

На правах рукописи

Новикова Людмила Анатольевна



**ИОННЫЙ ПЕРЕНОС И РАВНОВЕСИЕ В
ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ С РАСТВОРАМИ
АМИНОКИСЛОТ**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж - 2003

Работа выполнена в Воронежском государственном университете

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор
Бобрешова Ольга Владимировна

Официальные оппоненты - доктор химических наук, профессор
Кравченко Тамара Александровна

кандидат физико-математических наук,
Лакеев Сергей Георгиевич

Ведущая организация - Московский государственный университет им. М.В.
Ломоносова

Защита состоится "16" октября 2003 года в 14 час. 00 мин. на заседании
диссертационного совета Д.212.038.08 по химическим наукам при
Воронежском государственном университете по адресу:

394006, Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 243.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского
госуниверситета.

Автореферат разослан "15" сентября 2003 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

Семенова

Семенова Г.В.

2003-A
14078

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Аминокислоты являются органическими амфолитами, электрохимическое поведение которых во многом определяется величиной рН среды. Взаимодействия цвиттер-ионов аминокислот с ионами водорода или гидроксила приводят к одновременному присутствию в растворе цвиттер-ионов, катионов и анионов аминокислоты, ионов H^+ и OH^- , количественные соотношения, между которыми определяются типом аминокислоты.

Теория электромембранных процессов с участием амфолитов в настоящее время является недостаточно разработанной из-за сложного полиионного состава растворов аминокислот, а также способности аминокислот к электрохимическим превращениям не только в растворе, но и в мембране. Это препятствует пониманию механизма процессов в электромембранных системах (ЭМС), то есть системах, включающих ионообменные мембраны и растворы электролитов, в частности амфолитов.

Большинство имеющихся в литературе исследований посвящены изучению сорбции и ионного обмена аминокислот, в основном, в системах ионообменная смола-раствор аминокислоты, в то время как в системах с ионообменными мембранами явления сорбции и десорбции аминокислот детально не изучены.

Несмотря на имеющиеся исследования процессов диффузии и миграции аминокислот в системах с ионообменными мембранами, отсутствуют данные о ионном составе и электропроводящих свойствах ионообменных мембран, приведенных в равновесие с водными растворами аминокислот различных классов: кислых, нейтральных и основных.

Ряд исследований свидетельствует о том, что электромассопереносу аминокислот через ионообменные мембраны сопутствует реакция их протонирования/депротонирования, протекающая на границе мембрана-раствор. Однако сведения о свойствах индивидуальных межфазных границ в настоящее время отсутствуют.

Получение сведений о ионном составе и электропроводящих свойствах ионообменных мембран в водных растворах аминокислот, а также процессах в области границ в изучаемых электромембранных системах является необходимым для разработки высокоэффективных, экологически безопасных технологий разделения и очистки аминокислот.

Работа выполнялась в соответствии с координационным планом Научного совета РАН по адсорбции и хроматографии на 2000-2004 г. (тема 2.15.11.2. "Разработка физико-химических мембранно-сорбционных методов деминерализации и разделения многокомпонентных аминокислотных смесей, предочистки и обессоливания природных вод"), программой Министерства образования РФ "Научные исследования Высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники" по теме "Разработка малоотходных мембранно-сорбционных технологий очистки и

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 1003 акт 564

концентрирования L-аминокислот для пищевой промышленности и медицины” (Проект 203.05.02.001 на 2001-2002 г.).

Цель работы: исследование ионного состава и электропроводящих свойств ионообменных мембран в водных растворах аминокислот различных классов, а также равновесия на межфазных границах изучаемых электромембранных систем.

В соответствии с указанной целью были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать электрическую проводимость катионообменных и анионообменных мембран в растворах аминокислот различных классов (кислых, нейтральных и основных) в отсутствие необменно сорбированного электролита.
2. Определить ионный состав исследуемых мембран в аминокислотных формах.
3. Оценить величину потенциалов Доннана в системах катионообменная мембрана-раствор аминокислоты.
4. Исследовать электроосмотический перенос воды через катионообменные мембраны в процессе электротранспорта лизина.

Научная новизна. Для исследования электромембранных систем с растворами аминокислот привлечен контактный метод полосы с подвижным электродом, позволивший впервые определить электропроводность мембран, приведенных в равновесие с растворами аминокислот, в дистиллированной воде, то есть в отсутствие необменно сорбированного электролита.

Установлено изменение ионного состава мембран в процессе десорбции аминокислот с учетом равновесной реакции протонирования/депротонирования цвиттер-ионов аминокислот в фазе мембран, влияющей на формирование ионного состава.

Определен ионный состав катионообменных мембран МК-40, приведенных в равновесие с растворами аминокислот различных классов и отмытых водой. На основе проведенных измерений и их анализа показано, что катионообменные мембраны МК-40 в системах с кислыми аминокислотами (аспарагиновая и глутаминовая кислоты) находятся преимущественно в водородной форме.

В системах с растворами нейтральных аминокислот (глицин, фенилаланин) ионный состав мембраны МК-40 определяется совместным присутствием ионов водорода и катионов аминокислоты. Ионный состав катионообменной мембраны МК-40 в лизиновой (основная аминокислота) форме обеспечивается преимущественно двухзарядными катионами лизина.

Рассчитаны значения концентрационной константы равновесия реакции протонирования цвиттер-ионов аминокислот в катионообменных мембранах.

Разработан новый метод измерения Доннановского скачка потенциала в электромембранной системе с одинаковой концентрацией раствора по обе

стороны исследуемой мембраны (то есть в отсутствие диффузионного потенциала).

Обнаружено, что ионы глутаминовой кислоты и глицина не участвуют в формировании Доннановской разности потенциалов, в то время как в системах с растворами лизина и аргинина потенциалопределяющими ионами на границе катионообменная мембрана/раствор являются катионы аминокислот.

Предложен новый метод хронопотенциометрического изучения электроосмотического переноса воды в электромембранной системе, содержащей раствор аминокислоты. Для оценки электроосмотического переноса воды через катионообменные мембраны при электротранспорте лизина поставлена и решена электродиффузионная задача с учетом конвективного переноса растворителя в исследуемой электромембранной системе. На основе сопоставления расчетных и экспериментальных значений переходного времени в электромембранных системах с катионообменными мембранами МК-40, МФ-4СК и растворами моногидрохлорида лизина рассчитаны значения электроосмотической проницаемости мембран и числа переноса воды через мембраны.

Практическая значимость. В процессе электродиализной конверсии моногидрохлорида лизина в гидрат лизина обнаружен значительный электроосмотический перенос воды через катионообменные мембраны различной природы. Предложены рекомендации по использованию перфторированных катионообменных мембран, как наименее электроосмотически проницаемых, в технологических процессах разделения и очистки аминокислот.

На защиту выносятся:

1. Комплекс физико-химических характеристик электромембранных систем, содержащих растворы аминокислот: электропроводность, ионный состав, константы равновесия реакции протонирования цвиттер-ионов аминокислот в мембранах.
2. Концепция определяющей роли реакции протонирования цвиттер-ионов аминокислот в формировании ионного состава мембраны.
3. Новый метод оценки потенциала Доннана на границе катионообменная мембрана-раствор аминокислоты.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы доложены на Международной конференции "Мембранные и сорбционные процессы" (г. Краснодар, 2000), 8 Региональной конференции "Проблемы химии и химической технологии" (г. Воронеж, 2000), 9 региональной научно-технической конференции "Проблемы химии и химической технологии" (г. Тамбов, 2001), Всероссийской научной конференции "Мембраны 2001" (г. Москва), Международной конференции молодых ученых "От фундаментальной науки к новым технологиям" (г. Москва, Тверь, 2001),

Международном конгрессе по мембранам и мембранным процессам "ICOM 2002" (г. Тулуза, Франция), I Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах" (г. Воронеж, 2002), Международном симпозиуме к 100-летию хроматографии (г. Москва, 2003), IV Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (г. Саратов, 2003), научных сессиях ВГУ (2000-2003).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 20 работ, из них 3 в журнале "Электрохимия".

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы (160 наименований), трех приложений. Работа изложена на 129 стр., содержит 14 рисунков, 10 таблиц.

Автор выражает благодарность к.х.н. П.И. Кулинцову за участие в проведении эксперимента и обсуждении результатов, и к.х.н. И.В. Аристову за помощь в обработке экспериментальных результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Обзор литературы. Проведен обзор и анализ имеющихся в литературе сведений о физико-химических свойствах растворов аминокислот и ионообменных материалов, а также процессов переноса в электромембранных системах с аминокислотами. Обнаружено, что информация, позволяющая систематизировать ионный состав и электропроводящие свойства ионообменных мембран, приведенных в равновесие с растворами аминокислот различных классов (кислых, нейтральных, основных), отсутствует.

Несмотря на то, что электроперенос аминокислот через ионообменные мембраны сопровождается реакцией их протонирования/депротонирования на границе мембрана-раствор, сведения о свойствах индивидуальных межфазных границ в настоящее время не достаточно.

В литературе приводятся данные о возникновении значительного электроосмотического переноса растворителя при электротранспорте аминокислот через ионообменные мембраны. Однако детально данное явление не изучено.

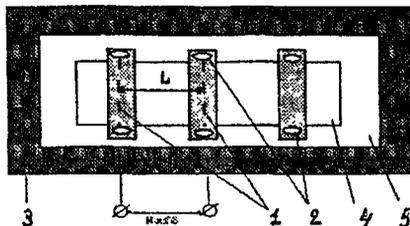
Глава 2. Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования выбраны аминокислоты различных классов: кислые – аспарагиновая и глутаминовая кислоты; нейтральные – глицин, фенилаланин, тирозин, лейцин; основные – лизин, аргинин; а также ионообменные мембраны: катионообменные мембраны марок МК-40, МФ-4СК, Карбофлен и анионообменные мембраны марки МА-4ИИ.

Для исследования электрической проводимости ионообменных мембран в

аминокислотных формах привлечен контактный метод полосы с подвижным электродом (рис.1), который впервые позволил определить электропроводность мембраны, приведенной в равновесие с раствором аминокислоты, в дистиллированной воде, то есть в отсутствие необменно сорбированного электролита.

Рис.1. Схема ячейки для измерения электропроводности мембран методом полосы (вид сверху):

- 1 - электроды; 2 - винты;
- 3 - корпус ячейки; 4 - мембрана;
- 5 - дистиллированная вода.

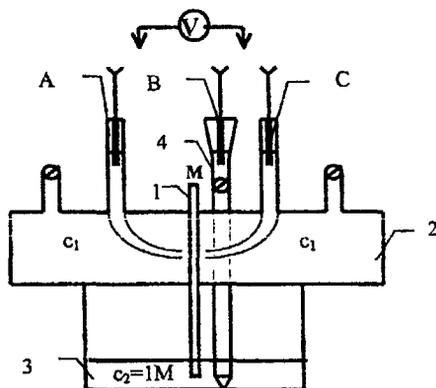


При определении статической обменной емкости катионообменных мембран в водородной и аминокислотных формах концентрацию растворов электролитов определяли с использованием титриметрического (минеральные электролиты, аспарагиновая и глутаминовая кислоты) и фотометрического (фенилаланин, глицин, лизин) методов.

Измерение Доннановской разности потенциалов в системах с катионообменными мембранами МК-40, МФ-4СК и растворами хлоридов минеральных электролитов и аминокислот проводилось в оригинальной ячейке (рис.2) с одинаковой концентрацией раствора по обе стороны исследуемой мембраны. Разность потенциалов между А-В или С-В электродами соответствовала разности потенциалов Доннана на левой или правой границах мембраны.

Рис.2. Схема ячейки для измерения межфазной разности потенциалов:

- 1 - катионообменная мембрана;
 - 2 - равновесный раствор, c_1 ;
 - 3 - равновесный раствор, $c_2=1M$;
 - 4 - электролитический ключ;
- А, В, С - хлорсеребряные электроды.



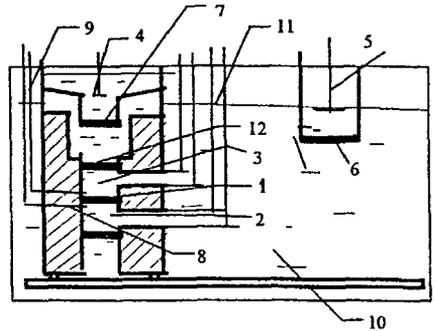
Исследование электроосмотического переноса растворителя проводилось при конверсии моногидрохлорида лизина в гидрат лизина в четырех камерном электродиализаторе с чередующимся расположением ионообменных мембран в интервале плотности тока $2-20 \text{ mA/cm}^2$.

Хронопотенциометрическое исследование систем с катионообменными мембранами и растворами моногидрохлорида лизина проводилось в ячейке (рис.3) с горизонтально-расположенной мембраной в отсутствие свободно-

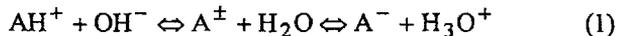
конвективного течения раствора электролита.

Рис.3. Ячейка для проведения хронопотенциометрических исследований:

1 – исследуемая мембрана; 2 - камера обессоливания; 3 - камера концентрирования; 4 – катод; 5 – анод; 6, 7 – анионообменные и катионообменные мембраны; 8, 9 – зонды (серебряные); 10, 11 – рабочий раствор; 12 – катионообменные мембраны.



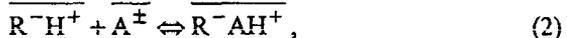
Глава 3. Ионный состав и электропроводящие свойства электромембранных систем с растворами аминокислот. Особенностью систем, содержащих растворы аминокислот, является способность молекул аминокислот к электрохимическим превращениям. Взаимодействия цвиттер-ионов аминокислот с ионами водорода или гидроксила приводят к одновременному присутствию в растворе цвиттер-ионов, катионов и анионов аминокислоты,



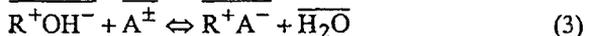
при этом величина pH раствора изменяется в широком интервале (от pH=3 для аспарагиновой и глутаминовой кислот, до pH=11 - для аргинина).

При рассмотрении систем ионообменная мембрана-раствор аминокислоты превращения ионных форм аминокислоты наблюдаются не только в растворе, но и в мембране.

В фазе катионообменной мембраны в исходной водородной форме, выступающей в качестве донора протонов, протекает реакция протонирования цвиттер-ионов аминокислоты:



Анионообменная мембрана является донором гидроксил-ионов, поэтому в ее фазе протекает реакция депротонирования цвиттер-ионов аминокислот:



Протекание реакций (2) и (3) приводит к неопределенности в отношении ионного состава мембран, а, следовательно, и их электропроводящих свойств, которые будут определяться концентрациями протонов, катионов и цвиттер-ионов аминокислоты (в случае катионообменной мембраны), и концентрациями гидроксил-ионов, анионов и цвиттер-ионов (в случае анионообменной мембраны).

Электропроводность ионообменных мембран в аминокислотных формах

На рис. 4 представлены экспериментальные значения удельной электропроводности катионообменных и анионообменных мембран в H^+ -, OH^- - и аминокислотных формах отмытых в дистиллированной воде.

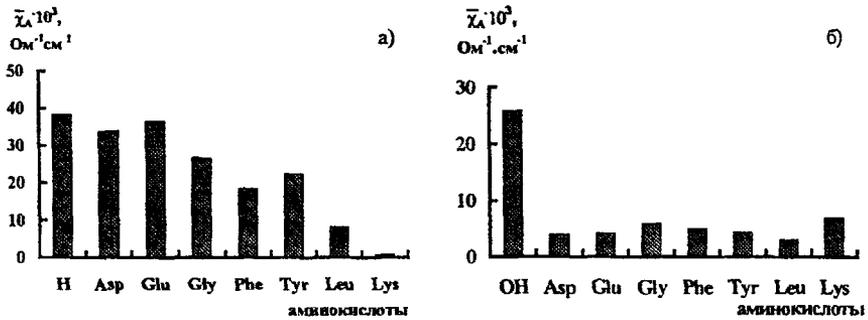


Рис.4. Электропроводность ионообменных мембран в H^+ -, OH^- - и аминокислотных формах: а) МК-40; б) МА-41И.

Для корректной интерпретации экспериментальных данных мы попытались классифицировать электротранспорт в системах ионообменная мембрана – раствор аминокислоты, вводя отношение электропроводности ионообменной мембраны в аминокислотной форме, $\overline{\chi}_A$, к электропроводности мембраны в исходной форме (водородной или гидроксильной соответственно) $\overline{\chi}$:

$$\alpha = \frac{\overline{\chi}_A}{\overline{\chi}} = \frac{\overline{U}_{H^+} \overline{C}_{H^+} + \overline{U}_{AN^+} \overline{C}_{AN^+}}{\overline{U}_{H^+} \Omega} = 1 - \beta(1 - \gamma), \quad \beta = \frac{\overline{C}_{AN^+}}{\Omega}, \quad \gamma = \frac{\overline{U}_{AN^+}}{\overline{U}_{H^+}} \quad (4)$$

где $\Omega = \overline{C}_{H^+} + \overline{C}_{AN^+}$ - концентрация противоионов в катионообменной мембране; $\overline{U}_{H^+}, \overline{U}_{AN^+}$ - подвижности протонов и катионов аминокислоты в мембране; $\overline{C}_{H^+}, \overline{C}_{AN^+}$ - концентрации протонов и катионов аминокислоты в мембране.

Для систем с анионообменной мембраной и раствором аминокислоты получено аналогичное уравнение, связывающее электропроводность мембраны в аминокислотной и гидроксильной формах.

Уравнение (4) получено в предположении отсутствия в мембране necessarily сорбированного электролита, что экспериментально достигается использованием для кондуктометрических измерений метода полосы.

Результаты экспериментального определения α представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Значения величины α для ионообменных мембран в аминокислотных формах

Мембрана	Аминокислоты						
	Asp	Glu	Gly	Phe	Tyr	Leu	Lys
МК-40	0,88	0,95	0,69	0,48	0,58	0,21	0,02
МФ-4СК	1,02	-	0,64	0,27	-	-	0,06
МА-41И	0,15	0,16	0,22	0,19	0,16	0,11	0,26

Из уравнения (4) следует, что если концентрация заряженных ионов аминокислоты в фазе мембраны мала, то есть $\beta \rightarrow 0$, то величина α будет близка к единице. В этом случае проводимость ионообменной мембраны обеспечивается преимущественно минеральными противоионами (водородными или гидроксильными). Этому случаю, согласно данным таблицы 1, соответствуют ЭМС, содержащие катионообменные мембраны и кислые аминокислоты (аспарагиновая и глутаминовая кислоты).

Если мембрана полностью переходит в аминокислотную ионную форму, то есть $\beta \rightarrow 1$, тогда $\alpha = \gamma$. С учетом того, что подвижности водородных и гидроксильных ионов намного выше (на порядок и более), чем подвижности ионов аминокислот, величина $\alpha \ll 1$. Этому случаю соответствуют системы, содержащие катионообменные мембраны, приведенные в равновесие с растворами лизина (основной аминокислоты), а также анионообменные мембраны, приведенные в равновесие с растворами всех исследуемых аминокислот.

В системах с катионообменными мембранами и нейтральными аминокислотами (глицин, фенилаланин, тирозин, лейцин) α принимает промежуточные значения $0 < \alpha < 1$, что свидетельствует о совместном присутствии ионов аминокислот и протонов в катионообменных мембранах (смешанная аминокислотно-минеральная ионная форма). В таких системах, по-видимому, перенос электричества будет осуществляться совместно как протонами, так и катионами аминокислот.

Для того, чтобы сделать заключение об основных типах ионных переносчиков электричества в ЭМС с растворами аминокислот была проведена количественная оценка ионного состава мембран в аминокислотных формах в отсутствие необменно сорбированного электролита.

Десорбция аминокислот ионообменными мембранами

В процессе установления равновесия между мембраной, предварительно насыщенной аминокислотой, и дистиллированной водой происходит десорбция необменно сорбированной аминокислоты. При этом обнаруживаются изменения в электропроводности как мембраны, так и раствора.

В системах с катионообменными мембранами, предварительно приведенными в равновесие с растворами кислых аминокислот (аспарагиновая и глутаминовая кислоты), существенное изменение электропроводности раствора было вызвано десорбцией не только necessarily сорбированных цвиттер-ионов аминокислоты, но также и цвиттер-ионов, образовавшихся в результате смещения равновесия реакции протонирования (2) влево.

В ходе установления равновесия между катионообменными мембранами, насыщенными растворами нейтральных аминокислот (глицин, фенилаланин), и дистиллированной водой происходило увеличение электропроводности мембраны, обусловленное депротонированием катионов аминокислот с образованием протонов и цвиттер-ионов в результате смещения равновесия реакции (2) влево.

В ЭМС с катионообменными мембранами, приведенными в лизиновою форму (основная аминокислота), не наблюдалось десорбции аминокислоты, в то время как из фазы анионообменных мембран наблюдалась десорбция лизина в результате смещения равновесия реакции депротонирования (3) в фазе анионообменной мембраны в сторону образования цвиттер-ионов.

В системах с анионообменными мембранами, приведенными в равновесие с растворами кислых и нейтральных аминокислот, десорбция аминокислот не наблюдалась.

Ионный состав катионообменных мембран в аминокислотных формах

Определение концентрации катионов аминокислоты в мембране проводилось по уравнению, полученному из выражения (4):

$$\overline{C}_{\text{АН}^+} = \frac{1 - \alpha}{1 - \gamma} \Omega \quad (5)$$

Определив из независимых экспериментов величины обменной емкости мембраны в водородной и аминокислотных формах, мы рассчитали концентрации протонов и цвиттер-ионов в мембране:

$$\overline{C}_{\text{H}^+} = \Omega_{\text{H}^+} - \overline{C}_{\text{АН}^+} \quad (6)$$

$$\overline{C}_{\text{A}^\pm} = \Omega_{\text{A}} - \overline{C}_{\text{АН}^+} \quad (7)$$

Рассчитав равновесные ионные концентрации по (5)-(7), проводили оценку концентрационной константы равновесия реакции протонирования цвиттер-ионов аминокислот в мембранах K_p^c .

В таблице 2 представлены результаты количественной оценки ионного состава мембраны МК-40, предварительно насыщенной растворами кислых аминокислот, и находящейся в равновесии с дистиллированной водой.

Таблица 2.

Ионный состав мембраны МК-40 в формах аспарагиновой и глутаминовой кислот в равновесии с водой

Аминокислота	Концентрация ионов, ммоль/см ³			$\beta = \frac{C_{\text{АН}^+}}{\Omega}, \%$	$\overline{K_p^c},$ см ³ /ммоль
	АН ⁺	H ⁺	A [±]		
Asp	0,30	1,67	1,20	15,20	0,15±0,04
Glu	0,15	1,82	1,20	8,00	0,07±0,02

Из таблицы 2 следует, что ионный состав катионообменной мембраны МК-40 в системах с кислыми аминокислотами определяется преимущественно ионами H⁺. Равновесие реакции протонирования (2) в данном случае смещено в сторону образования цвиттер-ионов аминокислот, о чем свидетельствуют низкие значения константы $\overline{K_p^c}$.

Ионный состав катионообменной мембраны МК-40 в формах глицина и фенилаланина, находящейся в равновесии с водой, представлен в таблице 3.

Таблица 3.

Ионный состав мембраны МК-40 в формах глицина и фенилаланина в равновесии с водой

Аминокислота	Концентрация ионов, ммоль/см ³			$\beta = \frac{C_{\text{АН}^+}}{\Omega}, \%$	$\overline{K_p^c},$ см ³ /ммоль
	АН ⁺	H ⁺	A [±]		
Gly	0,66	1,31	1,54	33,50	0,32±0,08
Phe	1,06	0,91	1,01	53,75	1,16±0,32

Как следует из таблицы 3, заметный вклад в ионный состав катионообменной мембраны вносят катионы нейтральных аминокислот наряду с протонами. Увеличение доли катионов нейтральных аминокислот в мембране МК-40 может быть обусловлено смещением равновесия реакции протонирования (2) в сторону образования катионов аминокислот. В результате этого в системах с нейтральными аминокислотами происходит повышение значений $\overline{K_p^c}$ по сравнению с системами, содержащими кислые аминокислоты.

Для сравнения аналогичные измерения и расчеты были проведены для катионообменной мембраны МК-40, находящейся в равновесии с 0,1 М растворами глицина и фенилаланина, то есть без отмывки мембран в дистиллированной воде. После установления равновесия с растворами нейтральных аминокислот ионный состав катионообменных мембран определяется преимущественно катионами аминокислот. Равновесие реакции протонирования (2) в этом случае практически полностью смещено в сторону образования катионов аминокислот, что приводит к существенному увеличению $\overline{K_p^c}$.

Отсутствие десорбции ионов лизина при установлении равновесия между образцом катионообменной мембраны в лизиновой форме и дистиллированной водой, а также низкие значения отношения электропроводностей мембраны в аминокислотной и водородной формах $\alpha = 0,02$ (таблица 1), позволяют сделать вывод о том, что противоионами катионообменной мембраны МК-40 являются катионы лизина. Кроме того, величины обменной емкости катионообменной мембраны в лизиновой форме, определенные нами экспериментально, а также известные из литературы, составляют приблизительно половину обменной емкости мембраны в водородной форме. Это обстоятельство свидетельствует об образовании преимущественно двухзарядных катионов лизина в катионообменных мембранах в результате протекания реакции протонирования. Величина константы равновесия \overline{K}_p^c должна в этом случае стремиться к бесконечности, поскольку концентрация протонов в мембране стремится к нулю.

Экспериментальное исследование систем с мембранами МФ-4СК и растворами аминокислот, показало, что их ионный состав и электропроводящие свойства находятся в качественном согласии с результатами, полученными для ЭМС с мембранами МК-40.

На основании данных о ионном составе катионообменных мембран, приведенных в равновесие с растворами аминокислот различных классов (кислых, нейтральных, основных), нами сделано заключение об основных типах переносчиков электричества в ЭМС с растворами аминокислот.

А именно: кислые аминокислоты (аспарагиновая и глутаминовая кислоты) не участвуют в переносе электричества через катионообменные мембраны, тогда как в мембранах, находящихся в равновесии с растворами нейтральных аминокислот (глицин, фенилаланин) наблюдается совместное участие в переносе электричества как ионов водорода, так и катионов аминокислот. Перенос электричества в катионообменных мембранах, приведенных в равновесие с растворами лизина (основной аминокислоты), осуществляется двухзарядными катионами лизина.

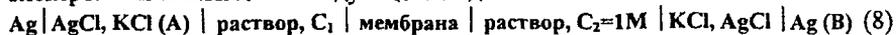
В системах с анионообменными мембранами, в независимости от типа аминокислоты, перенос электричества обеспечивается преимущественно анионами аминокислот.

Глава 4. Потенциал Доннана в системах катионообменная мембрана-раствор аминокислоты. Величина разности потенциалов на границе ионообменной мембраны и раствора электролита (Доннановский потенциал) определяет селективность мембраны по отношению к противоионам. Однако экспериментальная оценка Доннановского потенциала до сих пор была осложнена влиянием диффузионных процессов на значения измеряемых величин.

В данной работе разработан новый метод измерения Доннановского скачка потенциала в ЭМС с одинаковой концентрацией раствора по обе

стороны исследуемой мембраны (измерительная ячейка представлена на рис. 2).

Разность потенциалов на границе между ионообменной мембраной (катионообменной) и раствором электролита определялась в электрохимической цепи следующего вида:



Общая ЭДС такой цепи складывается из разности потенциалов на каждой межфазной границе:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{p1}}^{\text{A}} + \Delta\varphi_{\text{M}}^{\text{p1}} + \Delta\varphi_{\text{p2}}^{\text{M}} + \Delta\varphi_{\text{B}}^{\text{p2}} + \Delta\varphi_{\text{diff}} \quad (9)$$

где $\Delta\varphi_{\text{p1}}^{\text{A}}$ - разность потенциалов на границе электрод А - раствор, C_1 ; $\Delta\varphi_{\text{M}}^{\text{p1}}$ - разность потенциалов на границе раствор, C_1 - мембрана; $\Delta\varphi_{\text{p2}}^{\text{M}}$ - разность потенциалов на границе мембрана-раствор, C_2 ; $\Delta\varphi_{\text{B}}^{\text{p2}}$ - разность потенциалов на границе раствор, C_2 -электрод В; $\Delta\varphi_{\text{diff}}$ - диффузионный потенциал в мембране.

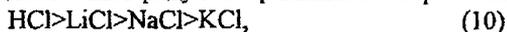
Мы полагаем, что определяющий вклад в общую разность потенциалов вносит разность потенциалов на границе мембрана-раствор, C_1 , $\Delta\varphi_{\text{M}}^{\text{p1}}$, в то время как вклад разности потенциалов на других границах будет незначительным.

Экспериментальные наблюдения показали, что диффузия концентрированного раствора ($\text{C}_2=1\text{M}$) вдоль мембраны длиной ~ 8 см является бесконечно медленной (по сравнению со временем, затраченным на проведение измерений). В связи с этим при измерении разности потенциалов в ячейке, изображенной на рис. 2, влиянием диффузионных процессов можно пренебречь.

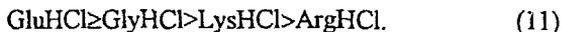
Доннановская разность потенциалов в системах с катионообменными мембранами и растворами хлоридов минеральных компонентов и аминокислот

Экспериментально полученные значения Доннановской разности потенциала в системах с катионообменными мембранами МК-40 и МФ-4СК, находящимися в равновесии с растворами минеральных электролитов и аминокислот, представлены в таблице 4.

Как следует из таблицы 4, происходит снижение величины Доннановской разности потенциалов как в ряду минеральных электролитов



так и в ряду аминокислот



Ряд значений разности потенциалов, образованный минеральными электролитами, соответствует известной последовательности, в которой происходит снижение радиусов гидратированных атомов щелочных

металлов. Кроме того, в этом же ряду происходит увеличение селективности катионообменника.

Таблица 4.

Доннановская разность потенциалов в системах катионообменная мембрана-раствор электролита, $\Delta\varphi$, мВ

Мембрана	МК-40		МФ-4СК	
Раствор	Концентрация, моль/л			
	0,01	0,1	0,01	0,1
HCl	130,1±2,7	71,4±8,1	122,8±11,1	79,1±7,7
LiCl	115,2±2,1	55,5±9,7	108,5±9,9	59,2±12,3
KCl	106,1±1,3	52,3±1,5	105,5±8,7	53,3±5,3
NaCl	111,5±0,6	55,9±2,9	106,2±9,3	53,3±5,0
GluHCl	98,1±5,7	-	-	-
GlyHCl	95,9±7,4	-	-	-
LysHCl	45,5±6,7	17,8±5,1	59,2±2,7	17,3±6,1
ArgHCl	40,0±0,7	-	-	-

Наименьшее значение разности потенциалов обнаружено для мембран, находящихся в равновесии с растворами хлоридов основных аминокислот – лизина и аргинина, в то время как в системах с хлоридами глицина и глутаминовой кислоты значения Доннановской разности потенциалов близки к соответствующим значениям в системах с минеральными электролитами. Значения pH растворов GlyHCl и GluHCl соответствуют кислой области шкалы pH (2,3), тогда как pH растворов LysHCl и ArgHCl является нейтральным (pH=5,5). Следовательно, потенциалопределяющими ионами в системах с хлоридами глицина и глутаминовой кислоты являются, по-видимому, преимущественно ионы водорода, в результате чего в системе устанавливается смешанный потенциал, значение которого близко к значению в чистом растворе HCl. В системах с растворами LysHCl и ArgHCl концентрация ионов водорода незначительна, поэтому разность потенциалов на межфазной границе определяется преимущественно катионами лизина.

Ряд (11) совпадает с известной последовательностью, в которой влагоемкость катионообменника снижается, а селективность по отношению к аминокислотам увеличивается.

Зависимость величины Доннановской разности потенциалов от типа электролита в системах с мембранами МФ-4СК менее выражена, что, по-видимому, связано с низкой влагоемкостью этих мембран.

Доннановская разность потенциалов в системах катионообменная мембрана - раствор минерального компонента и аминокислоты

Для того чтобы выяснить влияние реакции протонирования (2) на величину Доннановского скачка потенциала были исследованы системы с растворами, содержащими минеральный компонент и аминокислоту, находящуюся в цвиттер-ионной форме. В таблице 5 представлены значения

разности потенциалов на границе катионообменной мембраны МК-40 и смешанных растворов 0,01 М NaCl + аминокислота.

Таблица 5.

Доннановская разность потенциалов в системах катионообменная мембрана МК-40- 0,01 М раствор NaCl + аминокислота, $\Delta\phi$, мВ

х, моль/л	0,01 М NaCl + х М Glu	0,01 М NaCl + х М Gly	0,01 М NaCl + х М Lys
0	111,5±0,6	111,5±0,6	111,5±0,6
0,005	109,3±5,2	108,4±10,7	100,0±5,5
0,01	110,1±2,4	106,5±9,6	90,7±5,3
0,05	-	109,1±9,3	90,5±4,9
0,1	-	111,1±10,2	85,3±5,2

В системах с растворами 0,01 М NaCl+Gly и 0,01 М NaCl+Glu значения разности потенциалов близки к соответствующим значениям в системах с чистым раствором NaCl и практически не зависят от концентрации аминокислот. Это свидетельствует о том, что потенциалопределяющими ионами в данном случае являются, по-видимому, катионы натрия.

В системах с мембраной МК-40 и растворами 0,01 М NaCl+Lys обнаружено снижение значений Доннановской разности потенциалов по сравнению с величиной, полученной в системах с чистым раствором 0,01 М NaCl. Это свидетельствует о существенном вкладе ионов лизина в формирование разности потенциалов на границе с катионообменной мембраной, которая проявляет повышенное сродство к катионам лизина.

В таблице 6 представлены значения разности потенциалов Доннана в системах катионообменная мембрана МК-40-0,01 М раствор аминокислоты + HCl.

Таблица 6.

Доннановская разность потенциалов в системах катионообменная мембрана МК-40 - 0,01 М раствор аминокислоты + HCl, $\Delta\phi$, мВ

с(HCl), моль/л	HCl	0,01 М Glu + HCl	0,01 М Gly + HCl	0,01 М Lys + HCl
10 ⁻³	195±12	140,2±4,8	174,2±5,9	81,8±6,5
10 ⁻⁴	236±10	140,6±5,3	200,0±6,8	88,9±10,5
10 ⁻⁵	247±20	156,5±6,2	205,5±8,0	85,9±12,6

Как следует из таблицы 6, значения межфазной разности потенциалов в системах с мембраной МК-40 и растворами глицина близки к соответствующим значениям в системах с чистыми растворами соляной кислоты. Это свидетельствует о том, что потенциалопределяющими ионами на границе ионообменная мембрана - раствор в данном случае являются ионы водорода.

Более высокая концентрация H⁺-ионов в растворах глутаминовой кислоты (рН~3) по сравнению с растворами глицина (рН~5,5) приводит к более низким значениям разности потенциалов на границе мембраны МК-40 и раствора глутаминовой кислоты.

Системы с растворами лизина характеризуются более низкими значениями межфазной разности потенциалов. Это свидетельствует о том, что потенциалопределяющими ионами в данном случае являются ионы лизина, участвующие на межфазной границе в реакции протонирования/депротонирования.

Глава 5. Электроосмотический перенос воды при электротранспорте лизина через катионообменные мембраны. В процессе электродиализной конверсии химически чистого гидрата лизина из соли - моногидрохлорида обнаружен значительный электроосмотический перенос воды. Зависимость электроосмотической проницаемости мембран от плотности тока представлена на рис. 5.

Как видно из рисунка 5, наиболее электроосмотически проницаемой является мембрана МК-40, а наименее - мембрана Карбофлен. При этом электроосмотическая проницаемость мембран МФ-4СК и Карбофлен практически не зависит от плотности тока, тогда как для мембраны МК-40 несколько снижается с увеличением плотности тока.

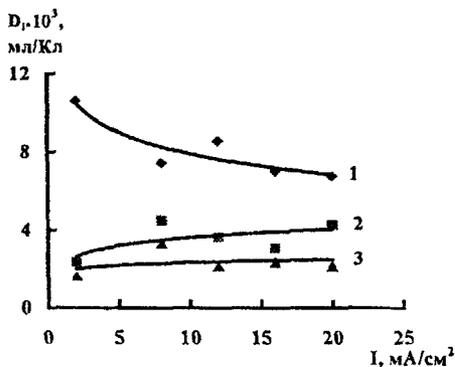


Рис.5. Зависимость электроосмотической проницаемости мембран от плотности тока: 1 - МК-40; 2 - МФ-4СК; 3 - Карбофлен.

Различие в поведении мембран, по-видимому, связано с их природой и структурой. Гидрофобная природа и гомогенная структура перфорированных мембран МФ-4СК и Карбофлен обуславливают меньший перенос растворителя, по сравнению с гетеропористой и гидрофильной мембраной МК-40.

Хронопотенциометрическое исследование электроосмотического переноса воды в системах с катионообменными мембранами и растворами лизина

Для количественной оценки электроосмотического переноса воды через ионообменные мембраны адаптирован хронопотенциометрический метод

исследования ЭМС, первоначально разработанный для систем с минеральными электролитами.

Значения переходного времени, $\tau_{\text{эсп.}}^*$, полученные при исследовании ЭМС с растворами лизина, существенно превосходят значения τ^* , которые были рассчитаны по уравнению, описывающему электромассоперенос ионов Na^+ через катионообменную мембрану. Для объяснения различия $\tau_{\text{эсп.}}^*$ и τ^* поставлена и решена электродиффузионная задача с учетом конвективного переноса растворителя в ЭМС. Используя полученное выражение для пространственно-временного распределения концентрации, мы определили значения скорости движения растворителя, электроосмотической проницаемости мембран и чисел переноса воды в ЭМС с катионообменными мембранами МК-40, МФ-4СК и растворами моногидрохлорида лизина.

Зависимость чисел переноса воды в ЭМС от концентрации раствора моногидрохлорида лизина показана на рис.6.

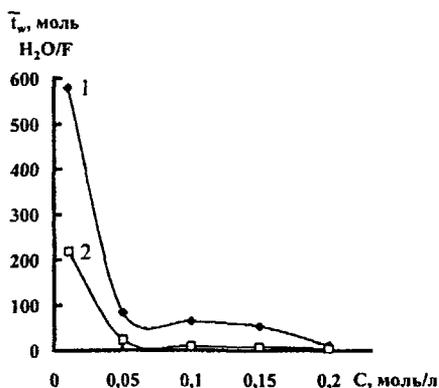


Рис.6. Концентрационная зависимость чисел переноса воды через мембраны МК-40 и МФ 4СК в растворах моногидрохлорида лизина:
1 - МК-40, 2 - МФ-4СК.

Существенно более высокий электроосмотический перенос воды через мембрану МК-40 по сравнению с мембраной МФ-4СК адекватно объясняется различием природы и структуры мембран.

Гетеропористые гидрофильные мембраны МК-40 обезвоживаются с увеличением концентрации раствора, что подтверждено характером концентрационной зависимости удельной электропроводности этих мембран. В результате этого перенос воды через мембрану МК-40 снижается с ростом концентрации раствора и ограничивается ее влагоемкостью.

В отличие от мембран МК-40, удельная электропроводность мембран МФ-4СК практически не зависит от концентрации равновесного раствора. Более низкие значения \bar{n}_w в системах с мембраной МФ-4СК, практически не

зависящие от концентрации раствора, обусловлены большей, по сравнению с МК-40, гидрофобностью гомогенной перфторированной мембраны.

ВЫВОДЫ

1. Впервые электропроводность ионообменных мембран, приведенных в равновесие с растворами аминокислот, определена в дистиллированной воде, то есть в отсутствие необменно сорбированного электролита. Анализ электрической проводимости катионообменных и анионообменных мембран проведен на основе уравнения, связывающего отношение электропроводности мембран в водородной/гидроксильной и аминокислотной форме с отношением подвижностей ионов аминокислот и ионов H^+/OH^- и концентрацией ионов аминокислоты в мембране. Высказано предположение об основных ионных переносчиках электричества в исследуемых электромембранных системах. А именно: кислые аминокислоты (аспарагиновая и глутаминовая кислоты) практически не участвуют в переносе электричества через катионообменные мембраны, тогда как в мембранах, находящихся в равновесии с растворами нейтральных аминокислот (глицин, фенилаланин, тирозин, лейцин) наблюдается совместное участие в переносе электричества как ионов водорода, так и катионов аминокислот. Перенос электричества в катионообменных мембранах, приведенных в равновесие с растворами лизина (основной аминокислоты), осуществляется двухзарядными катионами лизина. В системах с анионообменными мембранами, в независимости от типа аминокислоты, перенос электричества обеспечивается преимущественно анионами аминокислот.
2. Доказана определяющая роль равновесной реакции протонирования/депротонирования цвиттер-ионов аминокислот в формировании ионного состава мембран. Ионный состав катионообменной мембраны МК-40 в системах с кислыми аминокислотами определяется преимущественно ионами H^+ (85-92%), в то время как содержание катионов кислых аминокислот не превышает 15%. Низкие значения константы равновесия реакции протонирования цвиттер-ионов кислых аминокислот $K_p^c(Asp) = 0,15 \pm 0,04$ и $K_p^c(Glu) = 0,07 \pm 0,02$ см³/ммоль свидетельствуют о смещении равновесия в сторону образования цвиттер-ионов. В системах с растворами нейтральных аминокислот (глицин, фенилаланин) ионный состав катионообменных мембран МК-40 определяется совместным присутствием катионов аминокислоты и ионов водорода, что обусловлено смещением равновесия реакции протонирования цвиттер-ионов нейтральных аминокислот в сторону образования катионов. Содержание катионов глицина и фенилаланина в фазе мембраны МК-40 составляет соответственно 33,5 и 53,7% по сравнению с величиной обменной емкости мембраны. Величины константы равновесия реакции протонирования цвиттер-ионов глицина и фенилаланина в мембранах, находящихся в

равновесии с водой, составляют $\overline{K_p^c}(\text{Gly}) = 0,32 \pm 0,08$ и $\overline{K_p^c}(\text{Phe}) = 1,16 \pm 0,32 \text{ см}^3/\text{ммоль}$. Ионный состав катионообменной мембраны МК-40 в лизиновой форме обеспечивается преимущественно двухзарядными катионами лизина.

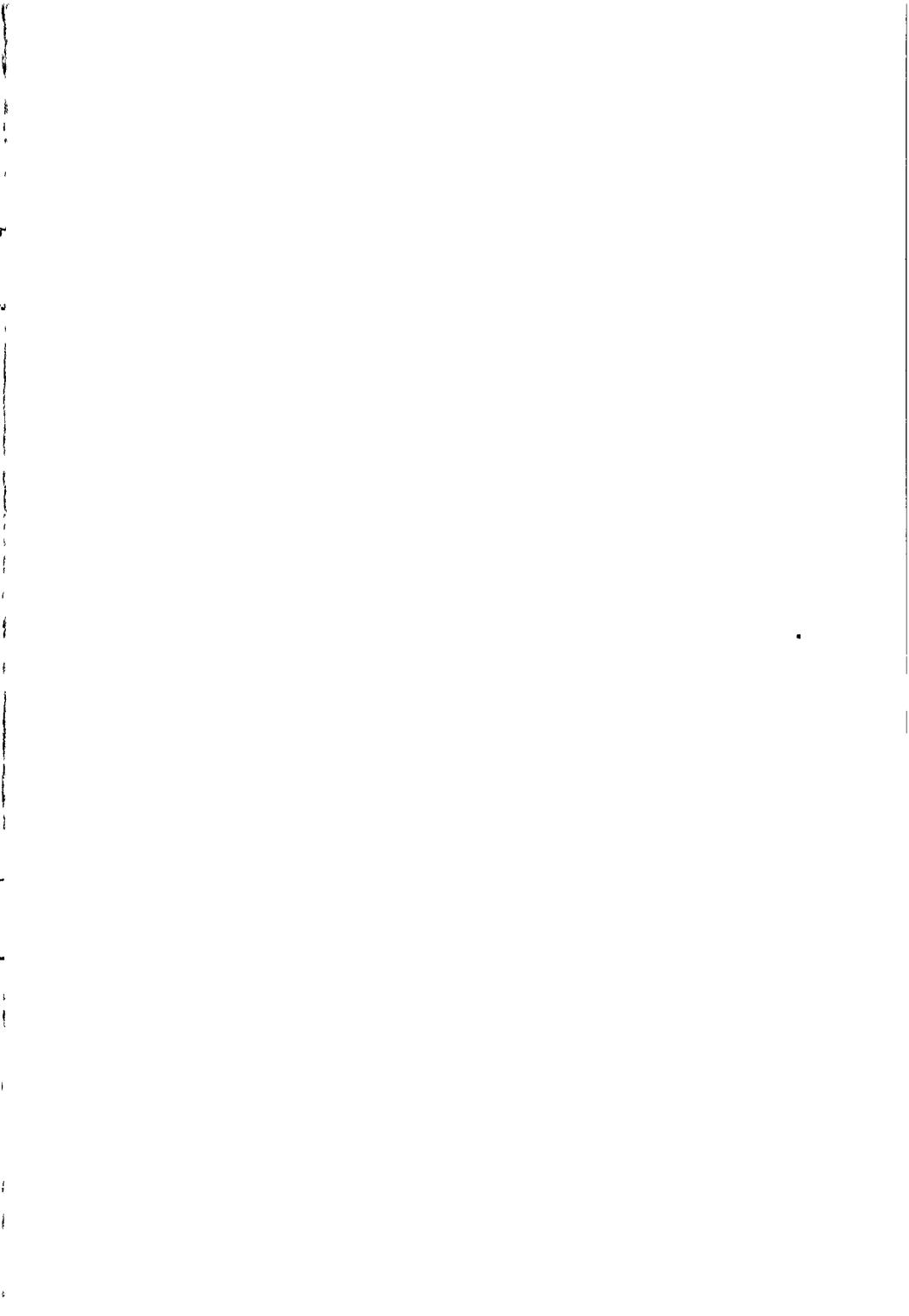
3. Разработан новый метод оценки Доннановского скачка потенциала в электромембранной системе с одинаковой концентрацией раствора по обе стороны исследуемой мембраны. Исследование межфазной разности потенциалов в системах с катионообменными мембранами и растворами аминокислот различных классов показало, что ионы глутаминовой кислоты и глицина не участвуют в формировании Доннановской разности потенциалов, в то время как в системах с растворами лизина и аргинина потенциалопределяющими ионами являются катионы аминокислот.
4. В процессе электродиализной конверсии моногидрохлорида лизина в гидрат лизина обнаружен значительный электроосмотический перенос воды через катионообменные мембраны. Рассчитаны значения электроосмотической проницаемости катионообменных мембран МК-40, МФ-4СК, Карбофлен. Показано, что наиболее электроосмотически проницаемой является гидрофильная мембрана МК-40, а наименее электроосмотически проницаемыми - гидрофобные мембраны, изготовленные на основе перфторированного полимера (МФ-4СК, Карбофлен).
5. Предложен новый метод хронопотенциометрического изучения электроосмотического переноса воды в электромембранной системе, содержащей раствор аминокислоты. Для оценки электроосмотического переноса воды через катионообменные мембраны при электротранспорте лизина поставлена и решена электродиффузионная задача с учетом конвективного переноса растворителя в исследуемой электромембранной системе. На основе сопоставления расчетных и экспериментальных значений переходного времени в электромембранных системах с катионообменными мембранами МК-40, МФ-4СК и растворами моногидрохлорида лизина рассчитаны значения электроосмотической проницаемости мембран и числа переноса воды через мембраны. Существенно более высокий электроосмотический перенос воды через мембрану МК-40 по сравнению с мембраной МФ-4СК нашел адекватное объяснение с учетом особенностей природы и структуры исследованных мембран.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Кулинцов П.И. Механизм электротранспорта аминокислот в системах ионообменная мембрана-раствор аминокислоты / П.И. Кулинцов, О.В. Бобрешова, И.В. Аристов, И.В.Новикова, Л.А.Хрыкина (Новикова) // Электрохимия. - 2000. - Т.36, №3. - С. 365-368.

2. Бобрешова О.В. Хронопотенциометрический метод исследования электроосмоса в системах с ионообменными мембранами и растворами лизина / О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, Л.А. Новикова, О.В. Бобылкина // *Электрохимия*. – 2002. – Т. 38, №8. – С. 1016-1019.
3. Бобрешова О.В. Кондуктометрическое исследование ионного состава катионообменной мембраны МК-40 в растворах аминокислот / О.В. Бобрешова, Л.А. Новикова // *Электрохимия*. – 2003. – Т. 39, № 4. – С. 480-484.
4. Bobreshova O. Amino acids and water electrotransport through cation-exchange membranes / O. Bobreshova, L. Novikova, P. Kulintsov, E. Balavadze // *Desalination*. - 2002. - V.149. - P.363-368.
5. Бобрешова О.В. Механизмы химических превращений и особенности транспорта аминокислот в электромембранных системах / О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, И.В. Аристов, О.Ю. Мамаева, Л.А. Хрыкина (Новикова), Э.М. Балавадзе // *Мембраны*. – 2000. - №7. - С. 3-12.
6. Хрыкина Л.А. (Новикова) Необменные взаимодействия аспарагиновой и глутаминовой кислот с катионообменными мембранами / Л.А. Хрыкина (Новикова), П.И. Кулинцов, О.В. Бобрешова, И.В. Аристов // *Конденсированные среды и межфазные границы*. - 2000. - Т.2, №2. - С.123-127.
7. Хрыкина Л.А. (Новикова) Электротранспорт аминокислот в ионообменных мембранах / Л.А. Хрыкина (Новикова), О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, И.В. Аристов // VIII региональная конференция "Проблемы химии и химической технологии", Воронеж, 21-22 октября 2000 г.: Тез. докл. – Воронеж, 2000. – С. 269-270.
8. Бобрешова О.В. Электроосмотический перенос воды через ионообменные мембраны при электродиализной конверсии моногидрохлорида лизина в гидрат лизина / О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, Г.А. Бобринская, Л.А. Новикова, Э.М. Балавадзе // *Вестник ВГУ. Серия химия, биология*. - 2000. - № 6. - С.7-9.
9. Хрыкина Л.А. (Новикова) Кондуктометрическое исследование переноса аминокислот в ионообменных мембранах / Л.А. Хрыкина, О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, И.В. Аристов // Международная конференция "Мембранные и сорбционные процессы", Краснодар 31 октября - 3 ноября 2000 г.: Наука Кубани (Материалы конференции). – 2000. - №5 - С. 77-79
10. Новикова Л.А. Перенос воды через мембраны МК-40 и МФ-4СК в электромембранных системах с растворами лизина / Л.А. Новикова, О.В. Бобылкина // *Труды молодых ученых ВГУ*. – 2000. – Вып. 4. - С. 32-39.
11. Бобрешова О.В. Хронопотенциометрия электромембранных систем с аминокислотами / О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, Л.А. Новикова, О.В. Бобылкина // *Сорбционные и хроматографические процессы* – 2001. - Т.1. - Вып. 1. - С. 30-34.
12. Бобрешова О.В. Хронопотенциометрическое и кондуктометрическое исследование электромембранных систем с аминокислотами / О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, Л.А. Новикова, О.В. Бобылкина //

- Сорбционные и хроматографические процессы. - 2001. - Т.1. - Вып.2. - С. 178-185.
- 13.Новикова Л.А. Электроосмос в электромембранных системах с растворами аминокислот / Л.А. Новикова, О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов // IX региональная научно-техническая конференция "Проблемы химии и химической технологии", Тамбов 23-25 мая 2001 г.: Матер. докл. – Тамбов, 2001. – С. 98-100.
 - 14.Бобрешова О.В. Нестационарные методы исследования электромембранных систем с растворами аминокислот / О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, Л.А. Новикова, Э.М. Балавадзе // Всероссийская научная конференция «Мембраны-2001», Москва 2 - 5 октября 2001 г.: Тез. докл. - М., 2001. - С.172.
 - 15.Новикова Л.А. Необменная сорбция аспарагиновой и глутаминовой кислот катионообменными мембранами МК-40 и МК-100 / Л.А. Новикова, О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, И.В. Аристов // Всероссийская научная конференция «Мембраны-2001», Москва 2 - 5 октября 2001 г.: Тез. докл. - М., 2001. - С.174.
 - 16.Новикова Л.А. Электроосмотический перенос растворителя в электромембранных системах с растворами аминокислот / Л.А. Новикова, О.В. Бобылкина // Международная конференция молодых ученых "От фундаментальной науки к новым технологиям", Москва – Тверь, 25-28 сентября 2001 г.: Тез. докл. – Москва, Тверь, 2001. – С. 39-40.
 - 17.Новикова Л.А. Ионные реакции в системах катионитовые мембраны-растворы аминокислот / Л.А. Новикова, О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, И.В. Аристов // I Всероссийская конференция "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах", ФАГРАН-2002, Воронеж 11 - 15 ноября 2002 г.: Тез. докл. – Воронеж, 2002. – С. 440-442.
 - 18.Бобрешова О.В. Межфазная разность потенциалов в электромембранных системах с растворами аминокислот / О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, Л.А. Новикова // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2003. – Т.3. - В.3. - С.310-319.
 19. Bobresova O.V. Measurement of the potential difference across the cation-exchange membrane/electrolyte solution interface / O.V. Bobresova, P.I. Kulintsov, L.A. Novikova // 3rd Int. Symposium on Separations in BioSciences, Russia, Moscow, 13-18 May 2003: Abstracts. – Moscow, 2003. - P. 317.
 - 20.Новикова Л.А. Межфазная разность потенциалов на границе катионообменная мембрана-раствор аминокислоты / Л.А. Новикова, О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов // IV Всероссийская конференция молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии", Саратов 23-25 июня 2003 г.: Тез. докл. – Саратов, 2003. – С. 239.



2003-H

14078

14078