

Бобылкина Ольга Владимировна



ПЕРЕНОС ИОНОВ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ
СИСТЕМАХ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ХИТОЗАНА И
ЛИЗИНА

Специальность 02 00.05 – электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж – 2005

Работа выполнена в Воронежском государственном университете .

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Бобрешова Ольга Владимировна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Котов Владимир Васильевич

кандидат химических наук, доцент
Соцкая Надежда Васильевна

Ведущая организация: Московский государственный университет

Защита состоится “3” ноября 2005 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394006 Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 290.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета.

Автореферат разослан “30” сентября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Семенова Г. В.

2006-4
17632

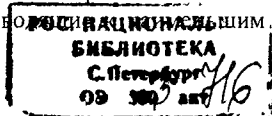
3

2185312

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В современной электрохимии большое внимание уделяется электромембранным системам, которые включают в себя растворы, изменяющие свой ионный состав, и, следовательно, электропроводящие свойства, в зависимости от кислотности среды. К таким растворам относятся растворы аминокислот и полиэлектролитов, содержащих слабодиссоциирующие ионогенные группы (амино- или карбоксильные). Типичными представителями этих веществ являются основная аминокислота лизин и катионный полиэлектролит хитозан, имеющий в своем составе первичные аминогруппы. В электропроводности растворов аминокислот важную роль играют процессы ион-ионной ассоциации уже при низких концентрациях, а для полиэлектролитов характерна неполная диссоциация даже при бесконечном разбавлении, что также оказывает влияние на электропроводящие свойства растворов. Вязкость растворов аминокислот и полиэлектролитов повышена по сравнению с растворами минеральных электролитов, кроме того, интервалы вязкости растворов этих веществ, реализуемые на практике, достаточно широки, и позволяют исследовать влияние вязкости на транспортные свойства. Имеющиеся в настоящее время работы по исследованию механизмов электропроводности в растворах аминокислот посвящены в основном разбавленным растворам, где эффекты вязкости и ионной ассоциации еще не проявляют выраженного действия. Сорбция противоположно заряженных ионов полиэлектролитов поверхностью ионообменных мембран изменяет разность потенциалов на межфазной границе и селективные и транспортные свойства мембран во многом за счет формирования на поверхности мембран полиионами электростатического барьера для одноименно заряженных ионов. Исследование межфазной разности потенциалов в электромембранных системах, содержащих растворы полиэлектролита, позволит уточнить механизм взаимодействия ионов полиэлектролита с мембраной в зависимости от концентрации раствора и свойств поверхности мембраны. Существует большое количество работ, посвященных влиянию присутствующих в растворе полиэлектролитов на транспорт минеральных ионов через ионообменную мембрану. Однако практически не изучены явления, имеющие место в предельном состоянии вблизи поверхности мембраны, когда полиэлектролит, взаимодействуя с продуктами диссоциации воды, может изменять свою степень ионизации, переходить в другую ионную форму и влиять на транспорт неорганических ионов не только за счет электростатического отталкивания, но и других процессов.

Изучение закономерностей переноса ионов в растворах аминокислот высоких концентраций и в растворах полиэлектролитов, особенностей взаимодействия катионного полиэлектролита с катионообменной мембраной и влияния его на перенос минеральных ионов в электромембранных системах имеет существенное значение для такой практически важной области мембранной электрохимии, как электродиализное концентрирование и деминерализация растворов данных веществ. Данные об этих закономерностях позволяют направленно подбирать условия электродиализа, приносящие минимальные потери про-



дуктов, обеспечивая в то же время достаточное удаление минеральных примесей

Цель работы. Установление закономерностей переноса ионов в электро-мембранных системах с водными растворами моногидрохлорида лизина и хлорида хитозана.

В соответствии с целью были поставлены следующие задачи.

1. Установление механизма электропроводности в концентрированных растворах моногидрохлорида лизина и растворах хлорида хитозана на основе кондуктометрического и вискозиметрического исследования этих растворов.
2. Выявление закономерностей взаимодействия полииона хитозана с мембраной в равновесных условиях путем исследования разности потенциалов на границе катионообменная мембрана – раствор хитозана
3. Выявление особенностей влияния хитозана на кинетику переноса ионов в электромембранных системах, содержащих катионообменную мембрану и смешанный водный раствор хлорид натрия – хлорид хитозана, с помощью вольтамперометрического исследования методом вращающегося мембранного диска.
4. Оптимизация электродиализной деминерализации раствора низкомолекулярного хитозана.

Научная новизна

На основе результатов кондуктометрического и вискозиметрического исследования сделано предположение, что при концентрациях ниже 1,5 моль/л электропроводность растворов моногидрохлорида лизина в основном определяется переносом ионов лизина и хлора по гидродинамическому механизму. При более высоких концентрациях перенос электричества может дополнительно осуществляться протонами по эстафетному механизму через цепи водородных связей в ассоциатах аминокислота-аминокислота, образующихся в растворе.

Предложен механизм электропроводности растворов хлорида хитозана, согласно которому основными переносчиками тока в растворах с концентрацией до 0,5 моль-экв/л являются хлорид-ионы, частично ассоциированные с поликатионами хитозана. Степень ассоциации хлорид-ионов охарактеризована величиной противоионного связывания, которое увеличивается с ростом молекулярной массы хитозана.

Методом концентрационной цепи со статическим жидкостным соединением определено, что величина коэффициента диффузии поликатиона хитозана на два порядка ниже величин коэффициентов диффузии минеральных ионов.

Проведена оценка межфазной разности потенциалов в системах с катионообменными мембранами с различной структурой и состоянием поверхности (гомогенные МФ-4СК и МК-100, гетерогенная МК-40) и растворами, содержащими хитозан, в равновесных условиях. Предложена модель, по которой ос-

новным типом взаимодействия поликатиона хитозана с полианионом матрицы мембраны в смешанных растворах хлорид натрия – хлорид хитозана является электростатическое притяжение, приводящее к снижению разности потенциалов с ростом содержания хитозана в растворе. Показано, что в растворах соляная кислота – хлорид хитозана определяющее влияние на величину межфазной разности потенциалов на границе мембраны МК-40 оказывает концентрация ионов водорода в растворе. Уменьшение содержания их с ростом концентрации хитозана за счет связывания с неионизированными звеньями поликатиона хитозана приводит к росту разности потенциалов на границе мембрана – раствор. Экспериментально установлено изменение знака потенциала на границе мембрана МК-40 – смешанный раствор $\text{LysHCl}/\text{XtCl}$ с ростом содержания хитозана в растворе, находящемся в равновесии с мембраной. На этой основе сделано предположение о повышенной сорбции хитозана в порах мембраны, вызванной дегидратацией ионообменного материала, насыщенного катионами лизина, и возрастанием доли крупных пор, в которые входит равновесный раствор. В результате сорбции высокозарядных катионов хитозана мембрана частично приобретает анионообменные свойства.

Выявлены особенности электромассопереноса в системах МФ-4СК/ $\text{NaCl}+\text{XtCl}$, МК-100/ $\text{NaCl}+\text{XtCl}$, МК-40/ $\text{NaCl}+\text{XtCl}$ на основе проведенного вольтамперометрического исследования. Величина предельной плотности тока в данных системах определяется, в основном, переносом ионов натрия в диффузионном слое. Увеличение предельной плотности тока в электромембранных системах с растворами, содержащими хитозан, связывается с протеканием гомогенной реакции депротонирования катиона хитозана в предельных условиях вблизи поверхности мембрана – раствор. Проведена оценка константы скорости данной реакции и толщины реакционного слоя для гомогенной перфторированной мембраны МФ-4СК.

Практическая значимость работы.

Результаты исследования вязкости и электропроводности растворов моногидрохлорида лизина могут быть использованы при усовершенствовании методов электродиализного концентрирования растворов лизина.

Определены условия, при которых снижается вероятность осадкообразования на мембранах при электродиализной деминерализации растворов хитозана. Предложена технологическая схема электродиализа и метод контроля предельного состояния. Проведена деминерализация растворов хлорида хитозана в допредельных условиях, в результате которой получен хорошо растворимый продукт.

На защиту выносятся:

- 1 Механизм электропроводности водных растворов моногидрохлорида лизина, гидродинамический при низких и прототропный при высоких концентрациях раствора

- 2 Особенности поведения водных растворов хлорида низкомолекулярного хитозана, обусловленные тем, что основными переносчиками электриче-

ства являются хлорид-ионы, а поликатион хитозана практически не движется в электрическом поле

3 Представления об электростатическом взаимодействии поликатиона хитозана с фиксированными группами катионообменной мембраны, в результате которого снижается величина разности потенциалов на границе мембрана-раствор.

4. Выявление гомогенной реакции депротонирования катионов хитозана у поверхности мембраны в предельных условиях, приводящей к появлению дополнительных переносчиков тока (протонов) и переходу хитозана в основную форму

Апробация. Результаты диссертационной работы доложены на следующих конференциях: международная конференция молодых ученых “От фундаментальной науки к новым технологиям” (Москва – Тверь, 2001); 10-й межрегиональной научно-технической конференции “Проблемы химии и химической технологии” (Тамбов, 2003); Всероссийском симпозиуме “Хроматография и хроматографические приборы” (Москва, 2004 г.); 30 и 31 Всероссийских конференциях “Мембранная электрохимия: ионный перенос в органических и неорганических мембранах” (Краснодар, 2004, 2005 г.), Всероссийской конференции “Иониты-2004” (Воронеж, 2004 г.); Всероссийской конференции “Мембраны-2004”, (Москва, 2004 г.); 2-й Всероссийской конференции “Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах” ФАГРАН-2004 (Воронеж, 2004), научных сессиях ВГУ (2004, 2005 гг.)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 18 работ, из них 2 в журнале “Электрохимия”.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы (163 наименования) Работа изложена на 146 страницах, содержит 30 рисунков, 7 таблиц

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Обзор литературы. Представлен анализ литературных данных по теме исследования. Изучению электропроводящих свойств сложных органических объектов, таких, как аминокислоты и полиэлектролиты, посвящено значительное количество работ. В практическом электродиализе целесообразно перерабатывать концентрированные растворы аминокислот, тогда как в большинстве работ исследуются растворы невысоких концентраций и не учитывается их вязкость и влияние ее на электротранспортные свойства данных растворов

Показано, что электродиализная деминерализация растворов низкомолекулярного хитозана является перспективным методом его доочистки от минеральных примесей. В то же время отсутствуют данные об электропроводности его растворов, механизмах взаимодействия хитозана с ионообменными мембранами и влиянии ионов этого полиэлектролита на потоки минеральных ионов через мембрану под действием градиента электрического потенциала.

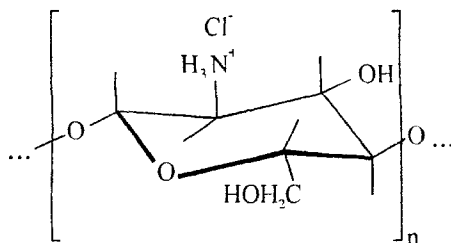
На основе этого сформулированы цели и задачи исследования

Глава 2. Объекты и методы исследования. Глава посвящена характеристике объектов и методов исследования. Рассмотрены свойства моногидрохлорида лизина, низкомолекулярного хитозана и катионообменных мембран. Представлены физико-химические свойства лизина.

Низкомолекулярный водорастворимый хитозан в хлор-форме (рис. 1) (образцы с молекулярной массой 20 и 40 кДа) был предоставлен для исследований центром "Биоинженерия" РАН

Рис. 1

Структура полностью дезацетилированного хитозана в хлор-форме



Степень дезацетилирования хитозана составляла не менее 85%. Содержание минеральных примесей (в основном хлорида натрия и небольшого количества ацетата натрия) в исходном хитозане составляло около 10% (по массе). Концентрацию хлорид- и ацетат-ионов определяли титриметрически. Было определено, что содержание ацетат-ионов не превышает 10% от общего числа анионов.

Растворы исследуемых веществ готовили на деионизированной воде с удельным сопротивлением не менее $400 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Сопротивление растворов определяли в стандартной термостатируемой ячейке с помощью моста переменного тока Р5058. Вязкость растворов находили по времени истечения растворов из вискозиметра ВПЖ-1. Для измерения диффузионного потенциала между растворами хлорида хитозана была использована концентрационная цепь со статическим жидкостным соединением.

Подготовку мембран к работе проводили по общепринятым методикам. Непосредственно перед исследованиями мембраны переводили в требуемую форму (Na^+ , H^+ или Lys^+) путем выдерживания в 10% растворе NaCl , HCl или 1 М растворе LysHCl в течение 48 часов.

Взаимодействие хитозана с катионообменными мембранами исследовалось на примере мембран МФ-4СК, МК-100 и МК-40 методом измерения межфазной разности потенциалов с помощью оригинальной ячейки, позволяющей

непосредственно получать величину разности потенциалов на индивидуальной границе мембрана-раствор.

Вольтамперометрическое исследование электромембранных систем с растворами, содержащими хитозан, проводили на установке с вращающимся мембранным диском. В ходе работы измеряли сопротивление электромембранной системы $\Delta R(i)$ переменному току, который накладывался на медленно нарастающий постоянный ток. Скорость развертки постоянного тока составляла $2 \cdot 10^{-5} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Скорости вращения мембранного диска составляли 100 – 350 об/мин.

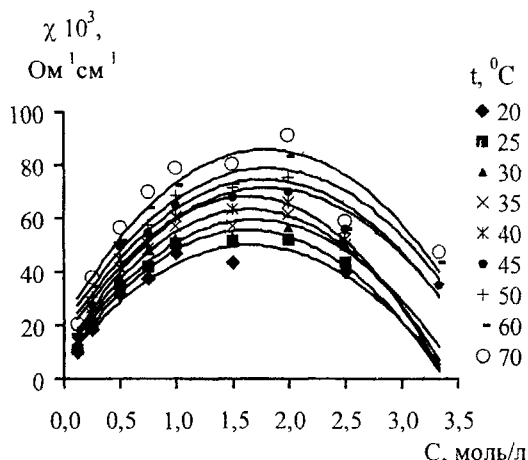
Все экспериментальные данные статистически обрабатывались с помощью пакета программ "Statistica 6.0" с доверительной вероятностью 0,95.

Электродиализную деминерализацию растворов хитозана с молекулярной массой 40 кДа проводили в пятнадцатикамерном электродиализаторе с мембранами МК-40 и МА-41И. Периодически в процессе электродиализа измеряли сопротивление раствора хитозана в камере обессоливания и концентрацию хлорид-ионов. Процесс электродиализа завершали, когда электропроводность раствора и концентрация хлорид-ионов достигали постоянной величины.

Глава 3. Электропроводящие свойства моногидрохлорида лизина и хлорида хитозана. Исследование электропроводящих и вязкостных свойств растворов моногидрохлорида лизина показало, что рост электропроводности растворов с увеличением концентрации до значений 0,5 – 1 моль/л (при различных температурах) практически линейен и при этих концентрациях замедляется (рис. 2). Зависимость электропроводности от концентрации проходит через максимум при концентрациях моногидрохлорида лизина 1,4 – 1,8 моль/л. При этом начало замедления роста электропроводности с концентрацией и положение максимума сдвигаются с повышением температуры в сторону больших концентраций.

Рис. 2

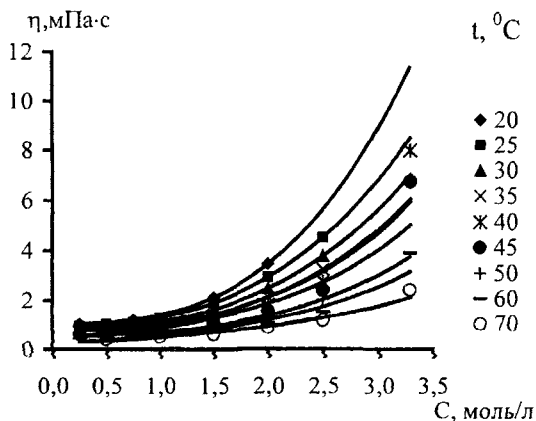
Электропроводность растворов LysHCl при различных температурах $t, ^\circ\text{C}$



Линейный участок на концентрационной зависимости вязкости раствора LysHCl (рис 3) также продолжается до концентрации 0,5 – 1,0 моль/л. С дальнейшим увеличением концентрации рост вязкости раствора ускоряется. При этом чем ниже температура раствора, тем раньше с ростом концентрации начинается резкое увеличение вязкости.

Рис 3

Динамическая вязкость растворов LysHCl при различных температурах



Замедление роста электропроводности и резкий рост вязкости наблюдаются практически при одних и тех же концентрациях раствора (около 0,5 моль/л при 20°C и около 1 моль/л при 70°C). По-видимому, замедление роста электропроводности связано с возрастанием электростатических межмолекулярных взаимодействий и, возможно, образованием ассоциатов аминокислота - аминокислота, что находит свое отражение в резком увеличении вязкости раствора. Смещение перегиба на кривой вязкости и максимума на кривой электропроводности в сторону больших концентраций с ростом температуры обусловлено влиянием теплового движения на скорость перемещения ионов и разрушением структуры воды. Описанные явления имеют место и в растворах неорганических солей, но вследствие более сильных межмолекулярных взаимодействий, в растворе аминокислоты эффект их значительно более выражен. Высокая растворимость моногидрохлорида лизина позволила не только обнаружить замедление роста электропроводности раствора с концентрацией, но и найти положение максимума электропроводности.

Величина энергии активации электропроводности растворов моногидрохлорида лизина ($C \leq 0,5$ моль/л) близка к соответствующей величине для растворов хлорида натрия. Это указывает на одинаковый (гидродинамический) механизм проводимости раствора LysHCl и NaCl . С увеличением концентрации раствора LysHCl значительно возрастает энергия активации вязкого течения, а энергия активации электропроводности практически не изменяется. Это может свидетельствовать о наличии в растворе дополнительных переносчиков электричества, для которых вязкость среды не столь существенна. В проводимость

растворов аминокислот могут вносить вклад имеющиеся в растворе протоны и гидроксил-ионы. Проводимость в растворах низких концентраций обеспечивают преимущественно ионы лизина, однако возможно участие в переносе электричества протонов по эстафетному (прототропному) механизму по цепи водородных связей аминокислота-аминокислота в ассоциатах, которые могут образовываться при высоких концентрациях раствора. Увеличивая энергетические затраты на течение раствора, ассоциаты в то же время способствуют переносу электричества по прототропному механизму.

Отклонение от линейности зависимостей вязкости и электропроводности растворов хлорида хитозана от концентрации наблюдается при значительно более низких концентрациях, чем в растворах моногидрохлорида лизина (рис.4, 5).

Рис. 4.

Зависимость относительного приращения вязкости раствора хлорида хитозана от концентрации при различной молекулярной массе образца. 1 – 20 кДа, 2 – 9,6 кДа, 3 – 3,7 кДа

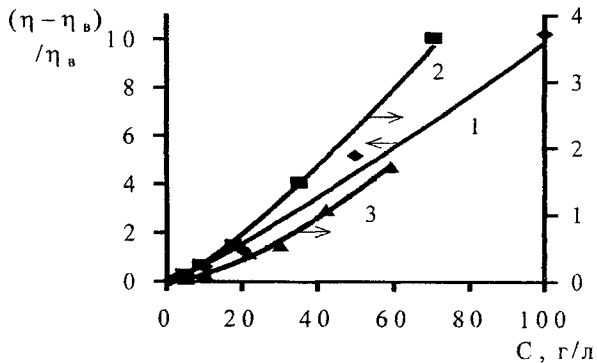
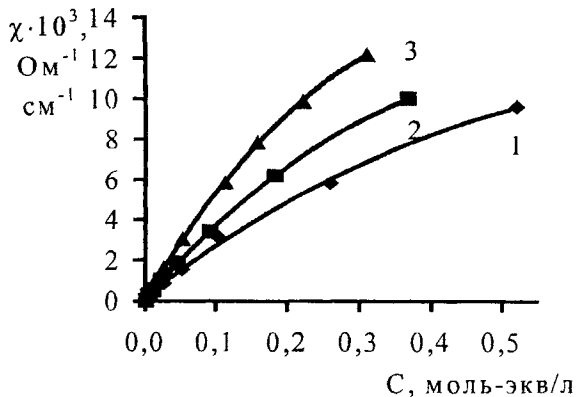


Рис. 5.

Зависимость электропроводности растворов хлорида хитозана от концентрации при различной молекулярной массе образца: 1 – 20 кДа, 2 – 9,6 кДа, 3 – 3,7 кДа



До концентраций раствора 20 – 30 г/л (0,1 – 0,15 моль-экв/л) рост вязкости и электропроводности раствора практически линейен, с дальнейшим увеличением концентрации рост вязкости ускоряется, а рост проводимости замедляется. Отклонение от линейности как на кривых вязкости, так и на кривых проводимости, наблюдается при практически одинаковых концентрациях раствора. Уменьшение скорости роста электропроводности с концентрацией может быть обусловлено как возрастанием ион-ионного взаимодействия полииона и противоионов, так и резким увеличением вязкости раствора с ростом концентрации, согласно закону Стокса.

Полион в растворе создает вокруг себя настолько сильное электростатическое поле, что электростатическая энергия противоиона вблизи цепи значительно превышает энергию теплового движения. Вследствие этого равномерного распределения зарядов в объеме раствора не удастся достичь даже при бесконечном разбавлении. Степень ассоциации противоионов с поликатионом характеризуется долей свободных противоионов. Доля свободных (неассоциированных) противоионов увеличивается с уменьшением молекулярной массы полимера, вызывая пропорциональное увеличение электропроводности раствора.

Вычисленная из экспериментально полученных зависимостей $\ln A_{\text{П}}$ – $1000/T$ в диапазоне температур 293 – 323 К энергия активации эквивалентной электропроводности растворов хитозана практически не зависит от концентрации раствора и молекулярной массы поликатиона и лишь незначительно превышает энергию активации электропроводности раствора хлорида натрия. Это свидетельствует о том, что основными переносчиками электричества в растворе являются хлорид-ионы, а поликатионы хитозана практически не движутся в электрическом поле.

При измерении диффузионного потенциала на границе двух растворов хлорида хитозана с разной концентрацией было обнаружено, что величина коэффициента диффузии катионов хитозана на два порядка ниже величин коэффициентов диффузии минеральных ионов. Это обусловлено большим размером макрокатиона и, следовательно, его низкой подвижностью.

Глава 4. Межфазная разность потенциалов в электромембранных системах с катионообменными мембранами и растворами, содержащими хитозан. С целью установления закономерностей взаимодействия поликатиона хитозана с мембраной была изучена межфазная разность потенциалов в системе катионообменная мембрана – раствор, содержащий хитозан, для различных мембран – МК-40, МК-100 и МФ-4СК, – отличающихся строением полимерной матрицы и состоянием поверхности. Исследованы электромембранные системы в смешанных растворах хлорид натрия – хлорид хитозана, соляная кислота – хлорид хитозана и моногидрохлорид лизина – хлорид хитозана.

В системе катионообменная мембрана – раствор $\text{NaCl} / \text{ХтCl}$ происходит снижение межфазной разности потенциалов с увеличением относительного содержания хитозана в системе. Это указывает на электростатический характер взаимодействия поликатиона хитозана с фиксированными сульфогруппами мембран. В результате этого взаимодействия происходит сорбция поликатиона хитозана мембраной, вследствие чего часть фиксированных ионов блокируется

снижается эффективный заряд мембраны, и потенциал поверхности мембраны относительно раствора становится менее отрицательным, снижая тем самым измеряемую разность потенциалов по абсолютной величине.

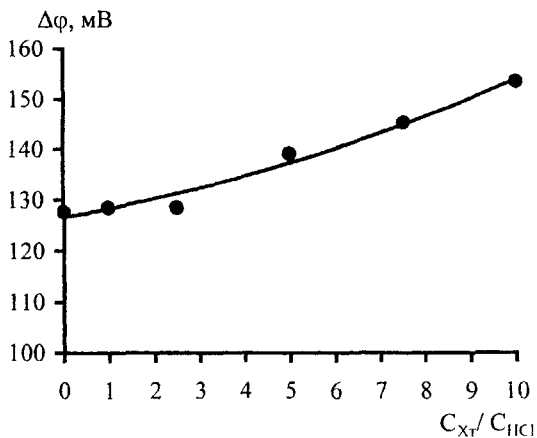
Снижение межфазной разности потенциалов увеличивается в ряду МК-40 < МК-100 < МФ-4СК. Изменение разности потенциалов в системе с мембраной МК-40 со 104,0 до 78,3 мВ происходит при увеличении концентрации хитозана от 0 до 0,075 моль-экв/л. В системе с мембраной МФ-4СК такое же снижение межфазной разности потенциалов наблюдается при концентрации хитозана 0,05 моль-экв/л.

Для мембраны МК-40 сорбция хитозана (размер поликатиона около 200 нм) происходит в крупных порах (их величина может достигать 1000 нм, но доля в общем числе пор невелика). Мембрана МФ-4СК представляет собой практически непористый материал, однако геометрическое строение поверхности мембраны таково, что катионы хитозана могут более эффективно блокировать сульфогруппы, выходящие на поверхность. При этом часть ионов NH_3^+ хитозана остается свободными, формируя противоположно заряженный слой на поверхности мембраны и снижая межфазную разность потенциалов, как и в системе с мембраной МК-40, но в большей мере. Таким образом, возникает возможность более эффективно блокировать фиксированные ионы, чем в случае с мембраной МК-40, когда вследствие стерических затруднений линейный и достаточно жесткий полимер хитозан не проникает в поры средних и малых размеров. Для мембраны МК-100, имеющей структуру, промежуточную между структурой МФ-4СК и МК-40, разность потенциалов также приобретает промежуточное значение.

Иная картина наблюдается для мембраны МК-40, уравновешенной с раствором, содержащим соляную кислоту и хлорид хитозана (рис.6).

Рис. 6.

Зависимость разности потенциалов на границе мембрана МК-40 – раствор от соотношения концентраций хлорида хитозана и соляной кислоты



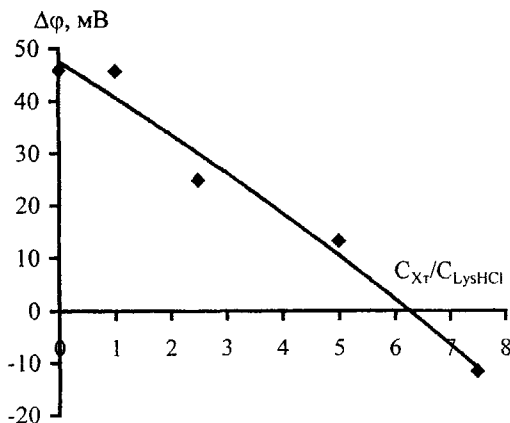
Потенциалопределяющими ионами в системе МК-40/HCl являются катионы водорода. Межфазная разность потенциалов при этом увеличивается с уменьшением концентрации их в растворе.

В системе МК-40/HCl/XtCl возможно два типа взаимодействий. Это электростатическое взаимодействие поликатиона хитозана с матрицей мембраны, приводящее к снижению разности потенциалов с увеличением содержания хитозана в растворе, подобно тому, как это происходит в системе МК-40/NaCl/XtCl. Второй возможный процесс – взаимодействие ионов водорода со свободными NH_2 -группами хитозана с образованием NH_3^+ -ионов, или обмен ацетат-ионов, присутствующих в небольших количествах в солевой форме хитозана, на хлорид-ионы соляной кислоты с образованием слабодиссоциирующего соединения – уксусной кислоты CH_3COOH . Подобный вывод подтверждается возрастанием pH раствора с увеличением содержания в нем хитозана с 2 до 3 единиц. Протолитические взаимодействия в растворе приводят к уменьшению концентрации потенциалопределяющих ионов H^+ и увеличению межфазной разности потенциалов. В результате конкуренции этих процессов (сорбция поликатионов мембраной и уменьшение концентрации ионов H^+ в растворе) увеличение межфазной разности потенциалов не так велико, как это наблюдается при снижении концентрации соляной кислоты без добавления хитозана.

Общие закономерности изменения разности потенциалов на границе мембраны МК-40 в растворе $\text{LysHCl} + \text{XtCl}$ остаются теми же, что и в системе МК-40/NaCl/XtCl, то есть наблюдается снижение межфазной разности потенциалов в системе с увеличением относительного содержания хитозана в растворе.

Рис. 7.

Зависимость разности потенциалов на границе мембрана МК-40–раствор от соотношения концентраций хлорида хитозана и моногидрохлорида лизина



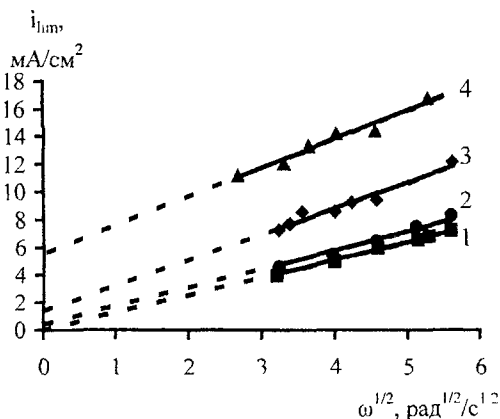
Так как в данной системе не происходит взаимодействий, приводящих к изменению содержания потенциалопределяющих ионов в растворе (LysH^+), межфазная разность потенциалов монотонно снижается с увеличением соотно-

шения $C_{\text{хт}}/C_{\text{LysHCl}}$. Относительное увеличение концентрации хитозана в растворе более, чем в 6 раз, приводит к изменению знака межфазной разности потенциалов (рис 7). Сорбция крупных и достаточно гидрофобных ионов лизина приводит к дегидратации ионообменного материала. Дегидратация мембраны при насыщении ее ионами LysH^+ проявляется в сжатии зерен ионита и увеличении доли участков, заполненных равновесным раствором, а также количества крупных пор, в основном между ионитом и связующим веществом. В результате мембрана МК-40 сорбирует большее количество хитозана, чем при равновесии с раствором NaCl – ХтCl , и катионы хитозана, в свою очередь, взаимодействуют с большим числом ионогенных групп. Поэтому большая область мембраны приобретает анионообменные свойства, и потенциал ее относительно раствора изменяет знак.

Глава 5. Транспорт ионов в системах с вращающимся мембранным диском и смешанными растворами хлорид натрия – хлорид хитозана. В данной главе проведено вольтамперметрическое исследование электромембранных систем (ЭМС), содержащих катионообменные мембраны МФ-4СК, МК-100 или МК-40 и смешанный раствор 0,01 М NaCl с добавлением различного количества хлорида хитозана. Предельные плотности тока, определенные по положению максимума на дифференциальных вольтамперных характеристиках, в электромембранных системах с растворами хитозана превышают таковые в ЭМС, не содержащих хитозан. При этом сопротивление ЭМС с хитозаном в предельном состоянии в 5 – 8 раз выше сопротивления тех же систем с бинарным раствором хлорида натрия для всех исследованных мембран. Катион хитозана не участвует в переносе тока через мембрану вследствие своих больших размеров, и увеличение предельной плотности тока при добавлении в раствор хитозана нельзя объяснить увеличением числа противоионов в растворе. Для процесса, лимитирующей стадией которого является стадия внешней диффузии, зависимости предельных плотностей тока от корня квадратного из угловой скорости вращения диска аппроксимируются прямыми, проходящими через начало координат.

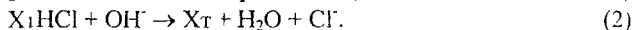
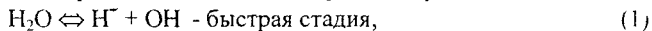
Рис 8

Зависимость предельной плотности тока в ЭМС с мембраной МФ-4СК от корня квадратного из угловой скорости вращения диска в растворах: 1 - NaCl 0,01 моль/л, 2 - NaCl 0,01 М + Хт 0,005 моль-экв/л, 3 - NaCl 0,01 М + Хт 0,01 моль-экв/л, 4 - NaCl 0,01 моль/л + Хт 0,05 моль-экв/л. $R^2_{\text{min}}=0,951$



Подобные зависимости для мембраны МФ-4СК (рис. 8) а также мембран МК-100 и МК-40 в растворах с различным содержанием хитозана представляю собой прямые, однако с увеличением в растворе содержания хитозана увеличивается отсекаемый на оси токов отрезок. То есть, при наличии хитозана в растворе процесс электропереноса не лимитируется только внешней диффузией, как в растворе хлорида натрия. Чтобы определить природу предельного тока в ЭМС, содержащих хитозан, на основе теории конвективной диффузии для ВМД, с помощью программного пакета "Statistica 6.0" был проведен регрессионный анализ экспериментальных данных (число экспериментов в выборке N=46). В результате было получено уравнение, связывающее предельную плотность тока i_{lim} , mA/cm^2 , в системе с мембраной МФ-4СК и смешанным раствором 0,01 M NaCl + C_{Xt} с угловой скоростью вращения мембранного диска ω , рад/с, и концентрацией хитозана C_{Xt} , моль-экв/л $i_{lim} = 1,3612 \omega^{1/2} + 165,1566 C_{Xt}$. В уравнении приведены только статистически значимые коэффициенты с доверительной вероятностью 0,95. Коэффициент множественной корреляции данного уравнения $R=0,949$. Величина F-критерия $F=195,00$. То есть это уравнение является адекватным экспериментальным данным и статистически значимым. В системе с 0,01 M раствором хлорида натрия без добавления хитозана $i_{lim} = 1,3760 \omega^{1/2}$ ($R=0,996$). Сравнивая коэффициенты при $\omega^{1/2}$, можно видеть, что на уровне статистической значимости 0,05 они равны. Это указывает на преимущественно диффузионный характер предельного тока в системах, содержащих хлорид хитозана, причем основным переносчиком тока в δ -слое является катион натрия. Увеличение предельной плотности тока в присутствии хитозана не зависит от скорости вращения мембранного диска и пропорционально содержанию хитозана в растворе и может являться предельной реакционной плотностью тока. Соответствующей реакцией может быть реакция депротонирования катиона хитозана в тонком слое жидкости вблизи поверхности мембраны в предельных условиях концентрационной поляризации, когда вследствие сдвига равновесия диссоциации воды образуются ионы водорода и гидроксиды.

Эта реакция может представлять собой следующий процесс:



Образовавшиеся в результате реакции катионы водорода поступают в фазу мембраны и участвуют в переносе тока, хлорид-ионы отводятся в объем раствора, а хитозан переходит в свою основную форму. Накопление хитозана вблизи мембраны приводит к образованию непроводящего осадка, что обуславливает увеличение сопротивления ЭМС в предельном состоянии.

Эта реакция сводится к квазимолекулярному взаимодействию иона хитозана с водой с образованием протонов и свободного хитозана, или диссоциации элементарных звеньев поликатиона.



Расчет параметров данной реакции показывает, что для ЭМС с мембраной МФ-4СК и раствором 0,01M NaCl + 0,01M $XtHCl$ константа скорости ре-

акции $k \approx 260 \text{ с}^{-1}$, а толщина реакционного слоя $\delta_p \approx 600 \text{ \AA}$. При этом толщина диффузионного слоя составляет $\delta = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ при 100 об/мин в 0,01 М растворе хлорида натрия.

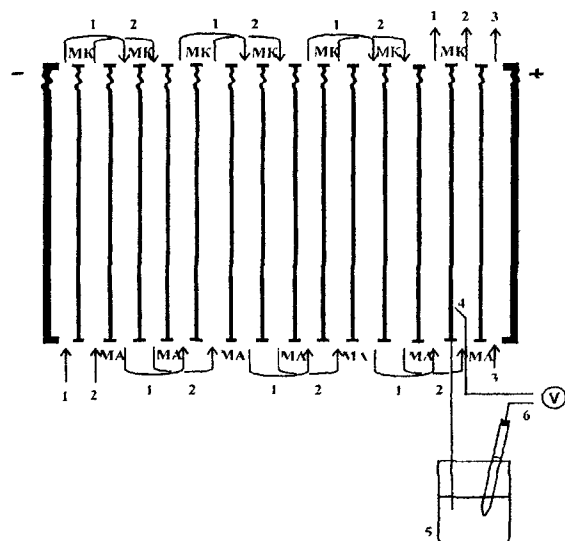
Предполагая, что отрезок, отсекаемый на оси токов зависимостями $i_{\text{lim}} - \omega^{1/2}$ для мембран МК-100 и МК-40, также является предельной плотностью тока для реакции депротонирования катиона хитозана, можно отметить, что, скорее всего, реакция депротонирования катиона хитозана наблюдается и в ЭМС с этими мембранами, однако количественные закономерности ее отличаются от таковых для ЭМС с мембраной МФ-4СК, что может быть обусловлено различием в состоянии и форме поверхности этих мембран.

Глава 6. Деминерализация растворов низкомолекулярного хитозана.

В данной главе предложена схема электродиализной деминерализации раствора низкомолекулярного хитозана, предоставленного центром "Биоинженерия" РАН с общим содержанием минеральных примесей 10% (масс.).

Рис 9

Схема электродиализной ячейки для деминерализации хитозана. 1 – тракт концентрирования (0,001М NaCl), 2 – тракт обессоливания (раствор хитозана), 3 – анодная камера (0,01М NaOH), 4 – хлорсеребряный зонд, 5 – 1 М NaCl, 6 – хлорсеребряный электрод (насыщенный KCl), V – высокоомный вольтметр, МК – мембраны МК-40, МА – мембраны МА-41И



При составлении схемы установки (рис. 9) руководствовались необходимостью перерабатывать разбавленный раствор хитозана, вязкость которого не очень сильно превышает вязкость воды. При контакте с катионообменной мембраной хитозан взаимодействует с ее материалом, блокируя часть ионогенных групп и образуя на поверхности динамический слой с повышенным сопротивлением. При превышении предельного тока может образовываться осадок, увеличивая общее сопротивление системы, поэтому необходимо тщательно контролировать наступление предельного состояния на катионообменной мембране. Исходная концентрация хитозана в камерах обессоливания составляла 15,0

г/л. До начала электродиализа снимали вольтамперную кривую $I - \Delta\phi$ для определения предельной плотности тока. При этом падение напряжения контролировали следующим образом. К катионообменной мембране со стороны камеры обессоливания был подведен хлорсеребряный зонд (4). Нижний конец этой мембраны был выведен из ячейки и опущен в 1 М раствор хлорида натрия (5). В этот же раствор был погружен хлорсеребряный электрод с насыщенным раствором хлорида калия (6). Таким образом, фактически измеряли разность потенциалов на границе мембрана МК-40-раствор хитозана, подобно тому, как это было описано в главе 4 для модельной ячейки и равновесных условий. Были определены условия наступления предельного состояния: $i_{\text{пр}} = 1,3 \text{ мА/см}^2$ и $\Delta\phi_{\text{д.б.}} = 1,0 \text{ В}$. Процесс вели в потенциостатическом режиме. В данных условиях максимально возможное удаление минеральных примесей достигается примерно за 8 часов процесса. Изменения молекулярной массы хитозана и образования осадка на поверхности катионообменной мембраны не наблюдалось, что свидетельствует о принципиальной применимости предложенной схемы электродиализа для деминерализации растворов хитозана, при использовании которой не происходит изменения молекулярной массы полимера и потерь целевого продукта. Конечное содержание минеральных примесей составило 2,0%, т.е. снизилось в 5 раз.

Основные выводы.

1. На основе изучения вязкости и электропроводности растворов моногидрохлорида лизина в широком диапазоне концентраций и температур обнаружено, что концентрационная зависимость электропроводности моногидрохлорида лизина проходит через максимум при концентрации раствора 1,5 – 2 моль/л. При этих же концентрациях наблюдается резкий рост вязкости раствора, обусловленный образованием ассоциатов в растворе. Показано, что основными переносчиками тока в растворах невысоких концентраций являются одновалентные катионы лизина по гидродинамическому механизму проводимости. С увеличением концентрации раствора выше 1,5 моль/л резко возрастает энергия активации вязкого течения, а энергия активации электропроводности практически не изменяется. Причиной этого может быть образование ион-ионных ассоциатов лизина, по цепям водородных связей между которыми возможно осуществление переноса электричества протонами по прототропному механизму проводимости.

2. При исследовании концентрационных зависимостей вязкости и электропроводности растворов хлорида хитозана в широком интервале концентраций экспериментально установлено, что резкий рост вязкости и замедление роста электропроводности наблюдаются при одинаковых концентрациях раствора. Это обусловлено возрастанием ион-ионного взаимодействия в растворах с концентрацией выше 0,1 моль-экв/л. Показано, что основными переносчиками электричества в растворе являются хлорид-ионы, а поликатионы хитозана практически не движутся в электрическом поле. Рассчитана величина противоионного связывания хлорид-ионов, которая равна 0,49 для хитозана с ММ 20 кДа и снижается с уменьшением молекулярной массы полимера. Проведена оценка

коэффициента диффузии поликатионов хитозана в водном растворе с концентрацией до 0,2 моль-экв/л на основе измерения диффузионного потенциала на границе двух растворов хлорида хитозана. Показано, что коэффициент диффузии макромолекулярного иона практически на два порядка ниже коэффициентов диффузии минеральных ионов, что обусловлено большим размером полииона.

3 В растворах моногидрохлорида лизина и хлорида хитозана выполняются те же закономерности концентрационных зависимостей вязкости и электропроводности растворов, что и в растворах минеральных электролитов. Однако сильные межионные взаимодействия в растворах этих веществ приводят к тому, что влияние концентрации на измеряемые свойства начинает сказываться в намного более разбавленных растворах, чем это характерно для неорганических солей.

4. Определение величины разности потенциалов на границе катионообменных мембран в смешанных растворах $\text{NaCl} - \text{ХтCl}$, $\text{HCl} - \text{ХтCl}$, $\text{LysHCl} - \text{ХтCl}$ показало следующее.

В системах $\text{МФ-4СК/NaCl} + \text{ХтCl}$, $\text{МК-100/NaCl} + \text{ХтCl}$, $\text{МК-40/NaCl} + \text{ХтCl}$ добавление хлорида хитозана к 0,01 М раствору хлорида натрия вызывает снижение разности потенциалов с увеличением содержания хитозана. Это обусловлено взаимодействием между аминогруппами хитозана и сульфогруппами мембран, которое осуществляется по электростатическому механизму, приводя к блокированию части фиксированных ионов мембран и снижая эффективный заряд их поверхности. Различие в абсолютной величине межфазной разности потенциалов для мембран МФ-4СК, МК-100 и МК-40 обусловлено состоянием поверхности мембран и количеством ионогенных групп, доступных для взаимодействия с поликатионом хитозана.

В системе $\text{МК-40/HCl} + \text{ХтCl}$ потенциалопределяющими являются ионы водорода. В этой системе имеют место два противоположно направленных процесса. Уменьшение концентрации катионов водорода за счет протолитических взаимодействий в системе хлорид хитозана – соляная кислота приводит к увеличению межфазной разности потенциалов с ростом относительного содержания хитозана в растворе. Электростатические взаимодействия поликатиона хитозана с фиксированными ионами мембраны ведут к снижению разности потенциалов. В результате увеличение межфазной разности потенциалов не так велико, как это наблюдается при снижении концентрации соляной кислоты без добавления хитозана.

В системе $\text{МК-40/LysHCl} + \text{ХтCl}$ происходит изменение знака межфазной разности потенциалов на противоположный при превышении концентрации хлорида хитозана над концентрацией моногидрохлорида лизина в 6 раз. Сорбция ионов лизина при насыщении мембраны приводит к дегидратации ионообменного материала. Это вызывает сжатие зерен ионита и увеличение доли участков, заполненных равновесным раствором, а также количества крупных пор. В результате мембрана МК-40 сорбирует большее количество хитозана, чем при равновесии с раствором $\text{NaCl} - \text{ХтCl}$. Блокирование ионогенных групп мембраны поликатионом хитозана с образованием противоположно заряженно-

го слоя происходит не только на поверхности, но и в фазе мембраны, в результате чего достаточно протяженный слой мембраны приобретает анионообменные свойства, и разность потенциалов изменяет знак на противоположный.

5 В результате изучения процесса переноса ионов натрия в присутствии хлорида хитозана через катионообменные мембраны МФ-4СК, МК-100 и МК-40 методом вращающегося мембранного диска установлено следующее

Добавление хитозана к 0,01 М раствору хлорида натрия увеличивает предельную плотность тока и сопротивление системы в предельном состоянии по сравнению с системами, содержащими только раствор хлорида натрия. Дополнительные переносчики тока (катионы водорода) образуются вблизи поверхности мембраны за счет реакции депротонирования катиона хитозана в условиях предельной концентрационной поляризации, в результате которой хитозан переходит в свою основную форму. Произведена количественная оценка параметров данной реакции для мембраны МФ-4СК. Константа скорости реакции имеет величину $k \approx 260\text{с}^{-1}$, толщина реакционного слоя $\delta_p \approx 600 \text{ \AA}$.

6. Предложена схема электродиализной установки для деминерализации раствора хитозана, а также метод контроля предельного состояния на катионообменной мембране со стороны камеры обессоливания. Проведена электродиализная деминерализация раствора хитозана с молекулярной массой 40 кДа. Содержание минеральных примесей удалось снизить в 5 раз, при этом молекулярная масса хитозана практически не изменилась. Предельное удаление примесей в условиях эксперимента достигается за 8 часов процесса, при этом осадкообразование на катионитовых мембранах не наблюдается.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Бобылкина О. В. Определение числа молекул воды, приходящихся на одну молекулу лизина в растворах различных концентраций, с использованием рефрактометрического и гравиметрического методов / О. В. Бобылкина // Химия. Теория и технология – Воронеж, 1999. – Вып. 2 – С. 104 – 107.

2. Новикова Л. А. Перенос воды через мембраны МК-40 и МФ-4СК в электромембранных системах с раствором лизина / Л. А. Новикова, О. В. Бобылкина // Химия. Теория и технология. Воронеж, 2000 – Вып. 4 – С. 32 – 38.

3. Хронопотенциометрия электромембранных систем с аминокислотами / О. В. Бобрешова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы – 2001. – Т. 1, № 1. – С. 30 – 34.

4. Хроногенциометрическое и кондуктометрическое исследование электромембранных систем с аминокислотами / О. В. Бобрешова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы – 2001 – Т. 1, № 2. – С. 178 – 185.

5. Новикова Л. А. Электроосмотический перенос растворителя в электромембранных системах с растворами аминокислот / Л. А. Новикова, О. В. Бобылкина // От фундаментальной науки к новым технологиям тез докл.

международной конференции молодых ученых, Москва – Тверь, 25 – 28 сент 2001 г. – М., 2001. – С. 39 – 40.

6. Хронопотенциометрический метод исследования электроосмоса в системах с ионообменными мембранами и растворами лизина / Л. А. Новикова [и др.] // Электрохимия. – 2002 – Т. 38, № 8. – С. 1016 – 1019

7. Бобылкина О. В. Электропроводность и вязкость водных растворов низкомолекулярного хитозана / О. В. Бобылкина, О. В. Бобрешова, П. И. Кулинцов // Проблемы химии и химической технологии. X межрегион науч.-техн. конф. : материалы докл. – Тамбов, 2003. – С. 294 – 295

8. Электропроводность водных растворов низкомолекулярного хитозана. / О. В. Бобрешова [и др.] // Электрохимия. – 2004 – Т. 40, № 7 – С. 793 – 797.

9. Скачок потенциала на границе мембраны МК-40 в растворах низкомолекулярного хитозана / О. В. Бобылкина [и др.] // Хроматография и хроматографические приборы : тез. докл. Всероссийского симпозиума, Москва, 15 – 19 марта 2004 г. – М., 2004. – С. 213.

10. Физико-химические свойства электромембранных систем и растворов, содержащих низкомолекулярный хитозан / О. В. Бобылкина [и др.] // Мембранная электрохимия. ионный перенос в органических и неорганических мембранах : тез. докл. 30 Всероссийской конференции, Краснодар, 24 – 28 мая 2004 г. – Краснодар, 2004. – С. 3.

11. Физико-химические основы электродиализной деминерализации низкомолекулярного хитозана / О. В. Бобылкина [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004 – Т.4, № 5. – С. 561 – 570

12. Скачок потенциала на границе мембраны МК-40 в растворах хлорида натрия, соляной кислоты и моногидрохлорида лизина с добавкой хитозана / О. В. Бобылкина [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. – Т.4, спец. вып. – С. 217 – 223.

13. Электромембранная деминерализация растворов хитозана / О. В. Бобылкина [и др.] // Мембраны-2004 : тез. докл. Всероссийской конференции, Москва, 4 – 8 октября 2004 г. – М., 2004 – С. 49

14. Определение коэффициента диффузии катиона хитозана в водном растворе методом концентрационной цепи со статическим жидкостным соединением / О. В. Бобылкина [и др.] // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах (“ФАГРАН-2004”) : Материалы II Всероссийской конференции, Воронеж, 10 – 15 октября 2004 г. – Воронеж, 2004. – Т. 2. – С. 525 – 526.

15. Вязкость и электропроводность концентрированных растворов моногидрохлорида лизина / О. В. Бобылкина [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы – 2005 – Т. 5, № 2. – С. 248 – 253

16. Ион-ионные взаимодействия и перенос в электромембранных системах с растворами хитозана / О. В. Бобылкина [и др.] // Ионный перенос в органических и неорганических мембранах : тез. докл. 31 Российской конференции-школы с международным участием, Краснодар, 17 – 20 мая 2005 г. – Краснодар, 2005 – С. 18 – 19

17 Электрогранспортные свойства вязких растворов моногидрохлорида лизина и хлорида хитозана / О. В. Бобылкина [и др.] // Физико-химические основы новейших технологий XXI века : тез. докл. Всероссийской конференции, Москва, 30 мая - 4 июня 2005 г. – М., 2005 – Т. 1. – С. 227

18 Предельные плотности тока в системах с мембраной МФ-4СК и смешанными растворами хлорид натрия – хлорид хитозана / О. В. Бобылкина [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы – 2005 – Т. 5, № 5 – С. 673 – 678

Формат бумаги 60х84 $\frac{1}{16}$, Объем 1.5 п. л.
Тираж 80 Заказ № 601

Отпечатано с готового оригинала-макета в типографии ВГУ
394000, г. Воронеж, ул. Пушкинская, 3

3

4

5

6

№ 17876

РНБ Русский фонд

2006-4
17632