



УДК 544.726

Необменная сорбция фенилаланина низкоосновными анионообменниками из солянокислых растворов

Карлашова Т.С., Трунаева Е.С., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 7.07.2014 г.

Аннотация

Рассмотрена необменная сорбция фенилаланина из солянокислых растворов низкоосновными анионообменниками AN-31, AN-251, AN-221 в Cl-форме с учетом мицеллообразования фенилаланина в растворе и сорбенте, конкуренции между процессами сорбции и ассоциации, конкуренции между фенилаланином и HCl при их поглощении исследуемыми анионообменниками.

Ключевые слова: анионообменник, необменная сорбция, фенилаланин, соляная кислота, мицеллообразование, конкурентная сорбция.

The non-exchange sorption of phenylalanine from hydrochloric solutions by low basic anion-exchangers AN-31, AN-251, AN-221 in the Cl form complicated by micellization of phenylalanine in the solution and the sorbent is described. It is shown that sorption process is accompanied by competition processes of sorption and associations and competition between phenylalanine and HCl.

Keywords: anion exchangers, non-exchange sorption, phenylalanine, hydrochloric acid, micellization, competitive sorption.

Введение

Известно, что закономерности сорбции веществ в различных системах определяются не только природой сорбата и сорбента, но и условиями проведения процесса. В сорбционных системах с участием аминокислот изменение условий сорбции может приводить к смене не только величины поглощения, но и механизма сорбции, что особенно проявляется при введении в систему веществ, приводящих к изменению pH среды.

Ионообменному поглощению аминокислот и многокомпонентных смесей с их участием посвящено большое количество работ, в том числе при различных pH, используемых для градиентного элюирования при разделении цвиттерлитов. Однако работ, посвященных исследованию особенностей необменной сорбции аминокислот в присутствии других веществ достаточно мало. Присутствие электролитов в растворах аминокислот усложняет систему из-за взаимного влияния компонентов, а в случае присутствия минеральных кислот или оснований – перезарядки аминокислоты и смене механизма поглощения. Поэтому, цель работы - выявление закономерностей необменной сорбции фенилаланина из солянокислых растворов низкоосновными анионообменниками AN-31, AN-251, AN-221 в Cl-форме.

Эксперимент

При сорбции фенилаланина из солянокислых растворов анионообменниками в С1-форме в системе присутствует один тип противоионов СГ, ионный обмен исключается, и протекает необменное поглощение фенилаланина и соляной кислоты. Для получения информации о ходе процесса необменного поглощения получены изотермы сорбции фенилаланина из солянокислых растворов ($C_{\text{HCl}}^0=0,01$ моль/дм³) анионообменниками АН-31, АН-251, АН-221 в С1-форме. Для этого навески сорбента, массой $1,0000\pm 0,0002$ г заливались солянокислыми растворами фенилаланина с концентрациями $0,003$ моль/дм³ – $0,05$ моль/дм³ и выдерживали 24 часа для установления равновесия. Равновесные растворы анализировались на содержание сорбируемых ионов – фенилаланина спектрофотометрически при 257 нм, соляной кислоты - потенциометрически. Содержание вещества в сорбенте определяли по разнице концентрации раствора до и после сорбции с учетом объема и массы контактирующих фаз.

Обсуждение результатов

При необменной сорбции веществ ионообменниками важно рассмотреть ионно-молекулярный состав раствора, определить тип поглощаемых частиц, их долю от общего содержания вещества в растворе. Это будет определять механизм и величину поглощения сорбата ионообменником.

Используемый в данной работе фенилаланин имеет в своем составе ароматический радикал и две функциональные группы, расположенные таким образом, что можно выделить гидрофобную и гидрофильную структуры в молекуле, т.е. он по своей природе является дифильным. Известно образование мицелл фенилаланина в водных растворах [1-3]. В солянокислых растворах фенилаланин присутствует в виде катиона, и различие между гидрофобным радикалом и ионизированной аминокарбоксильной группировкой выражено более ярко, чем в цвиттерионе фенилаланина, где функциональные группы имеют суммарный нулевой заряд. Поэтому следует ожидать большей способности к мицеллообразованию катионов фенилаланина, и более резкого изменения свойств раствора при росте концентрации вещества.

На рис.1. представлено изменение поверхностного натяжения водных и солянокислых растворов фенилаланина при увеличении концентрации аминокислоты в растворе. Поверхностное натяжение уменьшается с ростом концентрации вплоть до критической концентрации мицеллообразования (ККМ), а при дальнейшем увеличении концентрации раствора практически не меняется. Критическую концентрацию мицеллообразования определяют по излому кривой при выходе ее на участок параллельный оси концентраций [4, 5]. Из рисунка 1 видно, что ККМ фенилаланина для водных и солянокислых растворов одинакова и составляет ~ 22 ммоль/дм³, при этом свойства солянокислого раствора фенилаланина меняются более резко в силу большей поверхностной активности катиона аминокислоты.

Таким образом, для фенилаланина как в солянокислом растворе, так и в водном, существуют две области концентраций раствора – до ККМ, где он существует в виде отдельных катионов (цвиттерионов), и после ККМ – где имеются устойчивые ассоциаты и свободные катионы (цвиттерионы). Таким образом, при рассмотрении сорбции фенилаланина анионитами необходимо учитывать не только

поглощение отдельных ионов, но и конкуренцию процессов сорбции и ассоциации в растворе и сорбенте.

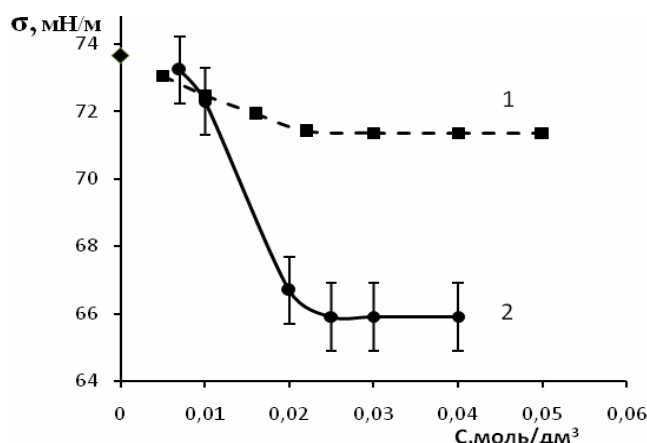


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора фенилаланина- (1) - в водных растворах [1], (2) - в солянокислых растворах

В солянокислых растворах фенилаланина (Phe) протекают процессы перезарядки аминокислоты из цвиттериона в катион (1), образование незаряженных мицелл из цвиттерионов фенилаланина (2), образование заряженных мицелл из катионов аминокислоты (3):



В результате протолитических взаимодействий (1) при величине pH 2-4 ~80% аминокислоты присутствуют в виде катиона, а ~20% остается в виде цвиттериона. Поскольку катионов аминокислоты в растворе больше (табл.1), и способность их к мицеллообразованию выше, то можно полагать, что при достижении ККМ в растворе будут образовываться заряженные мицеллы (3), а в равновесии с ними находиться цвиттерионы и катионы фенилаланина, ионы H^+ и Cl^- . Однако, не исключен факт образования «смешанных» мицелл с участием как катиона, так и цвиттериона [5].

Таблица 1. Состав исходных солянокислых растворов фенилаланина, рассчитанный исходя из образования заряженных мицелл аминокислоты

Исходные данные для приготовления растворов		Измеренная величина	Рассчитанные величины, ммоль/дм ³				
C_{Phe}^0 ммоль/дм ³	C_{HCl}^0 моль/дм ³		pH	C_{HCl}	$C_{\text{Phe}^{\pm}}$	C_{Phe^+}	$C_{\text{Phe}^+}^*$
5.00	0.01	2.33	4.67	1.00	4.00	-	-
10.0		2.40	4.00	2.00	8.00	-	-
15.0		2.50	3.16	3.00	12.0	-	-
20.0		2.55	2.81	4.00	16.0	-	-
25.0		2.65	2.24	5.00	20.0	-	-
30.0		2.70	1.99	6.00	24.0	22.0	2.00
40.0		2.85	1.41	8.00	32.0	22.0	12.0
50.0		3.00	1.00	10.0	40.0	22.0	28.0

$C_{\text{Phe}^{\pm}} = C_{\text{Phe}}^0 \cdot 0,2$, моль/дм³; $C_{\text{Phe}^+} = C_{\text{Phe}}^0 \cdot 0,8$; $C_{\text{Phe}^+} = C_{\text{Phe}^+}^* + C_{(\text{Phe}^+)_m}$, моль/дм³; $C_{\text{Phe}^+}^* = C_{\text{ККМ}}$ - концентрация катионов фенилаланина в равновесии с мицеллами, моль/дм³; $C_{(\text{Phe}^+)_m} = C_{\text{Phe}^+} - C_{\text{Phe}^+}^*$ - концентрация аминокислоты, ассоциирующей в мицеллы (но не мицелл), моль/дм³.

Таким образом, при сорбции фенилаланина из солянокислых растворов конкурирующим процессом является ассоциация аминокислоты в растворе и поглощение соляной кислоты.

Исследование величины сорбции фенилаланина в зависимости от pH раствора в области ККМ представлено на рис.2 на примере анионообменника АН-221 (Cl).

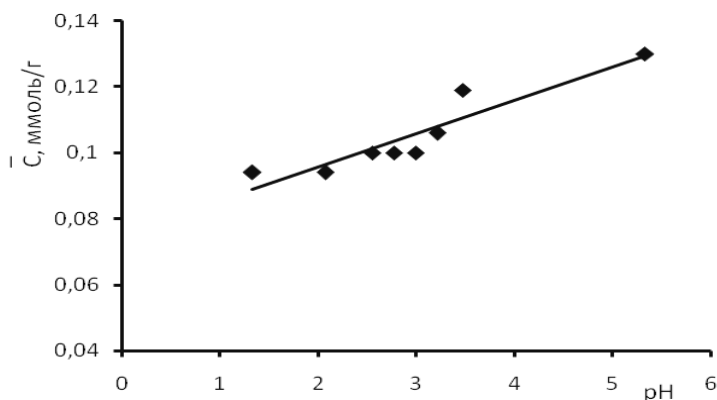


Рис. 2. Зависимость величины поглощения фенилаланина от pH раствора при $C=22$ ммоль/дм³

Как видно из рисунка, при увеличении кислотности раствора сорбция фенилаланина падает, что вызвано усиливающейся конкуренцией соляной кислоты при совместной сорбции минеральной и аминокислот.

На рисунке 3 представлены изотермы сорбции фенилаланина низкоосновными анионообменниками АН-31, АН-251, АН-221 в Cl-форме из солянокислых растворов. Поскольку вид изотермы сорбции для всех исследуемых систем одинаков (рис.3), то можно предполагать единый механизм поглощения.

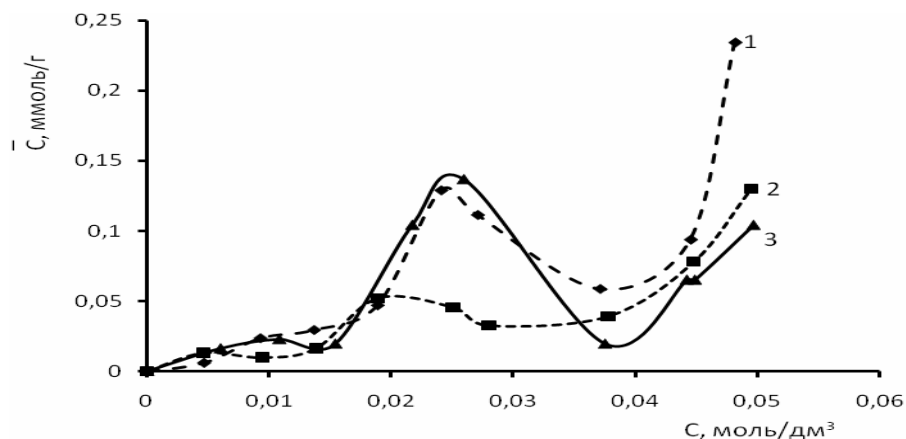


Рис. 3. Изотермы сорбции фенилаланина низкоосновными анионообменниками АН-31 (3), АН-251 (2), АН-221 (1) в Cl-форме при $C_{HCl}^0=0,01$ моль/дм³

В области низких концентраций (до $15 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) сорбция фенилаланина протекает за счет ион-дипольного взаимодействия с противоионами, находящимися в фазе анионообменников. Катионы (и цвиттерионы) фенилаланина ориентируются положительно заряженной NH_3 -группой к противоионам Cl^- с образованием ионных пар «противоион сорбента - ион аминокислоты». Для всех сорбционных систем дальнейшее повышение концентрации фенилаланина в растворе до критической концентрации мицеллообразования (ККМ ~ 22 ммоль/дм³) приводит к резкому

увеличению количества сорбированного вещества за счет ассоциации фенилаланина в адсорбционном слое [1, 3]. В рассматриваемом концентрационном интервале практически нет различия в величине сорбции аминокислоты исследуемыми сорбентами. Поскольку селективность поглощения HCl характеризуется сорбционным рядом АН-31>АН-251>АН-221[6], обратный сорбционному ряду поглощения фенилаланина из водных растворов [1], то при поглощении смеси Phe+HCl совместная конкурентная сорбция приводит к нивелированию особенностей поглощения на различных сорбентах.

При дальнейшем увеличении концентрации раствора (после ККМ) наличие ассоциатов фенилаланина в растворе приводит к затруднению их проникновения внутрь зерна по порам и сорбция падает. Подобное явление освещается в литературе [7], в том числе обнаружено при сорбции фенилаланина из водных растворов [1]. Однако для систем с солянокислыми растворами максимумы выражены значительно ярче, что связано с более интенсивным мицеллообразованием фенилаланина в растворе, а ассоциация вещества в растворе препятствует его сорбции. Этому же способствует конкурентная сорбция HCl. Наличие максимума изотерм сорбции для всех сорбентов в одной области концентраций косвенно подтверждает величину критической концентрации мицеллообразования фенилаланина [7]. Количество поглощенного вещества при концентрации, соответствующей максимуму на изотерме соответствует ряду АН-31≈АН-221>АН-251 и определяется количеством сорбционных центров (ПОЕ сорбентов), около которых формируются ассоциаты аминокислоты, и количеством воды в фазе сорбента, определяющем способность формировать внутренний раствор.

Существенным отличием сорбции фенилаланина из солянокислых растворов является значительный рост поглощения аминокислоты анионообменниками из растворов с концентрациями выше $0,037 \text{ моль/дм}^3$ - величина поглощения стремится к величине сорбции аминокислоты из нейтральных растворов (рис.3). Это связано с тем, что количество соляной кислоты, конкурирующей при сорбции с фенилаланином, становится меньше содержания аминокислоты в растворе (табл.1) и сорбция фенилаланина увеличивается. Необходимо отметить, что в этом концентрационном интервале ряд сорбции фенилаланина совпадает с рядом сорбции из водных растворов АН-31<АН-251<АН-221 и определяется количеством осмотически активных частиц в сорбенте (количеством диссоциированных функциональных групп), препятствующих поглощению вещества из раствора.

В процессе сорбции аминокислоты содержание воды в сорбенте уменьшается для всех анионообменников, что приводит к гидрофобизации фазы сорбентов. Наиболее ярко это выражено для анионообменника АН-31 с большим содержанием воды (изменение составляет ~21%); для остальных сорбентов вытеснение воды выражено слабо и не превышает 13% для АН-221 и 6% для АН-251.

Заключение

Таким образом, необменная сорбция веществ низкоосновными анионообменниками АН-31, АН-251, АН-221 в Cl-форме из растворов, содержащих смесь фенилаланина и соляной кислоты определяется протолитическими взаимодействиями в фазе раствора и сорбента, конкуренцией процессов сорбции и ассоциации для фенилаланина, и конкуренцией между фенилаланином и HCl при их поглощении исследуемыми анионообменниками.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 1390.

Список литературы

1. Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф., Кузнецова Л.В., Хохлов В.Ю. Необменная сорбция фенилаланина низкоосновными анионитами // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, N 11. С. 2011-2015.
2. Хохлова О.Н. Некоторые особенности термодинамики необменной сорбции фенилаланина анионообменниками различной природы // Журн. физической химии. 2010. Т. 84, № 5. С. 956-959.
3. Хохлова О.Н., Распопина Н.Г. Необменное поглощение ароматических и гетероциклических аминокислот низкоосновными анионитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1, Вып. 6. С. 957-967.
4. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. В.Н. Измайловой. М.: Мир. 1980. 600 с.
5. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронбер Б., Линдман. Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
6. Нефедова Т.Н. Необменная сорбция хлоридов калия, натрия, кальция, магния и соляной кислоты низкоосновными анионообменниками: Автореф. дис.... канд. хим. наук. Воронеж.: ВГУ, 2023. 16 с.
7. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. Адсорбция органических веществ из воды. Л. : Химия, 1990. 256 с.

Карлашова Татьяна Сергеевна – магистрант, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, тел. (4732) 208932

Трунаева Евгения Сергеевна – магистрант, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, тел. (4732) 208932

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

Хохлов Владимир Юрьевич – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, тел. (4732) 208932

Karlashova Tatyana S.- the postgraduate of 1 courses of chemical faculty of Voronezh State University, Voronezh

Trunaeva Eugenia S.- the postgraduate of chemical faculty of Voronezh State University, Voronezh

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

Khokhlov Vladimir Yu. – professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: vladkh70@mail.ru