



УДК 543.544:577

## Некоторые особенности необменной сорбции ароматических аминокислот низкоосновными анионообменниками в динамических условиях II. Влияние температуры

Хохлова О.Н.

*Воронежский государственный университет, Воронеж*

Поступила в редакцию 20.02.2012 г.

### Аннотация

Представлены результаты исследования влияния температуры на необменную сорбцию аминокислот низкоосновным анионообменником АН-251 в динамических условиях. Рассчитаны и обсуждены коэффициенты диффузии и энергии активации диффузии триптофана и фенилаланина в фазе сорбента при различных температурах в условиях необменной сорбции низкоосновным анионообменником АН-251 в С1-форме.

**Ключевые слова:** необменная сорбция, влияние температуры, коэффициент диффузии, энергия активации.

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

**Keywords:** non exchange sorption, temperature influence, diffusion coefficient, energy of activation

### Введение

Одним из факторов, влияющих на равновесие, кинетику и динамику в сорбционных системах, является температура. Работы, отражающие действие этого фактора на необменное поглощение веществ ионообменниками крайне разрознены, а в области кинетики их практически нет. Однако температура является одним из самых легко варьируемых факторов, существенно влияющих на характеристики поглощения и, как результат, на разделение веществ. Таким образом, требуются дополнительные систематические исследования в этой области.

Повышение температуры приводит к изменению физико-химических свойств сорбата и сорбента. Для аминокислот, например, характерно увеличение степени диссоциации функциональных групп, растворимости, смещению области критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и др. С другой стороны, повышение температуры влияет на свойства сорбента – приводит к увеличению набухания и усилению протолиза функциональных групп [1]. Кроме того, при

рассмотрении необменной сорбции необходимо учитывать, что силы закрепления сорбата в сорбенте слабые, а при повышении температуры усиливается тепловое движение молекул, разрыхляется сетка водородных связей [3], что способствует ослаблению взаимодействий в сорбенте.

Таким образом, эффекты, возникающие в сорбционной системе при повышении температуры, действуют совместно, но разнонаправлены, что вызывает особый интерес к изучению влияния этого фактора на необменную сорбцию. Поэтому цель работы - исследование влияния температуры на вид выходных кривых и кинетические характеристики необменной сорбции аминокислот низкоосновным анионообменником АН-251 в Cl-форме.

## Эксперимент

Сорбцию триптофана и фенилаланина проводили на анионообменнике АН-251 в Cl-форме из водных растворов при  $pH=pI$ , что обеспечивало необменный механизм поглощения. Высота колонки составляла 24 см, скорость пропускания раствора 2 см<sup>3</sup>/мин, концентрации растворов 0,005 моль/дм<sup>3</sup>. Исследования проводились в термостатируемых колонках при температурах 293, 313, 333 и 353 К с использованием термостата УТУ-2.84. Аминокислоты в собираемых фракциях (20 см<sup>3</sup>) 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

Изучена сорбция фенилаланина и триптофана из водных растворов анионообменником АН-251 в Cl-форме при 293-353 К в динамических условиях. Для исследуемых систем важно, что повышение температуры усиливает диссоциацию функциональных групп аминокислот и ионообменников, смещает области существования ионных форм, но не приводит к их перезарядке [2]. В исследуемых системах в рассматриваемом температурном интервале в водном растворе сохраняется цвиттерионная форма сорбата, что приводит к существованию необменного механизма сорбции аминокислот.

На рис. 1 представлены выходные кривые необменной сорбции 0,005 М растворов триптофана и фенилаланина соответственно при различных температурах. Размытый в большей степени конечный участок выходной кривой свидетельствует о превалирующем вкладе внутренней диффузии в лимитировании скорости сорбции. Изменение вида выходных кривых при изменении внешних факторов свидетельствует об изменении времени достижения равновесия и соотношения вкладов отдельных стадий в лимитирование кинетики сорбции.

При повышении температуры быстрый и резкий выход выходных кривых на плато свидетельствует о росте скорости сорбции аминокислот, однако делать выводы о смене вклада отдельных стадий в лимитирование процесса сорбции затруднительно, поэтому для корректного описания необходимо использование количественных кинетических характеристик. На основании экспериментальных данных с использованием асимптотического уравнения динамики сорбции [5-7] рассчитаны и приведены в таблице величины  $Vi$  и коэффициенты диффузии

фенилаланина и триптофана в фазе анионообменника АН-251 при различных температурах.

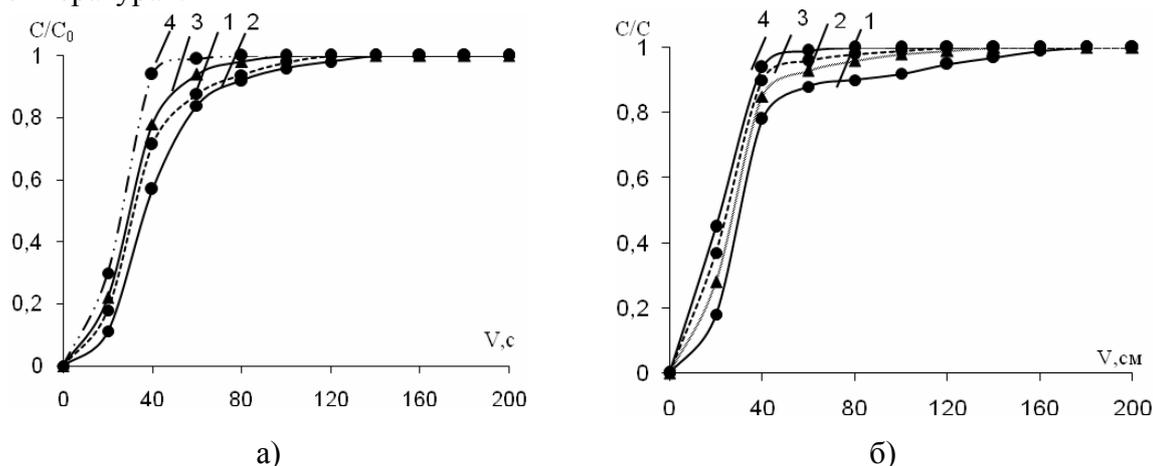


Рис. 1. Выходные кривые сорбции триптофана (а) и фенилаланина (б) анионообменником АН-251(Сl): 1 - 293 К, 2 – 313 К, 3 – 333 К, 4 – 353 К

Таблица. Зависимость критерия  $Bi$  и коэффициентов диффузии аминокислот в фазе сорбента от температуры

Сорбируемая аминокислота	Температура, К	$Bi$	$\overline{D}_i \times 10^{-7}$ , $\text{cm}^2/\text{c}$
Триптофан	293	8	4.2
	313	8	3.9
	333	10	6.8
	353	12	14.2
Фенилаланин	293	8	3.4
	313	10	4.5
	333	12	8.3
	353	15	12.5

Из таблицы видно, что значения критерия  $Bi$ , характеризующего соотношение вклада внутренней и внешней диффузии [8], увеличиваются при возрастании температуры. Это, вероятно, связано со снижением доли внешнедиффузионного лимитирования за счет большего влияния температурного фактора на характеристики и транспорт вещества во внешнем растворе, чем внутри фазы сорбента, при сохранении преимущественно внутридиффузионного лимитирования скорости сорбции.

Коэффициенты диффузии аминокислот в фазе сорбента, характеризующие транспорт сорбтива в зерне, с ростом температуры увеличиваются (табл.), что вызвано дополнительным набуханием сорбента и разрыхлением сетки водородных связей при воздействии температурного фактора. Температурный коэффициент коэффициентов диффузии ионов в сорбенте  $\frac{d\overline{D}_i}{dT}$  при ионном обмене составляет 4 - 8 % на градус [8], а для исследуемого необменного поглощения триптофана и фенилаланина составил  $\sim 4$  % на градус. Таким образом, температурный эффект для обеих аминокислот одинаков, не смотря на более высокие коэффициенты внутренней диффузии триптофана при различных условиях (табл.) [7]. Вероятно, это

связано с тем, что повышение температуры незначительно влияет на подвижность самих органических веществ, а вызывает набухание ионообменника и разрыхление структуры воды, что улучшает диффузию частиц в фазе сорбента. Необходимо отметить, что полученный температурный коэффициент коэффициентов диффузии  $\bar{D}$  не выходит за пределы этих величин, полученных для ионного обмена, но находится на нижней границе, представленного в [8] диапазона. Это свидетельствует о том, что диффузия веществ в сорбенте имеет единую природу и характер, как при ионном обмене, так и при необменной сорбции, однако, для крупных органических частиц действие внешних эффектов на данный процесс выражено слабо.

Суммарным результатом действия температурного фактора на транспорт вещества в контактирующих фазах является уменьшение времени установления равновесия в системе (рис.1), однако необходимо отметить, что при улучшении кинетических характеристик количество поглощенной аминокислоты при повышении температуры в целом уменьшается (рис.2). Это связано с большей диссоциацией функциональных групп сорбента, препятствующих необменной сорбции аминокислот, а так же с ослаблением связей в ионообменнике при интенсивном тепловом движении крупных органических молекул, в результате чего сорбтив частично выносятся потоком раствора из колонки.

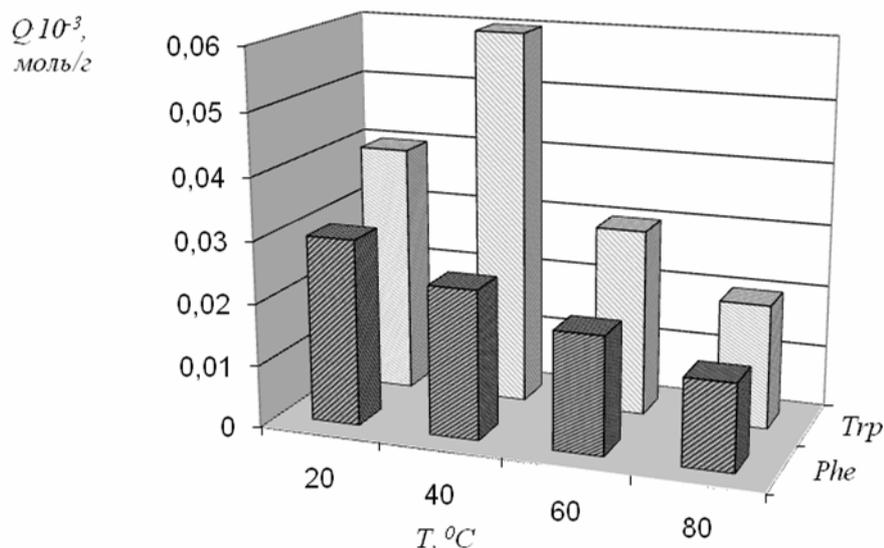


Рис. 2. Зависимость количества сорбированной аминокислоты анионообменником АН-251(Сl) от температуры

Следует отметить, что описанным закономерностям не соответствует сорбция триптофана при 313 К: количество поглощенного вещества выше, а коэффициент диффузии ниже, чем при 293 К (табл., рис.2). Это вероятно, связано с особыми свойствами воды как растворителя при данной температуре [3]. Как отмечается [4], в некоторых сорбционных процессах наблюдаются аномалии в кинетических зависимостях сорбции органических веществ на различных поглотителях при 313 К, что связывается авторами со свойствами растворителя. Подробное обсуждение данного факта и отсутствие его в системе с участием фенилаланина является темой отдельного исследования.

Одним из основных параметров, характеризующих процесс необменной сорбции, является величина энергии активации диффузии. Она определяется

высотой потенциального барьера, преодолеваемого диффундирующим ионом в фазе ионообменника [8]. Большие органические ионы при диффузии вглубь зерна частично раздвигают подвижные звенья набухшего ионообменника и вытесняют часть воды, находящейся в сорбенте, преодолевают взаимодействие с матрицей и функциональными группами сорбента. Это в основном и определяет энергию активации необменного поглощения [9].

Для определения величины энергии активации диффузионных процессов используют зависимость коэффициента диффузии от температуры в виде:

$$\ln \bar{D} = \ln \bar{D}_0 - \frac{E_a}{RT}, \quad (1)$$

где  $\bar{D}_0$  – предэкспоненциальный множитель (формально определяет коэффициент диффузии при нулевой энергии активации или при бесконечной температуре),  $E_a$  – энергия активации. Зависимость (1) представляют в виде  $\ln \bar{D} = f(1/T)$ , имеющую линейный характер с тангенсом угла наклона равным  $\operatorname{tg} \alpha = -E_a/R$ , что позволяет рассчитать энергию активации диффузии. Результаты представлены на рис. 3.

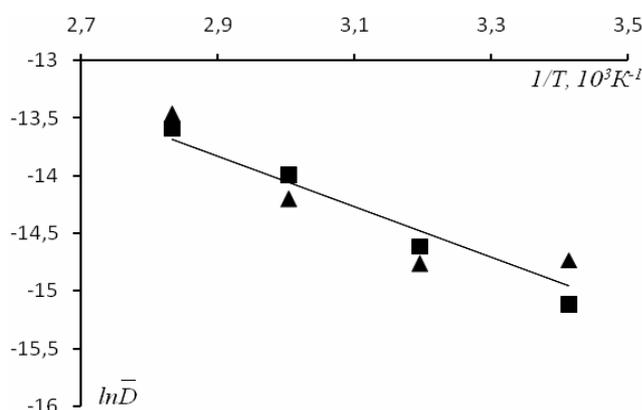


Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициента диффузии в фазе сорбента от обратной температуры при необменной сорбции фенилаланина и триптофана низкоосновным анионообменником АН-251

Полученное значение энергии активации диффузии для триптофана и фенилаланина составило 22,7 кДж/моль, что практически совпадает со значениями этих величин при ионном обмене (с нижней границей, представленного в [8] интервала) и подтверждает заключение о единой природе и характере диффузии сорбционных процессов. Кроме того, согласно [11], значения энергии активации ~20 кДж/моль подтверждают превалирующий вклад внутренней диффузии в лимитирование скорости сорбционных процессов.

## Заключение

Таким образом, при исследовании влияния температуры на вид выходных кривых необменной сорбции аминокислот (триптофана и фенилаланина) низкоосновным анионообменником АН-251 установлено, что при повышении температуры увеличиваются коэффициенты диффузии аминокислот в фазе сорбента и растет вклад внутридиффузионной составляющей сорбции. Рассчитанные

температурные коэффициенты коэффициентов диффузии и значения энергии активации диффузии при необменной сорбции сопоставимы с этими величинами для ионного обмена.

### Список литературы

1. Загородний А.А., Хохлов В.Ю., Селеменев В.Ф. и др. Влияние температуры на протонирование низкоосновных анионитов // Журнал физической химии. – 1995. – Т. 69, № 4. – С. 661-663.
2. Хохлов В.Ю., Селеменев В.Ф., Хохлова О.Н. и др. Ионные равновесия в растворах аминокислот при различных температурах // Вестник ВГУ : серия «Химия. Биология. Фармация». – 2003, № 1. – С. 18-24.
3. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных системах. М. : Мир, 1976. -594с.
4. Мамченко А.В., Марутовский Р.М., Когановский А.М. Зависимость величины эффективного коэффициента диффузии адсорбированных молекул от температуры // Журн. физ. химии. – 1979. – Т. 53, С. 1307.
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. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л. : Химия, 1970. – 336 с.
9. Пимнева Л.А. Исследование кинетики сорбции и механизма взаимодействия ионов меди, бария, иттрия в фазе сульфокатионита КУ-2-8 // Сорбционные и хроматографические процессы – 2006. – Т. 6, № 11. – С. 1247-1251.
10. Хохлова О.Н., Распопина Н.Г. Необменное поглощение ароматических и гетероциклических аминокислот анионитами // Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж : ВГУ. – 2001, №6. - С.957-967.
11. Киепаев М.А., Строева Э.В. Изучение кинетических характеристик сорбции полигалогенидных ионов на высокоосновные иониты гелевой структуры из водных растворов различного состава // Сорбционные и хроматографические процессы – 2007. – Т. 6, № 7. – С. 587-593.

---

**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](mailto:okxox@yandex.ru)