



УДК:541.183

## Некоторые особенности необменной сорбции смесей аминокислот и 2-1-зарядных солей низкоосновными анионообменниками

Трунаева Е.С., Хохлова О.Н.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 10.07.2013 г.

### Аннотация

Исследованы закономерности необменной сорбции смеси аминокислот (фенилаланина и глицина) и хлорида кальция низкоосновными анионообменниками в Cl-форме. Показано, что во всем концентрационном интервале происходит поглощение  $\text{CaCl}_2$ , при этом фенилаланин остается в растворе. Установлено, что природа бокового радикала цвиттерлита не оказывает влияния на межфазовые и протолитические равновесия в сорбционных системах, которые определяются наличием амино-карбоксовой группировки в структуре аминокислот.

**Ключевые слова:** необменная сорбция, аминокислота, хлорид кальция, низкоосновный анионообменник.

Non-exchange sorption regularities of amino acids mixtures such as "phenylalanine-calcium chloride", "glycine-calcium chloride" by low basic anion exchangers in Cl-form were investigated. It was revealed that calcium chloride was absorbed in all concentration range, phenylalanine and glycine were conversely remained in solution. It was established that the nature of lateral radical doesn't impact on an interphase equilibrium and a protolytic equilibrium in these sorption systems. These equilibriums are determined by means the presence of aminocarboxylic group in amino acids structure.

**Keywords:** non-exchange sorption, amino acid, calcium chloride, low basic anion exchanger

### Введение

Поскольку аминокислоты получают гидролизом белкового сырья или микробиологическим синтезом в питательной органо-минеральной среде, то в результате целевой продукт загрязнен минеральными веществами - кислотами или щелочами в первом случае и солями во втором [1]. Поэтому для получения очищенной смеси цвиттерлитов или отдельных аминокислот требуется удаление минеральных примесей. Для этого используют различные методы, в первую очередь сорбционные [2].

Поведение сложных многокомпонентных растворов в сорбционных системах представляет особый интерес, поскольку минеральные вещества в растворе могут выполнять различные функции, например, являться средосоздающим компонентом (кислоты и щелочи) и определять заряд аминокислоты, а, следовательно, и механизм

поглощения, или выступать конкурентами за сорбционные места при ионном обмене и необменном поглощении смесей.

Поведение аминокислот в сорбционных системах изучено достаточно подробно [3, 4]. Приведенные исследования характерны чаще всего для чистых водных растворов или проведены в различных интервалах pH. Поведение растворов аминокислот, содержащих соли, освещается с позиции практического разделения минерального и органического компонентов на ионообменниках [5] и с помощью ионообменных мембран [6, 7]. Однако представляет интерес исследование сорбционных свойств таких систем в условиях необменного поглощения. В связи с этим цель работы - выявить особенности необменной сорбции смесей фенилаланина (и глицина) с хлоридом кальция низкоосновными анионообменниками АН-221 и АН-251 в Cl-форме.

### Эксперимент

В работе использованы стролдивинилбензолные анионообменники АН-251, АН-221 в Cl-форме, имеющие азот пиридинового кольца, первичный и вторичный азот в качестве функциональных групп соответственно. В качестве сорбатов использовались водные растворы аминокислот фенилаланина ( $\alpha$ -амино- $\beta$ -фенилпропионовая кислота), глицина (аминоуксусная кислота) и хлорид кальция.

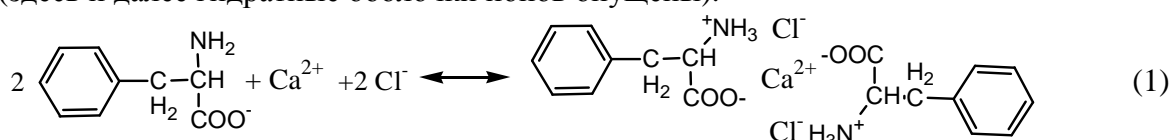
Исследование сорбции аминокислот из растворов, содержащих хлорид кальция, проводилось в статических условиях, концентрации фенилаланина и глицина оставались неизменными и составляли 0,002 моль/дм<sup>3</sup> и 0,02 моль/дм<sup>3</sup> соответственно. Концентрация хлорида кальция варьировалась в интервале 0,0002 - 0,0200 моль/дм<sup>3</sup> использованные при этом соотношения компонентов раствора изменялись в пределах от 10:1 до 1:10. Для выявления закономерностей сорбции кальция в присутствии аминокислот исследовали сорбцию смесей минерального и органического компонента в соотношении 1:1. Для проведения сорбции 50 мл раствора, содержащего соль и аминокислоту, приводились в контакт с 0,5000 $\pm$ 0,0002 г сорбента в Cl-форме в течение суток. Равновесные растворы анализировались на содержание фенилаланина спектрофотометрически при длине волны 257 нм и глицина фотометрически в виде медного комплекса при 670 нм, а определение хлорида кальция проводилось комплексометрическим титрованием. В ходе эксперимента контролировалось изменение количества воды в фазе сорбента и pH равновесных растворов.

### Обсуждение результатов

Система «низкоосновный анионообменник в Cl-форме – раствор аминокислоты» характерна тем, что этот сорбент способен обменивать ионы только в кислой среде, а аминокислота в водном растворе находится в виде цвиттер-иона. В этих условиях перезарядки аминокислоты не происходит и протекает необменное поглощение аминокислот. Необменная сорбция неорганических веществ ионообменными материалами возможна в случае наличия в системе противоионов только одного сорта. В случае использования анионообменников в Cl-форме необменное поглощение характерно для хлоридсодержащих солей. Поэтому в исследованных системах «низкоосновный анионообменник в Cl-форме +

аминокислота + CaCl<sub>2</sub>» ионный обмен исключен и протекает необменное поглощение.

Ранее [8] исследовались растворы моноаминомонокарбоновых кислот (на примере фенилаланина и тирозина) в смеси с 1-1-зарядными солями (NaCl) и было показано, что в соотношении компонентов 1:1 образуется органо-минеральная соль, которая является нейтральным комплексом и в сорбционных процессах остается в растворе. Исходя из этого, можно предположить образование органо-минеральной соли (1) в соотношении аминокислота:соль = 2:1 для смеси фенилаланин + CaCl<sub>2</sub> (здесь и далее гидратные оболочки ионов опущены).



Однако данная структура будет неустойчива или не будет существовать вообще, поскольку она стерически громоздкая, кроме того, ионы кальция находятся в растворе в виде гексааквакомплекса [7, 8] и его заряд экранируется молекулами воды, что ослабляет электростатические взаимодействия при образовании ассоциата.

Для экспериментального доказательства существования отдельных ионов или образования ассоциата при различных соотношениях органического и минерального компонента возможно рассмотрение, например, электропроводящих свойств раствора [9]. Экспериментально установлено, что зависимость удельной электропроводности от состава раствора, не имеет аномалий (не изменяется при варьировании соотношений компонентов смеси) и соответствует электропроводности раствора индивидуального CaCl<sub>2</sub> (рис.1). Таким образом, ион-дипольные взаимодействия, приведенные на схеме (1) не приводят к образованию устойчивой структуры, которая может выступать как целое в различных процессах, поэтому можно полагать, что фенилаланин и хлорид кальция существуют в растворе в виде отдельных (гидратированных) ионов при различных соотношениях компонентов. Это будет определять их поведение в сорбционных процессах.

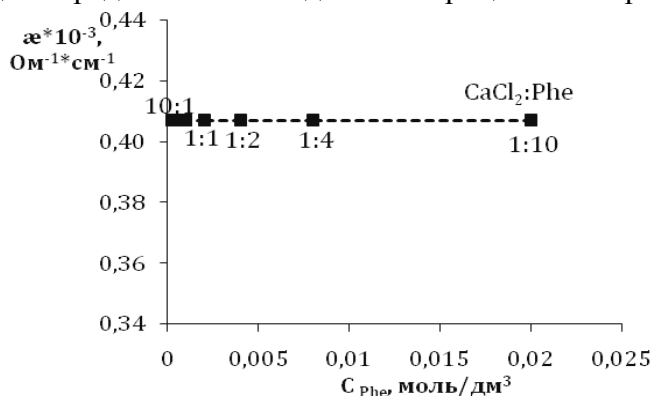


Рис. 1. Удельная электропроводность раствора, содержащего смесь CaCl<sub>2</sub> (0,02моль/дм<sup>3</sup>) и фенилаланина в различных соотношениях

При исследовании сорбции смесей фенилаланина и хлорида кальция низкоосновными анионообменниками АН-251, АН-221 в Cl-форме установлено, что при всех соотношениях компонентов в растворе поглощения фенилаланина нет, а сорбируется только хлорид кальция. Сорбции фенилаланина не происходит, вероятно, из-за того, что часть воды в растворе связана в устойчивый гексааквакомплекс кальция [10, 11], следовательно, концентрация фенилаланина в

«свободной» воде высокая и образуются мицеллы, которые в силу крупных размеров не входят в сорбент [12, 13].

Изотермы и другие равновесные характеристики сорбции хлорида кальция в смеси фенилаланином в соотношении 1:1 анионообменниками АН-221 и АН-251 представлены на рис.2.

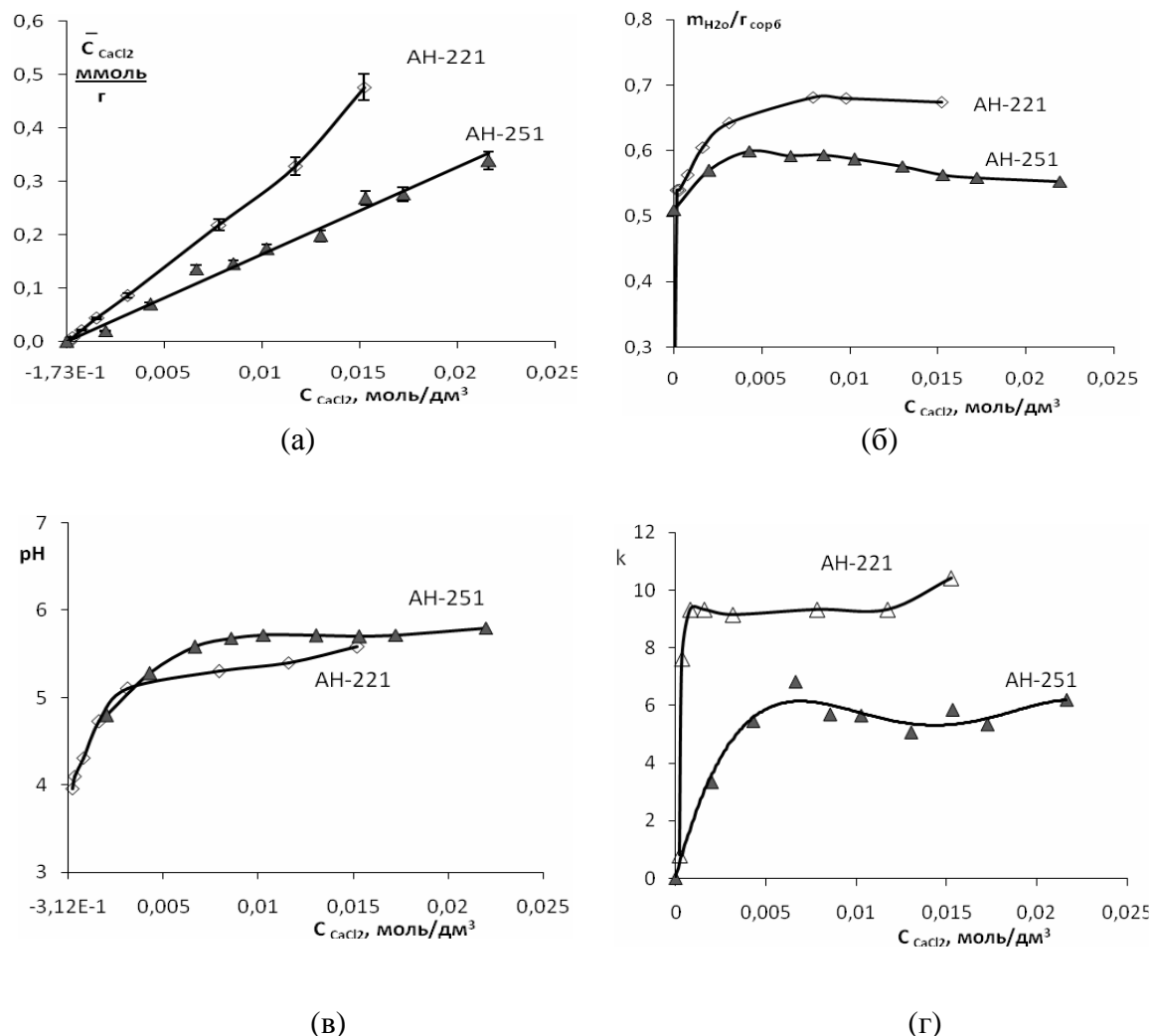


Рис. 2. Изотермы сорбции (а), изменение количества воды в фазе сорбента (б), изменение pH равновесного раствора (в), коэффициенты распределения  $\text{CaCl}_2$  (г) в системах «анионообменник+Phe+ $\text{CaCl}_2$ »

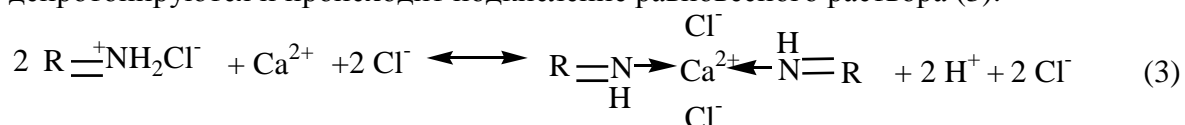
Как видно из рис.2 сорбция и сопутствующие процессы в исследуемых сорбентах протекают аналогично, однако поглощение  $\text{CaCl}_2$  выше для анионообменника АН-221. Не смотря на монотонный практически линейный вид изотермы сорбции хлорида кальция, можно выделить два концентрационных участка, отличающиеся характеристиками процессов, сопутствующих сорбции. При низких концентрациях раствора вода вносится в сорбент в составе гидратных оболочек (преимущественно  $\text{Ca}^{2+}$ ), при этом происходит подкисление раствора, а при высоких концентрациях существенного изменения количества воды в фазе сорбента и pH равновесного раствора не происходит (рис.2б, 2в).

Для характеристики распределения вещества между раствором и сорбентом можно использовать коэффициенты распределения, рассчитываемые по формуле:

$$k = \frac{\bar{C}}{C}, \quad (2)$$

где  $C$  и  $\bar{C}$  - концентрации в сорбенте и в растворе, соответственно, представленные в моль/дм<sup>3</sup>, при этом для пересчета концентрации в сорбенте использовали объем набухания анионообменников. Зависимость коэффициентов распределения от концентрации раствора представлена на рис.2г. Коэффициент распределения хлорида кальция выше единицы, что свидетельствует о преимущественном перераспределении его из раствора в сорбент. При рассмотрении концентрационной зависимости этой величины так же выделяются два интервала концентраций, в которых  $k$  сначала растет, а затем принимает практически постоянное значение.

Исходя из приведенных данных, можно предложить следующий механизм поглощения CaCl<sub>2</sub> из смеси с фенилаланином. При низких концентрациях раствора сорбция, вероятно, протекает в результате координационного взаимодействия Ca<sup>2+</sup> с функциональными группами сорбента, в результате чего последние депротонируются и происходит подкисление равновесного раствора (3):



где R – элемент матрицы сорбента.

Взаимодействие протекает с наиболее слабыми аминогруппами в анионообменнике, поэтому сорбция выше на АН-221, имеющем в структуре первичный и вторичный азот в качестве функциональных групп.

При более высоких концентрациях происходит распределение соли в анионообменник без взаимодействия с функциональными группами сорбента, что подтверждается постоянным значением рН равновесного раствора, в результате, за счет ион-дипольных взаимодействий формируется внутренний раствор.

При сравнении сорбции индивидуального хлорида кальция и в смеси с фенилаланином следует отметить, что сорбция из смесей выше, чем из индивидуальных растворов (рис.3). Следовательно, наличие фенилаланина в растворе способствует поглощению хлорида кальция.

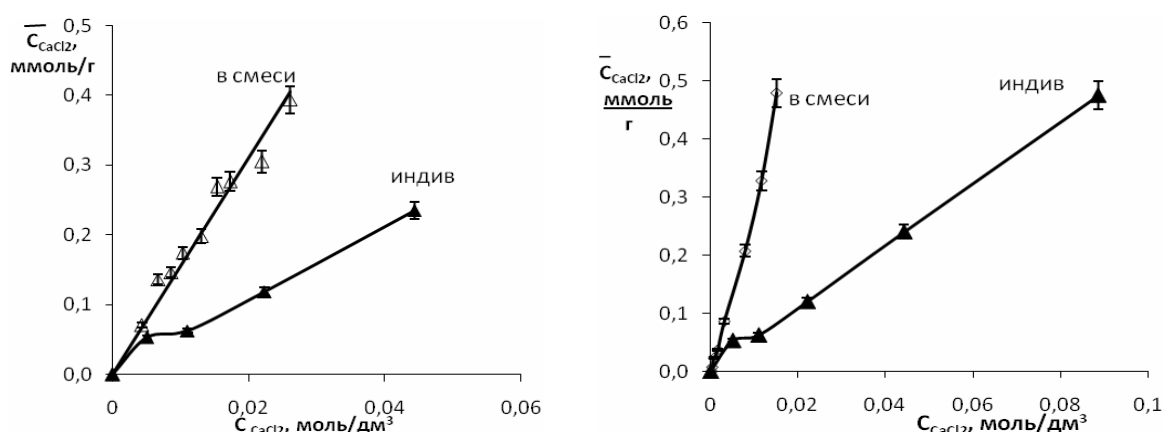


Рис. 3. Изотермы сорбции индивидуального хлорида кальция и в смеси с фенилаланином анионообменниками АН-251 (а) и АН-221 (б)

Это, вероятно, связано с тем, что поступающие из сорбента в раствор по схеме (3) ионы Н<sup>+</sup> связываются с цвиттерионами аминокислоты, перезаряжая ее в катион



Это способствует смещению равновесия (3) вправо и лучшему поглощению сорбентом соли кальция. Этот эффект проявляется в большей степени в области разбавленных растворов.

Для выявления роли бокового радикала аминокислоты в сорбционных процессах в системах, содержащих органико-минеральные смеси, необходимо сравнение закономерностей сорбции, полученных для систем, содержащих аминокислоту с ароматическим радикалом, и систем с простейшей аминокислотой - глицином. Поэтому исследовано поглощение глицина в смеси с  $\text{CaCl}_2$  анионообменником АН-221 в Cl-форме (рис.4).

Как видно из рис.4, общие закономерности сорбции хлорида кальция с в смеси в глицином (изотермы сорбции, коэффициенты распределения между фазами, изменение рН равновесного раствора) являются аналогичными предыдущим системам. Однако, необходимо отметить, что, во-первых, исследование поглощения смеси соль+аминокислота возможно в более широком концентрационном интервале в силу большей растворимости глицина, во-вторых, в отличие от фенилаланина, не сорбирующегося в рассматриваемых системах, глицин поглощается сорбентами согласно своим сорбционным способностям, что объясняется отсутствием у него способности образовывать в растворе устойчивые агрегаты, в-третьих, совместная сорбция хлорида кальция и глицина приводят к падению содержания воды в фазе сорбента при повышенных концентрациях раствора (рис.4б).

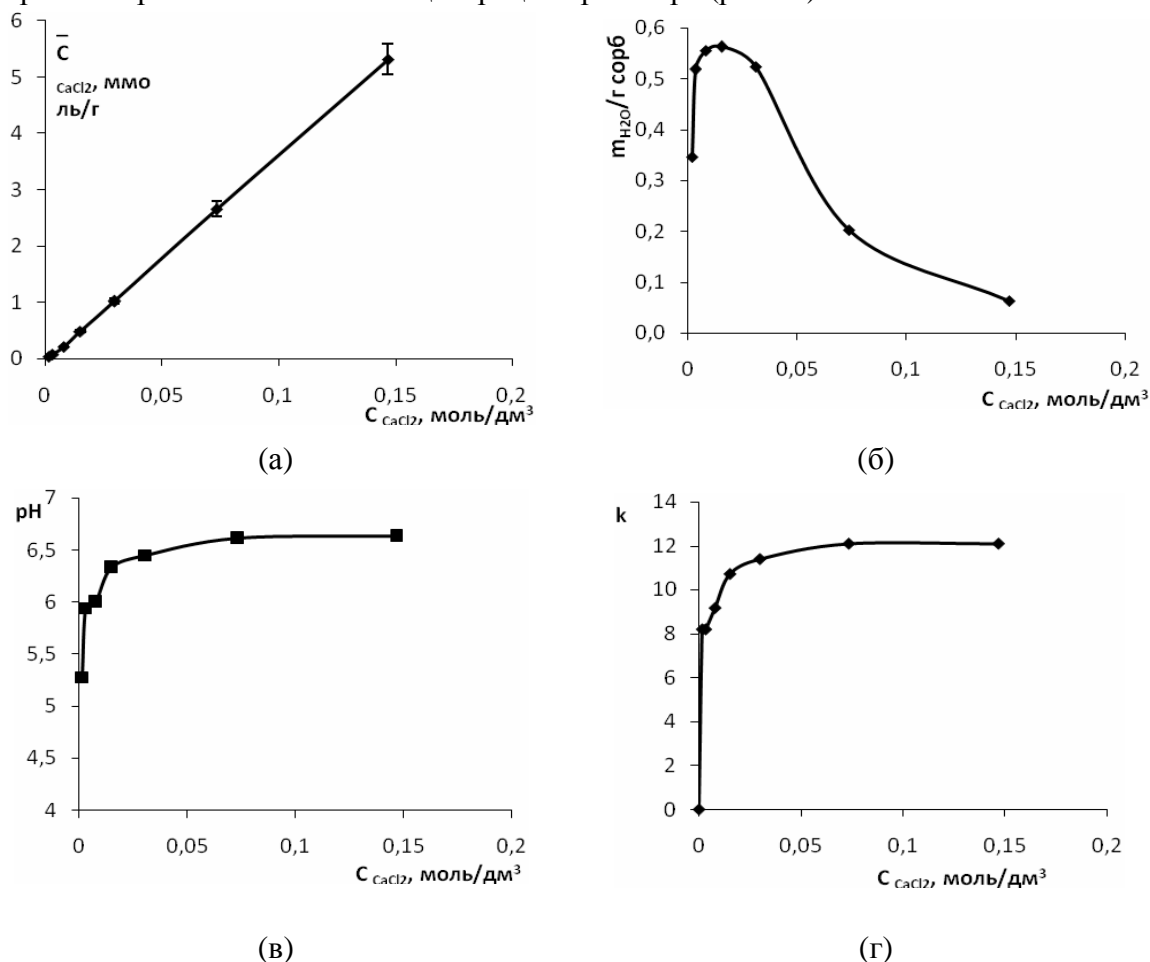


Рис. 4. Изотерма сорбции (а), изменение количества воды в фазе сорбента (б), изменение рН равновесного раствора (в) и коэффициентов распределения  $\text{CaCl}_2$  (г) в системе «АН-221(Cl)+Gly+ $\text{CaCl}_2$ »

Необходимо сравнить сорбцию  $\text{CaCl}_2$  в смеси с фенилаланином и с глицином при сопоставимых концентрациях раствора (рис.5).

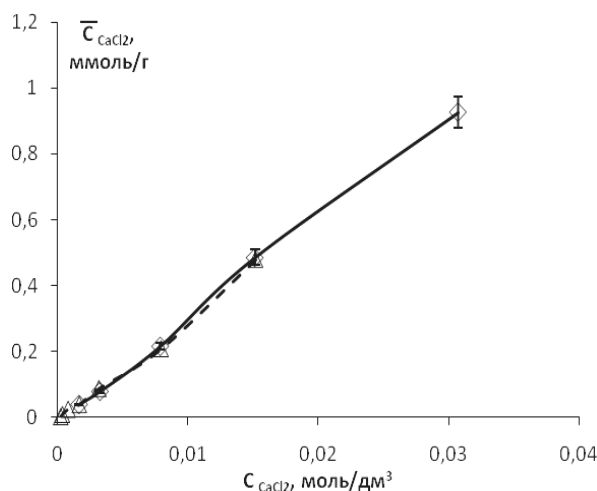


Рис. 5. Изотермы необменной сорбции хлорида кальция в смеси с фенилаланином и глицином анионообменником АН-221 (Cl) (сплошная линия - в смеси с Gly, прерывистая линия - в смеси с Phe)

Как видно из рис. 5, поглощение соли в присутствии различных аминокислот анионообменником АН-221(Cl) одинаково. Это свидетельствует о том, что наличие радикала не влияет на процессы в исследуемых системах. Положение межфазовых и протолитических равновесий определяется только наличием амино-карбоксильной группировки аминокислот.

## Заключение

Установлено, что в водных растворах смеси фенилаланина и хлорида кальция не образуется устойчивой органо-минеральной структуры при различных соотношениях органического и минерального компонента. Наличие в растворе устойчивого гексааквакомплекса ионов кальция способствует концентрированию фенилаланина в «свободной» воде раствора с образованием мицелл, которые не поглощаются сорбентами.

Сорбция хлорида кальция анионообменниками АН-251, АН-221 в Cl-форме протекает как за счет координационных, так и ион-дипольных взаимодействий, причем из смешанных растворов поглощение лучше, чем из индивидуальных за счет связывания в равновесном растворе выделяющегося протона с аминокислотой.

Показано, что в сорбционных системах с участием аминокислоты и соли природа бокового радикала цвиттерлита не оказывает влияния на межфазовые и протолитические равновесия, которые определяются наличием амино-карбоксильной группировки аминокислот.

## Список литературы

1. Дэвени Т., Гергей Я. Аминокислоты, пептиды и белки. М. : Мир, 1976. - 368 с.
2. Ионообменные методы очистки веществ / Под ред. Г.А. Чикина, О.Н. Мягкого. Воронеж : ВГУ, 1984 – 372 с.

3. Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В. [и др.]. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 2001. - 299 с.

4. Selemenev V.F., Chikin G.A., Khokhlov V.Yu. Interionic and intermolecular interactions in ion-exchange and sorption systems including physiologically active substances // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1999. - V.17, N4. -P.851- 925.

5. Муравьев Д.Н., Горшков В.И., Фолин А.Ф. [и др.]. Способ очистки аминокислот от минеральных солей : А.с. 535291 СССР // Б.И. 1976. № 42.

6. Голева Е.А., Васильева В.И., Чегерева К.Л. Стационарный диализ с ионообменными мембранами раствора фенилаланина с минеральным компонентом // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2012 : материалы VI Всерос конф., Воронеж, 15-19 окт. 2012 г. - Воронеж, 2012. - С. 402-404 .

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

8. 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. - 2010. - Т. 10. – вып. 5. - С. 753-759.

9. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. – с. 596.

10. Дорош А.К. Исследование структуры аквакомплексов в водных растворах // ДАН УССР. Сер.Б. - 1976 - №7.- С. 612.

11. Дорош А.К. Рентгеноструктурные методы изучения водных растворов электролитов // Термодинамика и строение растворов. - 1977. - № 7. – С. 25.

12. 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.

13. Хохлова О.Н. Некоторые особенности термодинамики необменной сорбции фенилаланина анионообменниками различной природы // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 5. – С. 956-959.

14.

---

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

**Трунаева Евгения Сергеевна** – магистрант 1 г.о., 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](mailto:okxox@yandex.ru)

**Trunaeva Eugenia S.** – the postgraduate (magistrand) of 1 courses of chemical faculty of Voronezh State University, Voronezh