

2.Селеменев В.Ф., Зяблов А.Н., В.Н. Чиканов и др. Исследование морфологии поверхности анионообменников АВ-17-2П и АВ-17-8, насыщенных пролином // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001, Т. 1, №5. С. 905-909.

3.Lehmani A., Durand-Vidal S., Turg P. Surface morphology of nafion 117 membrane by tapping mode atomic force microscope // J. Appl. Polym. Sci. 1998. Vol. 68. P.503-508.

4.Жиброва Ю.А., Зяблов А.Н., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. Метод сканирующей зондовой микроскопии в изучении структуры пор слабоосновных анионообменников // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т.4, № 6. С.819-823.

5.Дьяконова О.В., Соколова С.А., Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А. Исследование состояния поверхности мембранных материалов методом сканирующей зондовой микроскопии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8, № 5. С.863-868.

6.Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Гречкина М.В. Анализ структуры поверхности перфторированной сульфокатионообменной мембраны в водородной и лизиновой формах методом атомно-силовой микроскопии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10, № 1. С.103-107.

7.Scanning Probe Microscopy Software “FemtoScan Online” . – Moscow. : Advanced Technologies Center, [www.Nanoscopy.net](http://www.Nanoscopy.net)

8.Дубинин М.М. Попытки описания микропористых структур на основе теории равновесной адсорбции в микропорах / Исследования адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент: Изд-во «Фан». 1979. с. 28-37.

9.Вольфович Ю.М., Дрейман Н.А., Беляева О.Н., Блинов И.А. Исследование перфторированных катионообменных мембран методом эталонной порометрии // Электрохимия. 1988. Т. 24, №3. С. 352-358.

**Зайченко Наталья Александровна** – аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 208932,

**Васильева Вера Ивановна** – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Зяблов Александр Николаевич** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Гречкина Маргарита Владимировна** – научный сотрудник физического факультета ВГУ, Воронеж

**Zajchenko Natalia A.** – post-graduate student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [auctoritas2@yandex.ru](mailto:auctoritas2@yandex.ru)

**Vasileva Vera I.** – lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [roshim@roshim.vrn.ru](mailto:roshim@roshim.vrn.ru)

**Zyablov Alexander N.** – lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Grechkina Margarita V.** – scientific associate of physical faculty of VSU, Voronezh

УДК 544.726

## **Ионообменное выделение метионина из водных растворов различной кислотности на КРФ-5п**

Григорова Е.В., Бондарева Л.П., Корниенко Т.С., Овсянникова Д.В.

*Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж*

Поступила в редакцию 26.05.2010 г.

## Аннотация

Сорбционным и спектроскопическими методами изучена сорбция L,D-метионина на фосфорнокислом катионообменнике марки КРФ-5п, определены равновесные характеристики сорбции аминокислоты на КРФ-5п в протонированной и натриевой формах из сред различной кислотности. Установлено, что из кислых растворов происходит необменное поглощение метионина, а из щелочных – смешанная молекулярная и ионная сорбция.

**Ключевые слова:** ионный обмен, метионин

The sorbtion of L, D-methionine on phosphate cation-exchanger КРФ-5п was studied by sorbtion and spectroscopic methods. Equilibrium characteristics of sorbtion aminoacid on КРФ-5п in protonation and sodium forms from environments of various acidity are received. It is established that from acid solutions there is not exchange absorption of methionine, and from alkaline – mixed molecular and ionic sorbtion.

**Keywords:** Ion exchange, methionine

## Введение

Выделение и очистка смесей, основанные на ионообменных процессах на синтетических сорбентах широко используется во многих отраслях химической, пищевой и фармацевтической промышленности. Практически полное отсутствие сведений об ионообменной сорбции метионина, необходимого для поддержания азотистого равновесия в организмах человека и животных, применение его в биохимическом производстве, обусловило выбор объекта исследования.

Цель работы состояла в изучении взаимодействий фосфорнокислого катионообменника КРФ-5п, строение элементарного звена которого приведено на рис. 1, с метионином  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  при различной кислотности водного раствора.

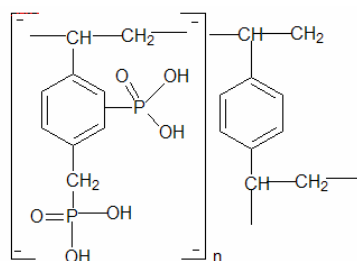


Рис. 1 Строение элементарного звена КРФ-5п

Фосфоновая группа, имеющая две ступени ионизации – сильнокислотную (универсальную) и слабокислотную (селективную) [1], позволяет использовать фосфорнокислые катионообменники для извлечения катионов поливалентных металлов, в том числе редкоземельных, для селективного разделения ионов лантаноидов. Перспективно применение их для выделения крупных органических молекул.

## Эксперимент

Для подготовки ионообменника к исследованиям использовали методики, описанные в [2, 3] с последующим переводом его в необходимые ионные формы.

Растворы аминокислоты готовили из перекристаллизованного метионина по навеске с последующим разведением. Аминокислота существует в виде катионов при  $\text{pH} < 0,2$ , в виде анионов при  $\text{pH} > 11,3$  и в виде биполярных ионов в интервале  $4,2 < \text{pH} < 7,3$  [4]. Кислотность раствора метионина создавали добавлением раствора гидроксида калия или соляной кислоты и контролировали на иономере И-130 с помощью цепи, составленной из хлоридсеребряного и стеклянного марки ЭСЛ-43-07 электродов.

Сорбцию изучали методом переменных концентраций, для этого в колбы помещали навески катионообменника по  $(0,1 \pm 0,00002)$  г в пересчете на абсолютно сухое вещество и заливали  $50 \text{ см}^3$  раствора метионина с различной концентрацией на 24 часа при 298 К, периодически встряхивая. После установления равновесия в катионообменнике рассчитывали содержание поглощенных ионов по разности концентраций в исходном и равновесном растворах, концентрацию метионина в которых определяли на спектрофотометре UVMini-1240 при длине волны 211 нм.

Для определения состава катионообменника в различных формах после взаимодействия с аминокислотой использовали метод инфракрасной спектроскопии на «Spercord IR-75» в интервале волновых чисел от  $4000$  до  $400 \text{ см}^{-1}$ . Образцы воздушно-сухих ионитов в изучаемых формах измельчали до состояния «пудры» и запрессовывали в таблетки с бромидом калия в соотношении 1:100. Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные литературы [3, 5].

## Обсуждение результатов

В работе получены изотермы сорбции метионина из водных растворов с  $\text{pH} = 1.36, 5.50, 11.96$  на фосфорнокислом катионообменнике в протонированной и депротонированной формах метионина (рис. 2).

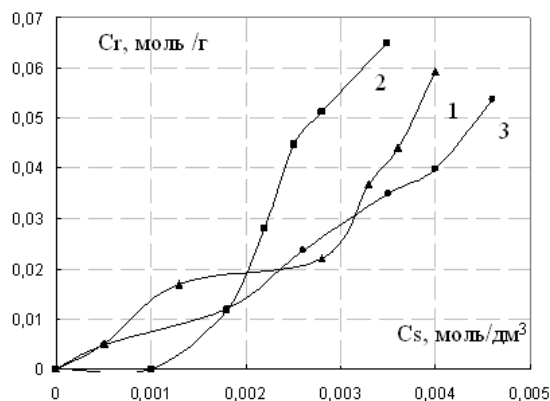


Рис. 2. Изотермы сорбции метионина на протонированной форме КРФ-5п в кислой (1), нейтральной (2) и щелочной (3) средах

Для обеих ионных форм сорбента максимальное поглощение метионина происходит из щелочного раствора, несколько меньше катионообменники поглощают аминокислоту при  $\text{pH}$  близком к нейтральному, при этом СОЕ КРФ-5п в водородной форме выше, чем в натриевой при любом  $\text{pH}$  раствора (таблица). Согласно классификации IUPAC [6] большинство полученных изотерм относится к I типу, поэтому для расчета концентрационной константы сорбции в условиях поглощения лишь одной ионной формы аминокислот надежно применять линейную форму уравнения, предложенного Савицкой Е.М. [7].

Таблица. Статическая сорбционная емкость ионообменника КФР-5п (СОЕ, ммоль/г) по метионину и коэффициенты сорбционного равновесия ( $k$ ) при 298 К

Ионообменник	pH=1,36		pH=5,50		pH=11,96	
	СОЕ, моль/г	$pk$	СОЕ, моль/г	$pk$	СОЕ, моль/г	$pk$
КРФ-5п (H <sup>+</sup> )	3,85	3,12	3,53	3,76	8,29	2,66
КРФ-5п (OH <sup>-</sup> )	3,02	2,38	2,94	2,35	5,62	1,78

Влияние кислотности внешнего раствора на природу сорбции метионина из растворов различной кислотности следует из характера ИК-спектров катионообменника КРФ-5п, зависящих от ионной формы поглощаемой аминокислоты. Наибольшие различия отмечены в ИК-спектрах КРФ-5п после сорбции метионина из раствора с pH=12,96 (рис. 3) появляются максимумы в области 900-1000 см<sup>-1</sup>, отсутствующие на спектрах КРФ-5п.

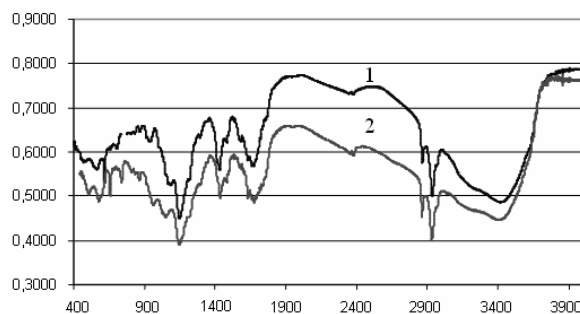


Рис. 3. ИК-спектры КРФ-5п в протонированной форме до (2) и после (1) сорбции метионина из раствора с pH 12,96

Проведенные сорбционные и спектроскопические исследования позволяют предположить, что ионообменная сорбция метионина в форме аниона возможна из щелочных растворов. На протонированных фосфорнокислых катионообменниках при pH близких к pI происходит либо обычный ионный обмен противоионов водорода с катионами аминокислоты, либо идет присоединение биполярного иона с переходом иона водорода к фосфоновой группе сорбента.

Полученные в работе сорбционные характеристики могут быть использованы для разработки технологических процессов выделения и разделения аминокислот. Изменение кислотности водных растворов аминокислот позволит снизить экономические и энергетические затраты для эффективного осуществления лабораторных и производственных процессов ионообменного выделения.

*Поисковая научно-исследовательская работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.*

### Список литературы

1. Салдадзе, К. М. Химически активные полимеры и их применение - Л.: Химия, 1969. - 150 с.
2. ГОСТ-10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию. – Введ.01-01-80. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 5 с.
3. Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов. - М.: Химия, 1976. 208 с.
4. Досон Р. Справочник биохимика - М. : Мир, 1991. - 544 с.

5. Углянская В.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов – Воронеж: ВГУ, 1989. – 208 с.

6. Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: СО РАН, 2002. – 414 с. (С. 59)

7. Савицкая Е. М., Ныс П.С. Константы ионизации слабых электролитов в ионитах и методы их определения // Термодинамика ионного обмена. Минск: Наука и техника, 1968. – С.187–192.

---

**Григорова Елена Вячеславовна** – аспирант кафедры физической и коллоидной химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж, тел. (4732) 55-34-71

**Бондарева Лариса Петровна** – к.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

**Корниенко Тамара Сергеевна** – д.т.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

**Овсянникова Диана Васильевна** – к.х.н., ст. преподаватель кафедры управления качеством и машиностроительных технологий, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

**Grigorova Elena V.** – the post-graduate student, Chair of physical and colloid chemistry, The Voronezh State Technological Academy, Voronezh, e-mail: [elengrigo@yandex.ru](mailto:elengrigo@yandex.ru)

**Bondareva Larisa P.** – associate prof., Cand.Chem.Sci., Chair of physical and colloid chemistry, The Voronezh State Technological Academy, Voronezh

**Kornienko Tamara S.** – professor, Doctor.Tech.Sci, Chair of physical and colloid chemistry, The Voronezh State Technological Academy, Voronezh

**Ovsyannikova Diana V.** – Cand.Chem.Sci., the senior teacher, Chair of quality management and machine-building technologies, The Voronezh State Technological Academy, Voronezh

УДК 541.183

## **Влияние хлорида натрия на необменную сорбцию фенилаланина и тирозина низкоосновным анионообменником АН-221**

Хохлова О.Н., Немчинова Е.В., Нефедова Т.Н.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Поступила в редакцию 28.06.2010 г.

---

### **Аннотация**

Исследовано влияние присутствия хлорида натрия на необменную сорбцию фенилаланина и тирозина в статических и динамических условиях анионообменником АН-221. Показано, что равновесие в сорбционной системе определяется соотношением органического и минерального компонентов, а также гидродинамическими условиями сорбции.

**Ключевые слова:** необменная сорбция, ароматические аминокислоты

The influence of the sodium chloride on the non-exchange sorption of phenylalanine and tyrosine in static and dynamic conditions by the low basic anion exchanger AN-221 is investigated. It is shown that the equilibrium in the sorption system is determined by the correlation of concentrations between organic and mineral components and also the hydrodynamic sorption conditions.

**Keywords:** non-exchange sorption, aromatic amino acids

---