



УДК 543.544:577

Некоторые особенности необменной сорбции ароматических аминокислот низкоосновными анионообменниками в динамических условиях III. Влияние присутствия минеральных веществ

Хохлова О.Н.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 20.02.2012 г.

Аннотация

Представлены результаты исследования необменной сорбции смесей аминокислот и минеральных веществ низкоосновным анионообменником АН-221 в динамических условиях. Показано влияние природы минерального компонента и соотношения веществ в растворе на кинетику необменной сорбции тирозина и фенилаланина. Рассчитаны и обсуждены коэффициенты диффузии цвиттерлитов в фазе сорбента в присутствии HCl и NaCl.

Ключевые слова: необменная сорбция, аминокислоты, выходная кривая, коэффициенты диффузии

Results of non exchange sorption of amino acids and mineral substances mixes by low based anion exchanger AN-221 in dynamic conditions are presented. Influence of the nature of a mineral component and a parity of substances in a solution to kinetic of non exchange sorption of tyrosine and phenylalanine is shown. Diffusion coefficient of amino acids in the phase of a sorbent at the presence of HCl and NaCl are calculated and discussed.

Keywords: non exchange sorption, amino acids, breakthrough curve, diffusion coefficient

Введение

Необменная сорбция веществ в динамических условиях, как и в случае ионного обмена, обладает рядом преимуществ по сравнению с сорбцией в статических условиях, поскольку позволяет автоматизировать процесс, а само поглощение происходит наиболее полно, так как в колонку подаётся раствор с постоянной исходной концентрацией. Исследований закономерностей необменного поглощения при движении веществ и их смесей по колонке практически нет, поэтому представляет интерес изучение влияния присутствия минерального компонента на необменную сорбцию аминокислот анионообменником АН-221.

Эксперимент

Сорбцию тирозина и фенилаланина проводили на анионообменнике АН-221 в С1-форме из водных растворов. Высота колонки составляла 16 см, скорость пропускания раствора – 2 см³/мин, концентрации растворов 0,002 моль/дм³ и 0,02 моль/дм³ для тирозина и фенилаланина соответственно, соотношение с минеральными веществами NaCl, HCl и CaCl₂ - 2:1, 1:1, 1:2, 1:10. Содержание аминокислоты в собираемых фракциях (20 см³) контролировалось спектрофотометрически – тирозин при 275 нм, фенилаланин при 257 нм. Результатом эксперимента являются выходные кривые – зависимость C/C₀ от пропущенного объёма V.

Хлор-форма сорбента, наличие в исследуемых растворах цвиттерионов аминокислот и минеральных веществ, содержащих хлорид-ионы, исключает протекание в системе ионного обмена, сорбция протекает по необменному механизму за счет специфических взаимодействий в системе.

Обсуждение результатов

По форме выходной кривой, полученной на слое ионообменника, который обеспечивает образование и параллельный перенос концентрационного фронта, можно сделать приблизительную оценку лимитирующей стадии кинетики сорбции. Если начальный участок выходной кривой размыт, а конечный заострен, то преобладает внешняя диффузия; если при обостренном начальном участке выходной кривой 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 [1-3]. Сорбция смесей веществ характеризуется взаимовлиянием компонентов, способным как ускорять, так и замедлять сорбцию друг друга, изменяя вид выходной кривой и лимитирующую стадию процесса.

Использование в смесях с аминокислотами разных по природе электролитов обеспечивает в растворе межчастичные взаимодействия различной природы и интенсивности, а, следовательно, особенности взаимодействия адсорбтива с сорбентом и взаимовлияние компонентов при сорбции.

В присутствии HCl аминокислоты перезаряжаются в катион, который является коионом в системе, и сорбция его затруднена, по сравнению с сорбцией нейтрального цвиттериона. Наличие в растворах моноаминомонокарбоновых аминокислот соли NaCl приводит к образованию органоминеральной соли в соотношении 1:1, которая не поглощается сорбентом [4]. Особых взаимодействий в растворах аминокислот в присутствии CaCl₂ и сорбционных системах с такими растворами не выявлено.

На рис. 1 представлены выходные кривые необменной сорбции фенилаланина в смеси с NaCl в различных соотношениях. Видно, что влияние минеральных ионов очень мало, однако конечный участок выходной кривой имеет более заостренный вид, что может говорить об уменьшении вклада внутридиффузионной стадии кинетики сорбции.

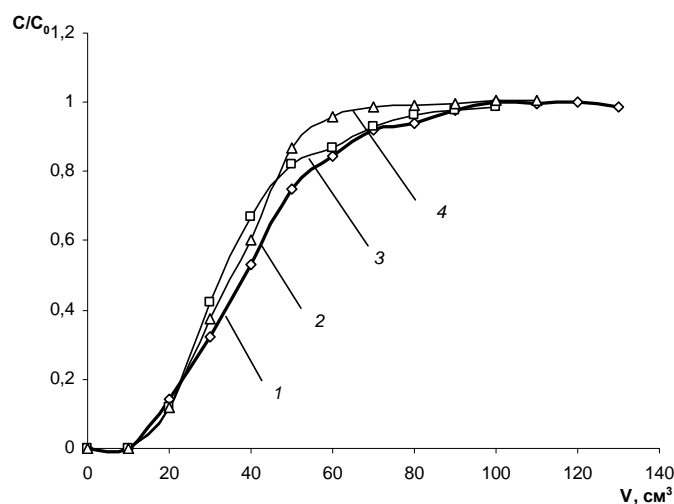


Рис. 1. Выходные кривые сорбции раствора индивидуального фенилаланина (1) и в смеси с NaCl в соотношении 5:1 (2), 1:1 (3), 1:10 (4) соответственно

На рис. 2-4 представлены выходные кривые необменной сорбции тирозина в смеси с NaCl, HCl и CaCl_2 соответственно в различных соотношениях.

При сорбции тирозина в смеси с NaCl (рис.2) влияние минерального иона выражено наиболее ярко. Во второй точке происходит инверсия кривой с заострением конечного участка при росте содержания минерального компонента раствора в смеси. В результате фронт сорбции становится более резким, что свидетельствует об уменьшении вклада внутридиффузионной составляющей.

Выходные кривые сорбции образованного в присутствии HCl катиона тирозина (рис.3), как и в предыдущих системах, характеризуются заострением конечного участка и уменьшением вклада внутренней диффузии по сравнению с сорбцией индивидуального раствора аминокислоты.

На рисунке 4 представлены выходные кривые тирозина в смеси с CaCl_2 , анализ которых показывает, что любое из соотношений 1:1, 1:2, 1:10 практически не влияет на кинетику сорбцию тирозина. Это обусловлено отсутствием дополнительных межчастичных взаимодействий в растворе между аминокислотой и солью; сорбция протекает согласно индивидуальным характеристикам веществ.

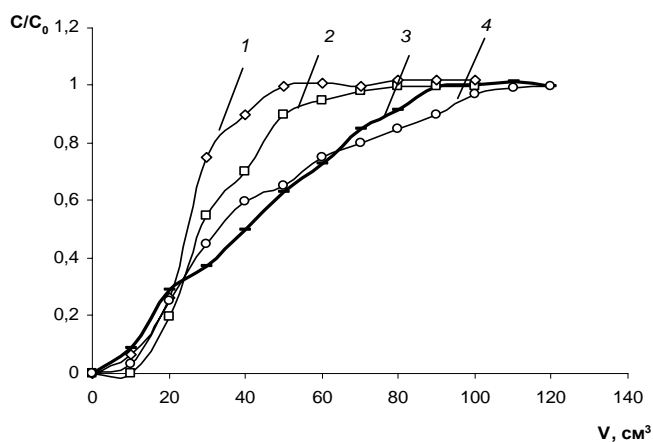


Рис. 2. Выходные кривые сорбции раствора индивидуального тирозина (3) и в смеси с NaCl в соотношении 5:1 (4), 1:1 (2), 1:10 (1) соответственно

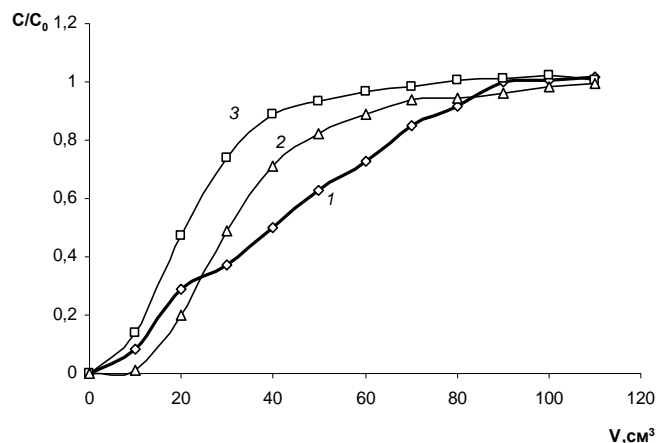


Рис. 3. Выходные кривые сорбции раствора индивидуального тирозина (1) и в смеси с HCl в соотношении 1:1 (2), 1:10 (3)

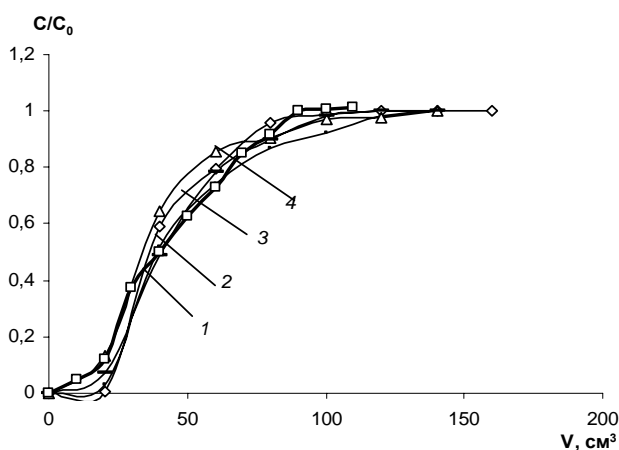


Рис. 4. Выходные кривые сорбции раствора индивидуального тирозина (1) и в смеси с CaCl₂ в соотношениях 1:10 (2), 1:1 (3), 1:2 (4)

Использование асимптотического уравнения динамики сорбции [5-7] для описания кинетики необменного поглощения веществ позволило рассчитать и сравнить эффективные коэффициенты диффузии аминокислот в фазе сорбента (таблица) в присутствии электролитов.

Как видно из таблицы, при прочих равных условиях эффективные коэффициенты диффузии фенилаланина в фазе сорбента ниже, чем у тирозина. Это, вероятно, связано с тем, что концентрация фенилаланина в исследуемых растворах близка к критической концентрации мицеллообразования этой аминокислоты [8], и образование крупных агрегатов снижает эффективные коэффициенты диффузии вещества.

Присутствие минеральных компонентов в растворе приводит к увеличению коэффициентов диффузии аминокислот в фазе сорбента, несмотря на наличие «тормозящих» эффектов образования катиона и органоминеральной соли в присутствии соляной кислоты и соли соответственно. Необходимо отметить, что при 5-ти, 10-ти кратном превышении содержания минеральных веществ по сравнению с содержанием аминокислоты в растворе коэффициенты диффузии последней увеличиваются на порядок.

Таблица. Значения эффективных коэффициентов внутренней диффузии фенилаланина и тирозина в присутствии HCl и NaCl

Аминокислота	C, моль/дм ³	HCl	NaCl	$\overline{D}_i \times 10^{-7}$, см ² /с
Phe	0.020	-	-	2.6
		1:1		3.2
		1:5		21.5
			1:1	3.6
			5:1	4.1
			1:10	20.1
Tyr	0.002	-	-	3.9
		1:1		9.1
		1:10		46.3
			5:1	3.8
			1:1	10.0
			1:10	66.6

Данные таблицы свидетельствуют о том, что тирозин «ускоряется» в большей степени, чем фенилаланин, что объясняется большей выраженностью данных эффектов на фоне низких концентраций вещества в растворе, при этом фенилаланин «ускоряется» в большей степени соляной кислотой, а тирозин солью.

Поскольку компоненты смеси оказывают взаимное влияние на поведение в растворе и сорбенте, то представляет интерес рассмотреть действие аминокислот на сорбцию минеральных веществ. Анализ выходных кривых сорбции HCl, NaCl и CaCl₂ в присутствии тирозина и фенилаланина свидетельствует о том, что в целом влияние аминокислот выражено значительно слабее, однако их присутствие в растворе ведёт к заострению начального участка выходной кривой сорбции минерального компонента по сравнению с сорбцией индивидуального вещества. Следовательно, в присутствии аминокислот уменьшается доля внешнедиффузионного лимитирования и увеличивается вклад внутридиффузионной составляющей в кинетику сорбции рассматриваемых минеральных веществ.

Заключение

Таким образом, взаимное влияние аминокислот (тирозина, фенилаланина) и минеральных веществ (HCl, NaCl) при необменной сорбции низкоосновным анионообменником АН-221(Cl) приводит к уменьшению доли внутридиффузионного лимитирования сорбции аминокислот и росту их эффективных коэффициентов внутренней диффузии; для минеральных веществ эффект обратный.

Список литературы

1. Гельферих Ф. Иониты : Основы ионного обмена. М. : Изд-во Иностран. лит-ры, 1962. – 490 с.
2. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л. : Химия, 1970. – 336 с.

3. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. и др. Практикум по ионному обмену : учеб. пособие.— Воронеж : Воронеж. гос. ун-т, 2004 .— 160 с.

4. Хохлова О.Н., Немчинова Е.В., Нефедова Т.Н. Влияние хлорида натрия на необменную сорбцию фенилаланина и тирозина низкоосновным анионообменником АН-221 // Сорбционные и хроматографические процессы. — Воронеж, 2010 . — Т. 10, вып. 5. - С. 753-759.

5. Кузьминых В.А. Теория приближенного расчета динамики ионного обмена и хроматографии при смешаннодиффузионной кинетике. I // Журн. физ. химии. — 1980 .— Т.54, вып.4 .— С.973-978.

6. Славинская Г.В., Селеменев В.Ф., Хохлова О.Н. и др. Расчет выходной кривой динамической сорбции триптофана высокоосновным анионитом // Журн. физ. химии. — 2004. — Т. 78, № 8. — С. 1475-1478.

7. Хохлова О.Н. Некоторые особенности необменной сорбции ароматических аминокислот низкоосновными анионообменниками в динамических условиях. I. Влияние условий проведения сорбции // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2012, вып. 2- С. 223-230.

8. Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф., Кузнецова Л.В. и др. Необменная сорбция фенилаланина низкоосновными анионитами // Журн. физ. химии, 2001. - Т.75, № 11. - С. 2002-2006.

Хохлова Оксана Николаевна – доцент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, тел. (4732) 208932

Khokhlova Oksana N. – associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: okxox@yandex.ru