



Свойства фосфорнокислой мембраны в растворах аминокислот

Козадерова О.А., Кривоустова Н.Н., Шапошник В.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Аннотация

Контактно-разностным методом измерена электропроводность фосфорнокислой катионообменной мембраны МК-41 в растворах глицина, аланина и фенилаланина, найдены подвижности катионов исследуемых аминокислот в мембране. Получена зависимость кинетических характеристик катионов аминокислот от радиусов их ионов

Введение

Наиболее эффективным методом выделения аминокислот из смесей с электролитами и неэлектролитами является электродиализ с ионообменными мембранами [1-4]. Для понимания сущности процессов, протекающих при электродиализе, а также математического моделирования электродиализа с целью его оптимизации необходимы кинетические характеристики ионообменных мембран в растворах аминокислот. В настоящее время нет удовлетворительных способов их независимого расчета, и существует необходимость проведения измерений.

Задачи данной работы:

- измерение электропроводности катионообменной фосфорнокислой мембраны МК-41 в растворах аминокислот;
- расчет электрических подвижностей катионов аминокислот в мембране.

Эксперимент

В проведенных экспериментах была использована серийная катионообменная гетерогенная мембрана МК-41, изготовленная на основе катионообменника КФ-1. Этот катионообменник получают путем фосфорилирования сополимера стирола и дивинилбензола треххлористым фосфором в соответствующих условиях [5]. Мембрана была изготовлена предприятием ОАО «Щекиноазот» в виде опытно-промышленной партии (ТУ 6-05-1203-73).

Ионогенная – PO_3H_2 группа мембраны имеет две степени диссоциации: сильнокислотную с $\text{p}K_1=3,5$ [6] и слабокислотную с $\text{p}K_2=7$, т.е. содержит два неравноценных иона водорода, способных обмениваться на различные катионы. Именно по этой причине водородные ионы в этой мембране имеют наименьшие величины электрических подвижностей по сравнению с другими однозарядными катионами [7].

Мембраны готовили к эксперименту в соответствии со стандартной методикой [8]. Навеску мембраны в водородной форме помещали в раствор аминокислоты, в котором ами-

нокислота находилась в форме биполярного иона. Измеряли электропроводность системы, помещая мембраны в ячейку для измерения электропроводности мембран контактно-разностным методом [9]. Ячейка содержала подвижный, закрепленный на штоке и неподвижный у основания платиновые электроды. Измерения проводили на частоте 10 кГц импедансметром Tesla-570 при 25°C.

Навеску несколько раз помещали в дистиллированную воду, с целью десорбции обменно- сорбированной аминокислоты, а затем измеряли электросопротивления образцов.

Удельную электропроводность мембран $\bar{\kappa}$ получали по формуле

$$\bar{\kappa} = \frac{d}{\bar{R} \cdot S}, \quad (1)$$

где d – толщина мембраны, \bar{R} – электрическое сопротивление разности двух и одной мембран, S – площадь мембраны или электрода.

Электрические подвижности аминокислоты в мембране \bar{u}_i рассчитывали по уравнению:

$$\bar{u}_i = \frac{\bar{\kappa}_i}{\bar{C}_i \cdot F} = \frac{\bar{\lambda}_i}{F}, \quad (2)$$

где \bar{C}_i - концентрация сорбированной аминокислоты, $\bar{\lambda}_i$ - молярная электропроводность.

Сорбция аминокислот проводилась в статических условиях из растворов, в которых аминокислота находилась в виде биполярного иона. Концентрация растворов изменялась от 0,05 до 0,15 моль/л. Количественное определение глицина и аланина проводили фотометром КФК-2 по методике, в основе которой лежит свойство алифатических аминокислот образовывать комплексы с медью [10]. Фенилаланин анализировали спектрофотометром СФ-46. Количество сорбированной аминокислоты находили как по разности концентраций исходного и равновесного растворов, так и по десорбции аминокислоты соляной кислотой.

Обсуждение результатов

В таблице 1 приведены концентрации аминокислот в мембране, полученные при сорбции из 0,1 М растворов. При дальнейшем увеличении концентрации равновесного раствора, возрастания количества сорбированной аминокислоты не происходит, поэтому величины сорбции, указанные в таблице 1, мы считаем максимальными. Вытеснение катиона водорода в раствор не происходило (это подтверждено потенциометрически), т.е. протекала реакция протонирования аминокислоты, и биполярный ион, не способный к электрической проводимости, превращался в катион.

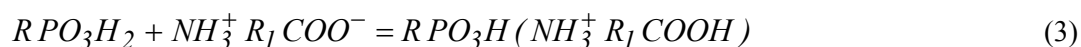


Таблица 1. Сорбция аминокислот мембраной МК-41 из 0,1 М растворов

Аминокислота	Количество сорбированной аминокислоты, ммоль/г
Глицин	0,71 ± 0,05
Аланин	0,65 ± 0,05
Фенилаланин	0,90 ± 0,04

На рис. 1(а) показана удельная электропроводность мембраны МК-41 как функция концентрации равновесного раствора аминокислоты.

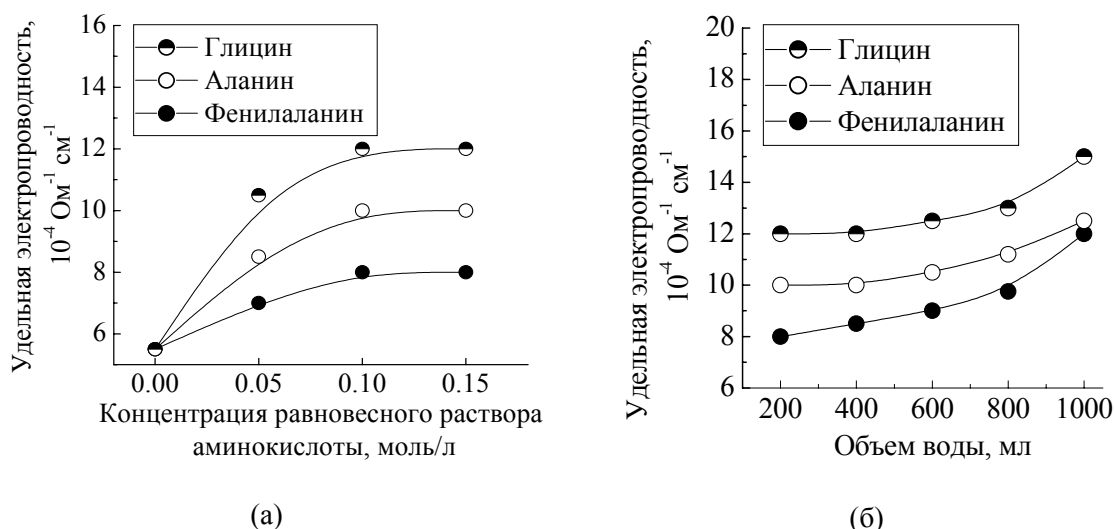


Рис. 1. (а) – Зависимость удельной электропроводности мембраны МК-41 от равновесного раствора аминокислоты
(б) – Изменение удельной электропроводности мембраны МК-41 после приведения ее в контакт с водой

При сорбции аминокислоты электропроводность увеличивается по экспоненциальной зависимости

$$\kappa = 1 - \exp(-KC),$$

так как мембрана из кислой формы переходит в солевую, сильно ионизированную, в которой противоионом является катион аминокислоты. Получение постоянных значений электропроводности объясняется достижением предельной сорбционной емкости мембраны по аминокислоте.

После насыщения мембраны аминокислотой мы приводили ее в контакт с водой для извлечения необменно сорбированной аминокислоты. Каждые сутки контактирующий раствор заменяли свежей порцией дистиллированной воды из расчета 200 мл на грамм ионообменника. На рис.1(б) представлена зависимость удельной электропроводности мембраны от суммарного объема воды, с которым контактировала мембрана. Рост удельной электропроводности образцов объясняется вымыванием необменно сорбированной аминокислоты, а также протеканием реакции депротонирования, в результате которой аминокислота превращается опять в биполярный ион, и высвобождается протон. Аминокислоты экранируют функциональные группы мембраны, поэтому связывания протона в слабодиссоциированную группу не происходит, и он вносит заметный вклад в общую электропроводность системы. Отметим, что в [11] аналогичная зависимость получена для сульфокатионообменной мембраны МК-40.

В отличие от мембраны МК-40, для которой при сорбции аминокислот полная обменная емкость достигается уже для 0,1 М равновесных растворов [11], степень заполнения мембраны МК-41 аминокислотами составляет 25-35% (таблица 1). Это осложняет определение кинетических характеристик исследуемых аминокислот, поскольку мы получаем значение удельной электропроводности мембраны в смешанной форме аминокислота-водород.

Для того чтобы получить молярную электропроводность аминокислот в мембране $\bar{\lambda}_{AK}$, мы рассматривали электропроводность мембраны в смешанной форме как сумму электропроводности водородных ионов и аминокислоты:

$$\bar{\kappa} = \bar{\kappa}_H + \bar{\kappa}_{AK} = \bar{\lambda}_H \bar{C}_H + \bar{\lambda}_{AK} \bar{C}_{AK} \quad (4)$$

Зная электропроводность мембраны в чистой водородной форме, мы получаем значение молярной электропроводности водородных ионов $\bar{\lambda}_H$, величины \bar{C}_H и \bar{C}_{AK} опреде-

ляем из данных по сорбции. Полученные значения $\bar{\lambda}_{AK}$ позволяют рассчитать электрические подвижности по уравнению (2). Результаты расчета представлены в таблице 2.

Таблица 2. Кинетические характеристики ионообменной мембраны МК-41 в растворе 0.1 М аминокислоты

Катион аминокислоты	Радиус аминокислоты, А	МК-41		МК-40 [11]
		λ , $см^2 / Ом \cdot моль$	u , $10^{-5} см^2 / В \cdot с$	u , $10^{-5} см^2 / В \cdot с$
Глицин	2.95	1.18	1.22	1.48
Аланин	3.19	0.88	0.91	1.15
Фенилаланин	3.69	0.47	0.48	0.0620

При сравнении характеристик аминокислот и неорганических ионов [12] в мембране МК-41 можно сделать вывод, что величины кинетических характеристик катионов аминокислот в мембране близки к кинетическим характеристикам однозарядных ионов металлов в мембране. Подвижности катионов исследуемых аминокислот в МК-41 выше, чем подвижность водородных ионов ($0.22 \cdot 10^{-5} см^2 В^{-1} с^{-1}$ [12]). Это объясняется природой функциональной группы катионообменника, которая является остатком слабой кислоты.

Радиусы аминокислот находили по формуле

$$r = 0.72 \sqrt[3]{V} \quad (5)$$

в которой V – молекулярный объем [13], рассчитанный для исследуемых аминокислот в программе Chem3D Ultra 7.0. Зависимость электрической подвижности катионов аминокислот от радиуса аминокислоты является линейной (рис. 2) с коэффициентом регрессионной корреляции 0.9877. Это дает возможность прогнозировать подвижность аминокислоты, радиус которой известен. Так как функциональные группы у этих аминокислот одинаковые, то меньший радиус глицина в соответствии с законом Стокса [14]

$$u_i = \frac{F k T}{6 \pi r \eta} \quad (6)$$

(η – вязкость) должен приводить к большей величине его подвижности по сравнению с аланином и фенилаланином, что и получено в работе. Таким образом, электрические подвижности глицина, аланина и фенилаланина обратно пропорциональны их радиусам и уменьшаются в ряду: Gly > Ala > Phe. Отметим, что аналогичная последовательность получена для мембраны МК-40 [11].

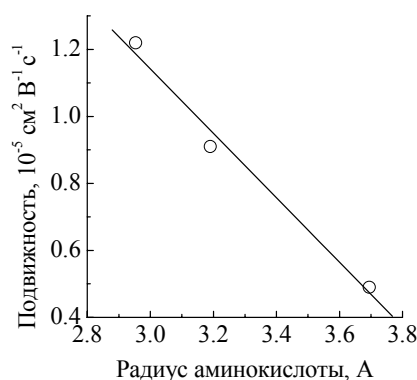


Рис. 2. Зависимость электрических подвижностей катионов аминокислот в мембране МК-41 от радиуса аминокислоты

В фосфорнокислой мембране электрические подвижности исследуемых аминокислот имеют более близкие друг к другу значения по сравнению с сульфокатионообменной мем-

браной, что объясняется неполной сорбцией аминокислот и природой функциональной группы МК-41.

Заключение

1. Сорбция глицина, аланина и фенилаланина фосфорнокислой мембраной из нейтральных 0,1 М растворов аминокислот протекает одновременно с реакцией протонирования аминокислоты в фазе мембраны, степень заполнения мембраны аминокислотами составляет 25-35%.

2. Электропроводность мембраны МК-41 в форме катионов исследуемых аминокислот выше, чем электропроводность водородной формы фосфорнокислой мембраны.

3. Зависимость электрических подвижностей глицина, аланина и фенилаланина от их радиуса линейная. Подвижности уменьшаются в ряду Gly>Ala>Phe.

4. Электрические подвижности катионов аминокислот близки по порядку величин к электрическим подвижностям ионов щелочных металлов в фосфорнокислой мембране.

Список литературы

1. Шапошник В.А. Выделение аминокислот из смесей веществ электродиализом с ионообменными мембранами / В.А. Шапошник, Т.В. Елисеева, А.Ю. Текучев, И.Г. Лущик // Теория и практика сорбционных процессов. – 1999. – вып. 25. – С.53-62.

2. Богер А.М. Исследование возможности применения электродиализа для получения чистых аминокислот / А.М. Богер // Мембранные процессы разделения жидких смесей: 1 Всес. шк.-симп. молодых ученых и спец., Юрмала. – 1989. – Тез. докл. - Рига, 1989. – С.43-44.

3. Выделение глутаминовой кислоты и ее хлоргидрата методом электродиализа / Д.Е. Емельянов, Е.Н. Харьянов, В.В. Котов и др. // Воронеж, с.-х. ин-т. – Воронеж, 1990. – Деп. В ОНИИТЕХИМ. - г. Черкассы. – 1990. – 313с.

4. Никитина Т.А. Разделение L- α -аминокислот и их D- ацетилпроизводных электродиализом / Г.А. Никитина, З.В. Гольцева, А.И. Рязанов // Тр. ВНИИ хим. Реактивов и особо чистых веществ. 1970. – вып. 32. – С.389-392.

5. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. С.24.

6. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители (справочник). М.: Химия, 1972. С.29,91.

7. Шапошник В.А. Кинетика электродиализа. – Воронеж: изд-во ВГУ, 1989. С.20-23.

8. Глазкова И. Н., Глухова Л. П. Методы исследования физико-химических свойств ионитовых мембран. – М.: ЦНИИатоминформ, 1981. – 96 с.

9. Исаев Н.И., Шапошник В.А. // Заводская лаборатория. 1965. Т. 31. № 10. С. 1213-1215.

10. Определение аминокислот в виде комплексов с медью / Е.Р. Рошаль и др. // Хим.-фарм. журн. – 1988. - № 6, С.30.

11. Козадерова, О.А. Кинетические характеристики ионообменной мембраны в растворах аминокислот / О.А.Козадерова, В.А.Шапошник // Электрохимия 2004 .— Т. 40, № 7 .— С. 798-804.

12. Козадерова, О.А. Подвижности ионов в гетерогенной мембране МК-41 / О.А.Козадерова, В.А.Шапошник // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003 .— Т. 3, вып. 3 .— С. 356-361.

13. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.:ИЛ, 1963, С. 64.

14. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия: Учебник для вузов. – М.: Химия, 2001. С.140.