
УДК 577.112.3:542.64

Стационарный диализ с профилированной сульфокатионообменной мембраной смеси фенилаланина с дигидрофосфатом калия

Воробьева Е.А., Васильева В.И., Григорчук О.В., Чегерева К.Л.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 18.05.2010 г.

Аннотация

Показана возможность использования диализа с профилированной катионообменной мембраной в водородной форме как метода разделения смеси аминокислоты и минерального компонента. Установлена избирательность переноса аминокислоты через ионообменную мембрану при стационарном диализе ее смеси с минеральным компонентом. Показано, что сопряжение потоков приводит к уменьшению скорости массопереноса как аминокислоты, так и минерального компонента.

Ключевые слова: фенилаланин, диализ, катионообменная мембрана

The possibility of utilization dialysis with profiled cation-exchange membrane in hydrogen form as unreactant method of separation of the mixture of amino acid and mineral component was shown. The election transfer of amino acid through ion-exchange membrane by stationary of dialysis their mixture with mineral component was established. It was shown that conjunction fluxes are resulted to decrease velocity mass transfer both amino acid and mineral component.

Keywords: phenylalanine, dialysis, cation-exchange membrane

Введение

В результате биохимического синтеза аминокислот штаммами бактерий, которые питаются сахарами с добавками минеральных компонентов, полученный продукт содержит кроме аминокислот также минеральные компоненты и сахара [1]. Поэтому на одной из стадий биохимической технологии возникает проблема выделения аминокислот из смеси с сахарами и минеральными электролитами. Для ее решения применяют ионный обмен и мембранные методы [2-8]. При извлечении аминокислот ионным обменом возникает необходимость в проведении химической регенерации ионообменников кислотами и щелочами, которая приводит к загрязнению окружающей среды, а обратный осмос и электродиализ требует затрат электрической энергии. В связи с этим диализ, проводимый без затрат химических реагентов и не требующий иных расходов электричества, кроме прокачивания растворов, представляется почти идеальным. Препятствием на пути его внедрения является низкая скорость диффузии вещества через мембрану. Для ее увеличения необходимо использование дополнительных эффектов, в частности, ускорения транспорта аминокислот применением катионообменной мембраны в водородной форме («эффект облегченного переноса») [9-11] и гидродинамической интенсификации. При изучении возможности гидродинамической интенсификации диализа рекомендованы гетерогенные катионообменные мембраны в водородной форме с геометрически неоднородной профилированной поверхностью [12, 13].

Эксперимент

В качестве объектов исследования выбрали сульфокатионообменную мембрану МК-40П с геометрически неоднородной поверхностью, неполярную ароматическую аминокислоту фенилаланин (α -амино- β -фенилпропановая кислота) и дигидрофосфат калия. Мембраны готовили в соответствии с общепринятой методикой [14], а затем переводили в требуемую ионную форму – водородную. Диффузия фенилаланина через мембрану проводилась из нейтральных растворов, в которых аминокислота находилась в виде биполярных ионов. Растворы аминокислоты готовили из реактивов, имеющих классификацию «ч.д.а.».

Изучение стационарной диффузии фенилаланина и дигидрофосфата калия через профилированную ионообменную мембрану МК-40П выполняли с использованием двухкамерной ячейки для диализа. Ее корпус изготовлен из органического стекла и собран из двух блоков-секций, зажатых между двумя основаниями. Рабочая высота мембраны составляла 4,3 см, расстояние от мембраны до параллельной ей стенки кюветы составляло 0,6 см, ширина рабочей части мембраны 1,8 см. Исследуемый раствор подавали с помощью регулируемых зажимов в одну из секций (1), а через смежную приемную секцию (2) пропускали дистиллированную воду. Измерение скоростей подачи раствора осуществлялась на выходе из секций объемным методом. Скорость подачи исследуемых растворов составляла $4,5 \cdot 10^{-2}$ см/с, а воды – $5,8 \cdot 10^{-3}$ см/с. Выбор скоростей обусловлен необходимостью получения воспроизводимых результатов при контроле изменения концентрации компонентов в секциях ячейки. Концентрации аминокислот определяли методом абсорбционной спектроскопии, концентрацию дигидрофосфата - методом фотоколориметрии.

Достижение стационарного состояния определялось по постоянству концентрации исследуемых веществ в приемной секции 2.

Обсуждение результатов

Сравнительным анализом экспериментальных данных по диффузионному переносу фенилаланина и дигидрофосфата калия через мембрану МК-40П из индивидуальных и смешанных эквимольных растворов установлено сопряжение потоков при диализе аминокислоты с минеральным компонентом (рис. 1).

Поток из индивидуального раствора фенилаланина через катионообменную мембрану МК-40П превышает поток из индивидуального раствора электролита вследствие эффекта ускоренного транспорта биполярных ионов аминокислоты, образующих с противоионами водорода катионы [9-11]. Анализ сопряженных потоков показал, что присутствие минерального компонента уменьшает поток аминокислоты через сульфокатионообменную мембрану (рис. 1а), а присутствие фенилаланина в растворе, в свою очередь, оказывает подавляющее влияние на массоперенос дигидрофосфата калия через мембрану в водородной форме.

Различная природа компонентов и взаимное влияние потоков привело к тому, что диффундирующие из эквимольной смеси фенилаланин и дигидрофосфат калия в растворе, выходящем из приемной секции диализной ячейки, имеют различающиеся концентрации. В качестве критерия эффективности разделения двух компонентов в мембранных процессах принят фактор разделения S_F , который определяется как отношение концентраций вытекающих растворов из приемной секции C_2 к поступающим в исходную секцию C_1 :

$$S_F = \frac{C_2(\text{Phe})}{C_2(\text{KH}_2\text{PO}_4)} \cdot \frac{C_1(\text{Phe})}{C_1(\text{KH}_2\text{PO}_4)} \quad (1)$$

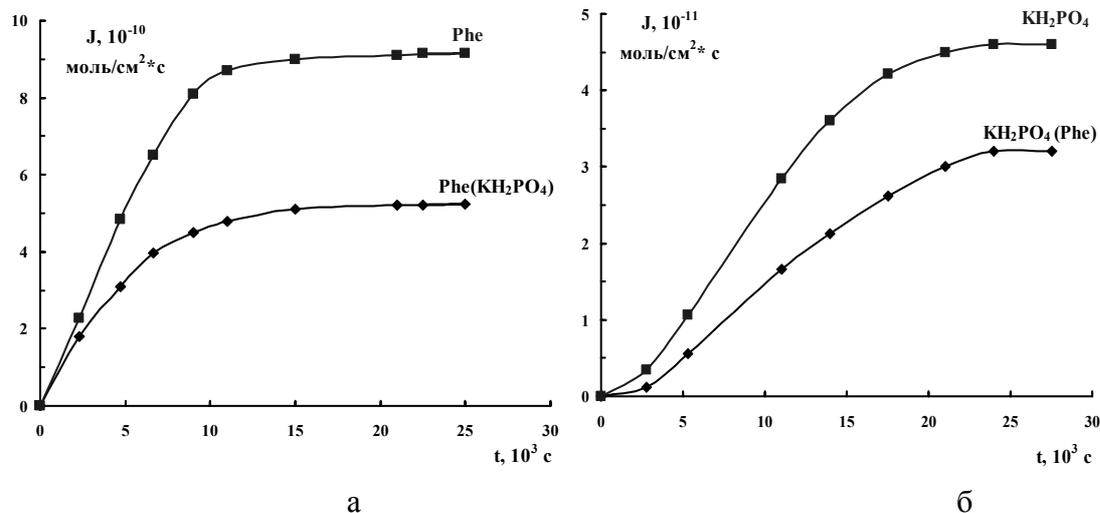


Рис.1 Поток фенилаланина (а) и дигидрофосфата калия (б) при диффузии через мембрану МК-40П в водородной форме из индивидуальных растворов и эквимольной смеси $C_0(\text{Phe})=C_0(\text{KH}_2\text{PO}_4)=2,5 \cdot 10^{-2}$ М

Зависимость фактора разделения аминокислоты и электролита от времени при их совместной диффузии через профилированную мембрану МК-40П в водородной форме представлена на рис. 2.

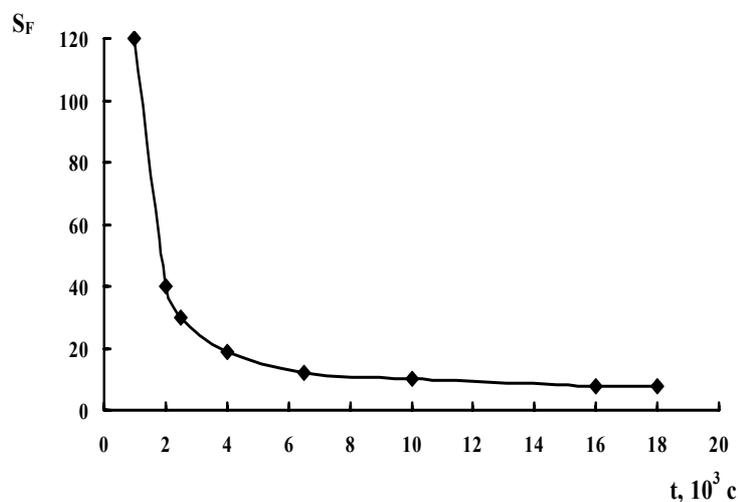


Рис. 2 Кинетическая зависимость фактора разделения фенилаланина и дигидрофосфата калия при диализе эквимольной смеси $C_0(\text{Phe})=C_0(\text{KH}_2\text{PO}_4)=2,5 \cdot 10^{-2}$ М

Максимальная эффективность разделения наблюдалась вначале процесса, когда поток электролита вследствие доннановского ограничения был еще мал. Затем конкуренция аминокислоты и минерального компонента приводила к уменьшению эффективности разделения со временем. Однако при диализе эквимольных растворов величина фактора разделения оставалась достаточно высокой $S_F = 7,5$.

Заключение

Исследован сопряженный транспорт фенилаланина и дигидрофосфата калия через профилированную сульфокатионообменную мембрану, моделирующий процесс извлечения аминокислоты из смесей с неизрасходованными при микробиологическом синтезе минеральными компонентами. Показана возможность применения экологически целесообразных диализных методов выделения аминокислот из смеси продуктов микробиологического синтеза.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ, проект 09-03-97567-р_центр_а

Список литературы

1. Биотехнология. В 8 кн. / Под ред. Н.С. Егорова, В. Д. Самуилова. Кн. 6: Микробиологическое производство биологически активных веществ и препаратов / Быкова В.А., Крылов И.А., Манаков М.Н. и др. М.: Высш. шк., 1987. 143 с.
2. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
3. Astrup T., Stage A. Electrolytic desalting of amino acid with electronegative and electropositive membranes and the conversion of arginine in to ornithine // Acta Chem. Scand. 1952. V.6. P.1302.
4. Di Benedetto A.T., Lightfoot E.N. Ion fractionation by termselective membranes // Ing. Eng. Chem. 1958. V.50. N4.P.691.
5. Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Ельникова Л.Ф. и др. Исследование процесса грубокого обессоливания аминокислот от минеральных примесей // Журн. прикл. химии. 1986. Т.59. N1. С.140.
6. Шапошник В.А., Селеменев В.Ф., Полянская-Хельдт Н.Н. Разделение валина, лизина глутаминовой кислоты электродиализом с ионообменными мембранами // Журн. прикл. химии. 1990. Т.63. N1. С.206.
7. Шапошник В.А., Елисеева Т.В., Текучев А.Ю., Лущик И.Г. Облегченная электромиграция биполярных ионов в растворах глицина через ионообменные мембраны // Электрохимия. 2001. Т.37. №2. С.195.
8. Васильева В.И., Шапошник В.А., Овчаренко Е.О., Григорчук О.В. Разделение фенилаланина и глюкозы диализом с сульфокатионообменной мембраной // Сорбционные и хроматографические процессы. 2002. Т.2. Вып.5-6. С. 535544.
9. Метайе М., Григорчук О.В., Никоненко В.В., Ланжевен Д., Легра М., Лебран Л., Шапошник В.А. Облегченный перенос неэлектролитов через ионообменные мембраны: концентрационная поляризация и скорость определяющая стадии переноса в трубчатой мембранной системе // Электрохимия. 2002. Т.38. №8. С.977.
10. Васильева В.И., Шапошник В.А., Григорчук О.В., Метайе М., Овчаренко Е.О. Распределение концентрации аминокислот при диффузии через катионообменную мембрану // Журн. физ. химии. 2000. Т.74. №5. С. 937.
11. Васильева В.И., Шапошник В.А., Григорчук О.В., Овчаренко Е.О. Измерение коэффициентов диффузии в ионообменных мембранах методом лазерной интерферометрии // Журн. физ. химии. 2001. Т.75. №1. С. 139.
12. Воробьева Е. А., Васильева В. И., Григорчук О. В., Лаврентьева О. А. Оптимизация процесса выделения фенилаланина из смеси с дигидрофосфатом калия методом диализа с профилированной сульфокатионообменной мембраной // Тезисы всероссийской конференции «Хроматография – народному хозяйству». Дзержинск, 2010, 19-23 апреля. С. 164.

13. Воробьева Е.А., Васильева В.И., Григорчук О.В., Лаврентьева О.А. Выделение ароматической аминокислоты из смеси с минеральными компонентами диализом с профилированной катионообменной мембраной // Материалы 4-й Всероссийской с международным участием научно-методической конференции «Фармообразование-2010». Воронеж, 20-21 апреля 2010. С. 110-112.

14. Глазкова И. Н., Глухова Л. П. Методы исследования физико-химических свойств ионитовых мембран. М.: Изд-во ЦНИИ атоминформ, 1981. 96с.

Воробьева Елена Алексеевна – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета ВГУ, Воронеж

Васильева Вера Ивановна – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии химического факультета ВГУ, Воронеж

Чегерева Кристина Леонидовна – студентка химического факультета ВГУ, Воронеж

Vorobjeva Elena A. – the post-graduate student of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: vorobjeva_ea@mail.ru

Vasil'eva Vera I. – Dr. Sc. Chem. The docent of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Chegereva Kristina L. – the student of department of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

УДК 577.112.3:542.64

Оценка поверхностной пористости катионообменных мембран методом атомно–силовой микроскопии

Зайченко Н.А., Васильева В.И., Григорчук О.В.,
Зяблов А.Н., Гречкина М.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 02.07.2010 г.

Аннотация

Рассмотрены возможности метода АСМ для изучения пористой структуры катионообменных мембран. На основании экспериментальных данных рассчитаны пористость и распределение пор по радиусам.

Ключевые слова: ионообменные мембраны, морфология поверхности, атомно–силовая микроскопия, пористость, распределение пор по размерам

The aim of the work was to conduct porometric surface analysis of ion-exchange membranes of different nature on the data of atomic force microscopy. The objectives of the work was to determine the porosity of the surface of ion-exchange membranes, estimation of the average pore radius and the establishment of pore radius distribution.

Keywords: ion-exchange membranes, surface morphological, atomic force microscopy, porosity, pore distribution

Введение

Присутствие ионогенных групп и пор придает ионообменным материалам свойства ионной селективности. Прямую информацию о размерах и форме пор без