



УДК 541.183+543.422

Сорбция аргинина и лизина гомогенной катионообменной мембраной МФ-4СК

Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 2.09.2009 г.

Аннотация

Исследована сорбция основных аминокислот лизина и аргинина гомогенной катионообменной мембраной МФ-4СК. На основе анализа изотерм сорбции, коэффициентов распределения и зависимостей межфазного поверхностного натяжения от степени заполнения фазы мембраны ионами аминокислоты сделаны выводы о существенном вкладе гидрофобных взаимодействий в сорбцию аминокислот. Установлено образование ассоциатов аминокислот в фазе гомогенной ионообменной мембраны.

Ключевые слова: аминокислота, сорбция, гомогенная ионообменная мембрана

Sorption of basic amino acid – lysine and arginine by homogeneous cation-exchange membrane MF-4SK is studied. The conclusions about the important role of hydrophobic interactions in the uptake of amino acid are made on the basis of sorption isotherms and distribution coefficients analysis. The dependences of interphase surface tension on the fraction of amino acid in membrane phase were obtained. The formation of lysine and arginine associates (clusters) in the phase of homogeneous cation-exchange membrane was found.

Key words: amino acid, sorption, homogeneous cation-exchange membrane

Введение

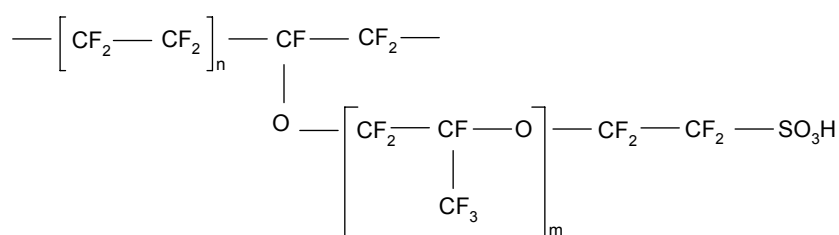
Взаимодействия в системе ионообменник – раствор аминокислоты представляют существенный научный и практический интерес, так как для применения технологий электродиализа и диализа с ионообменными мембранами с целью выделения этих органических амфолитов из различных растворов необходимо учитывать особенности таких взаимодействий, влияющих на массоперенос и, в конечном счете, на эффективность процесса. Результаты исследования сорбции аминокислот гранулированными ионообменниками достаточно полно представлены в литературе [1-3]. В то же время данные о сорбции аминокислот ионообменными мембранами ограничены [4,5]. Изучение сорбции аминокислот ионообменными мембранами дает возможность уточнить теоретические представления о природе и механизме транспорта аминокислот в процессах диализа и электродиализа. Следует отметить, что, если закономерности сорбции органических соединений гетерогенными мембранами на основе полистирольных сульфокатионообменников во многом аналогичны таковым для соответствующих гранулированных сорбентов, то гомогенные мембраны на основе перфторированных сульфокатионообменных

полимеров не имеют аналогов среди гранулированных ионообменников, а сорбция аминокислот на них может иметь ряд специфических особенностей и требует исследования.

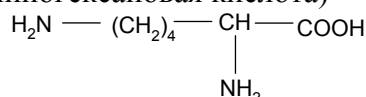
Целью настоящей работы является установление особенностей сорбции основных аминокислот – лизина и аргинина катионообменной мембраной МФ-4СК.

Эксперимент

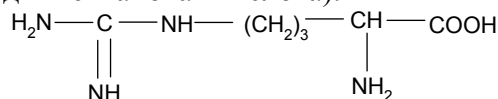
Объектами исследования являлись гомогенная катионообменная мембрана МФ-4СК, изготовленная ОАО «Пластполимер», составное повторяющееся звено которой имеет вид:



и аминокислоты лизин (2,6-диаминогексановая кислота)



и аргинин (2-амино-5-гуанидинпентановая кислота).



Мембраны готовили к исследованиям в соответствии с методикой, изложенной в [6]. Изотермы получали методом переменных концентраций в статических условиях: точная навеска мембраны в H^+ -форме (около 0.5 г.) приводилась в равновесие с 250.0 см³ раствора аминокислоты. Диапазон исходных концентраций составил 0.01-0.20 моль/дм³. Исходное значение рН растворов соответствовало изоэлектрическим точкам лизина (pI=9.74) и аргинина (pI=10.76). Содержание аминокислот в растворе определяли фотометрически, в виде медных комплексов, при длине волны 670 нм [7]. Количество поглощенной аминокислоты рассчитывали по изменению концентрации в растворе, при этом учитывали влажность мембран, определенную по ГОСТу 17554-72. Погрешность при определении емкости не превышала 0.02 ммоль/г. Рассчитаны коэффициенты распределения (K_D) аминокислот между ионообменной мембраной и раствором по формуле:

$$K_D = \frac{\bar{C}_i}{C_i}, \quad (1)$$

где \bar{C}_i - концентрация аминокислоты в фазе мембраны, моль/ дм³; C_i - концентрация аминокислоты в равновесном растворе, моль/дм³.

При расчете учитывали плотность мембран, определенную согласно [6].

Обсуждение результатов

Поскольку аминокислоты являются амфолитами, в их растворах существует равновесное распределение ионных форм, зависящее от величины рН. Для лучшего понимания механизма сорбции аминокислот ионообменной мембраной необходимо знать, в какой ионной форме находится сорбат. В Таблице 1. представлены доли различных ионных форм лизина и аргинина в диапазоне значений рН, соответствующем проведению сорбционных экспериментов.

Таблица 1. Ионный состав растворов аминокислот

Аминокислота	рН	$\alpha (A^{2+})$	$\alpha (A^+)$	$\alpha (A^{\cdot-})$	$\alpha (A^-)$
Лизин	9.0 – 10.0	$7 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-9}$	0.46-0.06	0.52-0.72	0.02-0.21
Аргинин	10.0–11.0	$2 \cdot 10^{-9} - 2 \cdot 10^{-11}$	0.11-0.01	0.89-0.98	$5 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-3}$

В растворах лизина преобладают биполярные ионы и однозарядные катионы, доли которых соизмеримы, в заметных количествах присутствуют анионы, доля же двухзарядных катионов пренебрежимо мала. Это позволяет предположить, что сорбция лизина может осуществляться по механизму протолиза (присоединения протона сульфо-группы с образованием катиона в фазе мембраны) и ионного обмена [1,2].

Аргинин присутствует в растворе преимущественно в виде биполярных ионов, доля однозарядных катионов достаточно мала, а доли двухзарядных катионов и анионов стремятся к нулю. Следовательно, сорбция аргинина будет происходить преимущественно по механизму протолиза, возможен также и ионный обмен.

Изотермы сорбции основных аминокислот – лизина и аргинина, представленные на рис. 1., имеют S-образный вид. При низких концентрациях равновесного раствора кривая является выпуклой, что свидетельствует о преимущественном взаимодействии биполярных ионов и катионов аминокислот с функциональными группами мембраны. После выхода изотермы на плато (значения ёмкости 0.3-0.5 ммоль/г) при концентрациях равновесного раствора, превышающих 0.05 моль/дм³, кривая идёт вверх, и количество сорбированной аминокислоты превышает обменную ёмкость по H⁺-ионам (0.9 ммоль/г). При этом вогнутая форма кривой говорит о преимущественном взаимодействии сорбирующихся частиц друг с другом. Максимальная ёмкость, рассчитанная на грамм абсолютно сухой мембраны (асм), составила по аргинину 3.28 ммоль/г, по лизину – 3.09 ммоль/г.

Анализ изотерм позволяет сделать два важных вывода. Во-первых, количество сорбированной аминокислоты, соответствующее плато изотермы, меньше полной обменной ёмкости мембраны по минеральным ионам. Во-вторых, сложный вид кривых не может быть описан изотермой Лэнгмюра и позволяет предположить наличие необменного поглощения аминокислот.

Первая особенность может быть объяснена влиянием стерического фактора, т.е. ионный обмен и протолиз затруднены для сравнительно крупных органических ионов аминокислот. Из двух исследованных аминокислот больший размер имеют биполярные ионы лизина, поэтому лизин сорбируется меньше, чем аргинин.

С другой стороны, сложное строение сорбата дает возможность неионообменного закрепления благодаря взаимодействиям сорбат-сорбат и сорбат-матрица.

К подобным выводам приводит и анализ зависимости коэффициента распределения от концентрации равновесного раствора (рис. 2). Увеличение

коэффициента распределения при достаточно высоких степенях заполнения фазы сорбента свидетельствует о наличии необменного поглощения [1].

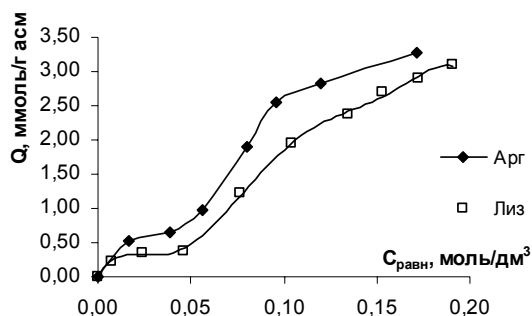


Рис. 1. Изотермы сорбции основных аминокислот катионообменной мембраной МФ-4СК

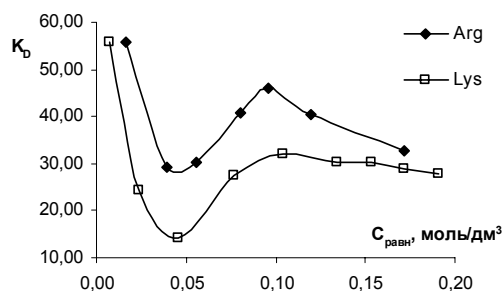


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения в системе аминокислота – катионообменная мембрана МФ-4СК от концентрации равновесного раствора.

Необменно поглощенные ионы аминокислот способны образовывать ассоциаты (кластеры) в фазе мембраны. Полагая, что плато соответствует образованию монослоя сорбированной аминокислоты, число мономерных единиц в ассоциате можно вычислить по формуле:

$$N_c = \frac{Q_1}{Q_i} \quad (2),$$

где N_c – число частиц в ассоциате (кластере); Q_1 – емкость монослоя; Q_i – емкость при произвольном значении $C_{равн}$.

Зависимость числа частиц в ассоциате от концентрации равновесного раствора представлена на рис.3.

Сорбцию аминокислот можно представить как перенос молекул из одной фазы в другую [3]. При этом работа переноса может быть представлена в виде суммы двух слагаемых. Первое характеризует работу образования полости для размещения частицы (гидрофобное взаимодействие), второе определяет энергию взаимодействия с фазой (ионный обмен). Работа образования полости (A) зависит от межфазного поверхностного натяжения и величины площади поверхности частицы и связана в первую очередь с природой бокового радикала аминокислоты [3]:

$$A = - S N_A \sigma_{X_i} \quad (3)$$

S – площадь поверхности частицы (рассчитана по [8]), σ_{X_i} – межфазное поверхностное натяжение при степени заполнения ионообменника X_i , N_A – число Авогадро.

$$\sigma_{X_i} = \frac{RT}{SN_A} (\ln K_{D,X \rightarrow 0} - \ln K_{D,X_i}) \quad (4),$$

$K_{D,X \rightarrow 0}$ – коэффициент распределения аминокислоты между ионообменной мембраной и раствором при степени заполнения фазы мембраны $X \rightarrow 0$; K_{D,X_i} – коэффициент распределения аминокислоты между ионообменной мембраной и раствором при произвольной степени заполнения фазы мембраны X_i .

На рис. 4 представлена зависимость межфазного поверхностного натяжения от степени заполнения фазы мембраны ионами аминокислоты (X).

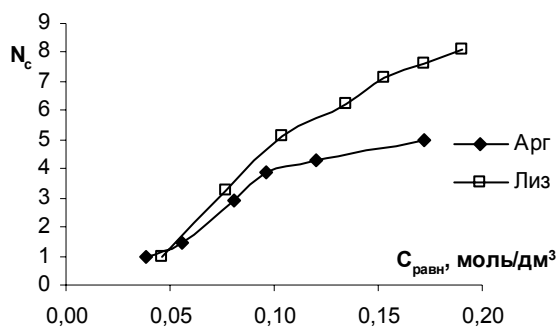


Рис. 3. Зависимость числа частиц в ассоциате (N_c) от концентрации равновесного раствора

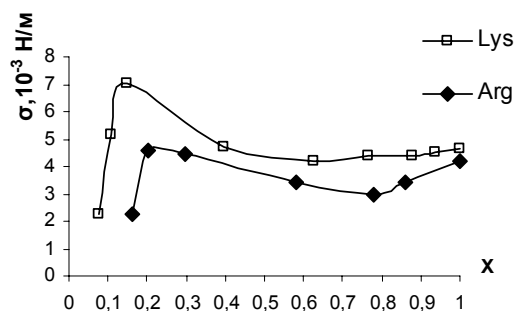


Рис.4. Зависимость межфазного поверхностного натяжения (σ_{χ_i}) от степени заполнения фазы мембраны ионами аминокислоты (X)

Зависимости имеют вид кривых с максимумом, который соответствует образованию монослоя сорбированной аминокислоты. При $X > 0.3$ значение σ_{χ_i} остаётся практически постоянным, хотя концентрация аминокислот в фазе мембраны продолжает увеличиваться. Это позволяет предположить образование компактных ассоциатов, имеющих минимальную площадь соприкосновения с водой за счёт гидрофобного связывания [9].

Выводы

В работе установлены основные особенности сорбции аминокислот гомогенной перфторированной сульфокатионообменной мембраной МФ-4СК:

1. количество сорбированной аминокислоты, соответствующее плато изотермы, меньше полной обменной ёмкости мембраны по минеральным ионам, что объясняется стерическими затруднениями при взаимодействии с функциональными группами мембраны;

2. наблюдается сверхэквивалентное поглощение аминокислот мембраной, которое может быть объяснено гидрофобными взаимодействиями, в частности, образованием ассоциатов аминокислот, о чем свидетельствует анализ изотерм сорбции, коэффициентов распределения и зависимостей межфазного поверхностного натяжения от степени заполнения фазы мембраны ионами аминокислоты.

Авторы благодарят к.х.н. С.В. Тимофеева и д.х.н. Н.П. Березину за предоставленные образцы мембран МФ-4СК и консультацию.

Список литературы

1. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 335 с.
2. Либинсон Г.С. Сорбция органических соединений ионитами. М.: Медицина, 1979. 182 с.

3. Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В. и др. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. М.: «Стелайт», 2002. 300 с.

4. Овчаренко Е.О., Васильева В.И., Шапошник В.А. и др. Сорбция аминокислот катионообменной мембраной // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т.1. Вып.1. С. 84-89.

5. Е. В. Крисилова, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев и др. Влияние боковых заместителей α -аминокислот на их сорбцию катионообменной мембраной // Журн. физ. химии. 2009. Т.83. №10. С. 1948-1952

6. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Дворкина Г.А. и др. Физико-химические свойства ионообменных материалов: практикум. Краснодар: изд-во Кубанского гос. ун-та, 1999. 82 с.

7. Рошаль Е.Р. и др. Определение аминокислот в виде комплексов с медью // Химико-фармацевтический журнал. 1988. №6. С. 30-33.

8. Гурская Г.В. Структуры аминокислот. М.: Наука, 1966. 157 с.

9. Старобинец Г.Л., Аленицкая С.Г. Молекулярная сорбция алифатических кислот на анионитах // Журн. физ. химии. 1969. Т. 42. № 3. С. 713-718.

Крисилова Елена Викторовна – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ, тел.: (4732) 208-932

Елисеева Татьяна Викторовна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, тел.: (4732) 208-932

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., проф., заведующий кафедрой аналитической химии ВГУ, тел.: (4732) 208-932

Krisilova Elena V. – post-graduate student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: elena.vsu@mail.ru

Eliseeva Tatyana V. – lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru

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