

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., проф., заведующий кафедрой аналитической химии ВГУ, Воронеж

Крисилова Елена Викторовна – инж. кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Майгурова Нина Ивановна – студент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Selemenev Vladimir F. – doctor of Chemistry, professor, head of Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Krisilova Elena V. – engineer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Maygurova Nina I. – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

УДК 541.183

Применение теории поверхностных комплексов для описания сорбции аминокислот ионообменниками

Хохлов В.Ю., Нефедова Т.Н., Селеменев В.Ф., Лы Тхи Иен

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила 15.09.2010 г.

Аннотация

Рассмотрена возможность применения теории образования поверхностных комплексов для описания сорбции тирозина и триптофана в динамических условиях высокоосновным анионообменником АВ-17-2П. Показано, что в случае поглощения сложных органических молекул необходимо учитывать сорбат-сорбатные взаимодействия этих молекул друг с другом.

Ключевые слова: теория поверхностных комплексов, сорбция, аминокислоты

The possibility of application of the surface complex formation theory for the description of sorption of tryptophane and tyrosine in dynamic conditions by the high basic anion exchanger AV-17-2P is considered. It is shown that, the intermolecular interactions must be taken into account in case of the absorption of complicated organic molecules.

Keywords: surface complex formation theory, sorption, amino acids

Введение

Поглощение аминокислот ионообменниками является сложным процессом, который может протекать как по ионообменному механизму, так и с помощью специфических взаимодействий (диполь-дипольные, гидрофобные взаимодействия и образование Н-связей) [1].

Для описания сорбции веществ ионообменниками и интерпретации экспериментальных данных применяется множество моделей, основанных на законе действующих масс. В настоящее время широкое распространение получила модель образования поверхностных комплексов (теория ОПК или SCT (анг.) [2,3]. Основные положения этой теории предполагают, что каждый поглощенный компонент локализуется вблизи поверхности сорбента в виде поверхностного комплекса на индивидуальном слое Штерна [4,5]. Однако, следует отметить, что данная модель ранее использовалась только для систем минеральный компонент - ионообменник, поэтому представляется интересным рассмотреть адекватность применения теории ОПК для объяснения поглощения сложных по строению аминокислот высокоосновными анионообменниками.

Эксперимент

В качестве объектов исследования в работе служили высокоосновный анионообменник АВ-17-2П в основной и триптофановой формах и растворы аминокислот - тирозина и триптофана [1,6]. Концентрации исследуемых аминокислот варьировались для триптофана $5-100 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; для тирозина, в связи с его плохой растворимостью, $1-5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Процесс сорбции проводили в динамических условиях, для чего 100 мл раствора исследуемой кислоты с определенной концентрацией подщелачивали до рН =13 и пропускали через колонку с 0,2000 г сорбента до достижения равновесия (равенство концентраций на входе и выходе из колонки). При данных значениях рН среды аминокислоты могли находиться только в виде анионов, в результате чего процесс поглощения должен осуществляться по ионообменному механизму. Содержание аминокислот в растворах определяли спектрофотометрически при длинах волн 279 нм (триптофан) и 293 нм (тирозин) [7].

Обсуждение результатов

В результате эксперимента были получены изотермы сорбции исследуемых аминокислот, представленные на рис. 1,2.

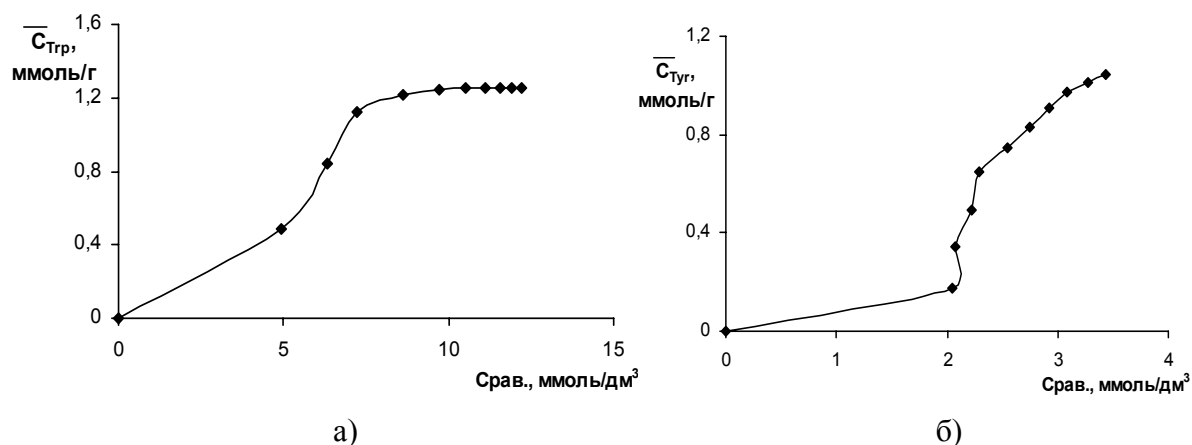


Рис. 1. Изотермы сорбции триптофана (а) и тирозина (б) высокоосновным анионообменником АВ-17-2П в основной форме

Из рис. 1а и 1б видно, что при одних и тех же условиях триптофан сорбируется лучше, чем тирозин. Этому способствует его большая гидрофобность и размер, благодаря которому, молекула триптофана может взаимодействовать как с функциональными группами одной полимерной цепи ионообменника, так и с функциональными группами соседних полимерных цепей. В случае тирозина это менее вероятно. Кроме того, вследствие малой растворимости этой аминокислоты сложно достигнуть ее больших концентраций, как в растворе, так и в сорбенте.

Полученные экспериментальные данные далее обрабатывались с помощью теории ОПК [4], согласно которой были найдены обобщенные коэффициенты разделения Q_i^j и построены графики линейной зависимости $\lg Q_i^j$ от y_i (величина заполнения сорбента соответствующим ионом), изображенные на рисунках 3 и 4. Данные графики позволяют установить набор парных равновесных параметров $\{\lg K_i^j, m(j, i)\}$ модели ОПК: точка пересечения графика с осью ординат -

$\lg K_i^j$; тангенс угла наклона этой прямой – величина $m(j,i)$. Согласно теории $\lg K_i^j$ выражает селективность поглощения одного иона относительно другого, а значение $m(j,i)$ отражает расстояние между слоями двух сорбированных ионов или электрическую емкость конденсатора образованного этими слоями [2,4].

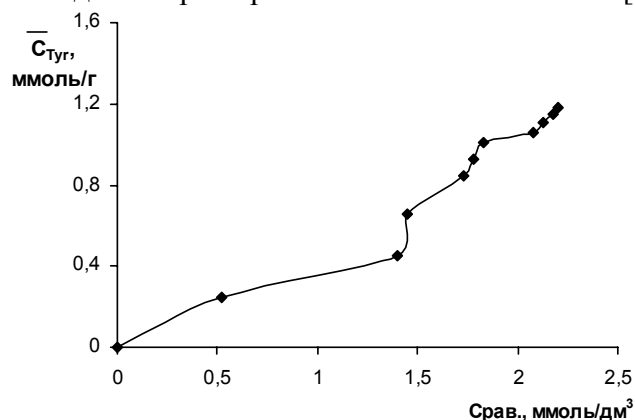
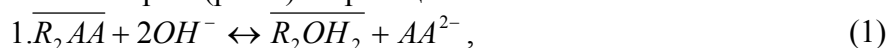


Рис. 2. Изотерма сорбции тирозина высокоосновным анионообменником АВ-17-2П в триптофановой форме

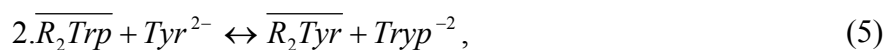
Было предположено, что в исследуемых системах осуществлялся бинарный обмен гидроксил ионов на ионы кислоты в первом случае (рис.3) и ионов одной кислоты на ионы другой во втором (рис.4) по реакциям:



$$Q_{AA}^{OH} = \frac{y(OH)[AA^{2-}]}{y(AA)[OH^-]^2}, \quad (2)$$

$$\lg Q_{AA}^{OH} = \lg K_{AA}^{OH} + m(OH, AA)y(AA), \quad (3)$$

$$m(OH, AA) = \frac{z_R q_{\max} F^2}{\ln 10 A_0 C(OH, AA) RT}. \quad (4)$$



$$Q_{Trp}^{Tyr} = \frac{y(Tyr)[Trp^{2-}]}{y(Trp)[Tyr^{2-}]}, \quad (6)$$

$$\lg Q_{Trp}^{Tyr} = \lg K_{Trp}^{Tyr} + m(Tyr, Trp)y(Trp), \quad (7)$$

$$m(Tyr, Trp) = \frac{z_R q_{\max} F^2}{\ln 10 A_0 C(Tyr, Trp) RT}. \quad (8)$$

Величины A_0 (в $m^2 \cdot g^{-1}$), $C(OH, AA)$ или $C(Tyr, Trp)$ ($\Phi \cdot m^{-2}$) в уравнениях 4 и 8 выражают специфическую площадь поверхности сорбента и электрическую ёмкость конденсатора, образованного поверхностью сорбента и соответствующим слоем Штерна; q_{\max} ($mg\text{-экв} \cdot g^{-1}$) максимум заполнения ионообменника.

Наиболее близким слоем противоионов к поверхности анионообменника, полагался слой гидроксил ионов, а более дальним слой двух зарядных анионов аминокислоты - при обмене гидроксил ионов на ионы кислоты; и слой ионов тирозина- при обмене анионов кислот.

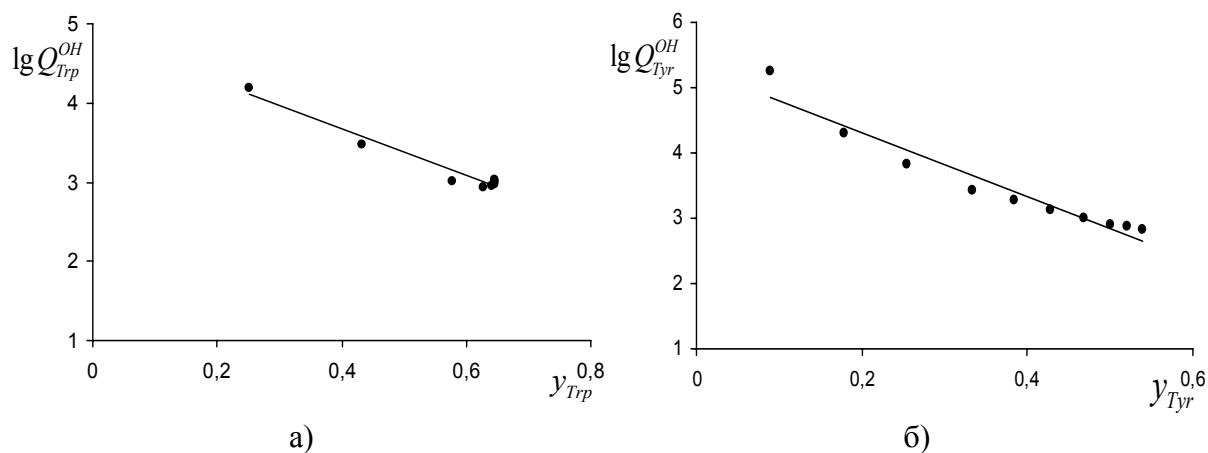


Рис.4. Зависимость обобщенных коэффициентов разделения Q_i^j от величины заполнения сорбента при обмене гидроксил ионов на ионы аминокислоты: триптофана (а) и тирозина (б) на высокоосновном анионообменнике АВ-17-2П в основной форме

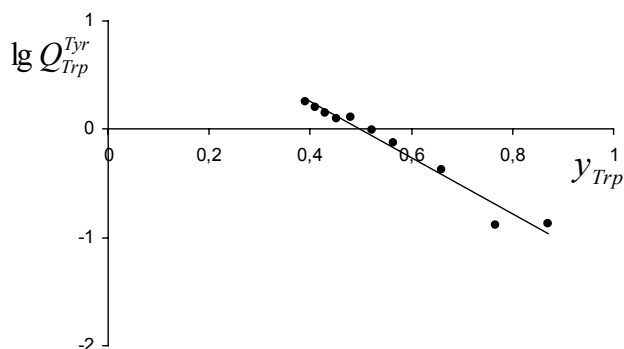


Рис. 5. Зависимость обобщенных коэффициентов разделения Q_j^i от величины заполнения сорбента при обмене ионов тирозина на ионы триптофана на высокоосновном анионообменнике АВ-17-2П в триптофановой форме

Как видно из рисунков 4 а), б) и рисунка 5 все зависимости имеют линейный характер и отрицательный наклон, а в случае обмена анионов тирозина на анионы триптофана график зависимости пересекает ось абсцисс. В соответствии теорией ОПК такой наклон и пересечение с осью не возможно [4]. Нисходящее направление зависимости, скорее всего, объясняется тем, что ионообменная система является тройной и содержит не только двухзарядные анионы аминокислоты, но и небольшой процент однозарядных анионов, не учтенных во время эксперимента и расчетов. Следует отметить, что в случае сорбции сложных органических веществ наблюдается не только взаимодействие сорбируемого компонента с ионообменником, но сорбат-сорбатные взаимодействия молекул между собой. Присутствие такого типа взаимодействия нарушает очередность формирования слоев, отражающееся в пересечении графиком зависимости обобщенных коэффициентов разделения от величины заполнения сорбента оси абсцисс, как в случае обмена анионов аминокислот.

Заключение

Таким образом, аномальный ход зависимостей обобщенных коэффициентов разделения от величины заполнения сорбента может быть связан с присутствием в исследуемых сорбционных системах аминокислота-ионообменник наряду с двухзарядными анионами аминокислот их однозарядных анионов, а также с возникновением сорбат-сорбатных взаимодействий. Данные факторы приводят к нарушению порядка слоев противоионов и изменению ёмкости образуемого ими электрического конденсатора.

Список литературы

1. Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В. и др. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. Воронеж, 2002. 298с.
2. Randolph Kiefer, Wolfgang H. Höll Sorption of heavy metals onto selective ion-exchange resins with aminophosphonate functional groups// Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V.40, N 21. P.4570-4576.
3. Wolfgang H. Höll, Jürgen Horst Описание многокомпонентных ионообменных равновесий на основе теории образования поверхностных комплексов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1, Вып. 2. С.145-156.
4. Хёлль В.Х., Калиничев А.И. Теория образования поверхностных комплексов и ее применение для описания многокомпонентных сорбционных динамических систем // Успехи химии. 2004. Т. 73, Вып. 4, С.383-403.
5. Gregorio Borge, Juan M. Madariaga, Wolfgang H. Höll Determination of thermodynamic equilibrium constants of H^+ -Zn(II), H^+ -Cd(II) and H^+ -Fe(III) exchanges on strongly acidic exchangers // Reactive & Functional Polymers. 1998. V. 38, P.137-149.
6. Иониты. Каталог. Черкассы. : НИИТЭХим. 1980. 36 с.
7. Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Елисеева Т.В. Спектрофотометрическое определение аминокислот в водных растворах: Учебное пособие. Воронеж, 2004 . 55 с.

Хохлов Владимир Юрьевич – доцент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, тел. (4732) 208932

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

Селеменев Владимир Федорович – заведующий кафедрой аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж

Лы Тхи Иен - аспирант кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж

Khokhlov Vladimir Yu. – associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: vladkh70@mail.ru

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

Selemenev Vladimir F. – head of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Ly Tkhi Ien - postgraduate student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh