



УДК 543.544:577

Прогнозирование вида выходных кривых сорбции аминокислот низкоосновным анионообменником АН-251

Коротких О.И., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю., Селеменев В.Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 22.07.2009 г.

Аннотация

На примере сорбции фенилаланина и триптофана показана возможность прогнозирования выходных кривых поглощения аминокислот низкоосновным анионообменником АН-251 по асимптотическому уравнению динамики сорбции при изменении гидродинамических условий.

Ключевые слова: сорбция; анионообменник; аминокислоты, выходная кривая.

The asymptotic sorption dynamics equation for calculate of adsorption curves of amino acids by low ionized anion exchanger AN-251 at various hydrodynamical conditions has been used.

Key words: sorption, anion exchanger, amino acids, dynamic curve

Введение

Оценка вида фронта сорбции без проведения экспериментальных исследований является важной практической задачей. Для ее решения используются различные подходы, основанные на построении математических моделей с использованием известных уравнений динамики сорбции, что позволяет оценивать поведение системы ионообменник-раствор при разных сочетаниях основных параметров, влияющих на эффективность поглощения: скорости потока, концентрации сорбтива, высоты слоя ионообменника, размера зерна ионита, реакции среды, температуры и т.д. [1-3]. Одним из важнейших параметров, влияющим на количество сорбированного вещества и вид выходной кривой, является скорость потока [4,5].

Поэтому, цель работы - исследование возможности прогнозирования выходных кривых сорбции аминокислот по асимптотическому уравнению динамики сорбции при изменении скорости пропускания раствора

Эксперимент

В качестве объектов исследования в работе использован низкоосновный сорбент АН-251, ароматическая аминокислота – фенилаланин и гетероциклическая триптофан. Некоторые характеристики сорбата и сорбента приведены в таблице 1 и 2.

Таблица 1. Некоторые физико-химические свойства аминокислот

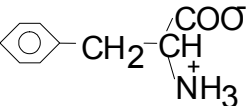
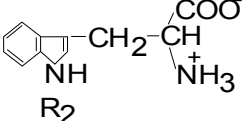
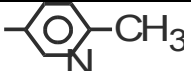
Аминокислота	Структура при рН 5.5-6.7	Мол. масса	Растворимость г/100г H ₂ O	рК протолиза		
				рК ₁ α-СООН	рК ₂ α-NH ₂	рК _R R-групп
Фенилаланин		165	3,00	2,58	9.24	-
Триптофан		204	1,10	2,38	9.49	11.60

Таблица 2. Некоторые характеристики исследуемого анионообменника

Строение функц. группы	Радиус пор, А	Ёмкость, мг-экв/г	Удельн. объем, мл/г (ОН ⁻)	Влажность, %	рК функц. групп
	160-200	5,1	3,26	10,9	4,77

В настоящей работе изучена динамика необменной сорбции аминокислот низкоосновным анионообменником АН-251 методом выходных кривых. Для этого через колонку с сорбентом в СI-форме массой 4 г и высотой 24 см с различными скоростями (0,5 мл/мин, 2 мл/мин, 4 мл/мин) потока пропускался водный раствор аминокислот с исследуемыми концентрациями (0,005М, 0,01М, 0,02М). В данных условиях аминокислоты существуют в виде цвиттерионов, перезарядки и ионообменного закрепления их в фазе сорбента не происходит, поэтому в системе протекает необменное поглощение. На выходе из колонки собирались фракции раствора по 20 мл, которые анализировались на содержание аминокислот спектрофотометрически при λ=257 нм и λ=279 нм для фенилаланина и триптофана соответственно. По результатам строились выходные кривые, являющиеся функцией степени завершенности процесса C/C₀ от объема V.

Обсуждение результатов

Поскольку необменная сорбция является диффузионным процессом, то она может лимитироваться как внешней диффузией, т.е. переносом вещества в тонком слое раствора вокруг зерна сорбента, или внутренней диффузией, т.е. переносом вещества непосредственно в зерне ионообменника. Также возможен вариант, когда установление равновесия контролируется обеими стадиями, тогда реализуется смешанно-диффузионный механизм кинетики. В работах [4,7] было предложено уравнение, для смешанно-диффузионной кинетики, позволяющее прогнозировать

вид выходной кривой при изменении концентрационно-гидродинамических условий проведения процесса.

Использованное асимптотическое уравнение выходной кривой, охватывающее все области кинетики, описано авторами [3-5]:

$$V_{\text{эксп}} = \frac{KE}{(1 + \Theta)C_0} - \frac{ur_0^2}{12\bar{D}}(-\varphi)(\Theta, \eta, F), \quad (1)$$

где $V_{\text{эксп}}$ – объем раствора, очищенного до заданного проскока, см^3 ; K – константа равновесия; E – полная обменная емкость колонки, ммоль; u – скорость потока, $\text{см}^3/\text{с}$; \bar{D} – коэффициент диффузии вещества в зерне ионита, $\text{см}^2/\text{с}$; $F = C/C_0$ – концентрационное отношение (C и C_0 – текущая и исходная концентрации сорбтива, ммоль/дм³); n_0 – доля поглощаемого вещества в многокомпонентной системе; $\eta = 4K/Bi[1 + (K-1)n_0]$, где η – критерий подобия по совокупности определяющих параметров процесса; φ – функция, определяемая системой уравнений:

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

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

f – степень отработанности поверхности зерен ионита для сечения колонки x , где x – расстояние от входа в слой колонки; Bi – критерий, показывающий соотношение вкладов внутренней и внешней диффузии в кинетику сорбции; $\Theta = (K-1)n_0$ – критерий подобия, характеризующий крутизну приведенной изотермы сорбции; r_0 – радиус зерна сорбента, см.

Явная зависимость параметра f (уравнение (2) от концентрационного отношения F имеет вид:

$$f = \frac{2(1 + \Theta)(1 + \eta)F}{1 + \eta(1 + \Theta) + \Theta(1 + \eta) + \left\{ [1 + \eta(1 + \Theta) + \Theta(1 + \eta)F]^2 - 4\Theta\eta(1 + \Theta)(1 + \eta)F \right\}^{1/2}} \quad (3)$$

Если изучаемая система однокомпонентная, то мольная доля иона в растворе $n_0 = 1$. Тогда $\Theta = K - 1$, $\eta = 4/Bi$, и уравнение (3) принимает вид:

$$V_{\text{эксп}} = \frac{E}{C_0} - \frac{ur_0^2}{12\bar{D}}(-\varphi)(\Theta, \eta, F) \quad (4)$$

т.е. является уравнением прямой в координатах $V_{\text{эксп}} - (-\varphi)$. Величина $E/C_0 = V_0$ – отрезок, отсекаемый на оси ординат данной прямой.

В уравнения (2) и (4) через параметр η входит диффузионный критерий Bi . Его можно определить путем графических построений выходной кривой в координатах $V_{\text{эксп}} - (-\varphi)$. Для этого следует найти его значение, при котором выполняется условие линейной зависимости $V_{\text{эксп}} - (-\varphi)$. В данном случае это осуществляется перебором вариантов, когда критерий Bi задается произвольно, в соответствии с внешними параметрами процесса и формой выходных кривых. Данная модель дает возможность прогнозирования выходной кривой сорбции аминокислот по асимптотическому уравнению динамики сорбции при изменении концентрационно-гидродинамических условий проведения процесса.

Приблизительную оценку преобладающего механизма кинетики можно получить по форме выходной кривой, полученной на слое ионита, который обеспечивает образование и параллельный перенос концентрационного фронта [6,7].

Если начальный участок выходной кривой размыт, а конечный заострен, то преобладает внешнедиффузионный механизм кинетики; если при обостренном начальном участке выходной кривой (резкое возрастание C/C_0 с увеличением объема пропущенного раствора) к концу сорбции кривая сильно размыта, то велик вклад внутридиффузионной стадии. Размытый фронт сорбции как на начальном участке выходной кривой, так и при ее завершении – признак смешанно-диффузионной кинетики.

Данный механизм кинетики, судя по виду выходной кривой на рис.1, реализуется при необменной сорбции 0,01М раствора триптофана на слое сорбента высотой $h = 24$ см при скорости пропускания раствора $u = 4$ см³/мин. Поэтому, эта кривая была выбрана в качестве "базовой" для нахождения значений Bi и $tg \alpha$.

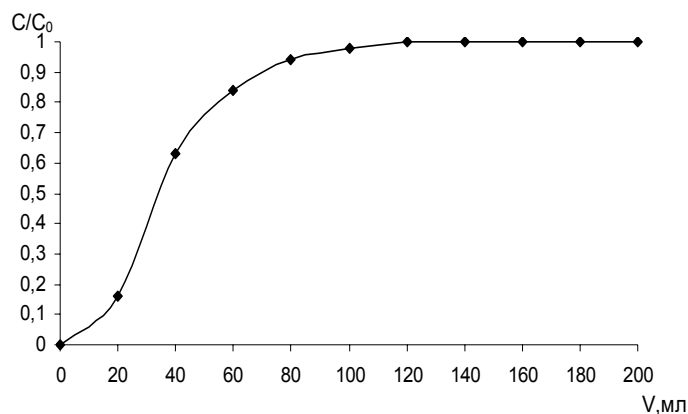


Рис. 1. Выходная кривая сорбции 0,01М раствора триптофана анионитом АН-251 в Cl⁻-форме при $u = 4$ см³/мин

Условие линейной зависимости $V_{\text{эксп}} - (-\varphi)$ выполняется при $Bi = 4$ (рис. 3), что подтверждает смешанно-диффузионный механизм кинетики.

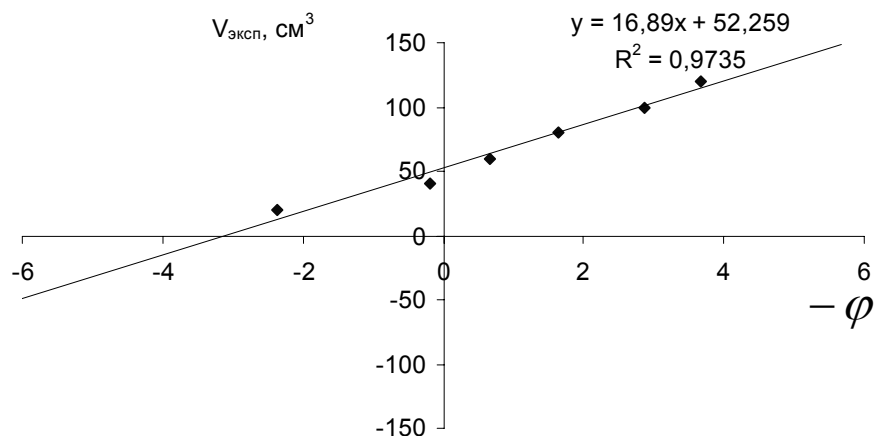


Рис. 2. Зависимость функции $-\varphi$ от объема пропущенного раствора триптофана через слой анионита АН-251 в Cl⁻-форме при $Bi = 4$

Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен $tg \alpha = 17$. Коэффициент диффузии рассчитывали по уравнению

$$\bar{D} = \frac{ur_0^2}{12tg\alpha}, \quad (7)$$

Подставив величины среднего радиуса частиц ионита $r_0 = 0,057$ см, скорость потока

$u = 0,03$ см³/с и найденное значение $tg \alpha = 17$ был рассчитан коэффициент диффузии

$$\bar{D} = 10,74 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с. При } \varphi=0 \text{ значение } V_0=52 \text{ см}^3.$$

С использованием этих данных рассчитан процесс адсорбции триптофана из раствора той же концентрации (0,01М), но при меньших скоростях потока $u_2 = 2$ см³/мин и $u_3 = 0,5$ см³/мин. Так как концентрация сорбтива не изменилась, то $V_0=52$ см³. Согласно [4], в новых гидродинамических условиях критерий Bi рассчитывается по формуле:

$$Bi = Bi_0 (u_2/u_0)^{1/2} \quad (8)$$

где Bi_0 - критерий Bi для базовой кривой, u_0 -исходная скорость потока, u_2 -скорость потока для прогнозируемой кривой.

Тогда для скорости 2 см³/мин критерий Bi будет $Bi = 4(2/4)^{1/2} \sim 3$, а для скорости 0,5 см³/мин $Bi = 4(0,5/4)^{1/2} \sim 1,4$.

Величина $ur_0^2 / 12\bar{D}$, рассчитанная при новой скорости потока $u_2 = 0,03$ см³/с и $u_3 = 0,0083$ см³/с, равна 8,4 и 2,09 соответственно. Тогда уравнение (5) для расчета теоретической выходной кривой при изменении скорости потока имеет вид: $W_{\text{экср}} = 52,259 - 8,4(-\varphi)$ (рис3а) и $W_{\text{экср}} = 52,259 - 2,09(-\varphi)$ (рис3б) [7].

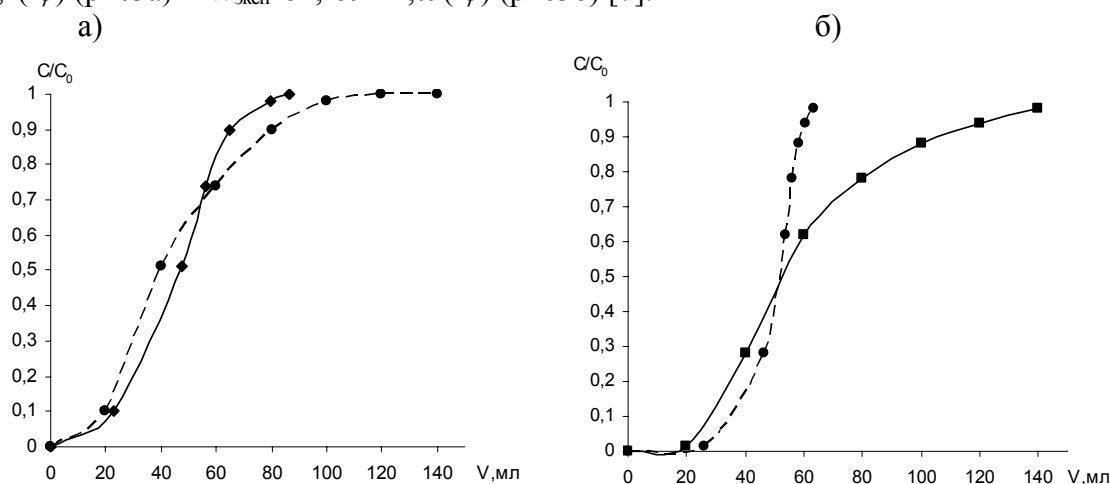


Рис. 3 Сравнение теоретических (----) и экспериментальных (—) выходных кривых сорбции 0,01М раствора триптофана анионообменником АН-251 в Cl-форме при $c=\text{const}=0,01$ М а) $u = 2$ см³/мин; б) $u = 0,5$ см³/мин

Из рис.3а видно, что при данном концентрационно-гидродинамическом режиме сохраняется смешаннодиффузионный механизм сорбции. Отклонение от экспериментальных результатов не превысило 5 %. При уменьшении скорости пропускания наблюдается увеличение внутридиффузионного вклада, поэтому теоретические и экспериментальные кривые не совпадают (рис 3 б). Это подтверждает не возможность прогнозирования во внутридиффузионной области.

Аналогично, было проведено прогнозирование выходных кривых сорбции ароматической аминокислоты - фенилаланина. В качестве "базовых" для нахождения значений Bi и tg были выбраны выходные кривые необменной сорбции раствора фенилаланина при концентрациях 0,005 М и 0,02 М и скорости пропускания раствора $u = 2$ см³/мин, а рассчитывались кривые при проведении процесса при тех

же концентрациях, но скорости $0,5 \text{ см}^3/\text{мин}$. Алгоритм расчета аналогичен вышеизложенному.

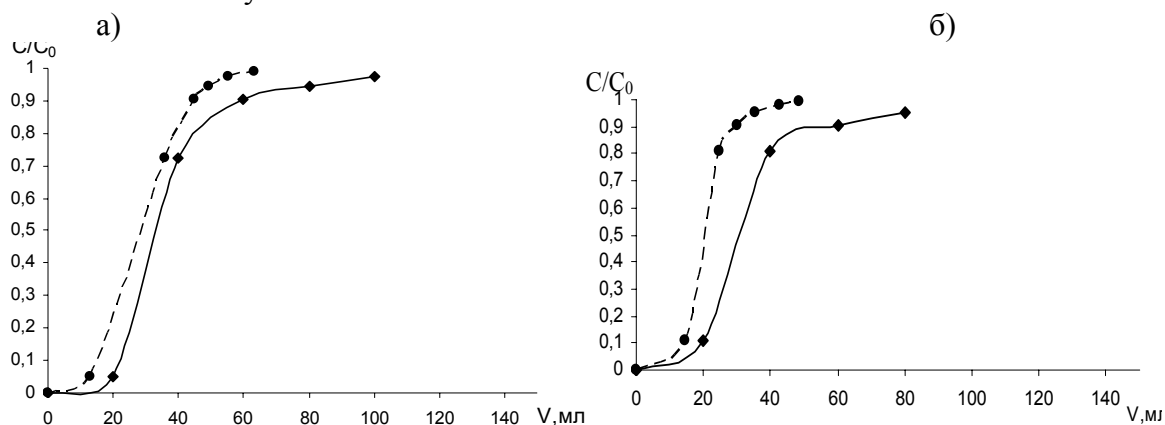


Рис. 4 Сравнение теоретических (----) и экспериментальных (—) выходных кривых сорбции раствора фенилаланина анионообменником АН-251 в Cl-форме $u = 0,5 \text{ см}^3/\text{мин}$ а) $0,02 \text{ M}$; б) $0,005 \text{ M}$

Из рис.4а видно, что при данном концентрационно-гидродинамическом режиме сохраняется смешаннодиффузионный механизм сорбции. Отклонение теоретических и экспериментальных выходных кривых не превысило 5 %. При уменьшении концентрации рис.4б наблюдается увеличение внешнедиффузионного вклада, поэтому теоретические и экспериментальные кривые не совпадают.

Заключение

Расчитаны выходные кривые сорбции по асимптотическому уравнению динамики сорбции при изменении скорости пропускания раствора. Установлено, что асимптотическое уравнение динамики сорбции применимо для прогноза выходных кривых необменной сорбции аминокислот низкоосновным анионообменником АН-251 в области смешаннодиффузионной кинетики

Список литературы.

1. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. – М.: Наука, 1983. – 237 с.
2. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Колосова Г.М. и др. Теоретические основы деминерализации воды. – М.: Наука, 1975. – 326 с.
3. Кузьминых В.А., Мелешко В.П. // Журн. физ. химии. – 1980. – Т. 54. № 3. – С. 973.
4. Кузьминых В.А., Чикин Г.Л. // Теория и практика сорбц. процессов. – Воронеж: ВГУ, 1983. – Вып. 16. – С. 3-16.
5. Ионообменные методы очистки веществ / Под ред. Чикина Г.А., Мягкого О.Н. Воронеж: Изд-во Воронеж ун-та, 1984. – 372 с.
6. Практикум по ионному обмену / В.Ф. Селеменев и др. – Воронеж : ВГУ, 2004. – 160 с

7.Славинская Г.В. Расчет выходной кривой динамической сорбции триптофана высокоосновным анионитом / Г.В. Славинская и др. // Журн. физ. химии. – 2004. – Т. 78, № 8. – С. 1475-1478.

Коротких Оксана Ивановна – магистрант кафедры аналитической химии, г. Воронеж, тел. (4732) 208-932

Хохлова Оксана Николаевна - к.х.н., доцент аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (4732) 208-932

Хохлов Владимир Юрьевич - д.х.н., доцент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (4732) 208-932

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., проф., заведующий кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Korotkikh Oksana I. – student of Voronezh State University, department of analytical chemistry, e-mail: ksushkakor@mail.ru

Khokhlova Oksana N. - Ph. D., associate professor, department of analytical chemistry Voronezh State University

Khokhlov Vladimir Yu. - Dr. of Sci., associate professor, department of analytical chemistry Voronezh State University, e-mail: vlad@chem.vsu.ru

Selemenev Vladimir F. – professor, head of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: common@chem.vsu.ru