



Новый способ определения доннановского потенциала в электромембранных системах

Агупова М.В., Паршина А.В., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Аннотация

В данной работе предложен новый метод измерения доннановского потенциала в электромембранных системах (ЭМС) с растворами электролитов. С помощью разработанной ячейки были исследованы системы с растворами лизина, моногидрохлорида лизина, хлорида натрия и ионообменными мембранами МФ-4СК, МК-40, МА-40, МА-41. Обнаружено, что для всех исследуемых мембран значения доннановского потенциала в системах с растворами Lys и LysHCl почти в два раза меньше, чем в системах с растворами NaCl. Это обусловлено разной селективностью ионообменных мембран к данным ионам

Введение

Лизин относится к триаде самых важных незаменимых аминокислот. Он участвует в образовании коллагена, выработке антител, гормонов и ферментов в организме человека [1]. В связи с этим актуальными проблемами являются, во-первых, получение чистого лизина в различных формах; во-вторых, разработка методов его качественного и количественного контроля в растворах. Особый интерес представляет использование ионоселективных мембран для разработки электроаналитических методов контроля, как наиболее эффективных и экологически безопасных.

В данной работе предложен новый метод определения доннановского потенциала и исследована возможность его применения для анализа ЭМС с растворами лизина.

Разработанный и запатентованный ранее метод [2] отличается от других попыток оценить доннановский потенциал тем, что измерение разности потенциала производится с использованием трех измерительных электродов (два из которых расположены в растворах по обе стороны от исследуемой мембраны, а один – в концентрированном растворе) не «поперек», а «вдоль» исследуемой мембраны. При этом один конец мембраны погружается в раствор, концентрация которого близка к концентрации фиксированных групп в мембране, а другой разделяет растворы одинаковой концентрации, что позволяет пренебречь диффузией через мембрану. Величина потока концентрированного раствора вдоль мембраны, длина которой намного превышает ее толщину (в 1000 раз) является пренебрежимо малой. В связи с этим влиянием диффузионных потенциалов в фазе мембраны и примембранных диффузионных слоях можно пренебречь. В этих условиях измеряемые с помощью электрода, помещенного в концентрированный раствор, и поочередно электродов по обе стороны мембраны значения разности потенциалов на обеих её поверхностях преимущественно определяются скачком потенциала на границе мембрана/исследуемый раствор, который представляет собой доннановскую разность потенциалов. Электроды контактируют с исследуемым и концентрированным растворами

напрямую или посредством солевых мостиков в зависимости от качественного и количественного состава данных растворов [3]. Аналитические возможности данного метода продемонстрированы в работе [4] на примере систем с гомогенными катионообменными мембранами МФ-4СК и растворами NaCl, KCl и глицина.

Схема новой ячейки для измерения доннановской разности потенциалов представлена на рис. 1. Ячейка состоит из двух стаканчиков объемом 10 см³, заполненных соответственно исследуемым и концентрированным растворами электролита. Длина мембраны составляет 8 см. Исследуемая мембрана находится в полиэтиленовой пленке, предохраняющей ее от пересыхания. Для измерения используют хлорсеребряные электроды, которые включаются в цепь с вольтметром В7-23. Электроды А и В контактируют с исследуемым и концентрированным растворами напрямую или посредством солевых мостиков в зависимости от качественного и количественного состава данных растворов.

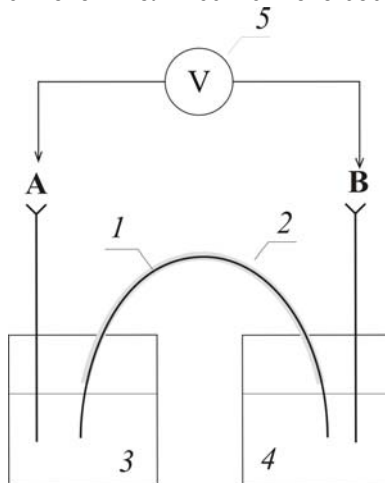
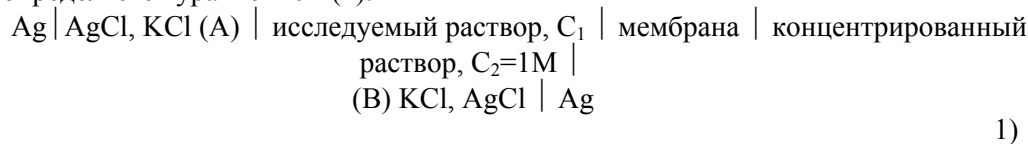


Рис. 1. Схема новой ячейки для оценки доннановской разности потенциалов на границе раствор / мембрана: 1 – мембрана; 2 – защитный ПЭ кожух; 3 – исследуемый раствор; 4 – концентрированный раствор электролита; А, В – хлорсеребряные электроды; 5 – высокоомный вольтметр.

В новом методе один конец мембраны, изначально приведенной в равновесие с исследуемым раствором, опущен в этот раствор, другой помещен в раствор, концентрация которого близка к концентрации фиксированных групп в мембране. При этом в новой схеме используются не три, а два измерительных электрода, а конец исследуемой мембраны уподобляется датчику в ионоселективном электроде.

Электрохимическая цепь предлагаемой ячейки аналогична цепи запатентованной ячейки и определяется уравнением (1).



Общая ЭДС цепи складывается из скачков потенциала на каждой межфазной границе:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_A^0 + \Delta\varphi_{C_1}^{\text{KCl}} + \Delta\varphi_M^{C_1} + \Delta\varphi_{\text{diff}} + \Delta\varphi_{C_2}^M + \Delta\varphi_{\text{KCl}}^{C_2} - \Delta\varphi_B^0 \quad (2)$$

где $\Delta\varphi_{A(B)}^0$ – стандартный потенциал хлорсеребряного электрода А (В); $\Delta\varphi_{C_1}^{\text{KCl}}$ – разность потенциалов на границе насыщенный раствор KCl / раствор C_1 ; $\Delta\varphi_M^{C_1}$ – разность потенциалов на границе раствор C_1 / мембрана; $\Delta\varphi_{\text{diff}}$ – диффузионный потенциал в фазе мембраны; $\Delta\varphi_{C_2}^M$ – разность потенциалов на границе мембрана / раствор C_2 ; $\Delta\varphi_{\text{KCl}}^{C_2}$ – разность потенциалов на границе раствор C_2 / насыщенный раствор KCl.

Рассмотрим подробнее вклады скачков потенциала на отдельных границах в общую ЭДС цепи (1).

1) Хлорсеребряные электроды, используемые для измерения, имеют равные стандартные потенциалы, поэтому считаем, что в исследуемой цепи (1) разность потенциалов, возникающая на их границах, компенсируется полностью, т.е. $\Delta\varphi_{см1}^A \approx \Delta\varphi_B^{см2}$ и $(\Delta\varphi_{см1}^A - \Delta\varphi_B^{см2}) \rightarrow 0$.

2) Предполагаем, что в области исследованных концентраций соотношение Доннана остается справедливым, т.е. селективность ионообменной мембраны близка к идеальной и исключает проникновение коионов в фазу мембраны. На основании этого, считаем, что вклад в общую разность потенциалов диффузионного потенциала $\Delta\varphi_{diff}$, возникающего в фазе мембраны, минимальный.

3) Рассмотрим равновесие на границе ионообменная мембрана / 1М раствор электролита.

Известно, что в области высоких концентраций свойства внешнего и внутреннего (в фазе ионообменника) растворов сближаются, коэффициенты активности ионов в фазе ионообменника приблизительно равны коэффициентам активности этих ионов во внешнем растворе. С учетом этого, вклад разности потенциалов на границе мембрана-1М раствор будет стремиться к минимуму, т.е. $\Delta\varphi_{C_2}^M \approx 0$.

Предполагаем так же, что диффузия концентрированного раствора вдоль мембраны (длина которой превышает ее толщину более чем в 1000 раз) является пренебрежимо малой.

4) Потенциалы на границах насыщенный раствор КСl / исследуемый раствор, 1 М раствор / насыщенный раствор КСl являются потенциалами жидкостного соединения. Оценка скачков потенциалов по уравнению Гендерсона показала, что их вклад в общую ЭДС цепи незначителен.

То есть электрохимическая цепь представляемого метода оценки потенциала Доннана построена таким образом, что вклады скачков потенциала в общую ЭДС цепи (1) на всех границах, кроме доннановского потенциала на границе исследуемый раствор / мембрана, либо пренебрежимо малы, либо компенсируют друг друга.

Эксперимент

Для тестирования новой ячейки были исследованы системы с мембранами МФ-4СК разной обменной емкости и водными растворами хлорида калия. Концентрация хлорида калия варьировалась от 0,001 до 0,050 моль/л. На рис. 2 представлены значения доннановского потенциала в данных системах, полученные запатентованным и новым методом.

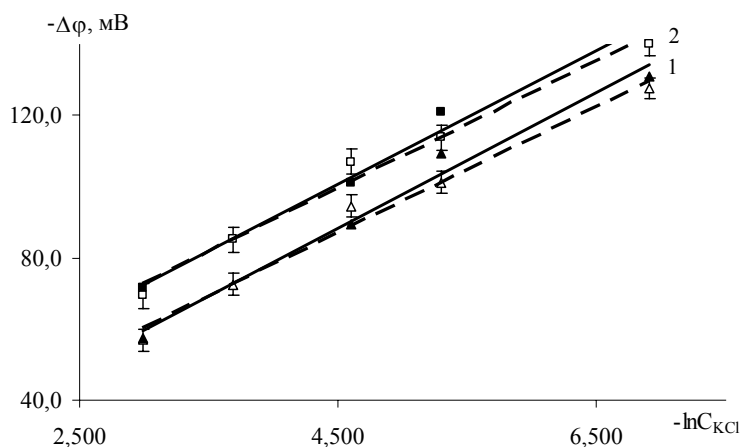


Рис 2. Доннановский потенциал в системах с водными растворами КСl и мембранами МФ-4СК с обменной емкостью Ω , ммоль/г: 1-0,91; 2-1,10; зависимости, полученные

запатентованным и новым методом, изображены пунктирной и сплошной линией соответственно

Логарифмический вид зависимостей доннановского потенциала от концентрации противоиона в растворе, полученных новым методом соблюдается с достоверностью аппроксимации 0,98. Расхождение результатов полученных на новой и запатентованной ячейках составило 3,7 %.

Доннановская разность потенциалов в системах с мембранами МФ-4СК, МК-40, МА-41 и растворами лизина, моногидрохлорида лизина, хлорида натрия

В табл. 1 представлены значения доннановской разности потенциалов полученные на новой ячейке для систем. включающих гетерогенные мембраны МА-40, МА-41, МК-40, гомогенную мембрану МФ-4СК, а так же растворы LysHCl, Lys и NaCl с концентрацией 0,01 М.

Таблица 1. Доннановская разность потенциалов в системах ионообменная мембрана-раствор электролита, $\Delta\varphi$, мВ

Раствор электролита	Мембрана			
	МА-41	МА-40	МК-40	МФ-4СК
NaCl	115,1±1,2	110,5±0,6	111,5±0,6	105,3±2,3
Lys	78,3±3,5	99,1±5,7	-	-
LysHCl	60,4±2,7	65,1±5,7	45,5±6,7	56,9±2,1

Значения доннановской разности потенциалов для ЭМС с растворами LysHCl и Lys почти в два раза меньше, чем для ЭМС с растворами NaCl, что можно объяснить не только большими размерами и меньшей подвижностью органического иона, по сравнению с неорганическим, но и различной селективностью ионообменных мембран к катионам натрия, катионам и анионам лизина. Значения доннановского потенциала для ЭМС с растворами Lys больше, чем для ЭМС с растворами LysHCl. В работе [6] показано, что анион лизина Lys^- сильнее гидратирован нежели катион Lys^+ . При переходе иона лизина из фазы раствора в фазу мембраны происходит перестройка гидратной оболочки. При этом для более гидратированных анионов лизина характерна более глубокая перестройка гидратной оболочки по сравнению с менее гидратированными катионами, вследствие чего энергия активации их обмена повышается, а, следовательно, повышается и величина межфазной разности потенциалов. Интересно заметить, что данная тенденция наблюдается для всех рассмотренных мембран.

Значения доннановского потенциала для ЭМС с анионообменными мембранами и растворами Lys больше, чем для ЭМС с растворами LysHCl. Значения pH растворов Lys соответствуют щелочной области шкалы pH (≈ 10), тогда как pH растворов LysHCl является нейтральным ($pH \approx 5,5$). Мы предполагаем, что гидроксил ионы участвуют в образовании доннановского потенциала, в результате чего в ЭМС с растворами Lys возможно установление смешанного межфазного потенциала. В системах же с растворами LysHCl концентрация ионов водорода незначительна, по сравнению с концентрацией ионов лизина, а гидроксил ионы, фактически отсутствуют, поэтому разность потенциалов на межфазной границе преимущественно определяется ионами лизина и принимает более низкие значения.

Заключение

В данной работе мы представляем новый метод измерения доннановской разности потенциалов в ЭМС с растворами электролитов. Особенностью предлагаемого метода

является то, что мембрана погружена одним концом в исследуемый, а другим в концентрированный раствор. Таким образом, электрохимическая цепь замыкается продольно, а конец мембраны, опущенной в исследуемый раствор, уподобляется датчику в ионселективном электроде. Конструкция новой ячейки позволяет использовать только два измерительных электрода. Полученная электрохимическая цепь аналогична таковой для ячейки [2].

Исследование ЭМС с мембранами МА-40, МА-41, МК-40, МФ-4СК и растворами Lys, LysHCl и NaCl показало, что значения доннановского потенциала для ЭМС с растворами LysHCl и Lys почти в два раза меньше, чем для ЭМС для растворов NaCl, что справедливо для всех рассмотренных мембран. Причем значения доннановского потенциала для систем с анионитовыми мембранами и растворами Lys превышают таковые для систем с анионитовыми мембранами и растворами LysHCl, что можно может быть связано не только с различной гидратацией катиона и аниона лизина, но и селективностью мембран к катионам и анионам лизина.

Список литературы

1. Лизин - одна из важнейших незаменимых аминокислот в обеспечении полноценного питания / О.В. Бобрешова и [др.]; под общ. ред. А.С. Фаустова. – Воронеж: Воронежский государственный университет, 2003. - 80 с.
2. Способ определения доннановского потенциала: пат. № 2250456 / Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Новикова Л.А.; заявл. № 2003125467 от 18.08.2003; опубл. 20.04.2005.
3. Дьячкова Н.Г. Метод оценки межфазной разности потенциалов в электромембранной системе с анионообменной мембраной МА-41 и щелочными растворами глицина / Н.Г. Дьячкова и [др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. Т. 6. – В. 1. – С. 130-138.
4. Паршина А.В. Возможности метода доннановского потенциала для анализа ЭМС с растворами KCl, NaCl и глицина / А.В. Паршина, О.В. Бобрешова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. Т. 7. – В.4. – С. 668-675.
5. Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Новикова Л.А. Межфазная разность потенциалов в ЭМС с растворами аминокислот / О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, Л.А. Новикова // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т.3. Вып. 3. С. 310-319.
6. Зяблов А.Н. Гидратация аминокислот на поверхности графита / А.Н. Зяблов и [др.] // Труды VI региональной конференции «Проблемы химии и химической технологии». Воронеж: 1998. Т.2. С.115-119.