



УДК 543.544:577.122

Влияние температуры на динамические характеристики сорбции пролина и гидроксипролина Н-сульфокатионообменником КУ-2х8

Котова Д.Л., Крысанова Т.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Давыдова Е.Г.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Поступила в редакцию 20.02.2009 г.

Аннотация

Исследована динамика индивидуальной сорбции иминокислот (пролина, гидроксипролина) при температурах 295, 285 и 278 К на Н-сульфокатионообменнике КУ-2х8. Показано влияние температуры, структуры и характера гидратации иминокислот на закономерности сорбции пролина и гидроксипролина в динамических условиях.

Ключевые слова: динамика, сорбция, иминокислота

The dynamics of individual Sorption of imino acids (proline, hydroxyproline) is investigated at temperatures 295, 285 and 278 to on KU-2x8 Sulfocation Exchanger in the H Form. The influence of temperature, structure and character of hydration of imino acids on law of Sorption of Proline and Hydroxyproline in dynamic conditions is shown.

Keywords: The dynamic, the Sorption, Imino Acid

Введение

Эффективность динамических ионообменных процессов выделения и разделения веществ определяется следующими равновесными факторами: типом и формой изотермы обмена, величиной коэффициента избирательности и его зависимостью от состава системы [1]. Однако равновесные условия не являются достаточными для реализации таких процессов на практике, так как неравновесные факторы действуют на границы зон размывающим образом [2]. Механизм непосредственного переноса ионов в гетерогенной системе «ионообменник – раствор» довольно сложен и определяется совокупностью факторов: в растворе - его вязкостью и скоростью пропускания, подвижностью противоионов в растворе и геометрией поверхности ионообменника; в фазе ионита - структурой и эластичностью полимерной матрицы, размерами гидратированных ионов и набухаемостью сорбента, типом функциональных групп, природой и зарядом обменивающихся ионов, температурой, составом и концентрацией внешнего

раствора [2,3]. Таким образом, представляет интерес исследование закономерностей сорбции аминокислот в динамике и выявление условий выделения и разделения пролина и гидроксипролина на сульфокатионообменнике КУ-2х8.

Эксперимент

Изучение динамики сорбции пролина и гидроксипролина на Н-сульфокатионообменнике КУ-2х8 проводили на колонке диаметром 0,75 см с неподвижным слоем катионообменника (раствор пропусклся сверху вниз), при скорости пропускания 1,5 см³/мин при температурах 295, 285 и 278 К [4]. Объем слоя ионообменника составлял 5,0 см³, диаметр зерен 0,50 - 0,63 мм. Обменная емкость катионообменника, определенная по ионам натрия, равна 4,95 ммоль/г. Сорбцию цвиттерлитов проводили при температуре 295,285 и 278 К и рН исследуемых водных растворов пролина (Pro) - 6,40, гидроксипролина (Hupro) - 5,90, что отвечает области их существования преимущественно в виде биполярных ионов. Объем пропущенного раствора - 500 см³.

Через колонку пропускали растворы пролина и гидроксипролина с концентрацией 10,0 ммоль/дм³ и 3,0 ммоль/дм³ соответственно. Процесс продолжали до тех пор, пока концентрация цвиттерлитов в фильтрате не оставалась постоянной. Спектрофотометрическое определение пролина и гидроксипролина в растворе проводили на спектрофотометре СФ – 56 при аналитической длине волны $\lambda_{Pro} = 191$ нм, $\lambda_{Hupro} = 193$ нм ($S_{r Pro} = 3,0 \cdot 10^{-6}$, $S_{r Hupro} = 1,2 \cdot 10^{-5}$) [5,6].

Обсуждение результатов

Полученные выходные кривые сорбции пролина и гидроксипролина при температурах 295,285 и 278 К представлены на рис.1. Сорбционный фронт ионов аминокислот представляет собой традиционную форму «волны». Наблюдаемый вид выходных кривых при 295 К для Pro и Hupro характеризуется резким ростом c/c_0 на начальном участке и замедлением по мере заполнения ионообменника аминокислотой.

Обострение фронта сорбции на начальном участке кривой может быть связано с механизмом взаимодействия аминокислоты с катионообменником, реализующимся, как за счет электростатических сил, так и образования водородных связей, дисперсионных и гидрофобных взаимодействий [1,7]. Размывание конечного участка сорбционного фронта, вероятно, обусловлено замедлением диффузии аминокислоты внутри зерна ионообменника из-за образования ассоциатов и уменьшения объема гранул сорбента при увеличении количества аминокислоты в ионообменнике [3,8].

Все нестационарные кинетические процессы при приближении к равновесию постепенно замедляются, предельная величина замечаемой скорости определяется чувствительностью эксперимента и его возможной длительностью [2,9,10]. Поэтому приближение концентрации аминокислот на выходе из колонки к концентрации раствора, поступающего в колонку, не означает полного насыщения ионообменника аминокислотой. Установлено, что динамическая обменная емкость “до проскока” для пролина и гидроксипролина составляет соответственно - 1,70 и 1,12 ммоль/г, полная обменная емкость – 3,37 и 2,14 ммоль/г. При этом степень использования ионообменника для пролина равна 62,8%, для гидроксипролина - 60,1 %.

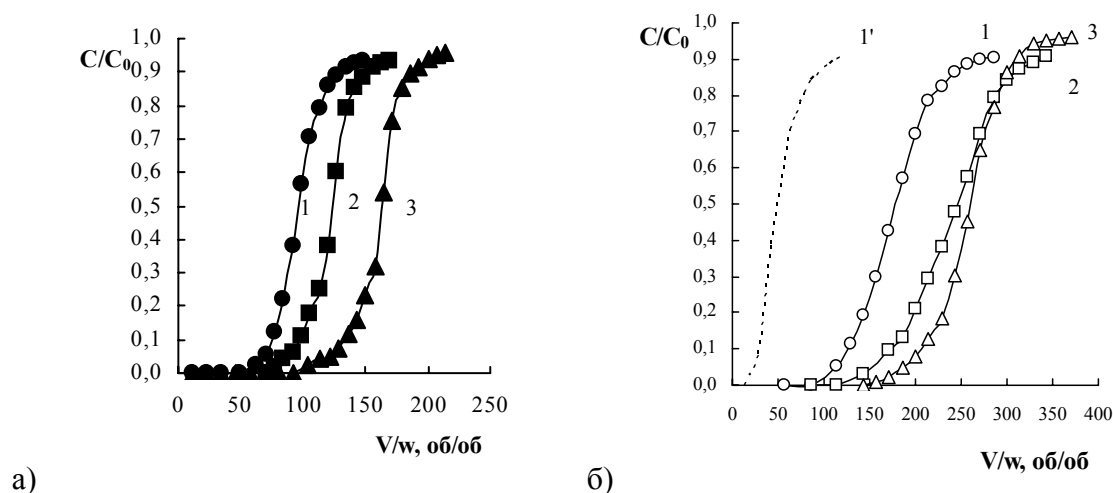


Рис. 1. Выходные кривые сорбции пролина (а) и гидроксипролина (б) из растворов с $C_{\text{Pro}} = 10,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (рН=6,4); $C_{\text{Hypro}} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (1-3); $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (1'), рН=5,9. 1 – 295 К; 2 – 285 К; 3 – 278 К

Для установления механизма сорбции и кинетических характеристик использовали уравнение выходной кривой для случая стационарного фронта сорбции, охватывающее все области кинетики [11-13]:

$$W_{\text{эксн}} = \frac{KE}{(1+\theta)c_0} - \frac{Ur_0^2}{12\bar{D}}(-\varphi)(\theta, \eta, F), \quad (1)$$

где $W_{\text{эксн}}$ - объем раствора, очищенного до заданного проскока аминокислоты в фильтрат, см³; K - коэффициент избирательности; E - полная обменная емкость колонки, ммоль/г; U - скорость потока, см³/с; \bar{D} - коэффициент диффузии аминокислоты в зерне ионита, см²/с; $F = c/c_0$ - концентрационное отношение (c и c_0 - текущая и исходная концентрации аминокислоты, ммоль/дм³); r_0 - радиус зерна сорбента, см; $\eta = 4K / Bi [1+\theta]$, (η - критерий подобия по совокупности определяющих параметров процесса); Bi - критерий, показывающий соотношение вкладов внутренней и внешней диффузии в кинетику обмена; φ - функция, определяемая системой уравнений:

$$\varphi(\theta, \eta, F) = \ln \frac{f(1-f)}{1+\theta(1-f)} - \frac{1+\eta}{\theta} \ln \frac{f^{1+\theta}}{1-f} + 1 - \eta + \frac{1+\theta}{\theta} \ln(1+\theta), \quad (2)$$

$$F = f - \frac{\theta}{1+\eta} \frac{f(1-f)}{1+\theta(1-f)}, \quad 0 < f < 1, \quad (3)$$

где f - степень отработанности поверхности зерен ионита для сечения колонки x (x - расстояние от входа в слой колонки); $\theta = (K-1)n_0$ - критерий подобия, характеризующий крутизну приведенной изотермы обмена; n_0 - мольная доля иона в растворе. Уравнение (1) описывает выходную кривую сорбции в системе, включающей высокоионизированный ионит в моноионной форме и раствор произвольной концентрации, содержащий любую комбинацию противоионов, подлежащих удалению.

Для однокомпонентной системы (мольная доля иона в растворе $n_0=1$; $\theta=K-1$, $\eta=4/Bi$) уравнение (1) принимает вид:

$$W_{\text{эксп}} = \frac{E}{c_0} - \frac{ur_0^2}{12D}(-\phi)(\theta, \eta, F), \quad (4)$$

т.е. является уравнением прямой в координатах $W_{\text{эксп}} - \phi$. Величина $E/c_0 = W_0$ – отрезок, отсекаемый на оси ординат данной прямой. При этом W_0 – объем очищенного раствора в гипотетическом случае при отсутствии кинетических затруднений процесса.

Диффузионный критерий Bi определяли с помощью графических построений выходной кривой в координатах $W_{\text{эксп}} - \phi$ путем перебора вариантов значения Bi , в соответствии с внешними параметрами и формой выходных кривых, при котором выполняется условие линейности указанной зависимости (рис.2). В таблице 1 представлены данные расчета параметра ϕ для сорбции пролина ($K=5$) при 295 К при разных значениях Bi и $c/c_0=0,05-0,95$.

Размытый фронт сорбции иминокислот при завершении процесса и рассчитанные критерии Bi , составляющие для пролина – 50 и для гидроксипролина – 40, свидетельствуют о преобладании внутридиффузионного вклада в механизм кинетики сорбции.

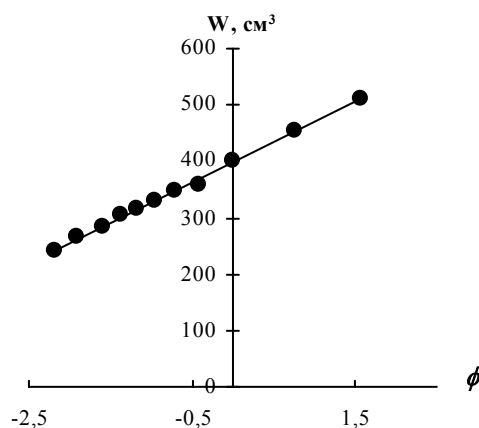


Рис. 2. Графическое вычисление критерия Bi по выходной кривой сорбции пролина Н-сульфокатионообменником КУ-2х8 при 295 К ($C_{\text{про}} = 10,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³)

Таблица 1. Параметр ϕ при $K=5$ разных Bi и $c/c_0 = 0,05 - 0,95$ при сорбции пролина

Bi	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
5	-4,2	-3,3	-2,3	-1,7	-1,2	-0,8	-0,3	0,2	0,8	1,7	2,7
10	-3,1	-2,5	-1,9	-1,8	-1,2	-0,9	-0,5	-0,2	0,3	1,2	2,1
20	-2,5	-2,1	-1,7	-1,4	-1,6	-0,9	-0,6	-0,3	0,1	0,9	1,8
30	-2,3	-2,0	-1,6	-1,4	-1,2	-0,9	-0,9	-0,4	0,1	0,8	1,7
40	-2,5	-2,0	-1,6	-1,4	-1,2	-1,0	-0,7	-0,4	0	0,8	1,6
50	-2,2	-1,9	-1,6	-1,4	-1,2	-1,0	-0,7	-0,4	0	0,8	1,6
80	-2,1	-1,9	-1,6	-1,4	-1,2	-1,0	-0,8	-0,5	0	0,7	1,5
100	-2,0	-1,8	-1,6	-1,3	-1,1	-0,9	-0,7	-0,5	0	0,6	1,4

Из линейной зависимости $W_{\text{эксп}} - \phi$ определены значения коэффициентов диффузии иминокислот при $T=295$ К. Величина \bar{D} составила $1,18 \cdot 10^{-7}$ и $9,89 \cdot 10^{-8}$ см²/с соответственно для пролина и гидроксипролина. Большая гидрофильность гидроксипролина [14] способствует увеличению количества молекул воды в

координационной сфере, а также, большей вероятности образования ассоциатов иминокислоты, что обуславливает меньшую подвижность по сравнению с пролином.

Уменьшение температуры процесса от 295 до 278 К проявляется в изменении механизма кинетики сорбции аминокислот в сторону внешнедиффузионного контроля, что подтверждает уменьшение величины критерия Био (табл.1). Вероятно, происходит замедление процесса диффузии и в поверхностном диффузионном слое жидкости, и в зерне ионообменника. Величины коэффициентов диффузии внутри зерна при 285 К составляют $\bar{D}_{\text{pro}}^{285}=8,49 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, $\bar{D}_{\text{Hypro}}^{285}=7,14 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. С понижением температуры тепловая часть колебательной энергии уменьшается, замедляется скорость протекания раствора, что способствует увеличению толщины “пленки” [15]. Наблюдается некоторое уменьшение концентрации раствора. Указанные факторы способствуют замедлению процессов диффузии в нернстовском слое, прилегающем к зерну, особенно на начальном этапе процесса, что влечет возрастание внешнедиффузионного вклада в механизм кинетики ионного обмена. Процесс сорбции пролина при 278 К характеризуется критерием $Bi = 8$ величиной коэффициента диффузии $8,55 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, для гидроксипролина – $Bi = 6$, $\bar{D}_{\text{Hypro}}^{278}=1,89 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

Таким образом, с понижением температуры для обеих иминокислот отмечается размывание фронта сорбции в начале процесса, то есть увеличение роли “пленочной” кинетики. Конечный этап сорбции в основном характеризуется заострением выходной кривой. Следует отметить увеличение сорбционной способности для обеих иминокислот с понижением температуры. Наблюдается увеличение степени использования ионообменника до 70,0% в случае пролина и до 65,6% для гидроксипролина. Процесс сорбции гидроксипролина характеризуется меньшими значениями коэффициента диффузии, что, вероятно, обусловлено большей гидрофильностью иминокислоты.

Список литературы

1. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. – Л.: Наука, 1986. – 225 с.
2. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. – Л.: Наука, 1970. – 366 с.
3. Котова Д.Л. Структурно - обусловленные межчастичные взаимодействия при сорбции аминокислот на сшитом катионообменнике : автореф. дисс. ... д-ра. хим. наук. – Воронеж, 2004. – 40 с.
4. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. – М.: Химия, 1976. – 208 с.
5. Бернштейн Н.Я., Каминский Ю.А. Спектрофотометрический анализ в физической химии. – Л.: Химия, 1986. – 186 с.
6. Давыдова Е.Г., Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Селеменев В.Ф. Спектрофотометрическое определение пролина в водном растворе // Журнал аналит. химии. – 2005. – Т.60, №8. – С.802.
7. Котова Д.Л., Рожнова О.И., Селеменев В.Ф., Бейлина Д.С. Термодинамические характеристики сорбции цистеина на сульфокатионите КУ-2-8 // Журн. физич. химии. – 2001. – Т.75, №7. – С.1292.
8. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. – М.: Изд-во Иностран. лит., 1962. – 490 с.

9. Самсонов Г.В. Термодинамические, кинетические и динамические особенности ионного обмена с участием ионов органических веществ / Ионный обмен. – М., 1981. – С. 126.

10. Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. – М.: Химия, 1966. – 416 с.

11. Гатман А.И. Математическая модель смешанно-диффузионной динамики ионообменной сорбции // Журн. физ. химии. – 1995. – Т. 69, № 10. – С. 1816.

12. Славинская Г.В., Селеменев В.Ф., Хохлова О.Н., Кондрина О.Ю. Расчет выходной кривой динамической сорбции триптофана высокоосновным анионитом // Журн. физ. химии. – 2004. – Т. 78, № 8. – С. 1475.

13. Практикум по ионному обмену: учеб. пособие / Селеменев В.Ф. и др. – Воронеж : ВГУ, 2004. – 160 с.

14. Головина Е.А., Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Давыдова Е.Г., Селеменев В.Ф. Особенности взаимодействия молекул воды с кристаллами пролина и оксипролина // Журнал физич. химии. – 2005. – Т.79, №2. – С.258.

15. Гельферих, Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. Гельферих. – М. : Изд-во иностр. лит., 1962. – 490 с.

Котова Диана Липатьевна - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (4732)208-932

Давыдова Екатерина Геннадьевна - к.х.н., ассистент кафедры неорганической химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж, тел. (4732)553-887

Крысанова Татьяна Анатольевна - к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, г. Воронеж, тел. (4732)208-932

Kotova Diana L. - the professor of department of analytical chemistry the Voronezh State University, Voronezh, e-mail: kris_SL_TN@mail.ru

Davydova Ekaterina G. - the Assistant of department of inorganic chemistry, the Voronezh State Technological Academy, Voronezh, e-mail: davkat@mail.ru

Krysanova Tatyana A. - the senior lecturer of department of analytical chemistry, the Voronezh State University, Voronezh