

Н.И. Майгурова, Ф. Рёсснер, Т.В. Елисеева, В.Ф. Селеменев

Нина Ивановна Майгурова (✉), Татьяна Викторовна Елисеева, Владимир Федорович Селеменев

Кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, Российская Федерация, 394036

E-mail: nina.vsu@gmail.com (✉), tatyanaeliseeva@yandex.ru, common@chem.vsu.ru

Франк Рёсснер

Кафедра технической химии, Ольденбургский университет Карла фон Оссиетцки, Аммерлендер Хеерштрассе 114-118, Ольденбург, Германия, 26129

E-mail: frank.roessner@uni-oldenburg.de

СОРБЦИЯ АМИНОКИСЛОТЫ И ИЗМЕНЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТИОНООБМЕННЫХ И АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН FUMASEP

Изучена гидратация гетерогенных катионообменных мембран Fumasep FTСМ и анионообменных мембран Fumasep FTAM в водородной и гидроксильной формах, соответственно, в форме, сорбировавшей аминокислоту (тирозин), а также образцов, использованных в электродиализном концентрировании раствора тирозина. Методом термогравиметрии установлено, что сорбция тирозина и применение мембран в электродиализе вызывают уменьшение гидратации мембраны и, следовательно, оказывают существенное влияние на массоперенос аминокислоты.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, аминокислота, тирозин, сорбция, гидратация

N.I. Maiygurova, F. Roessner, T.V. Eliseeva, V.F. Selemenev

Nina I. Maiygurova (✉), Tatiana V. Eliseeva, Vladimir F. Selemenev

Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, Voronezh, Russia, 394006

E-mail: nina.vsu@gmail.com (✉)

Frank Roessner

Department of Industrial Chemistry, Carl von Ossietzky University, Ammerlaender Heerstrasse 114-118, Oldenburg, Germany, 26129

E-mail: frank.roessner@uni-oldenburg.de

SORPTION OF AMINO ACID AND CHANGES IN HYDRATION OF HETEROGENEOUS CATION- AND ANION-EXCHANGE MEMBRANES FUMASEP

Hydration of heterogeneous cation-exchange membranes Fumasep FTСМ and anion-exchange membranes Fumasep FTAM in hydrogen and hydroxyl forms, respectively, sorbing tyrosine as well as of the samples being used in electrodialysis concentration of tyrosine solution was studied using the methods of thermogravimetry and IR-spectroscopy. It was revealed that tyrosine sorption and membranes application in electrodialysis of this amino acid solution causes membranes hydration decrease. The decrease in membrane hydration after its contact with tyrosine leads to membrane surface hydrophobicity grow up and, consequently, make significant influence on amino acid's mass transfer.

Key words: ion-exchange membrane; amino acid; tyrosine; sorption; hydration

ВВЕДЕНИЕ

Ионообменные мембраны широко используются и относятся к разряду самых современных типов материалов. В последние годы в связи с развитием альтернативной энергетики и некоторых других приложений интерес к ионообменным материалам заметно вырос. Наиболее востребованными являются методы, основанные на электромембранных и обменных процессах, которые наряду с очисткой позволяют проводить концентрирование и получение высокочистых веществ [1]. Основной областью их использования остаются электродиализное обессоливание и концентрирование растворов электролитов.

В литературе имеются публикации, подтверждающие, что электродиализ может быть эффективным методом извлечения и концентрирования аминокислот [2, 3]. На эффективность процесса существенное влияние оказывают физико-химические характеристики (особенно гидратация и сорбционная способность) ионообменных мембран, входящих в электромембранную систему. Связь между структурой и свойствами воды и мембраны дает возможность говорить о системе вода – мембрана. Большое значение при этом имеет вид противоиона и его взаимодействие с водой [4-7]. Изучение сорбционных и гидратационных характеристик является важной стадией в анализе процессов транспорта аминокислот в мембранах, как и в исследовании разделения и концентрирования этих органических амфолитов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были выбраны: алкилароматическая аминокислота с боковой фенольной группой – тирозин, гетерогенные катионообменные мембраны Fumasep FTSM и анионообменные мембраны Fumasep FTAM (Fuma-Tech GmbH, Германия).

Для перевода в аминокислотную форму мембраны насыщались в растворе тирозина с концентрацией 0,0025 М в течение 24 ч. Также некоторые образцы мембран перед исследованием гидратации предварительно использовались для электродиализного концентрирования раствора тирозина. Исследования проводили методами термического анализа и конкурентной адсорбции воды и толуола.

Дегидратацию мембран изучали на дериватографе системы «Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach, Switzerland». Масса образца 10-15 мг, скорость подъема температуры 5 град/мин, диапазон измерения 25-450 °С. Программное обеспечение Mettler Toledo STAR^e V 9.3 [8]. Ионообменные мембраны предварительно готовили по мето-

дике [9]. Образцы мембран в воздушно-сухом состоянии помещали в эксикатор с насыщенным раствором соли (калия хлорид), имеющим известное относительное давление водяного пара. Образцы периодически взвешивали до достижения постоянной массы.

Для определения индекса гидрофобности ионообменный материал термостатировали при температуре 383 ± 5 К в течение 13 ч в реакторе при непрерывной продувке азота для удаления адсорбированной воды. Затем смесь паров воды ($p_w = 3,13$ кПа) и толуола ($p_{tol} = 3,82$ кПа) пропускали через слой ионообменника массой 0,5 г при температуре 328 ± 5 К. В качестве газа-носителя использовали азот со скоростью потока ~22,4 мл/мин. Поток газа, прошедшего через колонку с сорбентом, анализировали каждые 3 мин, используя газовый хроматограф с капиллярной колонкой и кондуктометрическим детектором. Объем пробы составлял 1,0 мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

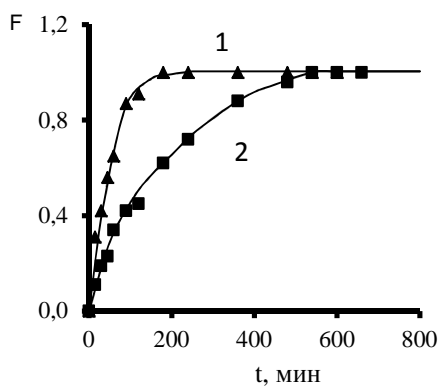
Сорбция алкилароматических аминокислот ионообменным материалом имеет сложный механизм и влияет на структуру, кинетические и гидратационные характеристики мембран. Необходимо оценить сорбционную способность мембран, используемых при электродиализе для извлечения и концентрировании таких аминокислот. Нами проведены эксперименты по изучению кинетики сорбции тирозина мембранами методом ограниченного объема. На рис. 1 представлены экспериментальные кинетические кривые сорбции аминокислоты и кривые изменения рН внешнего раствора при сорбции, где параметр F – степень заполнения емкости мембраны.

Как видно из рис. 1а, зависимости имеют вид кривых насыщения. Равновесие в системе анионообменная мембрана – раствор аминокислоты устанавливается примерно через 3 ч, в системе катионообменная мембрана – раствор аминокислоты примерно через 9 ч.

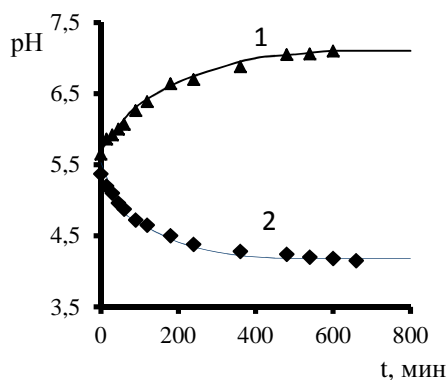
Рис. 1б показывает, что в системе анионообменная мембрана – раствор аминокислоты происходит защелачивание внешнего раствора при поглощении тирозина мембраной в ОН-форме, в системе катионообменная мембрана – раствор аминокислоты происходит закисление внешнего раствора при поглощении тирозина мембраной в Н⁺-форме. Это подтверждает наличие ионного обмена в исследуемых системах.

Однако вид кинетических кривых сорбции различный. На начальном участке кинетической кривой сорбции тирозина катионообменной мембраной сначала происходит более резкий подъем,

обусловленный отсутствием стерических затруднений при диффузии сорбтива, по мере заполнения емкости мембраны скорость сорбции уменьшается, что заметно по изменению угла наклона полученной зависимости.



а



б

Рис. 1. Кинетические кривые сорбции тирозина (а) и изменение pH (б) при сорбции тирозина из раствора с концентрацией 0,0025 моль/дм³ мембранами: FTAM (1), FTSM (2)
 Fig. 1. Kinetic curves of tyrosine sorption (a) and pH changes (б) at tyrosine sorption from the solutions with concentration of 0.0025 mol/dm³ by membranes: FTAM (1), FTSM (2)

При сорбции тирозина катионообменной мембраной закисление внешнего раствора прекращается примерно через 9 ч, что согласуется с ходом кинетической кривой 2 на рис. 1а. При сорбции тирозина анионообменной мембраной, защелачивание раствора прекращается также примерно через 9 часов, что не соответствует выходу кинетической кривой 1 на плато (рис. 1а). Возможно, это связано с тем, что в течение первых часов контакта тирозин закрепляется по механизму физической адсорбции (необменно) на поверхности мембраны, а затем диффундирует в фазу анионообменного материала, где происходит закрепление ионов аминокислоты по обменному механизму с вытеснением ОН⁻-ионов. Полученная зависимость имеет два участка, характеризующихся различными скоростями сорбции, однако,

смена диффузионного механизма для анионообменной мембраны происходит при высоких степенях заполнения. Способность катионов алкилароматических аминокислот образовывать димеры и тримеры, которые не способны переноситься в силу стерических затруднений через катионообменные мембраны, в случае статической сорбции сказывается на появлении сорбат-сорбатных взаимодействий, приводящих к увеличению обменной емкости катионообменных мембран [10]. Можно предположить, что данная закономерность прослеживается из-за большего сродства аминокислоты к катионообменной мембране, что приводит к более выраженному вытеснению молекул воды сорбатом и, соответственно, к меньшей гидратации мембраны.

Изменение количественных и качественных характеристик растворителя в фазе сорбента при сорбции аминокислоты обусловлено появлением дополнительных полярных и гидрофобных групп. Одним из факторов, определяющих величину избирательности, является изменение гидратационных характеристик мембран. Методом термогравиметрии исследован процесс дегидратации мембран, сорбирующих аминокислоту, а также мембран, использованных в электродиализном аппарате при извлечении тирозина.

Обработка термогравиметрических кривых позволяет оценить скорость удаления (α) и содержание воды разной степени связанности. На рис. 2 представлены зависимости lgα от обратной температуры (1/T) для исследуемых форм катионообменных мембран.

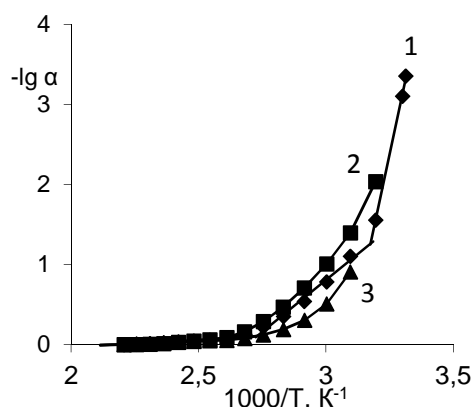


Рис. 2. Зависимости степени удаления воды (-lg α) из катионообменной мембраны от величины обратной температуре: до сорбции (1), после сорбции тирозина (2), после работы мембраны в электродиализаторе (3)
 Fig. 2. Dependences of water desorption degree (-lg α) for cation-exchange membrane on reverse temperature (before sorption (1), after tyrosine sorption (2), after membrane use in electrodiolysis (3))

Для катионообменных мембран до сорбции аминокислот характерно четкое разделение зависимости на три линейных участка, характери-

зующих распределение удаляемой воды по ступеням дегидратации, однако после сорбции тирозина переход одной ступени в другую более размыт, а для мембраны, работавшей в электродиализаторе практически невозможно выделить отдельные ступени дегидратации.

Разделение зависимости на три линейных участка, характеризующих распределение удаляемой воды по ступеням дегидратации, сохраняется для анионообменной мембраны (рис. 3) во всех формах.

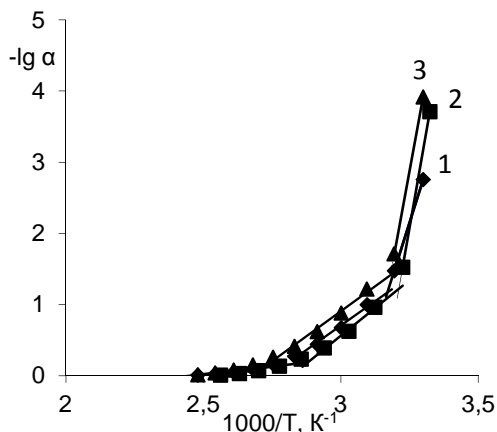


Рис. 3. Зависимости степени удаления воды ($-\lg \alpha$) из анионообменной мембраны от величины обратной температуре: до сорбции (1), после сорбции тирозина (2), после работы мембраны в электродиализаторе (3)

Fig. 3. Dependences of water desorption degree ($-\lg \alpha$) for anion-exchange membrane on reverse temperature (before sorption (1), after tyrosine sorption (2), after membrane use in electrodialysis (3))

Приведенные степени удаления воды (α), представляющие отношение массы образца в данный момент времени к массе образца, соответствующей полному удалению воды из фазы мембраны, рассчитаны по термогравиметрическим кривым образцов, предварительно приведенных в равновесие методом изопиестирования при относительном давлении водяного пара $p/p_0 = 0,843$, при котором мембрана близка к состоянию набухания в рабочем растворе [11]. Потерю массы в процессе дегидратации определяли через каждые 10°C .

Экспериментальные данные термогравиметрического определения суммарного содержания воды разной степени связанности, удаленной из фазы мембраны, и характерные температуры процесса дегидратации представлены в таблице.

Наиболее гидратированы мембраны в H^+ (катионообменные) и OH^- форме (анионообменные). Это объясняется малыми размерами и большой гидрофильностью данных противоионов. Если рассмотреть изменение количества удаленной воды из фазы мембран в различных формах, можно отметить, что для анионообменной мембраны

характерно незначительное уменьшение количества воды после сорбции аминокислоты, а также после работы мембраны в электродиализаторе-концентраторе. Емкость анионообменной мембраны по аминокислоте значительно меньше, чем катионообменной мембраны, таким образом, анионообменная мембрана сорбирует небольшое количество тирозина, что приводит к незначительным изменениям гидратации мембраны. Что касается катионообменной мембраны, зафиксировано значительное уменьшение количества воды разной степени связанности в фазе мембраны после сорбции тирозина и, особенно, после применения ее при электродиализе.

Таблица

Термогравиметрические данные
Table. Thermo gravimetric data

Показатели	Мембрана					
	FTCM (катионообменная)			FTAM (анионообменная)		
	1	2	3	1	2	3
$T_1, ^\circ\text{C}$	190	185	180	140	130	140
$T_2, ^\circ\text{C}$	85	90	70	80	70	90
$m, \%$	14,9	8,7	5,2	8,6	7,9	6,1

Примечание: Температура полного удаления воды из фазы мембраны (T_1), температура максимальной скорости удаления воды (T_2) и относительное содержание удаленной воды (m): в образцах до сорбции тирозина (1), после сорбции тирозина (2), после работы мембраны в электродиализаторе (3)

Note: Temperature of water total desorption from membrane phase (T_1), temperature of maximum rate of water desorption (T_2), relative quantity of water desorbed (m): samples before sorption (1), after tyrosine sorption (2), after membrane use in electrodialysis (3)

Методом адсорбции воды и толуола были получены выходные кривые сорбции воды и толуола. Для исследуемой системы кривые сорбции воды являются наиболее информативными, так как гидрофобный толуол сорбируется незначительно. Если катионообменная мембрана в водородной форме сорбирует $\sim 8,35$ ммоль воды /г, то при насыщении тирозином адсорбция воды снижается до 7,5 ммоль/г, а после работы мембраны в электродиализаторе уменьшается до 6,8 ммоль/г, что говорит об увеличении гидрофобности при уменьшении гидратации мембран, насыщенных аминокислотой, а также работавших в электродиализаторе. Для анионообменной мембраны характерно незначительное различие в количестве адсорбированной воды в исследуемых образцах, что согласуется с данными термогравиметрического анализа.

ВЫВОДЫ

Сорбция тирозина мембраной и применение мембраны при электродиализе его раствора вызывают уменьшение гидратации. Для анионо-

обменной мембраны не наблюдается резкого изменения содержания воды при сорбции тирозина. В случае катионообменной мембраны показано, что при поглощении аминокислоты, а также при работе мембраны в электродиализном аппарате с растворами тирозина происходит значительная дегидратация, приводящая к снижению потоков массы тирозина через катионообменные мембраны [3]. При уменьшении гидратации закономерно происходит увеличение гидрофобности фазы сор-

бента, причем в большей степени это характерно для катионообменной мембраны, что, соответственно, оказывает существенное влияние на массоперенос аминокислоты.

Прикладные научные исследования проводятся при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России по Соглашению № 14.577.21.0111 от 22 сентября 2014 г. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0111.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Дорофеева Л.И.** Разделение и очистка веществ мембранными, обменными и электрохимическими методами. Томск: Изд-во Томск. политех. ун-та. 2008. 111 с.
2. **Tichy S., Vasic-Racki D., Wandrey C.** // Chem. Biochem. Eng. Q. 1990. V. 4. N 3. P. 127-135.
3. **Eliseeva T.V., Shaposhnik V.A., Krisilova E.V., Bukhovets A.E.** // Desalination. 2009. V. 241. P. 86-90.
4. **Селеменов В.Ф., Шапошник В.А., Елисеева Т.В., Котова Д.Л.** // Журн. физич. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1544-1547.
5. **Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Селеменов В.Ф.** // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2009. Т. 9. Вып. 6. С. 835-843.
6. **Ланцузская Е.В., Елисеева Т.В., Орос Г.Ю., Селеменов В.Ф., Черников М.А., Шолохова А.Ю.** // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2014. Т. 14. Вып. 1. С. 24-30.
7. **Елисеева Т.В., Зяблов А.Н., Котова Д.Л., Селеменов В.Ф.** // Журн. физич. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 890-893.
8. Stare V 9.3, Mettler-Toledo GmbH: Schwerzenbach. Switzerland. 2009.
9. Fumasep Ion-Exchange Membranes: Technical Information Sheet of Fuma-Tech GmbH. Germany.
10. **Bukhovets A., Eliseeva T., Oren Y.** // J. Membr. Sci. 2010. V. 364. N 1-2. P. 339-343.
11. **Котова Д.Л., Селеменов В.Ф.** Термический анализ ионообменных материалов. Москва: Наука. 2012. 156 с.

REFERENCES

1. **Dorofeeva L.I.** Separation and purification of substances by membrane, ion-exchange and electrochemical methods. Tomsk: Izd-vo Tomsk. Politekh. Univers. 2008. 111 p. (in Russian).
2. **Tichy S., Vasic-Racki D., Wandrey C.** // Chem. Biochem. Eng. Q. 1990. V. 4. N 3. P. 127-135.
3. **Eliseeva T.V., Shaposhnik V.A., Krisilova E.V., Bukhovets A.E.** // Desalination. 2009. V. 241. P. 86-90.
4. **Selemenev V.F., Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V., Kotova D.L.** // Zhurn. Fizich. Khim. 1993. V. 67. N 7. P. 1544-1547 (in Russian).
5. **Krisilova E.V., Eliseeva T.V., Selemenev V.F.** // Sorptionnye i Khromatograficheskie Processy. 2009. V. 9. N 6. P. 835-843 (in Russian).
6. **Lantsuzskaya E.V., Eliseeva T.V., Oros G.Yu., Selemenev V.F., Chernikov M.A., Sholokhova A.Yu.** // Sorptionnye i Khromatograficheskie Processy. 2014. V. 14. N 1. P. 24-30 (in Russian).
7. **Eliseeva T.V., Zyablov A.N., Kotova D.L., Selemenev V.F.** // Zhurn. Fizich. Khim. 1999. V. 73. N 5. P. 890-893 (in Russian).
8. Stare V 9.3, Mettler-Toledo GmbH: Schwerzenbach. Switzerland. 2009.
9. Fumasep Ion-Exchange Membranes: Technical Information Sheet Fuma-Tech GmbH. Germany.
10. **Bukhovets A., Eliseeva T., Oren Y.** // J. Membr. Sci. 2010. V. 364. N 1-2. P. 339-343.
11. **Kotova D.L., Selemenev V.F.** Thermal analysis of ion-exchange materials. M.: Nauka. 2012. 156 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 24.02.2016
Принята к печати 16.03.2016*