



УДК 541.183.12:547.466:621.359.7

Деминерализация растворов тирозина и фенилаланина при электродиализе с использованием гомогенных и гетерогенных ионообменных мембран

Елисеева Т.В., Харина А.Ю., Воронюк И.В.,
Кабанова В.И., Буй Тхи Фьонг Хай

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 30.08.2013 г.

Аннотация

Исследован массоперенос алкилароматических аминокислот (тирозина и фенилаланина) при электродиализе растворов, содержащих неорганические соли, в системах с гомогенными и гетерогенными полимерными мембранами. Установлены характеристики разделения смесей аминокислот и минеральных ионов, их зависимость от типа ионообменной мембраны, количественного и качественного состава неорганических примесей.

Ключевые слова: алкилароматическая аминокислота, электродиализ, ионообменная мембрана, массоперенос, деминерализация

Alkyl aromatic amino acid's (tyrosine and phenylalanine) mass transfer in electro dialysis of solutions containing inorganic salts was studied in the systems with homogeneous and heterogeneous polymer membranes. The amino acid and mineral salt mixtures separation characteristics and their dependence on the ion-exchange membrane type, on the quantitative and qualitative composition of mineral impurities were determined.

Keywords: alkyl aromatic amino acid, electro dialysis, ion-exchange membrane, mass transfer, demineralization

Введение

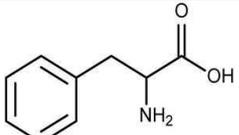
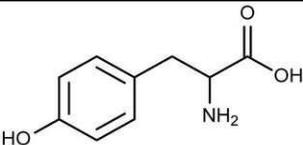
Деминерализация растворов неэлектролитов с использованием электродиализа с ионообменными мембранами считается классической задачей метода. Разделение органических амфолитов, в частности аминокислот, и сильных электролитов также может быть достаточно эффективным [1-3], однако в данном случае способность амфолита к перезарядке и взаимодействиям с продуктами диссоциации воды на межфазных границах мембрана-раствор должна быть изучена и учтена. Исследование транспорта аминокислот через ионообменные мембраны из смешанных растворов с неорганическими солями позволяет выбрать оптимальные условия для проведения процесса обессоливания. В литературе нет информации о влиянии природы минеральных ионов и типа мембраны на поведение аминокислоты в электромембранной системе.

Целью данной работы является исследование массопереноса алкилароматических аминокислот (тирозина и фенилаланина) через гетерогенные и гомогенные катионообменные и анионообменные мембраны при деминерализации растворов этих аминокислот методом электродиализа, а также установление влияния ряда экспериментальных факторов на характеристики процесса обессоливания.

Эксперимент

В состав основного модельного раствора, используемого в работе, входила алкилароматическая аминокислота (тирозин, 0.0025М или фенилаланин, 0.020М) и минеральная соль (хлорид натрия или калия, 0.01М). Некоторые характеристики исследуемых алкилароматических аминокислот представлены в таблице 1 [4].

Таблица 1. Характеристики применяемых в работе аминокислот

| Аминокислота | Структурная формула | Мол. масса, г/моль | pI | pK протолиза | | |
|--------------|--|--------------------|------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | | | pK ₁ | pK ₂ | pK _R |
| Phe |  | 165.19 | 5.91 | 2.58 | 9.24 | - |
| Tyr |  | 181.19 | 5.63 | 2.20 | 9.11 | 10.07 |

Концентрация алкилароматических аминокислот в пробах определялась методом спектрофотометрии [5]. Содержание анионов Cl⁻ – аргентометрическим титрованием.

Эксперименты проводились в электродиализаторе, состоящем из семи разборных секций, разделённых чередующимися анионо- и катионообменными мембранами. В работе применялись гетерогенные катионообменные мембраны марки МК-40 и анионообменные мембраны МА-41 производства ОАО «Щекиноазот», а также гомогенные мембраны Selemion[®] CMT и AMT компании «Asahi Glass», Япония. Составные повторяющиеся звенья используемых в работе мембран показаны на рис. 1.

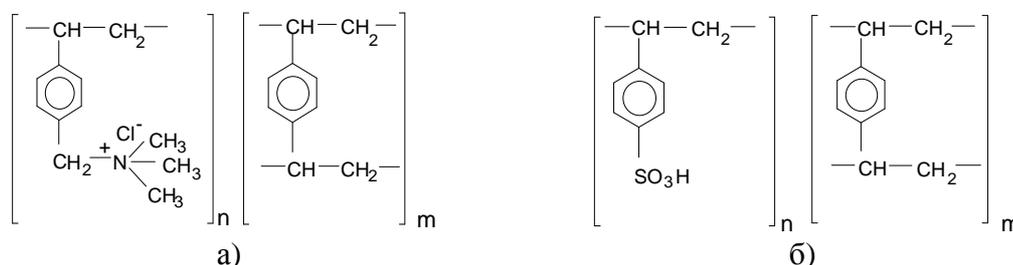


Рис. 1. Составные повторяющиеся звенья ионообменных мембран:
а) МА-41 и б) МК-40

Мембрана марки Selemion[®] AMT компании «Asahi Glass», Япония является аналогом гетерогенной мембраны МА-41 с точки зрения составного повторяющегося

звена. В качестве функциональных групп данной мембраны также служат четвертичные аммониевые основания.

Секции электродиализной ячейки выполнены из электроизоляционного полимерного материала со штуцерами для ввода и вывода раствора. Электродиализатор имеет платиновый анод и катод, изготовленный из нержавеющей стали. Рабочая площадь мембран составляет 20 см^2 , межмембранное расстояние – 1 см. На рис. 2 представлена схема электродиализной ячейки.



Рис. 2. Схема электродиализной установки

К – катионообменные мембраны, А – анионообменные мембраны

Электродиализатор включался в цепь постоянного тока, источником которого служил Б5-50. Силу тока измеряли амперметром М 253.

В ходе экспериментов в 4 секцию подавался исследуемый раствор, в 3 и 5 секции – H_2O , а в 1, 2, 6 и 7 – раствор $\text{Na}_2\text{SO}_4(0.06\text{M})$. В работе использовалась методика несимметричной концентрационной поляризации [6]. Исследования проводились в гальваностатическом режиме.

Обсуждение результатов

Изучение массопереноса алкилароматических аминокислот через ионообменные мембраны из их смешанных растворов с минеральными солями позволяет прогнозировать потери целевого продукта в процессе обессоливания и сделать выводы о влиянии типа мембраны и природы неорганических ионов на характеристики деминерализации.

В работе исследованы потоки тирозина и фенилаланина через гомогенные и гетерогенные мембраны при электродиализе растворов, содержащих алкилароматическую аминокислоту (Туг или Phe) и минеральную соль (NaCl или KCl), в широком интервале изменения плотности тока.

На рис. 3 представлены зависимости потоков фенилаланина через гетерогенную мембрану МК-40 от плотности тока при электродиализе смешанных растворов хлорида калия или натрия (0.01M) с аминокислотой.

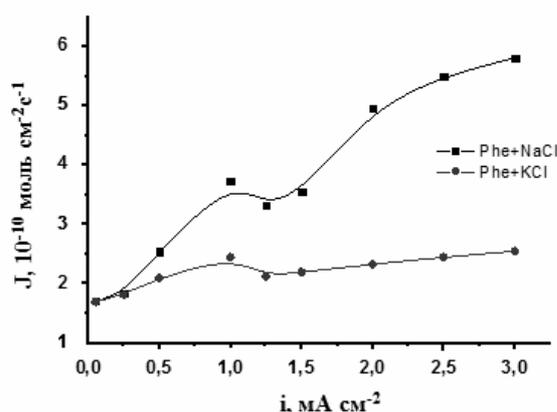


Рис. 3. Зависимость потоков фенилаланина через мембрану МК-40 от плотности тока при электродиализе растворов Phe+NaCl и Phe+KCl

Как видно из представленных графиков, присутствие в системе ионов Na^+ и их электромиграция способствуют транспорту фенилаланина через катионообменную мембрану в большей степени, чем в случае ионов K^+ . Фенилаланин может переноситься через мембрану по сопряжённому механизму в гидратных оболочках минеральных ионов. Различие в количестве переносимой аминокислоты, связано с различной гидратацией ионов. Известно, что ион Na^+ относится к положительно гидратированным, а ион K^+ – отрицательно гидратированным. Положительно гидратированные ионы являются структуроупорядочивающими, в этом случае происходит эффективное связывание ионами ближайших молекул воды, а аминокислота, прочно удерживаясь в гидратной оболочке катионов натрия, переносится с ними через мембрану [7].

Подобные зависимости потоков тирозина были получены при электродиализе смешанных растворов, содержащих хлорид натрия или калия, для гетерогенной и гомогенной катионообменной мембраны (рис. 4, 5).

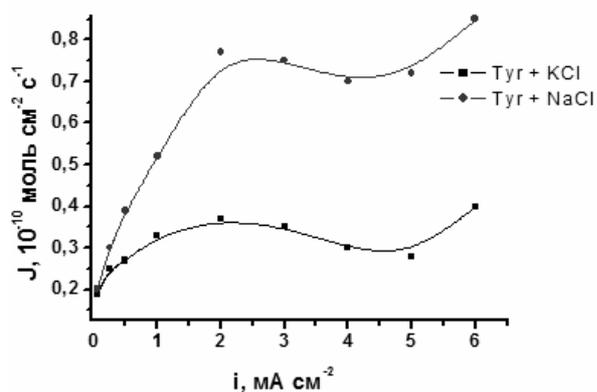


Рис. 4. Зависимость потоков тирозина через мембрану МК-40 от плотности тока при электродиализе растворов Tyr+NaCl и Tyr+KCl

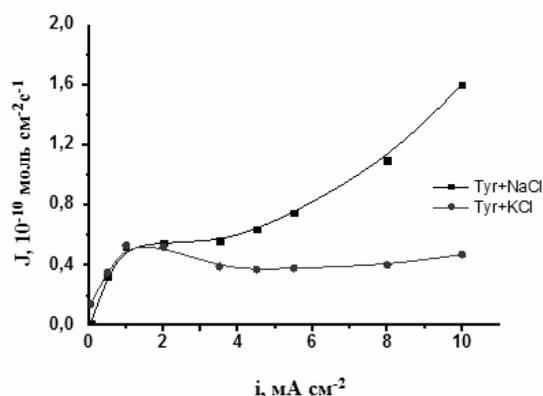


Рис. 5. Зависимость потоков тирозина через катионообменную мембрану CMT от плотности тока при электродиализе растворов Tyr+NaCl и Tyr+KCl

Как видно из графиков, и для гетерогенной, и для гомогенной катионообменной мембраны наблюдается явление интенсивного сопряжённого массопереноса тирозина с положительно гидратированными ионами натрия.

Изучено влияние концентрации минеральных катионов на массоперенос алкилароматической аминокислоты через гомогенную катионообменную мембрану СМТ. На рис. 6-7 показаны зависимости потоков тирозина от плотности тока при электродиализе растворов тирозин-хлорид натрия, тирозин-хлорид калия в диапазоне концентраций минеральных солей от 0.01М до 0.04М.

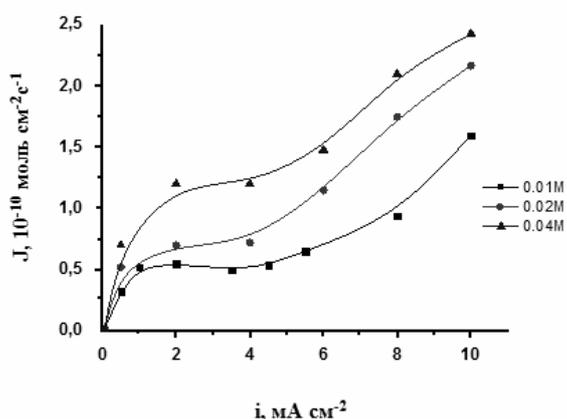


Рис. 6. Зависимость потоков тирозина через катионообменную мембрану СМТ от плотности тока при электродиализе растворов тирозин-хлорид натрия с различной концентрацией NaCl

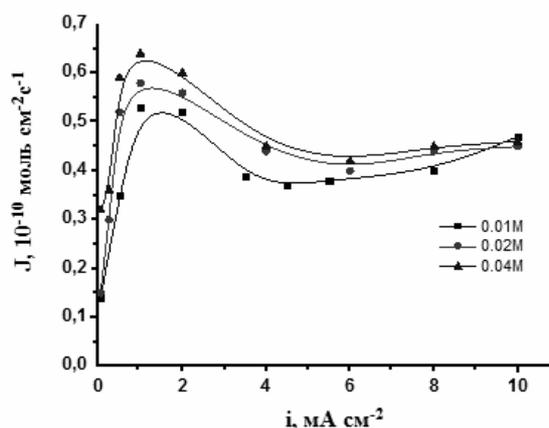


Рис. 7. Зависимость потоков тирозина через катионообменную мембрану СМТ от плотности тока при электродиализе растворов тирозин-хлорид калия с различной концентрацией KCl

Из представленных зависимостей видно, что увеличение количества ионов натрия в системе сильно влияет на массоперенос аминокислоты через катионообменную мембрану: при больших концентрациях катиона натрия происходит увеличение потока тирозина через катионообменную мембрану при одной и той же плотности тока.

Увеличение концентрации катионов K^+ в исходном растворе не оказывает значимого влияния на транспорт алкилароматической аминокислоты через катионообменную мембрану.

Таким образом, наличие ионов натрия в системе имеет отрицательное влияние на эффективность процесса деминерализации алкилароматических аминокислот методом электродиализа за счет увеличения потерь аминокислоты из-за ее сопряженного массопереноса в гидратной оболочке этого минерального иона. В связи с этим предпочтительнее использовать соли калия при получении аминокислот методом микробиологического синтеза.

Нами также проведено сравнение массопереноса алкилароматической аминокислоты при электродиализе раствора $\text{Tyr} + \text{NaCl}$ с использованием гетерогенных анионообменных мембран марки МА-41 и гомогенных анионообменных мембран АМТ для выявления влияния типа мембраны на транспорт аминокислоты в процессе деминерализации (рис. 8-9).

Перенос обеих аминокислот через гомогенные анионообменные мембраны больше, чем через гетерогенные, поэтому использование гомогенных мембран

представляется менее эффективным с точки зрения возможных потерь целевых продуктов.

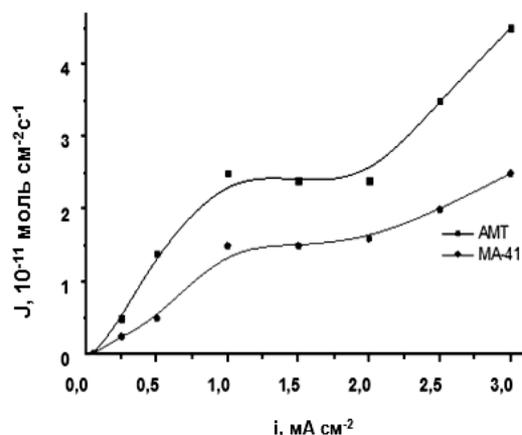


Рис. 8. Зависимость потоков тирозина через анионообменные мембраны MA-41 и AMT от плотности тока при электродиализе растворов Trp+NaCl

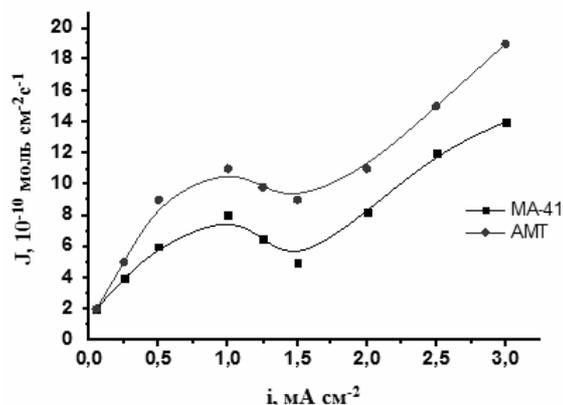


Рис. 9. Зависимость потоков фенилаланина через анионообменные мембраны MA-41 и AMT от плотности тока при электродиализе растворов Phe+NaCl

Количественные характеристики процесса деминерализации раствора тирозина и фенилаланина

Для количественной оценки процесса деминерализации растворов фенилаланина и тирозина рассчитаны максимально достигаемые степени обессоливания с различными катионообменными и анионообменными мембранами в процессе электродиализа растворов аминокислот и минеральных солей.

Расчеты проводились по формуле:

$$\alpha' = \frac{C_0 - C_i^d}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

где α' – степень обессоливания, %; C_0 – концентрация соли в исходном растворе, моль дм^{-3} ; C_i^d – концентрация соли в камере обессоливания при соответствующей плотности тока, моль дм^{-3} .

На рис. 10 представлена зависимость степени обессоливания от плотности тока на примере раствора Trp + KCl.

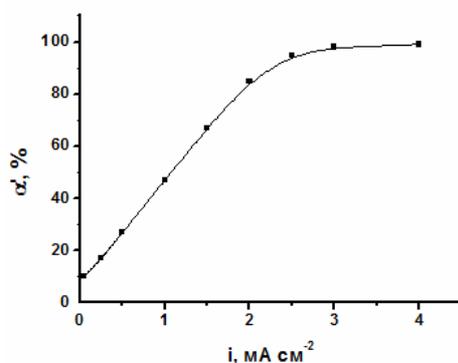


Рис. 10. Зависимость степени обессоливания от плотности тока при электродиализе раствора Trp (0.0025M)+KCl (0.01M)

В ходе электродиализа в условиях эксперимента была достигнута максимальная степень обессоливания $\alpha = 98.9\%$.

Также рассчитаны потери аминокислот за счёт переноса через каждую из мембран, ограничивающих секцию обессоливания, при электродиализе растворов алкилароматической аминокислоты с минеральной солью. Расчеты проводились по формуле:

$$L = \frac{C_i^c}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

где L – потери аминокислоты, %; C_0 – концентрация аминокислоты в исходном растворе, моль дм⁻³; C_i^c – концентрация аминокислоты в секции концентрирования при соответствующей плотности тока, моль дм⁻³.

Таблица 2. Степень обессоливания и потери аминокислоты при электродиализе раствора Тур(Phe)+KCl с катионообменными мембранами МК-40 и СМТ и анионообменными мембранами МА-41 и АМТ ($i=3$ мА см⁻²)

| Мембрана | α , % | $L_{\text{Тур}}$, % | L_{Phe} , % |
|----------|--------------|----------------------|----------------------|
| МА-41 | 98.9 | 9.2 | 11.3 |
| МК-40 | 98.9 | 1.3 | 1.6 |
| АМТ | 99.9 | 13.5 | 14.6 |
| СМТ | 99.9 | 1.7 | 1.9 |

Максимальное значение степени обессоливания составило 99.9% при использовании гомогенных мембран. Однако применение таких мембран при деминерализации приводит к большим потерям аминокислоты.

Заключение

На массоперенос алкилароматических аминокислот, а также на связанные с ним параметры разделения в системе с минеральными солями оказывают влияние: тип мембраны, количественный и качественный состав минеральных примесей. Среди рассмотренных в данной работе коммерческих ионообменных мембран, наиболее эффективными для процесса деминерализации оказались МА-41 и МК-40, применение которых позволяет достичь высоких степеней обессоливания при относительно малых потерях аминокислоты.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
грант 13-08-97565 р_центр_а.*

Список литературы

1. Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Ельникова Л.Ф., Бледных В.М. Исследование процесса глубокой очистки аминокислот от минеральных примесей электродиализом с ионообменными мембранами // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59, № 1. С. 140-145.

2.Eliseeva T.V., Shaposhnik V.A., Lushik I.G. Demineralisation and separation of amino acids by electrodialysis with ion-exchange membranes // Desalination. 2002. Vol.149. P.405-409.

3.Grib H., Belhocine D., Lounici H., Pauss A., Mameri N. Desalting of phenylalanine solutions by electrodialysis with ion-exchange membranes // J. Appl. Electrochem. 2009. V.39. P. 259-262.

4.Химическая энциклопедия под ред. Н.С. Зефирова. – М.: Большая Российская энциклопедия. 1995. Т.4. 639с.

5.Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Елисеева Т.В. Спектрофотометрическое определение аминокислот в водных растворах. Воронеж. 2004. 54 с.

6.Малиновская Е.М., Шапошник В.А., Исаев Н.И. Особенности электродиализа амфотерных электролитов // Теория и практика сорбционных процессов. 1974. №9. С. 158-161.

7.Елисеева Т.В., Дремина Л.А., Буховец А.Е., Бодякина И.М., Харина А.Ю. Массоперенос тирозина при деминерализации методом электродиализа // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10, Вып. 3. С. 471-477.

Елисеева Татьяна Викторовна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Харина Анастасия Юрьевна – аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Воронюк Ираида Владимировна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Кабанова Виктория Игоревна - студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Буй Тхи Фыонг Хай - студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

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

Kharina Anastasiya Yu. – Post-graduate student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Voronyuk Iraida V. – Associate professor, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Kabanova Viktoriya I. – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Bui Tchi Phuong Hai – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh