



УДК 541.183+543.422

Массоперенос тирозина при деминерализации методом электродиализа

Елисеева Т.В., Дремина Л.А., Буховец А.Е.,
Бодякина И.Ю., Харина А.Ю.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 15.02.2010 г.

Аннотация

Установлены особенности массопереноса тирозина в широком диапазоне изменения плотности тока для электромембранной системы, включающей гетерогенные ионообменные мембраны и модельные растворы, содержащие наряду с аминокислотой различные минеральные соли. Показано влияние природы сильного электролита и типа мембраны на транспорт тирозина и его потери при электродиализном обессоливании.

Ключевые слова: аминокислота, электродиализ, ионообменная мембрана, деминерализация

The peculiarities of tyrosine mass transfer in an electromembrane system with heterogeneous ion-exchange membranes and model solutions containing various mineral salts and amino acid are revealed in a wide range of current density. The influence of strong electrolyte nature and ion-exchange membrane type on tyrosine transport and losses during the electro dialysis desalination is shown.

Key words: amino acid, electro dialysis, ion-exchange membrane, demineralization

Введение

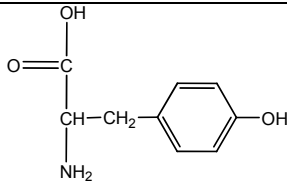
Важнейшей особенностью массопереноса аминокислот в электромембранной системе является зависимость направления и величины потоков через мембраны от значения pH, определяющего форму существования амфолита в растворе. При деминерализации растворов моноаминомонокарбоновых кислот, полученных методом микробиологического синтеза, основная их масса находится в виде биполярных ионов. Этот факт позволяет проводить эффективное обессоливание растворов таких аминокислот методом электродиализа. Биполярные ионы не способны мигрировать через ионообменные мембраны под действием электрического тока, в то время как катионы и анионы минеральных солей переносятся в секции концентрирования, и достигается разделение, которое, однако, не является полным. При миграции ионов неорганических солей может наблюдаться сопряженный транспорт ионов аминокислоты через мембраны [1]. Это приводит к потерям целевого продукта. В работах [2,3] обнаружено снижение потоков минеральных ионов при электродиализе смешанного раствора из-за сопряженного переноса нейтральной аминокислоты.

Целью настоящей работы является установление особенностей транспорта тирозина через гетерогенные катионообменные и анионообменные мембраны при деминерализации модельных растворов этой аминокислоты с различными электролитами методом электродиализа.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования выбран тирозин – аминокислота, содержащая в структуре фенольную группу. Некоторые характеристики тирозина (Тур) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики тирозина (2-амино-3-(4-гидроксифенил) пропионовой кислоты) [4]

Формула	
M_r	181.19
pI (изоэлектрическая точка)	5.63
pK ₁	2.20
pK ₂	9.11
pK ₃	10.07

Экспериментальная работа проводилась в семисекционном электродиализаторе, разделенном на секции чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами (рис.1). Электродиализатор имел платиновый анод и катод, изготовленный из нержавеющей стали. Высота рабочей части мембран составляла 20 см, ширина канала – 1 см, межмембранное расстояние – 1 см.

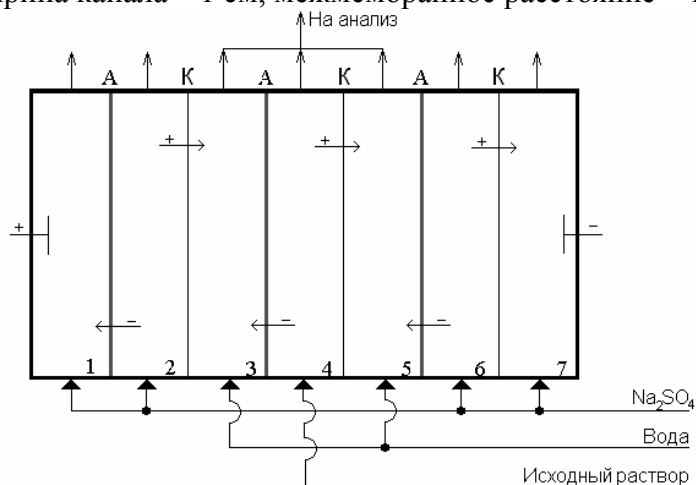


Рис. 1. Схема электродиализной ячейки с чередующимися катионообменными (К) и анионообменными (А) мембранами. 1-7 – номера секций

В исследованиях использовались анионообменные мембраны МА-41И, МА-40 и катионообменные мембраны МК-40 производства ОАО «Щекиноазот».

Катионообменные мембраны МК-40 содержат в качестве функциональных групп сульфогруппы $-\text{SO}_3\text{H}$. Структура анионообменной мембраны МА-40 включает четвертичные, третичные и вторичные аминогруппы, МА-41И – только четвертичные.

Работа проводилась в гальваностатическом режиме. При проведении эксперимента в 4 секцию подавался исследуемый раствор с начальной концентрацией 0.0025 М тирозина и 0.01 М минеральной соли, в 3 и 5 секции – дистиллированная вода, а в 1, 2, 6 и 7 – раствор Na_2SO_4 с концентрацией 0.05 М для создания условий несимметричной поляризации [5]. Начальное значение pH исследуемых растворов находилось в диапазоне 5.66–5.69. В этом диапазоне pH тирозин присутствует преимущественно в виде биполярного иона, $\alpha(\text{Tyr}^\pm)=0.9993-0.9994$.

Концентрацию аминокислоты в пробах устанавливали методом спектрофотометрии при длине волны 275 нм. Содержание катионов Na^+ и K^+ в растворах определялось методом пламенной фотометрии, содержание анионов NO_3^- – методом прямой потенциометрии, а анионов Cl^- – меркуриметрическим титрованием с индикатором дифенилкарбазидом.

Обсуждение результатов

Влияние природы минерального катиона на массоперенос тирозина при электродиализе

В работе рассмотрено влияние природы минерального катиона на транспорт тирозина через катионообменную мембрану МК-40 в электромембранной системе с чередующимися мембранами МК-40 и МА-40. Проведено сравнение массопереноса аминокислоты при электродиализе смешанных растворов тирозина с нитратами натрия и калия. Как видно из рис. 2, поток тирозина через катионообменную мембрану МК-40 в присутствии катионов натрия больше, чем в присутствии ионов калия во всем диапазоне исследуемых токов.

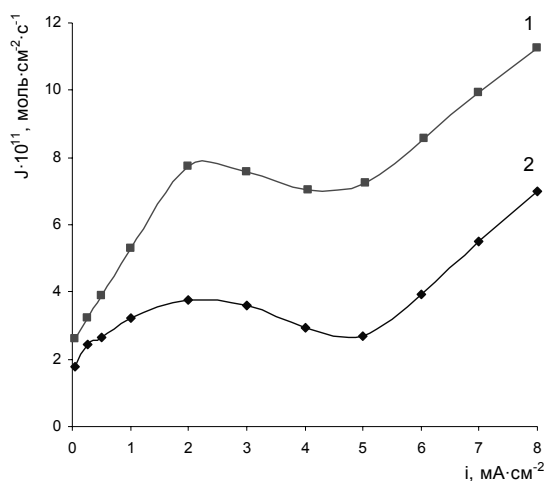


Рис. 2. Зависимость потоков тирозина через мембрану МК-40 от плотности тока при электродиализе растворов тирозин - NaNO_3 (1) и тирозин - KNO_3 (2) в ячейке с чередующимися мембранами МА-40 и МК-40

Тирозин, входя в гидратную оболочку ионов натрия, переносится через катионообменную мембрану по электроосмотическому механизму в большей

степени, чем с ионами калия, что может быть связано с отрицательной гидратацией иона калия. Следует отметить, что тирозин не переносится через катионообменную мембрану МК-40 из индивидуального раствора по механизму электромиграции, наблюдается только незначительный диффузионный транспорт.

Влияние природы минерального аниона на массоперенос тирозина при электродиализе

Сравнение потоков тирозина через анионообменные мембраны МА-40 в присутствии сульфатов, нитратов и хлоридов натрия показало, что различие между влиянием ионов NO_3^- и Cl^- на транспорт аминокислоты проявляется только в величине потоков, в случае сульфат-ионов изменяется и положение максимума потока тирозина (рис.3).

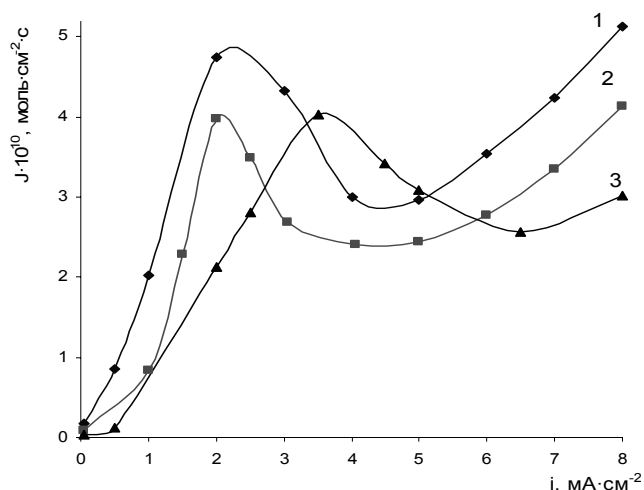


Рис. 3. Зависимость потоков тирозина через мембрану МА-40 при электродиализе растворов тирозин – NaNO_3 (1), тирозин – NaCl (2) и тирозин – Na_2SO_4 (3) от плотности тока

Зависимости потоков тирозина через анионообменную мембрану МА-40 от плотности тока имеют традиционную для амфолитов форму с максимумом, соответствующим предельной плотности тока по анионам, с последующим снижением потока за счет барьерного действия низких значений рН у межфазной границы мембрана-раствор [6] и дальнейшим увеличением массопереноса за счет эффекта облегченной миграции [1-2].

Влияние функциональных групп анионообменной мембраны на форму зависимости потока тирозина от плотности тока

Наиболее часто применяемые в России гетерогенные анионообменные мембраны - это мембраны, производимые ОАО «Щекино-Азот»: МА-40, эксперименты с которыми описаны выше, а также МА-41И с функциональными группами на основе четвертичного аммониевого основания. Представляется интересным сравнить массоперенос ароматической аминокислоты через эти мембраны с целью выбора системы для проведения деминерализации.

На рис. 4 показаны зависимости потоков тирозина через анионообменную мембрану МА-41И от плотности электрического тока при электродиализе растворов, содержащих аминокислоту и различные соли натрия.

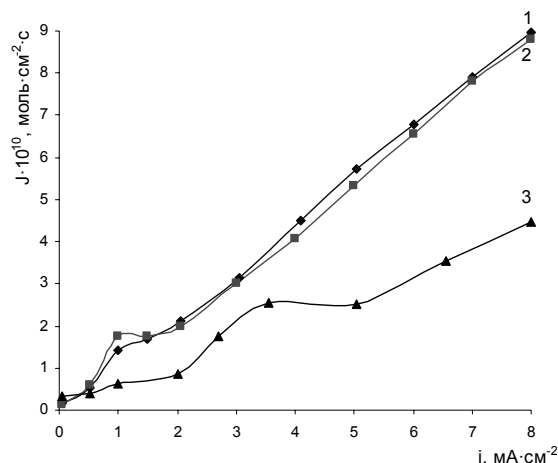


Рис. 4. Зависимость потоков тирозина через мембрану МА-41 при электродиализе растворов тирозин - NaNO_3 (1), тирозин - NaCl (2) и тирозин - Na_2SO_4 (3) от плотности тока

Для потоков тирозина через мембрану МА-41И в области действия барьерного эффекта наблюдается не снижение, а только замедление скорости роста массопереноса аминокислоты, что связано с менее выраженным каталитическим действием четвертичных аммониевых групп на реакцию диссоциации воды на межфазной границе мембрана-раствор по сравнению с третичными и вторичными аминогруппами мембраны МА-40. В интенсивном токовом режиме для мембраны МА-41И также, как и для мембраны МА-40, наблюдается резкий рост потока тирозина, обусловленный сопряженным транспортом аминокислоты с гидроксильными (эффект облегченной миграции).

Количественные характеристики процесса деминерализации раствора тирозина

Для оценки эффективности процесса деминерализации были рассчитаны степень обессоливания и потери аминокислоты при электродиализе смешанного раствора тирозин-нитрат натрия.

Из рис. 5 видно, что практически полное обессоливание смешанного раствора при использовании мембран МА-41И и МК-40 достигается при $i > 4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Подобная зависимость имеет место и при использовании мембран МА-40 и МК-40.

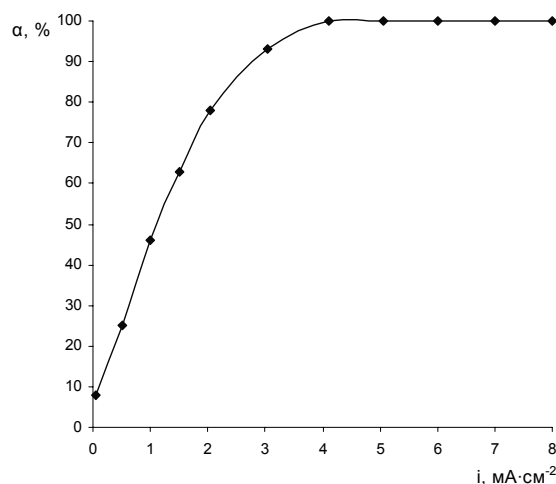


Рис. 5 Зависимость степени обессоливания при электродиализе раствора тирозин - NaNO_3 с мембранами МА-41И и МК-40 от плотности тока

Зависимости потерь тирозина из-за переноса через разные анионообменные мембраны от плотности тока значительно отличаются и представлены на рис. 6.

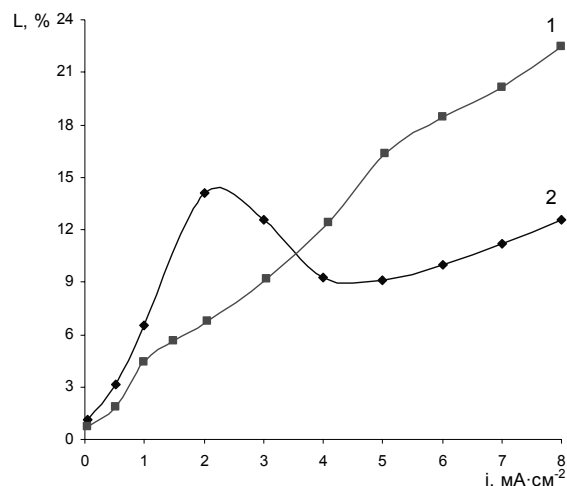


Рис. 6 Зависимость потерь тирозина при электродиализе раствора тирозин - NaNO_3 от плотности тока с использованием мембран МА-41И и МК-40 (1), МА-40 и МК-40 (2)

При этом потери аминокислоты из-за транспорта через катионообменную мембрану во всем диапазоне используемых плотностей тока составляют не более 1.7-1.9%. Основной нецелевой поток тирозина осуществляется через анионообменные мембраны и приводит к ухудшению экономических показателей процесса.

Заключение

Использование мембраны МА-41 для глубокой деминерализации раствора тирозина менее экономично, так как потери аминокислоты из-за транспорта через нее при плотности тока 4-5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ достигают 12.4-16.4%, а при использовании мембраны МА-40 - 9.1-9.3%. Установленные закономерности массопереноса и обессоливания растворов тирозина необходимы для разработки соответствующих промышленных электромембранных технологий, которые целесообразно использовать на заключительных стадиях микробиологического синтеза с точки зрения их экологических преимуществ над традиционными реагентными технологиями.

Список литературы

1. Шапошник В.А., Елисеева Т.В., Текучев А.Ю., Лущик И.Г. Выделение аминокислот из смесей веществ электродиализом с ионообменными мембранами // Теория и практика сорбционных процессов. 1999. Вып.25. С.53-62.
2. Елисеева Т.В., Шапошник В.А. Эффекты циркуляции и облегченной электромиграции аминокислот при электродиализе с ионообменными мембранами // Электрохимия. 2000. Т.36. №1. С. 73-76.
3. Лущик И.Г., Елисеева Т.В., Шапошник В.А., Терешенко А.С. Электродеионизация раствора аминокислоты // Сорбционные и

хроматографические процессы. 2003. Т.3. Вып. 6. С. 722-729.

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

5. Исаев Н.И., Шапошник В.А. Растворение малорастворимых электролитов электродиализом с ионообменными мембранами // Синтез и свойства ионообменных материалов. – М. : Наука, 1968. С.256-261.

6. Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V. Barrier effect during the electro dialysis of ampholytes // J. Membr. Sci. 1999. V.161. P.223-227.

Елисеева Татьяна Викторовна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж, тел.: (4732) 208-932

Дремина Лидия Андреевна – студентка кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Буховец Алексей Евгеньевич – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Бодякина Ирина Михайловна – студентка кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Харина Анастасия Юрьевна – студентка кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

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

Dremina Lidiya A. – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Bukhovets Alexey E. – post-graduate student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: bukhovets@inbox.ru

Bodyakina Irina M. – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Harina Anastasiya Yu. – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh