



УДК 543.544:577

Некоторые особенности необменной сорбции ароматических аминокислот низкоосновными анионообменниками в динамических условиях I. Влияние условий проведения сорбции

Хохлова О.Н.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 20.02.2012 г.

Аннотация

Представлены результаты исследования влияния концентрации и скорости пропускания раствора на характеристики необменной сорбции аминокислот низкоосновным анионообменником AN-251 в динамических условиях. Рассчитаны и обсуждены коэффициенты диффузии триптофана и фенилаланина в фазе сорбента при различных условиях проведения процесса.

Ключевые слова: необменная сорбция, аминокислота, выходная кривая, коэффициент диффузии

Research of concentration and flow rate's influence on non exchange sorption of amino acids by low based anion exchanger AN-251 in dynamic conditions are presented. Coefficients of diffusion of tryptophane and phenylalanine's sorption at various concentration and flow rates in the conditions of non exchange sorption are calculated and discussed.

Keywords: non exchange sorption, concentration, flow rate, diffusion coefficient

Введение

Для расширения теоретических представлений и обоснованного выбора режимов разделения веществ в условиях необменного поглощения помимо данных о равновесии [1-4] необходимо знание кинетических характеристик сорбции и особенностей движения веществ по колонне. Необменная сорбция является диффузионным процессом, при этом существенным отличием от ионного обмена является отсутствие взаимодиффузии противоионов, а уделять внимание сохранению электронейтральности необходимо только при поглощении электролитов. Изучение кинетики необменной сорбции методами ограниченного объема и тонкого слоя затруднено, поскольку невозможен точный аналитический контроль малых изменений содержания сорбируемого вещества на фоне большой концентрации раствора, поэтому исследования проводят методом выходных кривых, позволяющем оценить лимитирующие стадии и определить ряд кинетических характеристик сорбции. Как и в случае ионного обмена, при постоянных свойствах

сорбата и сорбента факторами, влияющими на кинетические характеристики сорбции, являются условия ее проведения - концентрация, скорость подачи (или перемешивания) раствора, радиус зерна сорбента. Поэтому целью исследования является выявление лимитирующей стадии сорбции, установление влияния концентрации и скорости пропускания раствора на кинетические характеристики процесса необменного поглощения аминокислот низкоосновным анионообменником АН-251.

Эксперимент

Сорбцию триптофана и фенилаланина проводили на анионообменнике АН-251 в Cl-форме из водных растворов при $pH=pI$. В этих условиях аминокислоты находятся в растворе в виде цвиттерионов, а солевая форма сорбента препятствует их перезарядке и ионообменному закреплению, что обеспечивает необменный механизм поглощения. Высота колонки составляла 24 см, скорость пропускания раствора от 0,5 до 4 см³/мин, концентрации растворов от 0,005 до 0,02 моль/дм³. Содержание аминокислот в собираемых фракциях (20 см³) контролировали спектрофотометрически: триптофан при 279 нм, фенилаланин при 257 нм. Результатом эксперимента являются выходные кривые – зависимость C/C_0 от пропущенного объема V .

Обсуждение результатов

На рис. 1 и 3 представлены выходные кривые необменной сорбции триптофана и фенилаланина в различных условиях. Видно, что равновесие в системах с триптофаном достигается быстрее, чем в системах с фенилаланином, вероятно, поскольку более гидрофобный триптофан быстрее перемещается из более полярной водной фазы в менее полярную фазу сорбента. Все выходные кривые (рис. 1 и 3) имеют острый начальный участок и размытый конечный. Это свидетельствует о большем вкладе внутридиффузионной составляющей в лимитирование процесса сорбции, что соответствует утверждению о том, что сорбция нейтральных частиц имеет значительно меньшую тенденцию к внешнедиффузионной кинетике [5].

Основными факторами, позволяющими регулировать механизм кинетики, являются концентрация и скорость пропускания раствора. На рис. 1 представлены выходные кривые необменной сорбции триптофана и фенилаланина при различных концентрациях растворов аминокислот. Увеличение концентрации аминокислоты при практически неизменном времени достижения равновесия приводит к изменению вида выходной кривой, как на начальном, так и на конечном участке, что свидетельствует об изменении соотношения вкладов внешней и внутренней диффузии в кинетику сорбции [5-7].

На рис. 2 и 4 представлено количество поглощенных аминокислот в зависимости от условий сорбции. Необходимо отметить, что при прочих равных условиях сорбция триптофана выше, что обусловлено равновесными характеристиками поглощения – константы (коэффициенты) равновесия для триптофана имеют большие величины, чем для фенилаланина [1-4]. На рис. 2 показана зависимость количества поглощенной анионообменником аминокислоты от концентрации пропускаемого раствора. Как видно из рисунка, увеличение концентрации приводит к увеличению сорбции аминокислот, причем в большей

степени для фенилаланина, чем для триптофана, что определяется крутизной изотермы сорбции в данном концентрационном интервале.

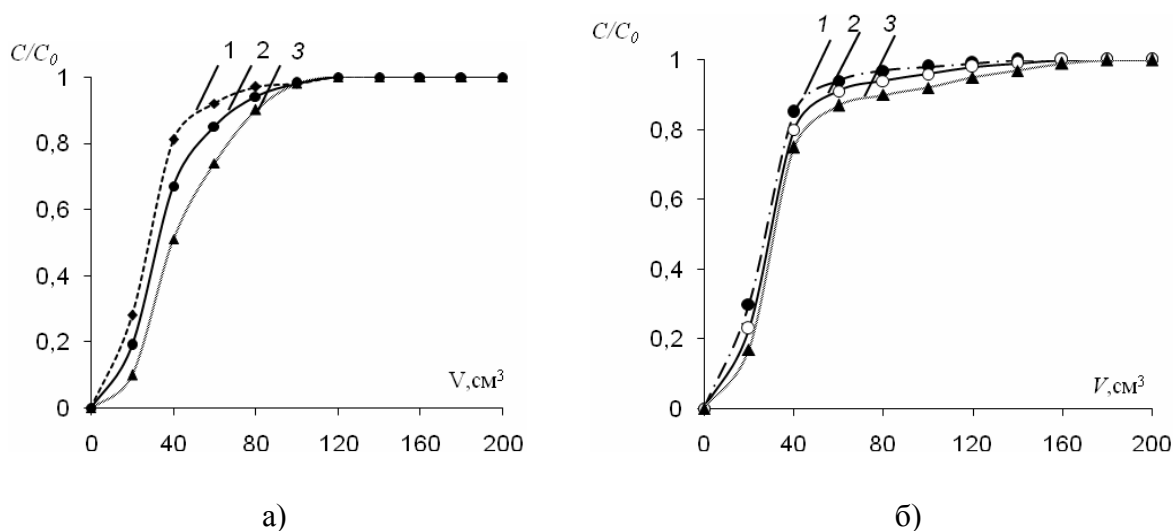


Рис. 1. Выходные кривые сорбции раствора триптофана (а) и фенилаланина (б) анионообменником АН-251(Сl) при различных концентрациях: 1 – 0,005 М; 2 – 0,01 М; 3 – 0,02 М (скорость пропускания 2 см³/мин).

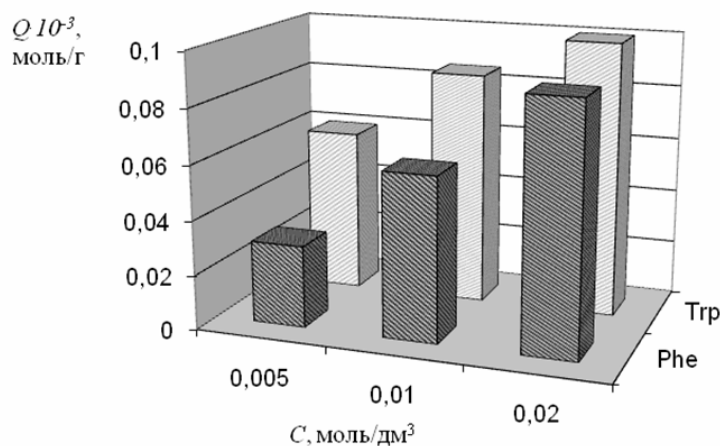


Рис. 2. Зависимость количества сорбированной аминокислоты анионообменником АН-251(Сl) от концентрации раствора

Помимо концентрационного фактора исследовано влияние скорости пропускания раствора на вид выходной кривой необменной сорбции и количество сорбированного вещества.

На рис. 3 представлены выходные кривые необменной сорбции триптофана и фенилаланина при различных скоростях пропускания раствора. Из рисунка видно, что с увеличением скорости подачи раствора при сохранении общего вида выходной кривой происходит уменьшение времени достижения равновесия и уменьшение количества сорбированного вещества (рис. 4). Это существенно отличает необменную сорбцию от ионного обмена, в котором удаление с потоком продукта реакции обмена приводит к смещению равновесия вправо и увеличению величины сорбции. При необменном поглощении этого эффекта нет в силу отсутствия каких-либо продуктов реакции; кроме того, силы закрепления необменно сорбированных аминокислот в ионообменнике слабые и при увеличении скорости потока сорбат

частично вымывается из сорбента; равновесие наступает раньше при меньших величинах сорбции. Данный эффект в большей степени выражен для триптофана, поскольку его молекулы более крупные и слабее удерживаются в фазе сорбента.

Таким образом, для более полного использования сорбционной емкости сорбента в исследуемых необменных условиях необходимо процесс проводить при больших концентрациях и (или) при малых скоростях пропускания раствора.

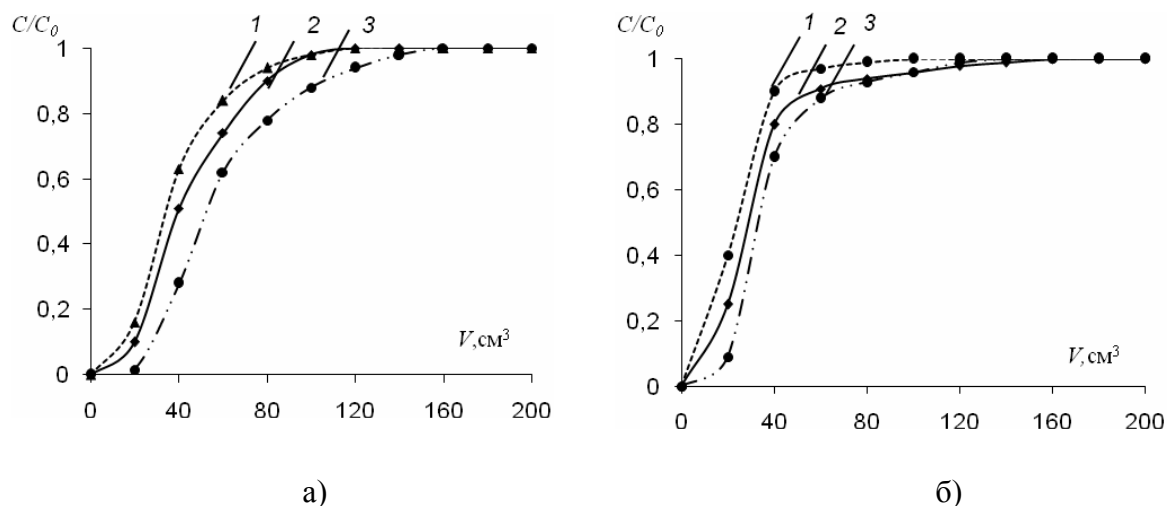


Рис. 3. Выходные кривые сорбции 0,01М раствора триптофана (а) и фенилаланина (б) анионообменником АН-251(Сl): 1 – 4 $\text{cm}^3/\text{мин}$; 2 – 2 $\text{cm}^3/\text{мин}$; 3 – 0,5 $\text{cm}^3/\text{мин}$

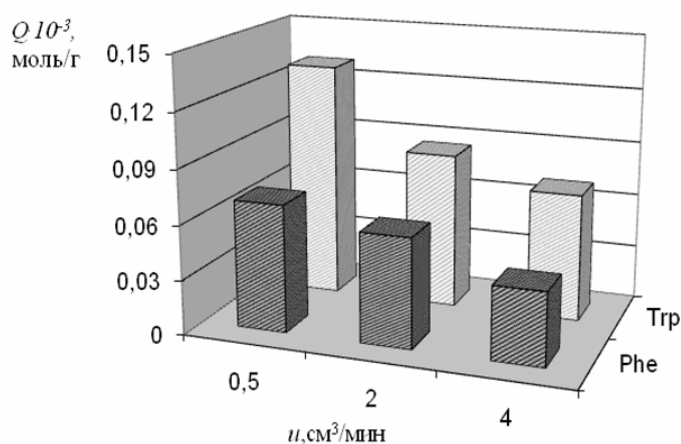


Рис. 4. Зависимость количества сорбированной аминокислоты анионообменником АН-251(Сl) форме от скорости пропускания раствора

Для корректной интерпретации изменения вида выходных кривых при изменении условий сорбции необходимо использование количественных кинетических характеристик. Согласно [5, 6] скорость необменного поглощения веществ, как и при ионном обмене, определяется коэффициентом диффузии, поэтому на основании динамического эксперимента рассчитаны эффективные коэффициенты внутренней диффузии аминокислот при необменной сорбции низкоосновным анионообменником АН-251.

Для расчета коэффициентов диффузии аминокислот в фазе сорбента при необменной сорбции использовано асимптотическое уравнение выходной кривой, охватывающее все области кинетики [7-10]:

$$V_{\text{эксп}} = \frac{KE}{(1 + \Theta)C_0} - \frac{ur_0^2}{12\bar{D}}(-\varphi)(\Theta, \eta, F) \quad (1)$$

где $V_{\text{эксп}}$ – объем раствора, очищенного до заданного проскока, см³; K – коэффициент равновесия; E – полная обменная емкость колонки, ммоль; u – скорость потока, см³/с; \bar{D} – коэффициент диффузии вещества в зерне ионита, см²/с; $F = C/C_0$ – концентрационное отношение (C и C_0 – текущая и исходная концентрации сорбтива, ммоль/дм³); n_0 – доля поглощаемого вещества в многокомпонентной системе; $\eta = 4K/Bi[1+(K-1)n_0]$, где η – критерий подобия по совокупности определяющих параметров процесса; φ – функция, определяемая системой уравнений:

$$\varphi(\Theta, \eta, F) = \ln \frac{f(1-f)}{1 + \Theta(1-f)} - \frac{1+\eta}{\Theta} \ln \frac{f^{1+\Theta}}{1-f} + 1 - \eta + \frac{1+\Theta}{\Theta} \ln(1 + \Theta), \quad (2)$$

$$F = f - \frac{\Theta}{1 + \eta} \frac{f(1-f)}{1 + \Theta(1-f)}, \quad 0 < f < 1,$$

f – степень отработанности поверхности зерен ионообменника для сечения колонки x , где x – расстояние от входа в слой колонки; Bi – критерий, показывающий соотношение вкладов внутренней и внешней диффузии в кинетику сорбции; $\Theta = (K-1)n_0$ – критерий подобия, характеризующий крутизну приведенной изотермы сорбции; r_0 – радиус зерна сорбента, см.

Явная зависимость параметра f (уравнение (2)) от концентрационного отношения F имеет вид:

$$f = \frac{2(1 + \Theta)(1 + \eta)F}{1 + \eta(1 + \Theta) + \Theta(1 + \eta) + \left\{ [1 + \eta(1 + \Theta) + \Theta(1 + \eta)F]^2 - 4\Theta\eta(1 + \Theta)(1 + \eta)F \right\}^{1/2}} \quad (3)$$

Если изучаемая система однокомпонентная, то мольная доля иона в растворе $n_0 = 1$. Тогда $\Theta = K - 1$, $\eta = 4/Bi$, и уравнение (1) принимает вид:

$$V_{\text{эксп}} = \frac{E}{C_0} - \frac{ur_0^2}{12\bar{D}}(-\varphi)(\Theta, \eta, F), \quad (4)$$

т.е. является уравнением прямой в координатах $V_{\text{эксп}} - (-\varphi)$. Величина $E/C_0 = V_0$ – отрезок, отсекаемый на оси ординат данной прямой.

В уравнения (2) и (4) через параметр η входит диффузионный критерий Bi . Его можно определить путем графических построений выходной кривой в координатах $V_{\text{эксп}} - (-\varphi)$. Для этого следует найти его значение, при котором выполняется условие линейной зависимости $V_{\text{эксп}} - (-\varphi)$. Это осуществляется перебором вариантов, когда критерий Bi задается произвольно, в соответствии с внешними параметрами процесса и формой выходных кривых. Знание тангенса угла наклона полученной прямой позволяет рассчитать эффективный коэффициент диффузии сорбата в фазе сорбента. На рисунке 5 для примера представлен результат поиска линейной зависимости $V_{\text{эксп}} - (-\varphi)$ для одной из исследуемых систем.

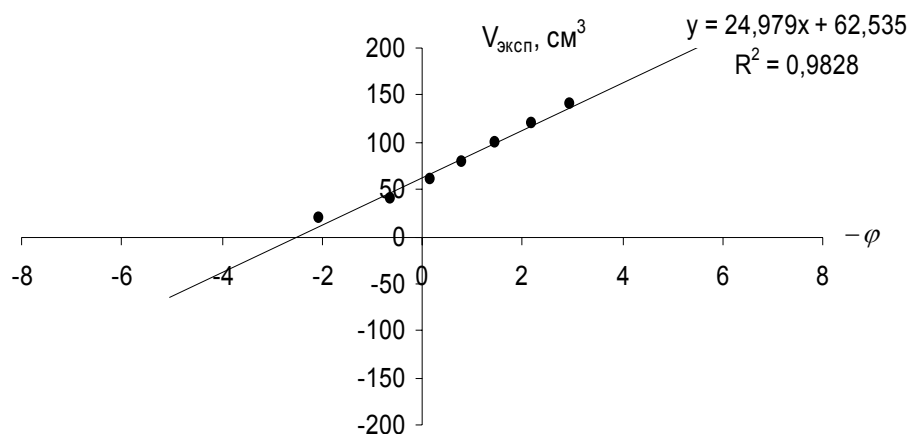


Рис. 5. Зависимость объема пропущенного раствора от функции $(-\varphi)$ для необменной сорбции триптофана из раствора с концентрацией $0,005 \text{ моль/дм}^3$ со скоростью пропускания $2 \text{ см}^3/\text{мин}$; $Bi=8$

Из уравнения (4) видно, что коэффициент диффузии сорбата определяется тангенсом угла наклона прямой $V_{\text{эксп}} - (-\varphi)$, который в рассматриваемой системе равен $\text{tg } \alpha = 24,98$. Коэффициент диффузии рассчитывали по уравнению

$$\bar{D} = \frac{ur_0^2}{12\text{tg}\alpha}, \quad (5)$$

подставив величины среднего радиуса частиц ионита $r_0=0,057 \text{ см}$, скорости потока $u=0,033 \text{ см}^3/\text{с}$ и найденное значение $\text{tg } \alpha=24,98$. Найденный коэффициент диффузии равен $\bar{D}=3,6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

Необходимо отметить, что, из линейной зависимости, представленной на рисунке 5 видно, что процесс необменной сорбции триптофана низкоосновным анионообменником АН-251 характеризуется малым очищаемым объемом раствора (отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат), что характерно для необменной сорбции в целом, поскольку величина емкости колонки по сорбируемому веществу в исследуемых условиях достаточно мала (величина E в первом слагаемом уравнения (4)).

На основании экспериментальных данных с использованием изложенного подхода рассчитаны и приведены в таблице величины Bi и эффективные коэффициенты диффузии фенилаланина и триптофана в фазе анионообменника АН-251 при различных условиях сорбции.

Как видно из таблицы, коэффициенты диффузии аминокислот в сорбенте имеют низкие величины, характерные для органических веществ [7, 10, 11], и при прочих равных условиях выше для триптофана, чем фенилаланина. Это объясняется его большей гидрофобностью и способностью перемещения из более полярной водной фазы в менее полярную фазу сорбента.

С ростом концентрации внешнего раствора (в 4 раза), значения критерия Bi увеличиваются, а коэффициенты внутренней диффузии незначительно уменьшаются (\sim в 1,2 раза), что обусловлено ростом внутридиффузионной составляющей в кинетику сорбции за счет уменьшения вклада внешнедиффузионного лимитирования.

Таблица. Зависимость критерия Bi и эффективных коэффициентов внутренней диффузии аминокислот от концентрации и скорости пропускания раствора

Сорбируемая аминокислота	C_0 , моль/дм ³ при $u=2\text{см}^3/\text{мин}$	Bi	$\overline{D}_i \times 10^{-7}$, см ² /с	u , см ³ /мин при $C=0,01M$	Bi	$\overline{D}_i \times 10^{-7}$, см ² /с
Trp	0.005	8	4.2	0.5	12	3.2
	0.01	10	3.9	2.0	10	3.9
	0.02	12	3.7	4.0	8	4.3
Phe	0.005	8	3.4	0.5	15	2.7
	0.01	12	3.0	2.0	12	3.0
	0.02	15	2.8	4.0	10	4.1

С ростом скорости пропускания раствора (в 8 раз) значения критерия Bi уменьшаются, а коэффициенты диффузии в фазе сорбента увеличиваются (~ в 1,5 раза), что свидетельствует о уменьшении вклада внутренней диффузии в лимитирование скорости сорбции. Это противоречит известным представлениям о снижении роли внешней диффузии за счет уменьшения толщины пленки на поверхности зерна сорбента при росте скорости пропускания раствора. Таким образом, учитывая природу сорбции, уменьшение времени достижения равновесия и количества поглощенного вещества при увеличении скорости подачи раствора, можно говорить о быстрой, малой сорбции с внутридиффузионным лимитированием.

Действие эффектов наиболее заметно в случае более медленно сорбирующегося фенилаланина.

Заключение

Таким образом, установлено, что при необменной сорбции аминокислот низкоосновным анионообменником АН-251(Cl) лимитирующей стадией процесса является преимущественно внутренняя диффузия; с ростом концентрации внешнего раствора ее вклад в лимитирование кинетики сорбции возрастает, и уменьшаются эффективные коэффициенты внутренней диффузии сорбируемых веществ. Для более полного использования сорбционной емкости сорбента в необменных условиях необходимо процесс проводить при больших концентрациях и (или) при малых скоростях пропускания раствора. Установлено, что при прочих равных условиях более гидрофобный триптофан сорбируется быстрее (эффективные коэффициенты диффузии выше) и в больших количествах, а изменение условий проведения процесса наиболее заметно в случае сорбции фенилаланина.

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, N11. - С.2002-2006.
2. Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф., Бадичка О.Н. Необменное поглощение гистидина низкоосновными анионообменниками // Журн. физ. химии, - 2007. - Т.81, № 11. - С. 2067-2073.
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. Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф., Кузнецова Л.В. Необменная сорбция аминокислот на анионообменниках различной структуры // Наука Кубани, - 2000. - N5. Ч.1. - С. 130-131.
5. Гельферих Ф. Иониты : Основы ионного обмена. – М. : Изд-во Иностран. лит-ры, 1962. – 490 с.
6. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. – Л. : Химия, 1970. – 336 с.
7. Практикум по ионному обмену : учеб. пособие / В.Ф. Селеменев, Г.В. Славинская, В.Ю. Хохлов. — Воронеж : Воронеж. гос. ун-т, 2004. — 160 с.
8. 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.
9. Кузьминых В.А., Чикин Г.А. Основы расчета процессов очистки растворенных минеральных веществ от многокомпонентных примесей сильнодиссоциирующими ионитами // Теория и практика сорбционных процессов, 1983. - № 16. – С.3-12.
10. Славинская Г.В. и др. Расчет выходной кривой динамической сорбции триптофана высокоосновным анионитом // Журн. физ. химии. – 2004. – Т. 78, № 8. – С. 1475-1478.
11. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. – Л. : Наука, 1986. – 230с.

Хохлова Оксана Николаевна – к.х.н., 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