



УДК 547. 548.42:541.183.12

Термодинамическое описание сорбции тирозина анионообменником АВ-17-2П в форме триптофана

Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Аннотация

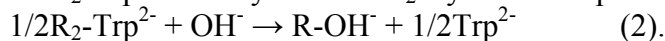
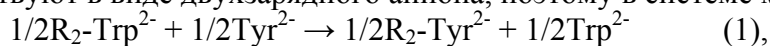
Приведен расчет коэффициентов активности аминокислот в фазе сорбента и термодинамическая константа обмена триптофана на тирозин на анионообменнике АВ-17-2П

Введение

При сорбции смеси аминокислот протекает многокомпонентный ионный обмен, в том числе обмен одной аминокислоты на другую. Это осложняет процесс сорбции и в зависимости от природы аминокислот может изменить результаты разделения смеси на индивидуальные компоненты. Поэтому исследование ионного обмена одной аминокислоты на другую представляет теоретический и практический интерес.

Эксперимент

Исследована сорбция щелочного раствора тирозина анионообменником АВ-17-2П в форме триптофана. Сорбент предварительно переведен в аминокислотную ионную форму Trp^{2-} . В сильно щелочной среде (pH~13) тирозин (как и триптофан) существуют в виде двухзарядного аниона, поэтому в системе может протекать обмен



Однако процесс (2) - вытеснение двухзарядного иона аминокислоты минеральным однозарядным ионом – маловероятен [1], что также подтверждается материальным балансом аминокислот, которые контролировали в растворе спектрофотометрически [2]. Изотерма сорбции тирозина анионообменником АВ-17-2П в триптофановой форме представлена на рисунке 1.

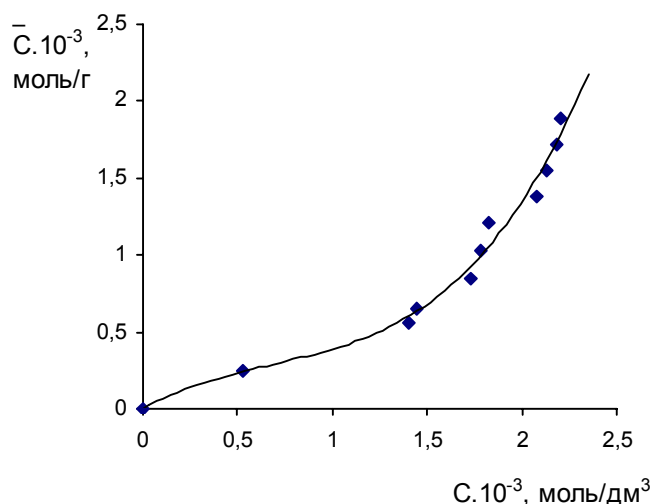


Рис.1. Изотерма сорбции тирозина анионообменником АВ-17-2П в триптофановой форме

Теоретическая часть

Для расчета коэффициентов активности обменивающихся аминокислот в фазе сорбента воспользовались подходом, представленным в [3]. Коэффициент активности в фазе сорбента i -го иона (1) складывается из слагаемого, характеризующего собственно ионный обмен (2) и концентрационного члена, учитывающего разновалентность обмена (3):

$$\ln \bar{f}_i = \ln \bar{f}_{x_i} + \ln \bar{f}_{c_i} \quad (1),$$

$$\ln \bar{f}_{x_a} = -Z_a \cdot \bar{X}_b \cdot \tilde{K}_b^a + Z_a \cdot \int_{\bar{X}_a}^1 \ln \tilde{K}_b^a \cdot d\bar{X}_a \quad (2),$$

$$\ln \bar{f}_{c_a} = Z_a \int_{\bar{C}_0}^{\bar{C}_b} \frac{d\bar{C}_0}{Z_a \cdot \bar{C}_a + Z_b \cdot \bar{C}_b} \quad (3),$$

где \tilde{K}_b^a - исправленный коэффициент равновесия; \bar{a}_a , \bar{c}_a , \bar{f}_a - активность, концентрация и коэффициент активности иона a в сорбенте соответственно, a_a , Z_a - активность иона a в растворе и заряд иона a соответственно \bar{X}_a - степень заполнения сорбента ионом a (те же обозначения с индексом b для иона b); \bar{c}_0 - суммарная концентрация резинатов.

Обсуждение результатов

На рис.2 показано изменение состава фазы сорбента в процессе сорбции. Как видно, начиная с концентрации раствора тирозина $\sim 1,7$ ммоль/дм³ суммарная степень заполнения аминокислотами превышает единицу, т.е. протекает сверхэквивалентная сорбция.

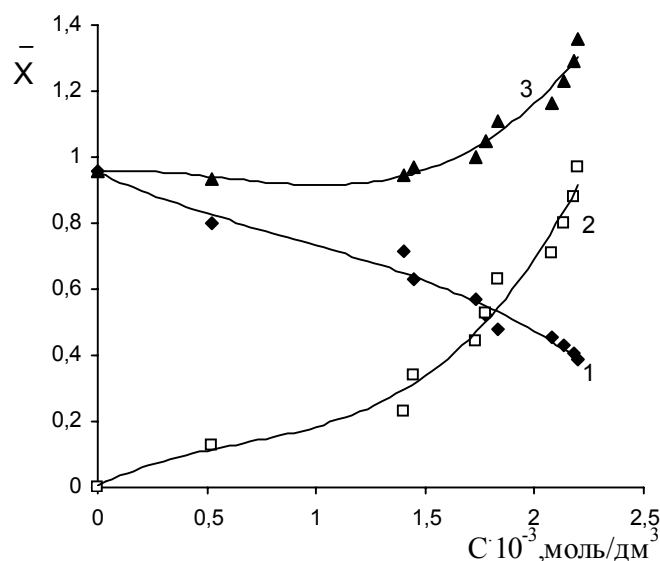


Рис.2 Изменение состава фазы анионита АВ-17-2П в форме триптофана при сорбции тирозина. 1-Трп²⁻, 2 - Тур²⁻, 3 – суммарное содержание аминокислот

Поэтому для расчета характеристик ионного обмена триптофана на тирозин рассматривалась область концентраций, в которой обмен не осложнен сверхэквивалентной сорбцией, т.е. до концентрации $\sim 1,7$ ммоль/дм³. Поскольку рассматриваемый обмен равнозарядный, то второе слагаемое в уравнении (1) равно нулю. Для расчета первого слагаемого уравнения (1), характеризующего собственно ионный обмен, зависимость $\ln \tilde{K}^{A}_{OH}$ от \bar{X}_A (рис. 3) в уравнении (2) представляли в виде полинома, интегрирование вели в пределах от данной степени заполнения до единицы. За отсчетное состояние выбрано состояние анионообменника АВ-17-2П в форме триптофана в равновесии с водой: $\bar{C}_{Trp}^0 = \text{ПОЕ}$, $\bar{X}_{Trp}^0 = 1$, $\bar{f}_{Trp}^0 = 1$.

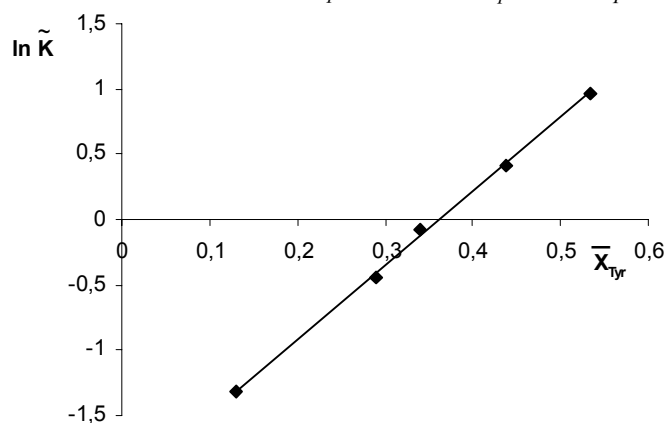


Рис. 3. Зависимость исправленного коэффициента равновесия $\tilde{K}_{Trp}^{Tyr^{2-}}$ при сорбции тирозина анионообменником АВ-17-2П в триптофановой форме

Зависимость коэффициентов активности от степени заполнения анионообменника сорбируемым тирозином представлена на рисунке 4.

Как видно из рисунка 4, коэффициент активности в сорбенте сорбируемого тирозина падает с увеличением его количества в сорбенте, а коэффициент активности триптофана увеличивается, отклоняясь от единицы.

Величина коэффициентов активности – это мера отклонения от отсчетного состояния. Рост коэффициентов активности ионов триптофана характеризует отклонение от состояния моноионной триптофановой формы анионообменника в процессе сорбции: чем меньше степень заполнения по ионам триптофана, тем дальше система от исходного состояния, тем выше коэффициент активности. Для сорбирующегося тирозина наблюдается аналогичная зависимость: при малых степенях заполнения характерны большие коэффициенты активности, т.к. система далека от моноионной формы, которая принята за состояние сравнения. По мере роста степени заполнения сорбента аминокислотой ее коэффициент активности уменьшается.

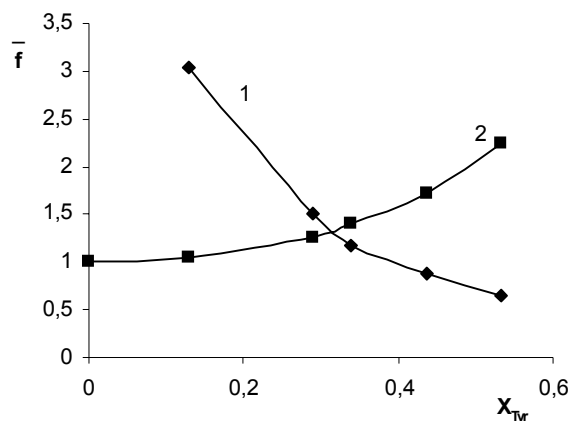


Рис.4. Зависимость коэффициентов активности тирозина (1) и триптофана (2) в фазе анионообменника АВ-17-2П

Интегральную термодинамическую константу $K_{Trp^{2-}}^{Tyr^{2-}}$ обмена триптофана на тирозин рассчитывали по уравнению:

$$K_{Trp^{2-}}^{Tyr^{2-}} = \frac{\bar{a}_{Tyr^{2-}}^{1/2} \cdot a_{Trp^{2-}}^{1/2}}{\bar{a}_{Trp^{2-}}^{1/2} \cdot a_{Tyr^{2-}}^{1/2}} \quad (4),$$

Полученная величина составляет 0,77, что меньше единицы и соответствует вогнутому виду начального участка изотермы сорбции, это свидетельствует о меньшем сродстве анионообменника АВ-17-2П к тирозину по сравнению с триптофаном, что согласуется с имеющимися в литературе данными [1].

Список литературы

1. Ion Exchange / Ed. by D.Muraviev, V.Gorshkov, A.Warshawsky .— New York;Basel : Marcel Dekker AG, [1999] .— 905p.- .— In.: Ch.10: Selemenev V.F.,Chikin G.A.,Khokhlov V.Yu.Interionic and Intermolecular Intractions in Ion-Exchange and Sorption Systems Involving Physiologically Active Substances. - P.615-690.

2.Казначеев А.В. Спектрофотометрическое определение ароматических и гетероциклических аминокислот в их смесях / А.В.Казначеев, О.Н.Хохлова, В.Ф.Селеменев, В.Ю.Хохлов, Н.Я.Мокшина // Журн. аналит. химии .— 2000 .— Т.55, №4 .— С. 375-377.

3.Солдатов В.С. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах / В.С. Солдатов, В.А. Бычкова // Минск: Наука и техника, - 1988.- 360 с.

Thermodynamic description of tyrosine's sorption by high based anion exchanger AV-17-2P saturated by tryptophane.

Khokhlova O.N., Khokhlov V.Yu.
Voronezh State university, Voronezh

In the article the experimental result and thermodynamic discussion of sorption process of tyrosine by high based anion exchanger AV-17-2P in tryptophane ionic form is presented.

Ключевые слова: ионный обмен, аминокислота, коэффициент активности, константа равновесия