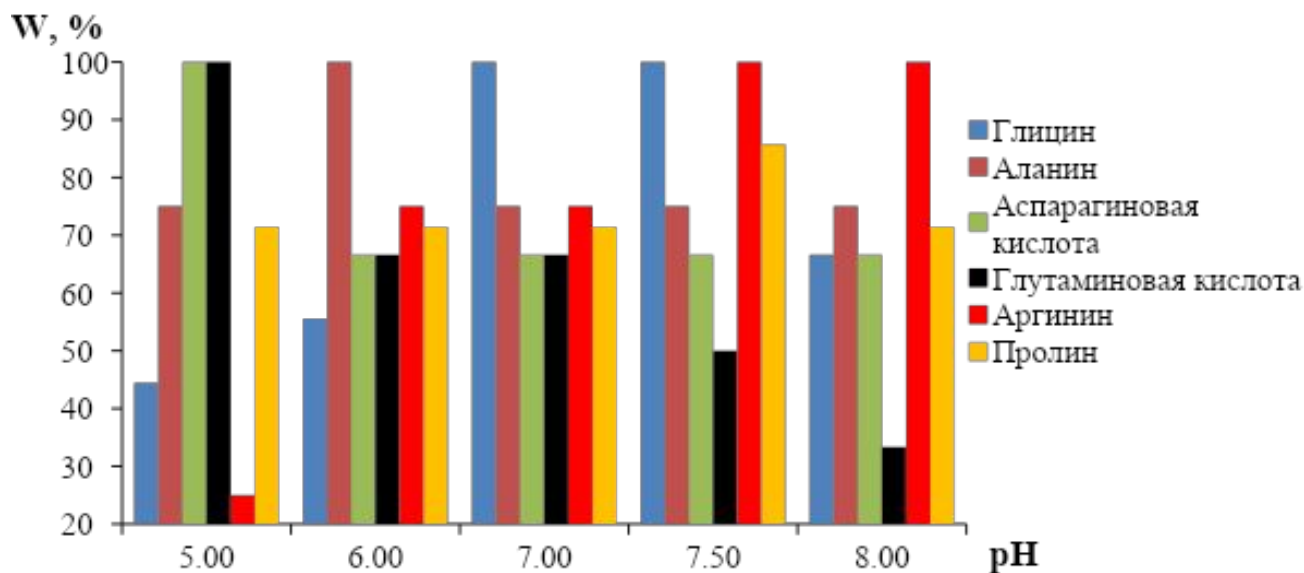


Ca – серый, P – желтый,
O – красный
N – синий, H – белый
a, b – водородная связь

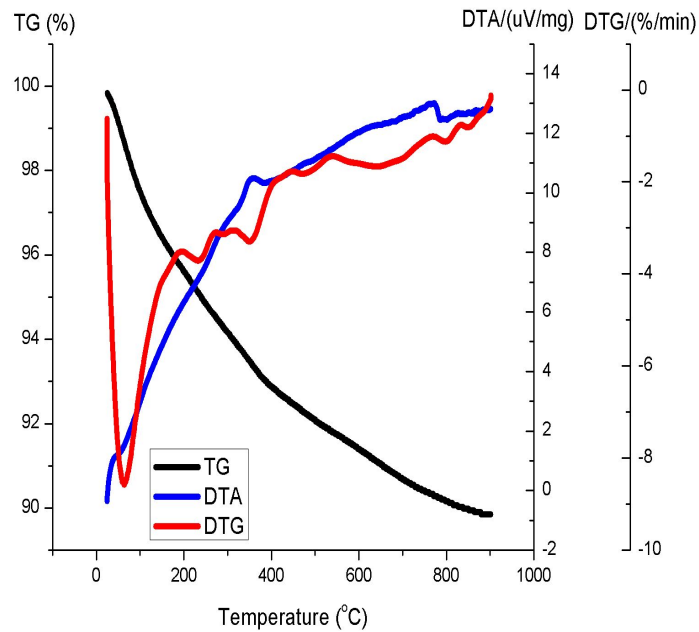
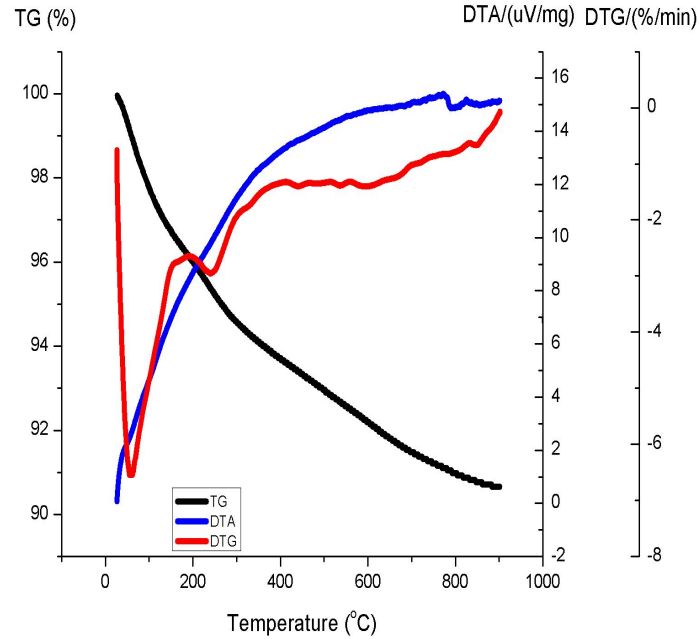


Десорбционный эксперимент аминокислот на гидроксилapatите

Аминокислота	ИЭТ	рН	5,00	6,00	7,00	7,50	8,00
Глицин	6,0	Ср, моль/л	0,004	0,005	0,009	0,009	0,006
Аланин	6,0		0,003	0,004	0,003	0,003	0,003
Аспарагиновая кислота	3,0		0,006	0,004	0,004	0,004	0,004
Глутаминовая кислота	3,2		0,006	0,004	0,004	0,003	0,002
Аргинин	10,8		0,001	0,003	0,003	0,004	0,004
Пролин	6,3		0,005	0,005	0,005	0,006	0,005



Термографический анализ поверхности гидроксилapatита адсорбции аминокислот



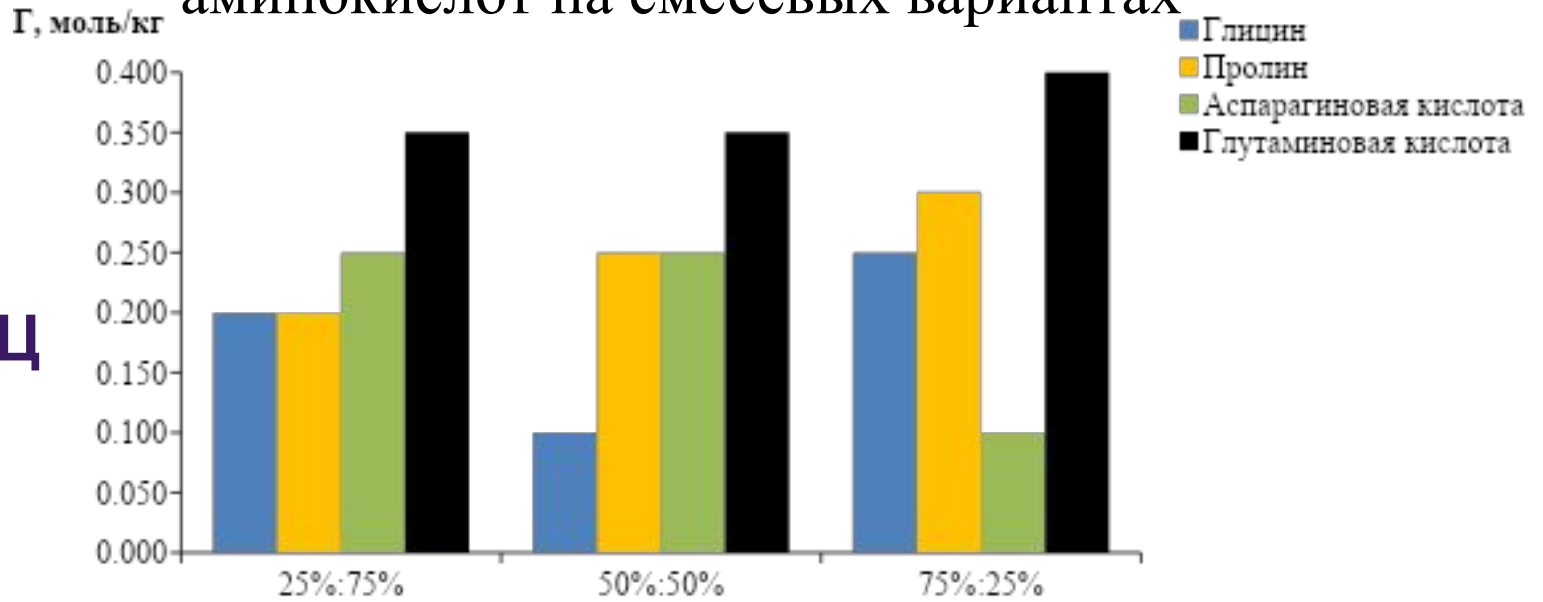
АК	25-525°C	>525°C	Общая убыль
ГА чистый	7.26	2.08	9.34
Глицин	8.12	2.02	10.14
Аланин	8.01	1.84	9.85
Аргинин	8.39	2.00	10.39
Аспарагиновая кислота	8.68	2.08	10.76
Глутаминовая кислота	7.62	2.35	9.97
Серин	9.12	2.13	11.25

Сравнение адсорбционно-десорбционного взаимодействия аминокислот с поверхностями брушита и гидроксилapatита

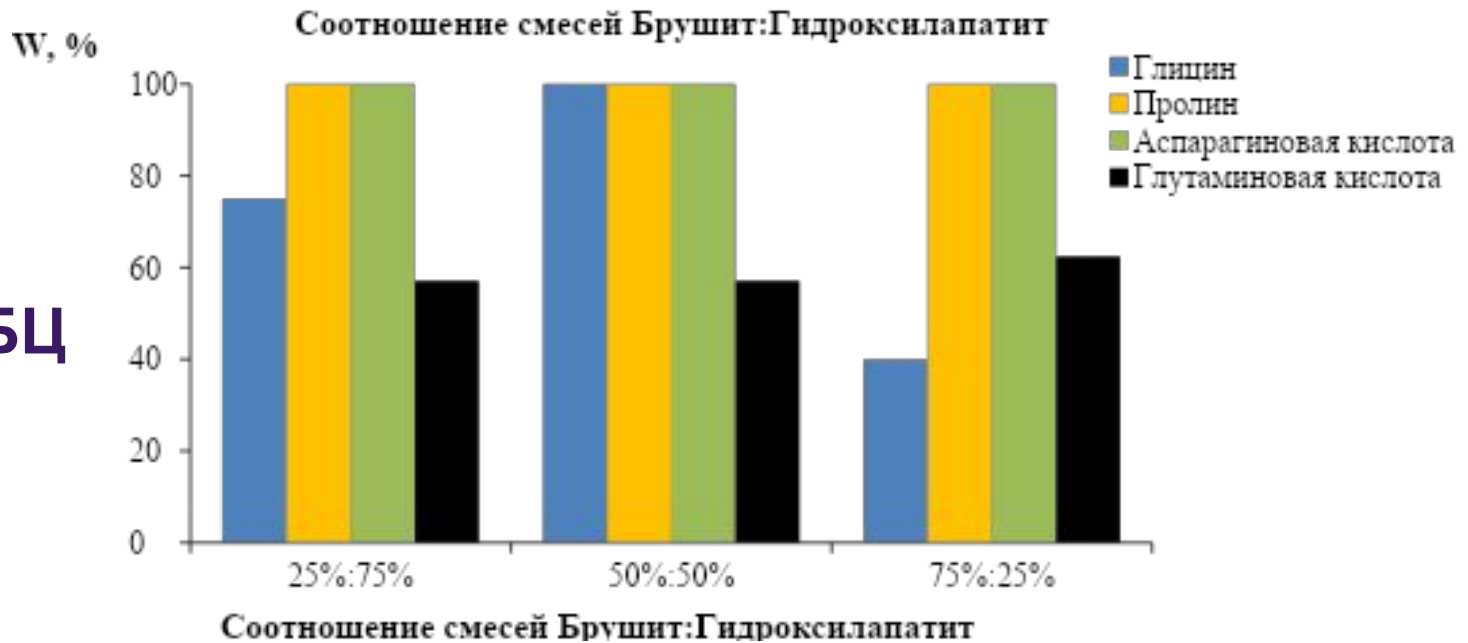
- *Брушит адсорбция:*
пролин < аргинин < аланин = аспарагиновая кислота < глицин < глутаминовая кислота.
- Брушит десорбция: пролин < аргинин < глутаминовая кислота < аспарагиновая кислота = аланин = глицин.
- *Гидроксилapatит адсорбция:*
аланин = аргинин < пролин = глутаминовая кислота < аспарагиновая кислота < глицин.
- Гидроксилapatит десорбция: глутаминовая кислота < аспарагиновая кислота < аланин < пролин < аргинин = глицин.

Адсорбционно-десорбционный эксперимент аминокислот на смешевых вариантах

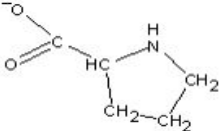
АДСОРБЦИЯ



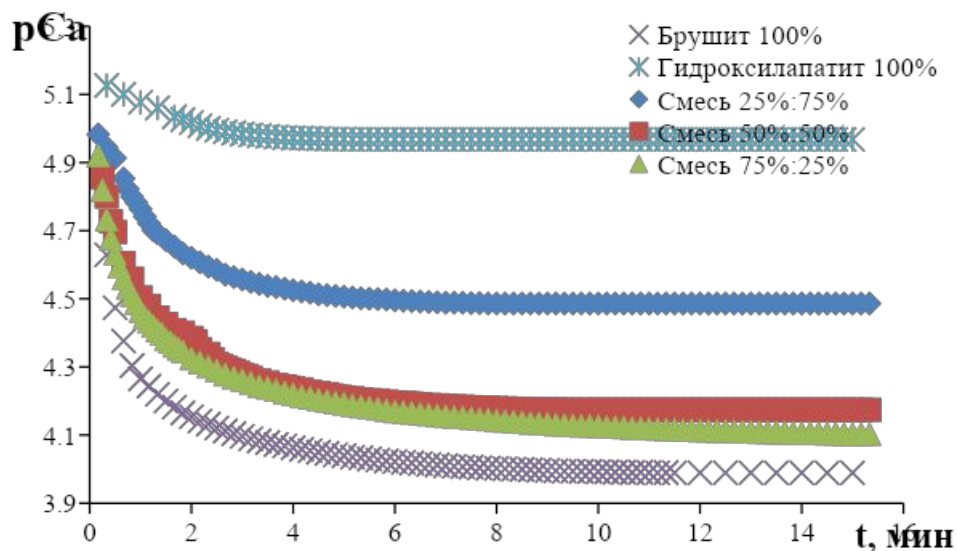
ДЕСОРБЦИЯ



Определение заряда частиц зольей смесей

Аминокислота	Соотношение смесей Брушит:Гидроксилапатит (в %)	Знак заряда поверхности	Электрофоретическая подвижность, см	ξ - потенциал, мВ	Ионные формы
Без аминокислоты	25:75	+	$9,6 \cdot 10^{-4}$	+11,8	$\left[\begin{array}{l} \text{Ca}^{2+} \\ \text{PO}_4^{3-} \\ \text{Ca}^{2+} \\ \text{HPO}_4^{2-} \end{array} \right.$
	50:50	+	$4,8 \cdot 10^{-4}$	+5,9	
	75:25	+	$3,8 \cdot 10^{-4}$	+4,7	
Глицин	25:75	+	$12,2 \cdot 10^{-4}$	+15,0	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$
	50:50	+	$7,7 \cdot 10^{-4}$	+9,4	
	75:25	+	$6,4 \cdot 10^{-4}$	+7,9	
Пролин	25:75	+	$14,4 \cdot 10^{-4}$	+17,7	
	50:50	+	$12,8 \cdot 10^{-4}$	+15,7	
	75:25	+	$6,4 \cdot 10^{-4}$	+7,9	
Аспарагиновая кислота	25:75	-	$12,0 \cdot 10^{-4}$	-14,8	$^- \text{OOC-CH}_2\text{-CH(NH}_3^+)\text{-COO}^-$
	50:50	-	$11,5 \cdot 10^{-4}$	-14,2	
	75:25	-	$4,8 \cdot 10^{-4}$	-5,9	
Глутаминовая кислота	25:75	-	$12,8 \cdot 10^{-4}$	-15,7	$^- \text{OOC-(CH}_2)_2\text{-CH(NH}_3^+)\text{-COO}^-$
	50:50	-	$8,2 \cdot 10^{-4}$	-10,1	
	75:25	-	$6,4 \cdot 10^{-4}$	-7,9	

Растворение твердой фазы в трис-буфере



Фосфат кальция	Уравнение	R^2	K, c^{-1}	$V, \text{ моль/л} \cdot \text{мин}$	$\Delta m, \%$
Брушит 100%	$pCa=4,304+0,325 \cdot \exp(-0,14t)$	0,973	0,14	8,40	49,5
Гидроксилапатит 100%	$pCa=5,000+0,126 \cdot \exp(-0,01t)$	0,996	0,01	0,600	11,4
Смесь 25%:75%	$pCa=4,702+0,281 \cdot \exp(-0,05t)$	0,995	0,05	3,00	36,9
Смесь 50%:50%	$pCa=4,605+0,252 \cdot \exp(-0,12t)$	0,987	0,12	7,20	52,8
Смесь 75%:25%	$pCa=4,678+0,243 \cdot \exp(-0,20t)$	0,985	0,20	12,0	45,5

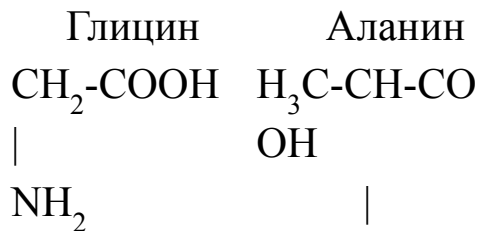
Выводы

1. Осуществлен синтез брусита, строение которого подтверждено методами РФА и ИК-спектроскопии. Определен знака заряда поверхности брусита методом электрофореза – положительный. Изучено его динамическое растворение в трис-буфере.
2. Исследована адсорбция аминокислот на брусите и показано, что для глицина, аланина, аспарагиновой и глутаминовой кислот максимальная адсорбция происходит при $pH = 7,50 \pm 0,05$, а для аргинина при $pH = 8,00 \pm 0,05$, пролина при $pH = 5,00 \pm 0,05$.
3. Установлено, что адсорбция глицина, аспарагиновой и глутаминовой кислот адсорбция описывается моделью Фрейндлиха; а аланина, пролина и аргинина адсорбция - моделью Лэнгмюра. Рассчитанные значения энергии Гиббса адсорбции согласуются со значениями максимальной адсорбции.
4. Проведена десорбция аминокислот с поверхности брусита, установлено, что десорбция достигает предела при pH близком к изоэлектрической точке аминокислоты.
5. Осуществлен синтез гидроксилапатита, строение которого подтверждено методами РФА и ИК-спектроскопии. Определены их параметры кристаллических решеток: $a = 9.426 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 6.892 \pm 0.002 \text{ \AA}$ и рассчитаны размеры кристаллитов $D = 15,3 \text{ нм}$. Определен знака заряда поверхности гидроксилапатита методом электрофореза – положительный. Изучено его динамическое растворение в трис-буфере.

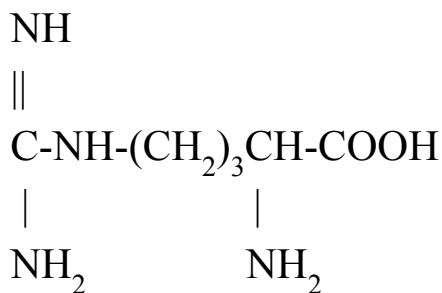
6. Исследована адсорбция аминокислот на гидроксилapatите и показано, что максимальная адсорбция для глицина происходит при $pH = 7,50 \pm 0,05$; аланина и пролина при $pH = 6,00 \pm 0,05$; аргинина при $pH = 5,00-6,00 \pm 0,05$; аспарагиновой кислоты при $pH = 8,00 \pm 0,05$; глутаминовой кислоты при $pH = 5,00 \pm 0,05$.
7. Установлено, что адсорбция аминокислот описывается моделью Лэнгмюра. Рассчитанные значения энергии Гиббса адсорбции согласуются со значениями максимальной адсорбции.
8. Проведена десорбция аминокислот с поверхности гидроксилapatита, установлено, что десорбция достигает предела при pH близком к изоэлектрической точке аминокислоты.
9. Проведен адсорбционный эксперимент аминокислот на поверхностях смесей на основе брусита и гидроксилapatита при $pH = 7,40 \pm 0,05$ и установлено, что для глицина, пролина и глутаминовой кислоты максимальная адсорбция наступает при соотношении брусита : гидроксилapatита равном 75%:25%, а для аспарагиновой кислоты при соотношениях брусита и гидроксилapatита равных 25%:75% и 50%:50%.
10. Проведен адсорбционно-десорбционный эксперимент аминокислот на поверхностях смесей на основе брусита и гидроксилapatита при $pH = 7,40 \pm 0,05$ и установлено, что десорбция пролина и аспарагиновой кислоты, а также глицина при соотношении смеси 50:50 достигают предельного значения.
11. Получено, что скорость растворения смесей брусит : гидроксилapatит в трис-буфере увеличивается, при увеличении содержания брусита в смеси.

Спасибо за внимание!

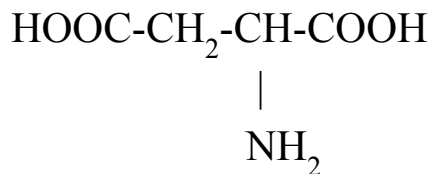
Аминокислоты:



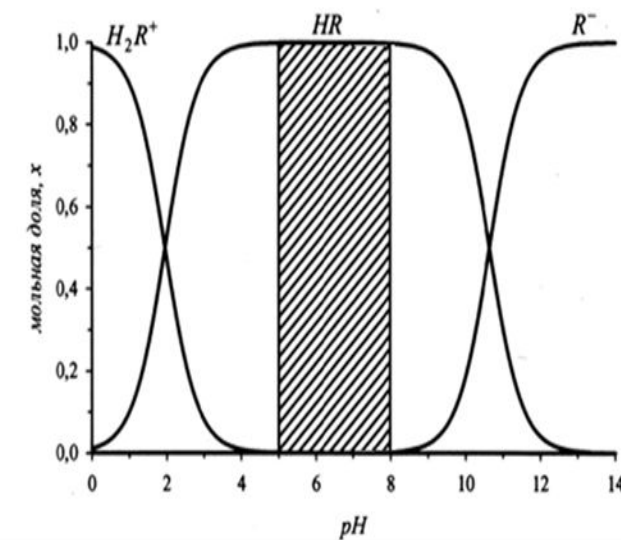
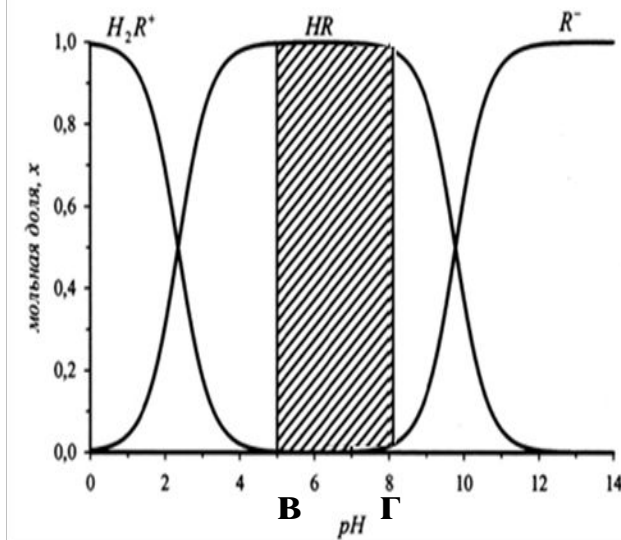
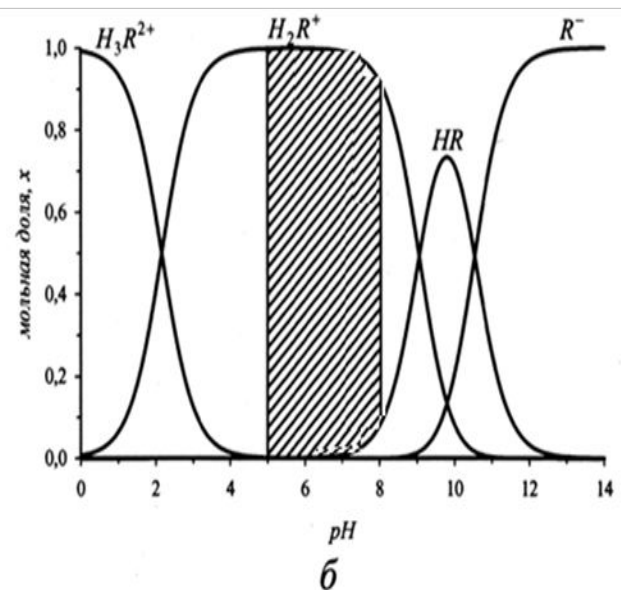
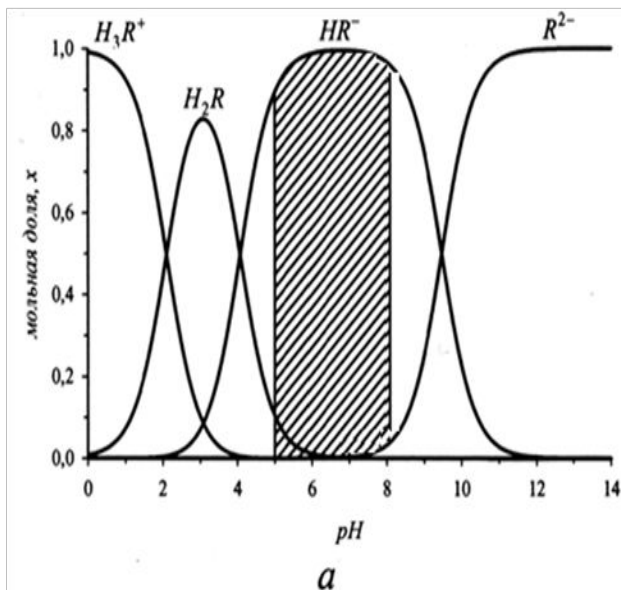
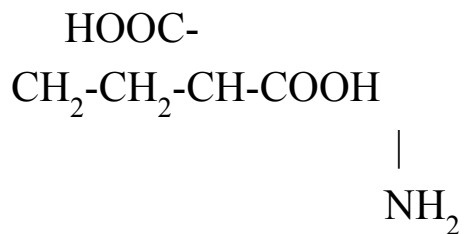
Аргинин



Аспарагиновая кислота

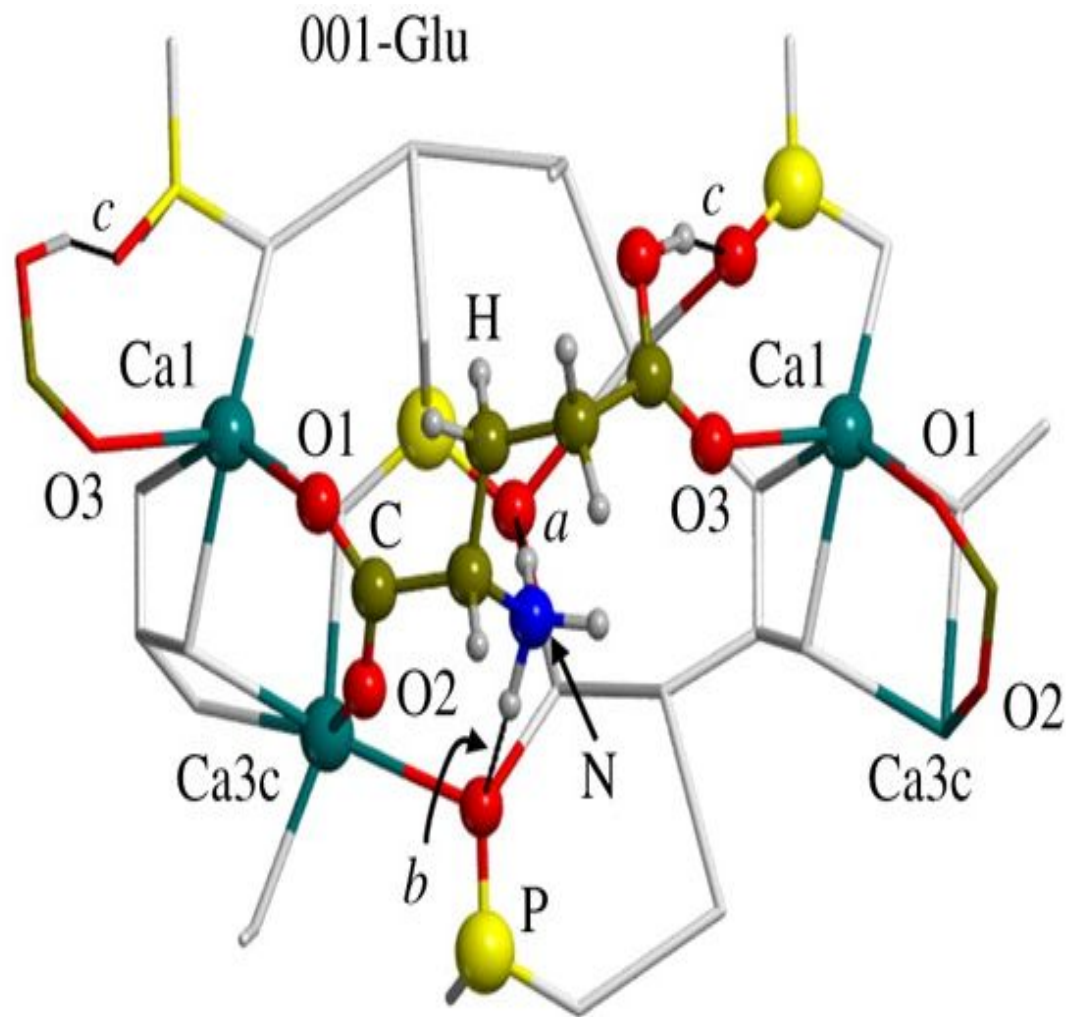


Глутаминовая кислота



Ионные диаграммы аминокислот:

а) глутаминовая кислота, б) аргинин, в) глицин, г) аланин



Ca – серый, P – желтый, O – красный
 N – синий, H – белый
a, *b* – водородная связь

Расчет скорости растворения

$$\frac{dC(t)}{dt} = -kC(t),$$

$$\frac{dC(t)}{dt} = C_m b \exp(-bt)$$

Уравнения адсорбции

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c}$$

$$\Gamma = a \cdot C^{1/n}$$

Формула Дебая-Шеррера

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos\Theta}$$

Концентрации кальция и магния в растворе рассчитывают по формулам

$$C_{Ca^{2+}} = \frac{C_{ЭДТА} \cdot V_2}{V_{p-ра}}$$

$$C_{Mg^{2+}} = \frac{C_{ЭДТА} \cdot (V_1 - V_2)}{V_{p-ра}}$$

Содержание ортофосфатов в растворе
определяют по формуле

$$C_{PO_4^{3-}(исх)} = C_{PO_4^{3-}(зр.зр.)} \cdot \frac{50}{V_{ал}}$$