

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

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

Введение

Поскольку аминокислоты получают гидролизом белкового сырья или микробиологическим синтезом в питательной органо-минеральной среде, то в результате целевой продукт загрязнен минеральными веществами - кислотами или щелочами в первом случае и солями во втором [1]. Поэтому для получения очищенной смеси цвиттерлитов или отдельных аминокислот требуется удаление минеральных примесей. Для этого используют различные методы, в первую очередь сорбционные [2, 3].

Поведение сложных многокомпонентных растворов в сорбционных системах представляет особый интерес, поскольку минеральные вещества в растворе могут выполнять различные функции, например, являться средосоздающим компонентом (кислоты и щелочи) и определять заряд аминокислоты, а, следовательно, и механизм поглощения, или выступать конкурентами за сорбционные места при ионном обмене и необменном поглощении смесей.

Поведение аминокислот в сорбционных системах изучено достаточно подробно, при этом особенно отмечается ассоциация, образование димеров цвиттерлитов [3-5]. Однако, приведенные исследования характерны чаще всего для чистых водных растворов или проведены в различных интервалах pH. Поведение растворов аминокислот, содержащих соли, крайне ограничены, поэтому представляет интерес исследование сорбционных свойств таких систем в различных концентрационных и гидродинамических условиях.

Эксперимент

В качестве сорбента в работе использовался анионообменник АН-221 в СI-форме, имеющий стиролдивинилбензолную матрицу и функциональные группы - первичные и вторичные амины [6]. Сорбатами служили фенилаланин и тирозин в виде цвиттерионов (водные растворы без соли и содержащие NaCl). В системе протекало необменное поглощение веществ из-за отсутствия как обмена анионами, так и перезарядки аминокислоты.

Исследование сорбции аминокислот из растворов, содержащих хлорид натрия, проводились в статических и динамических условиях, концентрации фенилаланина и тирозина оставались неизменными и составляли 0,02 моль/дм³ и 0,002 моль/дм³ соответственно. Выбор значений концентраций обусловлен свойствами данных аминокислот: для фенилаланина это значение близко к ККМ [7], а малая концентрация тирозина связана с его плохой растворимостью. Концентрация хлорида натрия варьировалась в интервале 0,002 - 0,200 моль/дм³ для системы «фенилаланин - хлорид натрия» и 0,0002 - 0,0200 моль/дм³ для системы «тирозин - хлорид натрия», использованные при этом соотношения компонентов раствора представлены в таблице.

При проведении сорбции в статических условиях 200 мл раствора аминокислоты, содержащего соль, приводились в контакт с 1,0000±0,0002 г сорбента в течение суток. В динамических условиях солесодержащий раствор аминокислоты пропускать через слой анионообменника со скоростью 2 мл/мин до выравнивания концентраций на входе и выходе из колонки. Равновесные растворы анализировались на содержание аминокислот спектрофотометрически при длинах волн 257 и 275 нм для фенилаланина и тирозина соответственно, а определение хлорида натрия проводилось аргентометрическим титрованием.

Таблица. Исследуемые концентрации и соотношения в системе «аминокислота-NaCl»

Концентрация NaCl, 10^{-2} , 10^{-3} моль/дм ³	Концентрация аминокислоты C_{Phe} , 10^{-2} , C_{Tyr} , 10^{-3} моль/дм ³							
	0,2	0,4	1,0	2,0	5	10	20	
0,2	1:1							
0,4		1:1		5:1				
1,0			1:1	2:1				
2,0				1:1				
5,0					1:1			
10				1:5		1:1		
20				1:10			1:1	

Обсуждение результатов

Ранее исследована необменная сорбция фенилаланина и тирозина анионообменником АН-221 в Cl-форме, и показано, что поглощение аминокислот этим сорбентом наибольшее по сравнению с другими низкоосновными анионообменниками [8]. Проведенная сорбция хлорида натрия в исследуемых условиях показала, что поглощения соли не происходит или находится в пределах ошибки измерения ($\sim 10^{-6}$ моль/г). Сорбции органо-минеральной смеси, состоящей из этих аминокислот и NaCl ранее не проводилось.

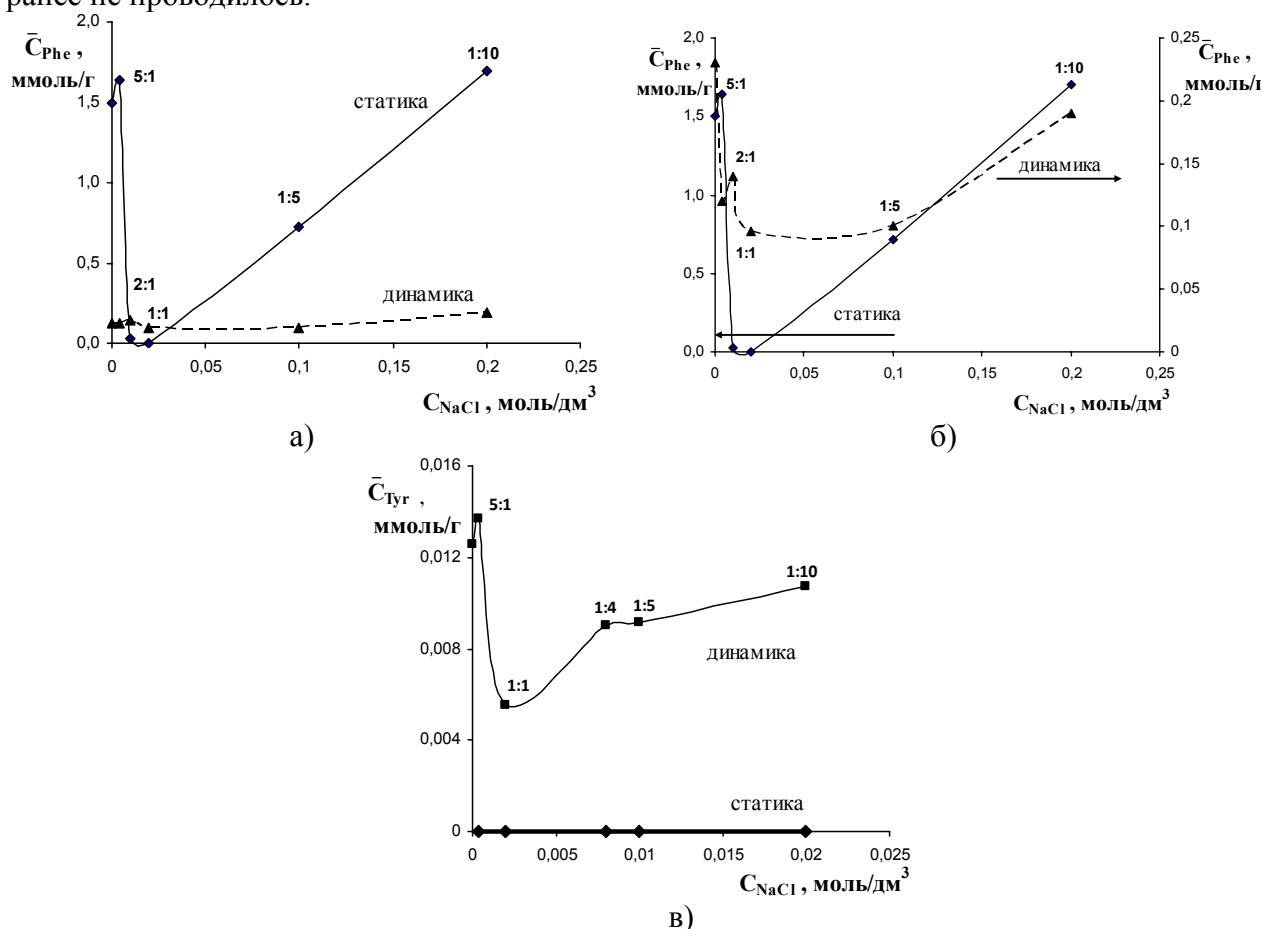


Рис. 1. Зависимость количества поглощенного фенилаланина $C=0,02$ моль/дм³ (а), (б) и тирозина $C=0,002$ моль/дм³ (в) в статических и динамических условиях от концентрации NaCl в исходном растворе компонента в растворе

Проведение сорбции смеси «аминкислота-соль» в соотношении 1:1 в статических условиях (получение изотермы сорбции аминокислоты в присутствии эквивалентного количества соли) показало, что в данных условиях сорбция аминокислоты отсутствует или находится в пределах ошибки эксперимента, поэтому проведена сорбция смесей с недостатком и превышением содержания соли над содержанием органического

На рис.1 представлено количество поглощенной аминокислоты от количества добавленной соли в раствор фенилаланина и тирозина с концентрациями 0,02 и 0,002 моль/дм³ соответственно; сорбция проводилась как в статических, так и динамических условиях.

Как видно из рисунка 1 а), на сорбционной кривой фенилаланина в статических условиях имеется ярко выраженный минимум, соответствующий соотношению аминокислоты с хлоридом натрия 1:1, что согласуется с полученными данными об отсутствии сорбции при этом соотношении. Это, вероятно, можно объяснить образованием органоминеральной соли (схема), которая является нейтральным комплексом и остается в растворе.

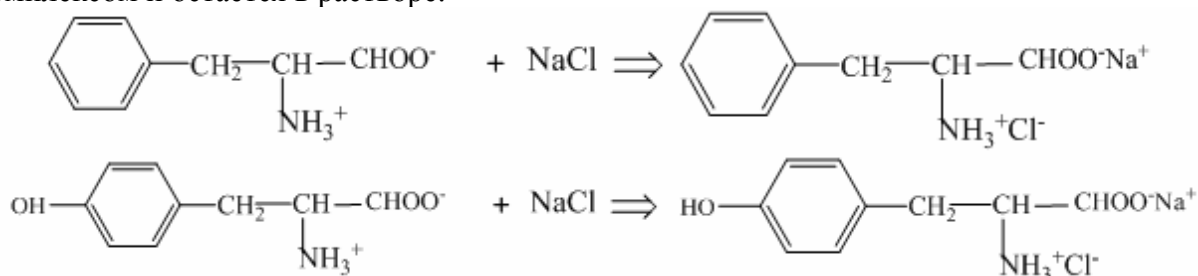
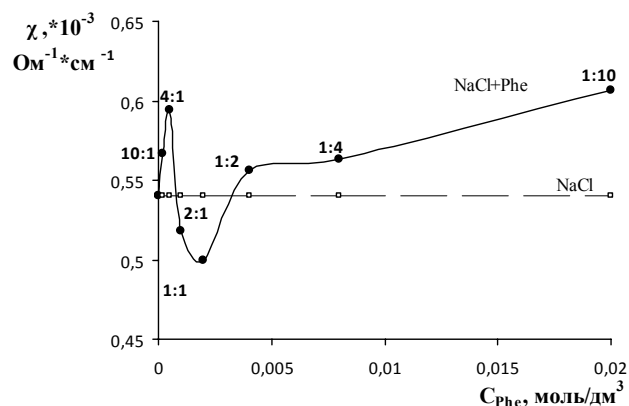


Схема образования органоминеральной соли в растворе

Образование подобной структуры подтверждает исследование электропроводности раствора, содержащего аминокислоту и соль в тех же соотношениях (однако в исследовании в качестве основного выбран раствор соли, чтобы на фоне его электропроводности оценить влияние добавленной аминокислоты [9]) (рис.2). На рисунке для сравнения представлена электропроводность раствора NaCl с исследуемой концентрацией (0,002 моль/дм³); электропроводность водных растворов аминокислот очень мала (практически не отличается от этой величины для воды) и имеет слабую концентрационную зависимость. Из рисунка видно, что для обеих аминокислот в соотношении компонентов 1:1 наблюдается минимум как и на сорбционной кривой, что подтверждает образование нейтральной органоминеральной соли, в результате чего количество токопроводящих частиц падает и уменьшается удельная электропроводность. Падение этой величины не до нуля объясняется другими (например, прототропным) механизмами переноса тока [4, 10]. Кроме того, интересно отметить, что влияние фенилаланина на электропроводность раствора соли больше, чем тирозина, за счет большего разупорядочивающего действия на структуру воды гидрофобного радикала аминокислоты, что вызывает снижение проводимости по прототропному механизму [4].

Необходимо отметить, что при других соотношениях компонентов эта органоминеральная структура тоже образуется, связывая при этом эквивалентные количества аминокислоты и соли, а остальная часть компонентов остается «свободным» и участвует в других равновесиях. Этим объясняется падение сорбции аминокислоты при добавлении в раствор цвиттерлита соли в количествах, меньших, чем содержание аминокислоты (нисходящая ветвь сорбционной кривой) - чем ближе

соотношение компонентов к эквивалентному, тем больше образуется органоминеральной соли и меньше сорбция.



а)

б)

Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности раствора NaCl (0,002 моль/дм³) от содержания фенилаланина (а) и тирозина (б) в растворе

Возрастание сорбции аминокислоты при большем количестве соли по сравнению с содержанием цвиттерлита в растворе связано с другими эффектами. Вероятно, в растворе преобладают не ион-ионные взаимодействия компонентов друг с другом, а ион-дипольные взаимодействия с растворителем. Таким образом, проявляется действие эффекта высаливания, который заключается в том, что введение большого количества соли в раствор приводит к уменьшению в нем «свободной» воды, в которой растворяется аминокислота, в результате цвиттерлит переходит во внутренний раствор сорбента, где «свободной» воды больше [11].

Поскольку для солесодержащих растворов тирозина так же как для фенилаланина получены зависимости электропроводности от соотношения компонентов в растворе, имеющие экстремум (рис.2 б), то следовало бы ожидать экстремальной сорбционной способности аминокислоты в исследуемых условиях. Однако для тирозина сорбция не обнаружена во всех исследуемых соотношениях (рис.1 в). Это связано с тем, что тирозин малорастворим и мало сорбируется анионообменниками в необменных условиях [8], и образование органоминеральной соли в любом количестве полностью задерживает аминокислоту в растворе.

Для всех сорбционных кривых и зависимостей «состав-свойство» характерно наличие небольшого максимума в самом начале кривой, то есть при ведении малых количеств дополнительного вещества в систему свойства меняются аномально (рис. 1, 2). Увеличение сорбции аминокислоты при добавлении NaCl до соотношения 5:1 по сравнению с чистым раствором объясняется тем, что введение электролита в раствор, который при исследуемых концентрациях содержит ассоциаты цвиттерлита, разрушает последние до отдельных молекул, которые и сорбируются лучше. Аналогично при рассмотрении электропроводности: при добавлении малых количеств аминокислот в раствор соли электропроводность раствора увеличивается за счет переноса электричества введенными частицами цвиттерлита.

Необходимо отметить, что при проведении сорбции в подобных системах в динамических условиях все эти эффекты – разрушение ассоциатов, образование органо-минеральной соли и эффект высаливания – проявляются в меньшей степени. В динамических условиях фенилаланин в любом соотношении с солью поглощается практически одинаково согласно своим сорбционным способностям (рис.1 а), однако при детальном рассмотрении зависимости сорбции от солесодержания в растворе

(рис.1 б) на сорбционной кривой виден минимум при соотношении компонентов 1:1, однако не достигающий до нуля. Аналогичная зависимость характерна и для тирозина. Следовательно, при движении раствора относительно сорбента дополнительные взаимодействия между частицами (соль-аминокислота, соль-вода) не успевают устанавливаться до конца, и эффекты, полученные в статических условиях, реализуются не полностью.

Заключение

Таким образом, равновесие в системе «анионообменник-ароматическая аминокислота-соль» определяется соотношением органического и минерального компонентов в растворе, а также гидродинамическими условиями сорбции. В целом поглощение обуславливается межмолекулярными взаимодействиями «аминокислота-соль» и «соль-вода» в растворе.

Список литературы

1. Дэвени Т., Гергей Я. Аминокислоты, пептиды и белки. М.: Мир, 1976. 368 с.
2. Ионообменные методы очистки веществ / Под ред. Г.А. Чикина, О.Н. Мягкого. Воронеж: ВГУ, 1984. 372 с.
3. Selemenev V.F., Chikin G.A., Khokhlov V. Yu. Interionic and intermolecular interactions in ion-exchange and sorption systems including physiologically active substances // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1999. V.17, N4. P.851-925.
4. Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. Воронеж, 2001. 300с.
5. Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К. Ионообменная сорбция биологически активных веществ. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2008. 154 с.
6. Иониты. Каталог. Черкассы.: НИИТЭХим. 1980. 36 с.
7. 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.
8. Хохлова О.Н., Распопина Н.Г. Необменное поглощение ароматических и гетероциклических аминокислот анионитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. N6. С.957-967.
9. Шаталов А.Я., Маршаков И.К. Практикум по физической химии. М.: Высшая школа, 1975. 284 с.
10. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 592 с.
11. Гельферих Ф. Иониты. М.: ИЛ., 1962. 490с.

Хохлова Оксана Николаевна – доцент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, тел. (4732) 208932

Немчинова Елена Викторовна – студент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж

Khokhlova Oksana N. – associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: vladkh70@mail.ru

Nemchinova Elena V. – student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Нефедова Татьяна Николаевна – аспирант кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж

Nephedova Tatyana N. – postgraduate student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: TNephedova@gmail.com

УДК 544.032.72

Новый способ контроля содержания воды в водно-спиртовых смесях, основанный на микрофотографическом измерении эффектов набухания полимерных гранул

Кудухова И.Г., Рудаков О.Б.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет», Воронеж

Рудакова Л.В.

ГОУ ВПО «Воронежская государственная медицинская академия», Воронеж

Ферапонтов Н.Б.

ГОУ ВПО «Московский государственный университет», Москва

Поступила в редакцию 14.05.2010 г.

Аннотация

Найдены линейные корреляции между концентрацией воды в водно-спиртовом растворе и эффектом набухания гранул из полиакриламида с 3% сшивкой, поливинилового спирта с 20% сшивкой и натуральным логарифмом относительного объема набухающей гранулы. Установлено, что микропримеси, присутствующие в спирте, не влияют на объемные эффекты набухания. Показано, что найденные зависимости могут быть использованы в альтернативном способе определения содержания воды в водно-спиртовых смесях в диапазоне 4-100 масс. %.

Ключевые слова: набухание, полиакриламид, поливиниловый спирт, этанол, концентрация

Linear correlations are found between concentration of water in a solution of ethanol and effect of swelling of polyacrylamide granules with 3% crosslinking, polyvinyl spirit a with 20% crosslinking and the natural logarithm of relative volume of a bulking up granule. It is established that the microimpurity which are present at spirit, do not influence volume effects of swelling. It is shown that the found dependences can be used in an alternative way of definition of the maintenance of water in a solution of ethanol in a range of 4-100 mass. %.

Keywords: swelling, polyakrilamide, polyvinyl spirit, ethanol, concentration

Введение

Как показано в [1-4] микрофотографический метод в настоящее время нашел применение для изучения эффектов набухания гранул полимеров. Сделано несколько успешных попыток использовать микрофотографию набухающих гранул в качестве аналитического сигнала.

Цель исследования – изучить объёмные эффекты набухания полиакриламида с 3 % сшивкой (ПАА) и поливинилового спирта с 20 % сшивкой (ПВС) в водно-