



УДК 541.183.12:547.466:621.359.7

## Характеристики катионообменной мембраны МК-40 при электродиализе растворов минеральной соли и аминокислоты

Харина А.Ю., Елисеева Т.В.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 05.01.2017 г.

Исследованы вольт-амперные и транспортные характеристики катионообменной мембраны МК-40 в процессе электродиализа смешанных растворов минеральной соли и различных  $\alpha$ -аминокислот, отличающихся строением бокового радикала. Установлено влияние типа бокового радикала на массоперенос аминокислоты и транспорт катионов минеральной соли через катионообменную мембрану. Выявлено, что увеличение гидрофобных свойств аминокислот, адсорбирующихся на поверхности мембраны, приводит к увеличению ее гидрофобности, что сопровождается большим вкладом электроконвекции в интенсивных токовых режимах электродиализа растворов, содержащих аминокислоты.

**Ключевые слова:** аминокислота, хлорид натрия, электродиализ, катионообменная мембрана, вольт-амперная характеристика, массоперенос

## Cation-exchange membrane MK-40 characteristics in electro dialysis of mixed solutions of mineral salt and amino acid

Kharina A.Yu., Eliseeva T.V.

Voronezh State University, Voronezh

The electrochemical and transport characteristics of cation-exchange membranes MK-40 which are used in amino acids (AA) solutions demineralization by electro dialysis are studied. The peculiarities of current-voltage curves and solution components mass transfer in electro dialysis of mixed solutions containing organic ampholyte and mineral salt are revealed.

The experiments have been carried out in a multisection electro dialyzer with heterogeneous anion-exchange membranes MA-41 and cation-exchange membranes MK-40 manufactured by «Shchekinoazot» Ltd, Russia. The electro dialysis device has AgCl electrodes placed on the both sides of the cation-exchange membrane for current-voltage curves registration. The behavior of various amino acids such as alanine (Ala), phenylalanine (Phe) and tryptophan (Trp) is compared in this study.

Current-voltage curves and transport characteristics of cation-exchange membrane MK-40 are measured in electro dialysis of mixed solutions of mineral salt - NaCl (0.01M) and amino acid (0.02M). The influence of AA side group on sodium ions and amino acids transport through the cation-exchange membrane MK-40 is studied.

The ionic composition of organic ampholyte solutions depends on pH. When the pH of solution is close to an amino acid pI (isoelectric point), the fraction of AA cations and anions is very low in a dilute solution and their influence on limiting current density value is slight so  $i_{пред}$  does not change significantly in mixed solution (NaCl+AA) in comparison with  $i_{пред}$  in individual NaCl solution. However, the solution pH changes during electro dialysis at the overlimiting conditions lead to the formation of monopolar ions of amino acids. They are the additional current carriers. One can find a difference in sodium ions fluxes through

MK-40 and current-voltage curves of these membranes in the overlimiting mode making the comparison of individual (NaCl) and mixed (NaCl+AA) solutions.

The increase of membrane surface hydrophobicity due to amino acid's side group properties leads to the intensification of electroconvection contribution in overlimiting mass transfer. In accordance with hydrophobicity growth in a row: Ala<Phe<Trp the plateau length of current-voltage curve of the membrane MK-40 decreases.

The results of this work can be used as electrochemical bases for amino acid solutions demineralization.

**Keywords:** amino acid, sodium chloride, electrodialysis, cation-exchange membrane, current-voltage curve

## Введение

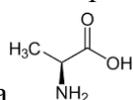
В производстве аминокислот микробиологическим синтезом проведение обессоливания их растворов методом электродиализа представляется весьма перспективным. Однако в электромембранной системе, содержащей минеральную соль и аминокислоту, может протекать ряд нежелательных процессов. Среди них диффузия и электроосмотический транспорт органического амфолита в секции концентрирования, а также специфические взаимодействия между структурными фрагментами ионообменных мембран и органического амфолита, вызывающие в некоторых случаях отравление ионообменного материала. Концентрационная поляризация приводит к протеканию реакции диссоциации воды на межфазной границе мембрана - раствор, изменяющей рН растворов амфолитов, в результате чего биполярные ионы аминокислоты перезаряжаются в монополярные катионы и анионы. Сложный ионный состав смешанных растворов органического амфолита и минеральной соли при рН, существенно отличном от изоэлектрической точки аминокислоты, осложняет очистку растворов аминокислот их дополнительными потерями, возникающими даже когда степень обессоливания невелика. Важное значение для проведения эффективной деминерализации имеет оценка поведения ионообменных мембран в рассматриваемых системах.

Цель настоящей работы состоит в исследовании характеристик катионообменных мембран МК-40, используемых в процессе электродиализа растворов различных нейтральных  $\alpha$ -аминокислот в смеси с NaCl. Изучение вольт-амперных характеристик (ВАХ) мембран, массопереноса аминокислоты и соли через исследуемые мембраны, изменения рН растворов секций концентрирования и обессоливания в зависимости от плотности тока при электродиализе выявляет особенности процесса деминерализации растворов данного типа органических амфолитов.

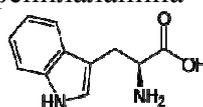
## Эксперимент

Исследование электрохимических и массообменных характеристик катионообменных мембран проведено при разделении органического амфолита –

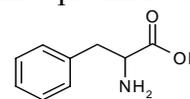
одной из нейтральных  $\alpha$ -аминокислот: фенилаланина (Phe), аланина (Ala) или триптофана (Trp) и сильного электролита – хлорида натрия (0.01M) в модельных растворах в процессе электродиализа. Концентрация Phe, Trp или Ala в растворах – 0.02M.



(Ala)



(Trp)



(Phe),

В многокамерном электродиализном аппарате использованы гетерогенные сульфокислотные катионообменные мембраны МК-40 и высокоосновные анионообменные мембраны МА-41, изготовленные ООО «Щекиноазот», Россия. Материал камер лабораторного аппарата для электродиализа – органическое стекло, материал анода – платина, катода – нержавеющая сталь. Площадь поперечного сечения секции электродиализатора равна  $1\text{ см}^2$ . Высота канала электродиализатора – 20 см. Монополярные мембраны МК-40 и МА-41 служат разделителями на секции электродиализного аппарата. В секцию (4) деионизации подавался смешанный раствор аминокислоты и минеральной соли. Через секции концентрирования (3,5) прокачивался раствор  $\text{NaCl}$  (0.01M). В секции 1,2,6,7 поступал раствор сульфата калия (0.1 M). Линейная скорость течения раствора составила  $3.3 \cdot 10^{-4}$  м/с. Исследования проводились в гальваностатическом режиме. Вольт-амперные характеристики мембран регистрировались с помощью хлоридсеребряных электродов, размещенных с двух сторон на расстоянии от поверхностей катионообменной мембраны 0.2 мм. Фиксирование достижения предельной плотности тока в работе осуществлялось при обработке ВАХ мембран, зависимостей потоков аминокислоты через мембраны от плотности тока и при использовании методики несимметричной концентрационной поляризации [1]. На рисунке 1 изображена лабораторная ячейка для электродиализа.

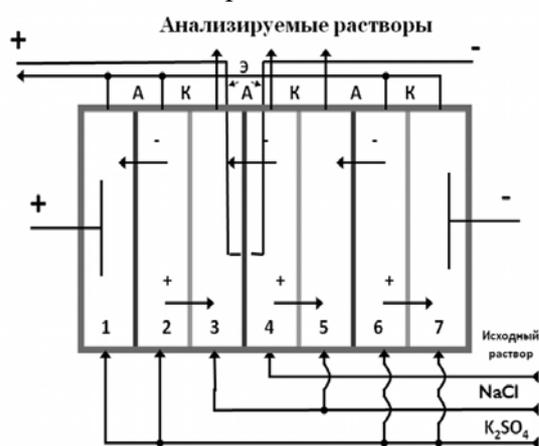


Рис. 1. Схематическое изображение ячейки с анионообменными (А) и катионообменными (К) мембранами, Э – хлоридсеребряные электроды

В работе осуществлялся контроль перераспределения ионов в растворах камер 3,4,5 под действием электрического тока. Количественное определение алкилароматической и гетероциклической аминокислот проводилось методом спектрофотометрии [2]. Содержание алифатической аминокислоты аланина в растворах измерялось фотометрическим методом, основанным на образовании синего цвета комплекса  $\text{Ala}$  с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  [3]. Концентрация катионов натрия измерялась методом пламенно-эмиссионной фотометрии [4].

### Обсуждение результатов

В работе рассматривалась электромембранная система, содержащая смешанные растворы неорганической соли и аминокислоты, моделирующие растворы стадии деминерализации при получении нейтральных аминокислот с различным боковым радикалом. На рисунке 2 показаны вольт-амперные кривые катионообменной мембраны МК-40, зарегистрированные при электродиализе

растворов исследуемых аминокислот и хлорида натрия, а также в индивидуальном растворе минеральной соли. В растворе, содержащем аминокислоту, наблюдаются изменения параметров ВАХ МК-40 по сравнению с ВАХ мембраны в растворе NaCl. Зафиксировано сокращение длины участка ВАХ, соответствующего протеканию реакции диссоциации воды на межфазной границе катионообменная мембрана–раствор, и увеличение угла наклона «плато», связанное с увеличением гидрофобности поверхности мембраны из-за адсорбции аминокислоты, проявляющей гидрофобные свойства. С ростом гидрофобных свойств поверхности мембраны увеличивается электроконвекция [5,6]. Согласно [7] наибольшей гидрофобностью из исследуемых аминокислот обладает триптофан ввиду наличия гетероциклического кольца в его структуре, наименьшей – алифатическая аминокислота аланин. С увеличением гидрофобных свойств аминокислоты растет вклад электроконвективного перемешивания раствора в интенсивных токовых режимах. Уменьшение длины «плато» ВАХ мембраны МК-40 в растворе аминокислоты и хлорида натрия по сравнению с индивидуальным раствором минеральной соли связано с большим количеством переносчиков тока в смешанном растворе. Присутствие при данной концентрации аминокислоты в растворе незначительно увеличивает величину предельного тока, определяемого из ВАХ мембраны по перпендикуляру, опущенному на ось ординат из точки пересечения касательных линий, проведенных к 1 и 2 участку ВАХ. В интенсивном токовом режиме (участок 3 ВАХ) ввиду накопления переносчиков тока наблюдается монотонное увеличение напряжения на мембране в зависимости от величины заданной плотности тока. Участки ВАХ мембраны показаны на рисунке 2 для раствора Трп (0.02М) + NaCl (0.01М).

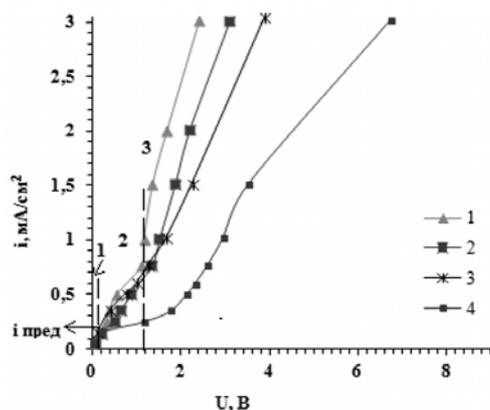


Рис. 2. ВАХ катионообменной мембраны МК-40 при электродиализе растворов: 1 – Трп + NaCl, 2 – Phe + NaCl, 3 – Ala + NaCl, 4 – NaCl

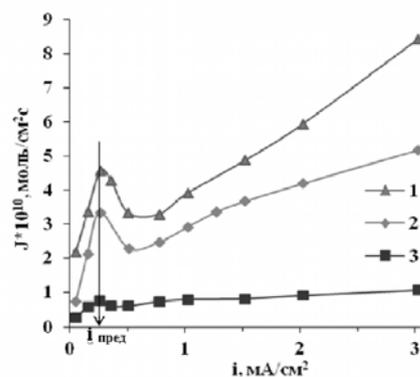


Рис. 3. Зависимость потоков аминокислот через мембрану МК-40 при электродиализе растворов: 1 – Ala + NaCl, 2 – Phe + NaCl, 3 – Трп + NaCl от плотности тока

При исследовании потоков аминокислот, отличающихся строением бокового радикала, через катионообменную мембрану МК-40 в зависимости от плотности тока при электродиализе смешанных растворов выявлено увеличение массопереноса аминокислот в исследованном диапазоне плотностей тока с уменьшением ее молекулярной массы и увеличением подвижности (рисунок 3). Потоки аланина максимальны среди рассмотренных аминокислот, потоки триптофана минимальны.

Специфическая форма потоков аминокислоты от плотности тока с максимумом, достигаемым при предельном токе, связана с изменением соотношения ионных форм аминокислоты в растворе в зависимости от показателя кислотности среды, который изменяется ввиду протекания реакции разложения воды на межфазной границе мембрана-раствор. В результате действия таких эффектов как барьерный [8] и эффект облегченной электромиграции [9,10] наблюдается нелинейная зависимость потоков органических амфолитов от плотности тока.

Выявленные по максимуму зависимостей потоков аминокислот через мембрану МК-40 от плотности тока значения предельной плотности тока близки к значениям предельной плотности тока, определенным из ВАХ мембраны.

Неотъемлемая часть исследования особенностей деминерализации растворов аминокислот состоит в контроле потоков ионов минеральной соли через ионообменные мембраны от плотности тока. В процессе электродиализа растворов хлорида натрия, содержащих аминокислоты (триптофан, аланин или фенилаланин), выявлено различие потоков катионов натрия при плотностях тока выше  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  (рис.4).

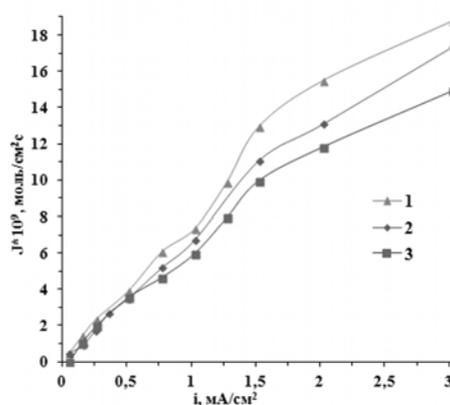


Рис. 4. Зависимость потоков катионов натрия через катионообменную мембрану МК-40 от плотности тока при электродиализе растворов: 1 – Phe + NaCl, 2 – Trp + NaCl, 3 – Ala + NaCl

Максимальные потоки аланина через катионообменную мембрану среди рассматриваемых аминокислот (рис.3) сопровождаются минимальными потоками катионов натрия из смешанного раствора с данной аминокислотой в интенсивном токовом режиме. Поток ионов  $\text{Na}^+$  через катионообменную мембрану в присутствии фенилаланина при сверхпредельных токах достигает наибольших значений. Потоки катионов соли имеют промежуточные значения в присутствии триптофана. Несмотря на малый массоперенос триптофана через МК-40, большой объем данной аминокислоты ограничивает транспорт катионов натрия сильнее, чем в случае фенилаланина.

Ввиду существенного влияния pH на ионный состав растворов аминокислоты в работе исследовано изменение показателя кислотности среды секций обессоливания и концентрирования со стороны мембраны МК-40 с ростом плотности тока (рис. 5). На зависимости pH растворов секции обессоливания (4) от плотности тока имеется небольшой максимум (рисунок 5а)), связанный с различными величинами предельного тока, достигаемого на катионообменной и анионообменной мембране. Это происходит из-за различия в подвижности катионов натрия и ионов хлора в растворе.

Значения плотности тока, при которых начинается резкое снижение pH растворов секции концентрирования со стороны мембраны МК-40 (рисунок 5б) при

электродиализе смешанных растворов соли и аминокислоты с использованием методики несимметричной поляризации, несколько выше по сравнению со значениями предельной плотности тока, определенными из ВАХ мембраны, а также из зависимостей потоков аминокислоты ( $J(АК)$ ) от плотности тока по их максимуму.

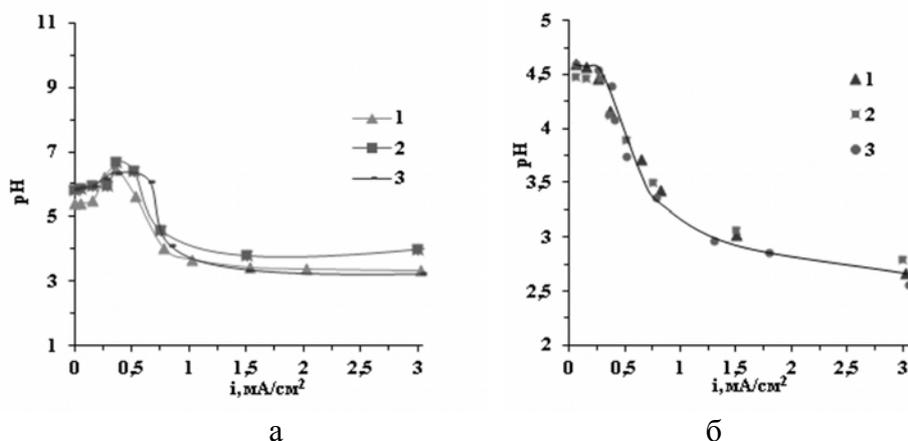


Рис. 5. Зависимость показателя кислотности среды растворов камеры деионизации (а), камеры концентрирования со стороны мембраны МК-40 (б) от плотности тока в процессе электродиализа растворов: 1 – Trp + NaCl, 2 – Ala + NaCl, 3 – Phe + NaCl

Достижение предельного состояния на катионообменной мембране МК-40 в растворе хлорида натрия, определенного из ВАХ мембраны, наблюдается при  $i_{пред. \text{ эксп}} = 0.18 \text{ mA/cm}^2$ . Теоретически рассчитанное значение предельной плотности тока для мембраны МК-40 в растворе хлорида натрия составило  $0.17 \text{ mA/cm}^2$ . Расчет проводился при учете таких параметров электромембранной системы как длина канала обессоливания ( $L$ ), концентрация электролита на входе в канал ( $c_{in}$ ), расстояния между мембранами ( $h$ ), средней линейной скорости течения раствора ( $\bar{v}$ ), а также физико-химических характеристик ионов: числа переноса противоионов в мембране ( $\bar{t}$ ) и в растворе ( $t$ ), коэффициента диффузии противоионов электролита ( $D$ ) с использованием формулы Левека (1):

$$i_{пред} = 1.47 \frac{FDc_{in}}{h(\bar{t} - t)} \left( \frac{h^2 \bar{v}}{LD} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

Значения предельной плотности тока, достигаемые на катионообменной мембране МК-40, определенные из ВАХ мембраны ( $i_{пред}^*$ ), по зависимостям  $J(АК)$  -  $i$  ( $i_{пред}^{**}$ ), по началу резкого снижения рН в камере концентрирования 5 ( $i_{пред}^{***}$ ), а также параметры ВАХ данной мембраны в растворах исследованных аминокислот в смеси с минеральной солью приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения предельной плотности тока, достигаемые на МК-40, и параметры «плато» вольт-амперных кривых данной мембраны

Параметр	NaCl (0.01M)	Phe(0.02M)+ NaCl(0.01M)	Ala(0.02M)+ NaCl(0.01M)	Trp(0.02M)+ NaCl(0.01M)
$i_{пред}^*$ , $\text{mA/cm}^2$	$0.18 \pm 0.02$	$0.22 \pm 0.02$	$0.21 \pm 0.02$	$0.21 \pm 0.02$
$i_{пред}^{**}$ , $\text{mA/cm}^2$	-	$0.22 \pm 0.02$	$0.22 \pm 0.02$	$0.22 \pm 0.02$
$i_{пред}^{***}$ , $\text{mA/cm}^2$	$0.23 \pm 0.05$	$0.25 \pm 0.05$	$0.25 \pm 0.05$	$0.25 \pm 0.05$
Длина «плато» ВАХ, В	1.93	1.01	1.05	0.98
$\text{tg } \angle$ наклона «плато» ВАХ	0.21	0.87	0.84	1.21

Изменения параметров ВАХ мембраны МК-40, выявляемые при электродиализе растворов, содержащих аминокислоты, по сравнению с ВАХ катионообменной мембраны в индивидуальном растворе минеральной соли, обусловлены способностью амфолитов к перезарядке при отклонениях pH от изоэлектрической точки, а также изменением свойств поверхности мембраны, контактировавшей с растворами различных аминокислот. Природа аминокислоты оказывает влияние на ее массоперенос и на потоки ионов минеральной соли, на интенсивность протекания реакции диссоциации воды в запредельных условиях электродиализа, что выражается в уменьшении длины участка плато ВАХ, увеличении угла его наклона по сравнению с данными параметрами ВАХ в растворе хлорида натрия. В допредельных условиях электродиализа малая доля монополярных ионов аминокислоты не приводит к значительному изменению величины предельной плотности тока, достигаемой на мембране в индивидуальном растворе минеральной соли.

### Заключение

Исследовано влияние природы бокового радикала аминокислот на их массоперенос и на транспорт катионов минеральной соли через катионообменную мембрану МК-40 из смешанных растворов органического амфолита и хлорида натрия. Адсорбция ионообменными мембранами аминокислот с более высокими гидрофобными свойствами в процессе электродиализа приводит к большему вкладу электроконвективной составляющей при массопереносе компонентов раствора через мембрану в интенсивном токовом режиме. В соответствии с ростом гидрофобности аминокислот в ряду: Ala < Phe < Trp длина плато ВАХ мембраны МК-40 снижается.

При электродиализе смешанных растворов аминокислоты и хлорида натрия природа бокового радикала и подвижность ионов аминокислоты влияют не только на ее поток, но и на массоперенос катионов минеральной соли через мембрану при сверхпредельных токах. Наличие аминокислоты в растворе хлорида натрия при используемой концентрации незначительно повышает величину предельной диффузионной плотности тока, достигаемой на катионообменной мембране. Значения предельной плотности тока, определенные из зависимостей  $i(i)$ , несколько больше значений  $i_{пред}$ , выявленных из ВАХ мембраны, а также из зависимостей  $J(АК)(i)$ .

Результаты данного исследования могут быть использованы при разработке методик электромембранной деминерализации растворов аминокислот с различными боковыми радикалами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке «Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере», программа «УМНИК» договор 10032ГУ2/2015.*

### Список литературы

1. Шапошник В.А. Кинетика электродиализа. Воронеж. ВГУ. 1989. 176 с.
2. Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Елисеева Т.В. *Спектрофотометрическое определение аминокислот в водных растворах*: учеб. Пособие. Воронеж. Изд-во Воронеж. ун-та. 2004. 54 с.
3. Рошаль Е.Р., Демина Н.Г., Шолин А.Ф., Румянцева Н.Ф. // *Химико-фармацевтический журнал*. 1988. Т. 2. № 1. С. 30-37.
4. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю. А. Золотова. М. Высшая школа. 2003. 463 с.

5. Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Belova E.I., Sistat Ph. et al. // *Adv. in Colloid and Interface Sci.* 2010. Vol. 160. pp. 101-123.

6. Бугаков В.В., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Никоненко В.В. и др. // *Электрохимия*. 2012. Т. 48. № 7. С.766-777.

7. Nozaki Y., Tanford C. // *J. biol. chem.* 1971. Vol. 246. No 7. pp. 2211-2217.

8. Войтович И.М., Шапошник В.А., Котов В.В. // *Теория и практика сорбционных процессов*. 1976. № 11. С. 106-108.

9. Шапошник В.А., Елисеева Т.В., Текучев А.Ю., Лушчик И.Г. // *Электрохимия*. 2001. Т. 37. № 2. С. 195-201.

10. Елисеева Т.В., Шапошник В.А. // *Электрохимия*. 2000. Т. 36. № 1. С. 73-79.

## References

1. Shaposhnik V.A., Kinetika elektrodializa, Voronezh, VSU, 1989, 176p.

2. Kotova D.L., Krysanova T.A., Eliseeva T.V. *Spektrofotometricheskoe opredelenie aminokislot v vodnykh rastvorakh: uchebnoe posobie*, Voronezh, Izd-vo Voronezh. un-ta, 2004, 54 p.

3. Roshal' E.R., Demina N.G., Sholin A.F., Rumyantseva N.F., *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal*, 1988, Vol. 2, No 1, pp. 30-37.

4. Osnovy analiticheskoi khimii. Prakticheskoe rukovodstvo. Ed. by Zolotov Yu. A. Moskva, Vysshaya shkola, 2003, 463p.

5. Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Belova E I., Sistat Ph. et al., *Adv. in Colloid and In-*

*terface Sci.*, 2010, Vol.160, pp. 101-123. DOI:10.1016/j.cis.2010.08.001

6. Bugakov V.V., Zabolotskiy V.I., Lebedev K.A., Nikonenko V.V. et al., *Elektrokhimiya*, 2012, Vol. 48, No 7, pp.766-777.

7. Nozaki Y., Tanford C., *J. Biol. Chem.*, 1971, Vol. 246, No 7, pp. 2211-2217.

8. Voitovich I.M., Shaposhnik V.A., Kotov V.V., *Teoriya i praktika sorbtionnykh protsessov*, 1976, No 11, pp. 106-108.

9. Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V., Tekuchev A.Yu., Lushchik I.G., *Elektrokhimiya*, 2001, Vol. 37, No 2, pp. 195-201.

10. Eliseeva T. V, Shaposhnik V.A., *Elektrokhimiya*, 2000, Vol. 36, No 1, pp. 73-79.

**Харина Анастасия Юрьевна** - аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

**Елисеева Татьяна Викторовна** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

**Kharina Anastasiia Yu.** – Post-graduate Student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [aukharina@gmail.com](mailto:aukharina@gmail.com)

**Eliseeva Tatiana V.** – Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [tatyanaeliseeva@yandex.ru](mailto:tatyanaeliseeva@yandex.ru)