

УДК 541.13:621.359.7

ЛАЗЕРНО-ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БАРЬЕРНОГО ЭФФЕКТА ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ РАСТВОРОВ АМИНОКИСЛОТ

© 2000 г. В. И. Васильева, Т. В. Елисеева

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 21.10.98 г.

Проведено экспериментальное моделирование электромассопереноса аминокислот через ионообменные мембраны методом лазерной интерферометрии. Получено прямое доказательство барьерного эффекта при электродиализе растворов аминокислот при плотности тока выше предельной.

Основная особенность амфолитов по сравнению с сильными электролитами – одновременное присутствие в растворе анионов, катионов, биполярных ионов и нейтральных молекул – приводит к сложному механизму их массопереноса через ионообменные мембраны. При плотностях тока выше предельных диффузионных в условиях гетеролитической диссоциации воды избыточный сверх предельного тока преимущественно переносят ионы воды – водородные через катионообменную и гидроксильные через анионообменную мембраны. Оставшиеся в избытке в диффузионных пограничных слоях у катионообменной мембраны гидроксильные ионы и водородные ионы у анионообменной мембраны ограничивают транспорт ионов амфолита, изменяя их заряды. Вследствие перезарядки катионы амфолита превращаются в биполярные ионы и анионы у поверхности катионообменной мембраны, а анионы – в биполярные ионы и катионы у поверхности анионообменной мембраны. Это явление было названо барьерным эффектом [1, 2] и позволило эффективно разделять маннит и минеральные ионы [1], аминокислоты и минеральные ионы [2–5]. Особенно важным может стать использование барьерного эффекта в биотехнологии при разделении минеральных веществ и аминокислот после гидролиза белков.

В работах [1–5] достоверно зафиксировано снижение потоков ионов амфолитов при плотностях тока выше предельных диффузионных. Механизм задержки ионов амфолитов сильно поляризованными диффузионными слоями является гипотетическим. Метод лазерной интерферометрии позволяет получить представление о реальной картине массопереноса аминокислот исследованием диффузионных пограничных слоев в широком интервале плотностей тока.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Анализ концентрационного распределения в растворах аминокислот выполняли методом односторонней лазерной интерферометрии с помощью двухлучевого интерферометра типа Маха–Цендера, электродиализной оптической ячейки и регистрирующей системы. Выбор схемы интерферометра объясняется существенными преимуществами интерферометров данного типа, состоящими в возможности большого разведения интерферирующих световых пучков и локализации интерференционной картины в любой произвольной плоскости [6].

Источником света являлся лазер в красной области оптического диапазона ($\lambda = 632.8$ нм). Оптическая ячейка представляла собой электродиализатор с платиновыми электродами, разделенный на секции чередующимися катионообменными мембранами марки МК-40 и анионообменными мембранами марки МА-40. Общая высота секции деионизации составляла 3.2×10^{-2} м, ширина – 1.8×10^{-2} м. Рабочая поверхность мембран – 2.31×10^{-4} м², межмембранное расстояние – 1.2×10^{-3} м.

Эксперименты проводили в гальваностатическом режиме при непрерывной подаче растворов в секции электродиализатора.

Объектами исследования являлись индивидуальные растворы аминокислот с разными изоэлектрическими точками: глутаминовая кислота (3.08) и глицин (5.97). Глутаминовая кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ имеет в своем составе две карбоксильные группы и относится к кислым аминокислотам. Глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – типичная нейтральная аминокислота. Растворы аминокислот готовились из реактивов квалификации “ч.д.а.”

Регистрация интерференционных картин секции деионизации проводилась фотографически после установления стационарного состояния при



Рис. 1. Интерферограмма раствора глутаминовой кислоты в секции деионизации при скорости подачи 9.3×10^{-4} м/с раствора с начальной концентрацией 1.25×10^{-2} М, координате по направлению подачи 8×10^{-3} м, межмембранном расстоянии 1.2×10^{-3} м, в отсутствие тока.

достижении постоянного напряжения на клеммах электродиализатора.

Концентрационные профили получали, изменяя смещение интерференционной полосы как функции координаты по направлению пропускания электрического тока [7]. Координаты рассматриваемых точек относительно границы раздела ионообменной мембраны/раствор находили, предварительно сфотографировав в тех же условиях эталон длины. Значение локальных концентраций аминокислот в этих точках определяли с учетом предварительно снятой градуировочной зависимости величины смещения интерференционной полосы от концентрации. Парциальная чувствительность отклика на единицу оптического пути составляла 24.16 м²/моль для глицина и 46.29 м²/моль для глутаминовой кислоты.

Метод лазерной интерферометрии позволяет определять локальные концентрации на расстоянии не менее 5×10^{-6} м от поверхности мембраны. При расшифровке сфотографированной интерференционной картины точность, с которой может быть определен сдвиг интерференционной полосы, обычно оценивается в 0.1 полосы из-за лазерной спекл-структуры [8]. Изменение концентрации компонентов, соответствующее такому смещению интерференционной полосы, принималось нами как минимально определяемое. В частности, оно равнялось 2.3×10^{-4} М для глицина, 1.2×10^{-4} М для глутаминовой кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Локальные характеристики диффузионных пограничных слоев в растворах аминокислот при электродиализе изучались в широком диапазоне токов. Рис. 1 показывает типичную интерферограмму раствора глутаминовой кислоты в секции деионизации. Отличительной чертой транспорта

аминокислот является наличие концентрационного градиента при отсутствии градиента электрического потенциала, что свидетельствует об интенсивном потоке молекулярной диффузии в раствор смежной секции, не содержащей аминокислоту.

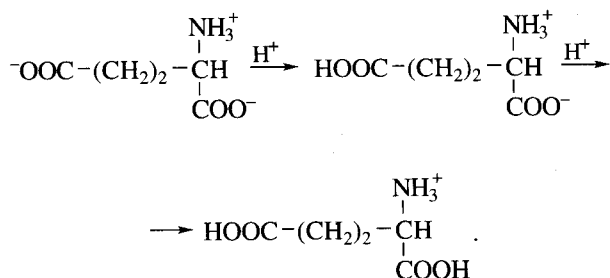
При увеличении плотности тока градиент концентрации увеличивается, а концентрация раствора аминокислоты на границе с ионообменной мембраной уменьшается (рис. 2). Для всех исследуемых нами случаев градиенты концентрации глутаминовой кислоты у анионообменной мембраны были больше по сравнению с катионообменной мембраной. Анализ зависимости содержания ионных форм глутаминовой кислоты от рН [9] показывает, что в ее водном растворе с концентрацией 1.25×10^{-2} М происходит ионизация второй карбоксильной группы аминокислоты и 0.21 от ее общего количества превращается в анионную форму, способную мигрировать через анионообменную мембрану при наложении градиента электрического потенциала. В этих же условиях 0.76 количества аминокислоты находится в виде биполярного иона и лишь 0.03 несет положительный заряд. Поэтому интенсивность массопереноса при электродиализе раствора глутаминовой кислоты больше через анионообменную мембрану.

Однако, явление увеличения градиента концентрации и уменьшения локальной концентрации раствора аминокислоты у поверхности мембран с ростом плотности тока имеет место только до достижения предельной плотности тока. На рис. 3 показана зависимость примембранной концентрации раствора глутаминовой кислоты у анионообменной мембраны МА-40 от плотности тока, которая принципиально отличается от аналогичной зависимости для сильных электролитов увеличением концентрации при плотности тока выше предельной. При малых токах рассматриваемая функциональная зависимость близка к линейной. Причем, минимальному значению поверхностной концентрации отвечает максимальное значение градиента концентрации, что соответствует предельному состоянию по анионной форме глутаминовой кислоты на анионообменной мембране. Дальнейшее повышение тока приводит к росту поверхностной концентрации, уменьшению градиента концентрации в диффузионном пограничном слое, увеличению рН в секции концентрирования со стороны анионообменной мембраны, что подтверждает возникновение барьерного эффекта при переносе амфолитов в процессе электродиализа [1].

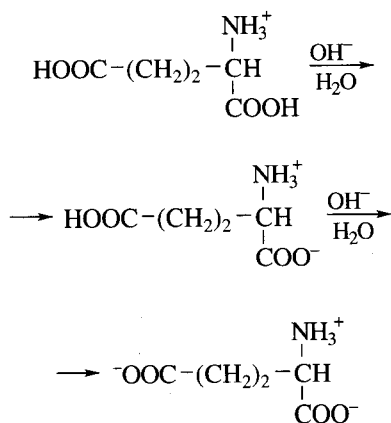
Барьерный эффект возникает при превышении предельной диффузионной плотности тока на ионообменных мембранах при миграции через них амфолитов. Избыточный ток сверх диффузи-

онного предельного через катионитовую мембрану переносят водородные ионы, образующиеся при необратимой диссоциации воды на межфазной границе. Избыточный ток через анионообменную мембрану переносят гидроксильные ионы. При электромиграции гидроксильных ионов через анионообменную мембрану в диффузионном пограничном слое секции деионизации накапливается избыток водородных ионов. Аналогично при превышении предельного тока на катионообменной мембране у ее поверхности в секции деионизации оказывается избыток гидроксильных ионов.

Анионы глутаминовой кислоты после превышения предельной плотности тока на анионообменной мембране попадают в диффузионный пограничный слой с низким pH и превращаются в биполярные ионы и катионы:



Перезарядка аниона глутаминовой кислоты в катион приводит к смене направления электромиграции на противоположное. Аналогично катионы глутаминовой кислоты при миграции к катоду, попадая в диффузионный пограничный слой катионообменной мембраны с высоким pH, превращаются в биполярные ионы и анионы:



Общим результатом перезарядки ионов амфолита у межфазных границ является увеличение локальной концентрации на границе раствора глутаминовой кислоты с ионообменными мембранами, уменьшение градиентов концентрации в диффузионных пограничных слоях и снижение массопереноса через мембраны. Отметим, что увеличение поверхностной концентрации глутаминовой кислоты вследствие накопления биполяр-

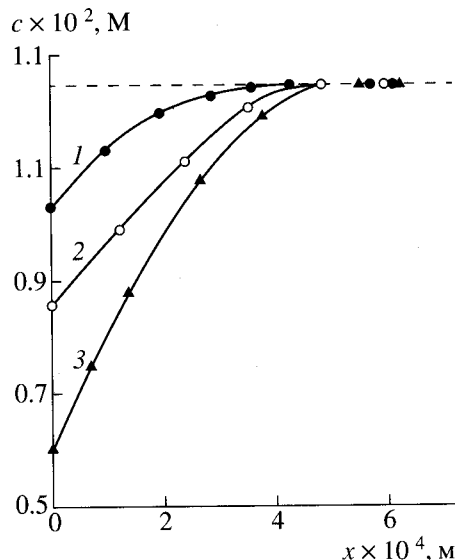


Рис. 2. Концентрационные профили раствора глутаминовой кислоты в диффузионном пограничном слое анионообменной мембраны МА-40 при начальной концентрации 1.25×10^{-2} М, скорости подачи раствора 9.3×10^{-4} м/с, координате по направлению подачи раствора 8×10^{-3} м. Плотности тока i , А/м²: 1 – 0; 2 – 2.0; 3 – 4.3.

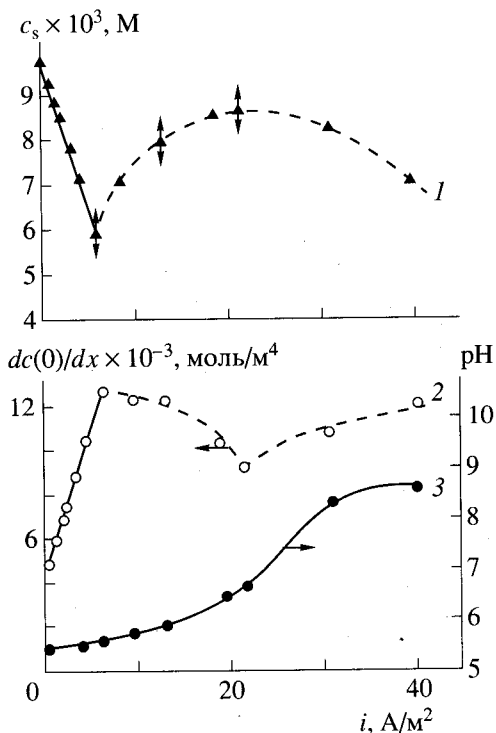


Рис. 3. Зависимость поверхностной концентрации (1), градиента концентрации (2) и pH принимающего раствора (3) у мембраны МА-40 от плотности тока при электродиализе раствора глутаминовой кислоты 1.25×10^{-2} М, скорость подачи раствора 9.3×10^{-4} м/с, координата по направлению подачи раствора 8×10^{-3} м.

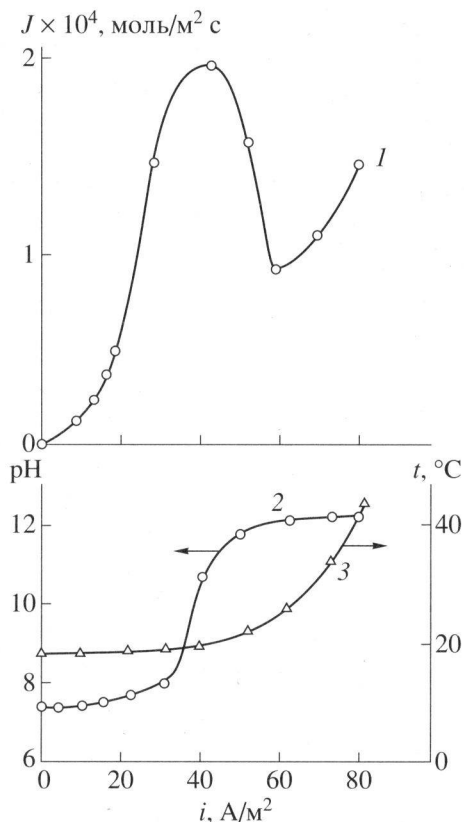


Рис. 4. Поток глутаминовой кислоты (1), pH принимающего раствора у анионообменной мембраны МА-40 (2) и температура в секции деионизации (3) как функции плотности тока при подаче раствора концентрации 5.0×10^{-2} М с линейной скоростью 5×10^{-4} м/с.



Рис. 5. Интерферограмма раствора глутаминовой кислоты с начальной концентрацией 1.25×10^{-2} М при $i/i_{lim} = 15$.

ных ионов у поверхности анионообменной мембраны в результате воздействия барьерного эффекта на массоперенос составило $\Delta c = 2.4 \times 10^{-3}$ М, в то время как минимально определяемая разность концентрации ее, фиксируемая методом лазерной интерферометрии, 1×10^{-4} М.

При расчете величин поверхностной концентрации и градиента концентрации глутаминовой

кислоты методом одночастотной лазерной интерферометрии условия эксперимента принимались изотермическими, поэтому при плотностях тока выше предельной величины соответствующие зависимости показаны пунктиром (рис. 3). Однако, обнаруженный эффект увеличения поверхностной концентрации несомненно доказывает воздействие барьерного эффекта на массоперенос аминокислоты, так как выделение джоулева тепла при пропускании постоянного электрического тока через электродиализатор вызывает смещение интерференционной полосы в том же направлении, что и уменьшение концентрации [10]. Следовательно, влияние продуцирования теплоты на измерение поверхностной концентрации может приводить к занижению, а не завышению ее значения по сравнению с истинным.

Анализ локальных характеристик диффузионных пограничных слоев (рис. 3) и вида зависимости потока глутаминовой кислоты от плотности тока (рис. 4) показывает, что в предельных условиях концентрационной поляризации торможение массопереноса аминокислоты происходит не полностью. Это связано с тем, что часть ее может проходить через мембрану в результате диффузионного и сопряженного переноса с гидроксильными ионами. При дальнейшем увеличении плотности тока наблюдалось снижение эффективности барьерного действия, проявляющееся в уменьшении локальной концентрации аминокислоты у поверхности мембраны и увеличении скорости массопереноса.

Известно достаточно большое количество сопряженных эффектов, сопровождающих перенос ионов в мембранной системе при токах выше предельного значения. Интерферограмма, изображенная на рис. 5, наглядно иллюстрирует тот факт, что при значительном превышении предельного тока имеет место явление гидродинамической неустойчивости, проявляющееся в интенсивном перемешивании слоя раствора, прилегающего к мембране. Причины изменения гидродинамического режима в области межфазных границ могут быть различны [11]. Значительное повышение температуры раствора в секции деионизации при электродиализе глутаминовой кислоты (рис. 4) показывает, что возможным объяснением возникающих в диффузионном слое конвективных потоков является неравномерное распределение температуры в растворе, вызванное джоулевым разогревом (термоконвекция). С увеличением плотности тока наблюдается разрушение сформированных в процессе прохождения тока концентрационных профилей, растет толщина слоя раствора, вовлеченного в конвективное перемешивание, происходит выравнивание pH по секции деионизации, что приводит к уменьшению эффективности барьерного действия. При превышении предельного тока в 10–15 раз

весь объем секции деионизации оказывается вовлеченным в конвективное перемешивание, способствующее интенсификации массопереноса.

Метод лазерной интерферометрии позволил наблюдать концентрационные профили в диффузионных пограничных слоях у ионообменных мембран при электродиализе водного раствора нейтральной аминокислоты глицина. В условиях эксперимента при исходной концентрации глицина 0.2 М и рН 6.2 начальные концентрации катионов и анионов глицина, образовавшихся в результате взаимодействия биполярных ионов с ионами среды, равны соответственно 2.8×10^{-5} и 7.9×10^{-5} М. Наличие таких концентраций катионов и анионов позволяет осуществить миграцию аминокислоты через мембраны [2]. В области малых токов наблюдается уменьшение величины поверхностной концентрации с ростом плотности тока, как это обычно происходит при электродиализе (рис. 6). Незначительная величина изменения концентрации обусловлена тем, что при рН 6.2 основная масса глицина находится в форме биполярных ионов. Превышение предельной плотности тока вызывает рост примембранной концентрации глицина у анионообменной мембраны на величину 6×10^{-4} М, а у катионообменной мембраны – 2.1×10^{-3} М, что превышает погрешность определения в 3 и 10 раз соответственно. Во всем исследуемом интервале токов изменение локальных концентраций у катионообменной мембраны МК-40 существенно больше по сравнению с анионообменной мембраной МА-40, что согласуется с интегральными характеристиками массопереноса, полученными ранее [2].

Метод лазерной интерферометрии дает прямую информацию о толщине диффузионных пограничных слоев у ионообменных мембран. Реальный диффузионный пограничный слой может быть определен как расстояние от поверхности мембраны, на котором концентрация вещества достигает значения, равного $0.99c_0$, где c_0 – концентрация в объеме раствора. Приводимый на рис.6 характер зависимости реальной толщины диффузионного пограничного слоя от плотности тока при электродиализе раствора глицина является несколько неожиданным. В кинетике электродных реакций теоретически и экспериментально установленная связь между толщиной диффузионного пограничного слоя и плотностью тока для случая естественной конвекции имеет вид $\delta \sim i^{-0.2}$ [12]. В то же время измерения в диффузионных пограничных слоях ионообменных мембран, выполненные авторами работы [13], свидетельствуют, что при значительных скоростях подачи раствора в секции электродиализатора плотность тока практически не оказывает влияния на толщину диффузионного слоя. Рассмотрение интерферограмм растворов секции обессоливания при электродиализе растворов хлорида калия в лами-

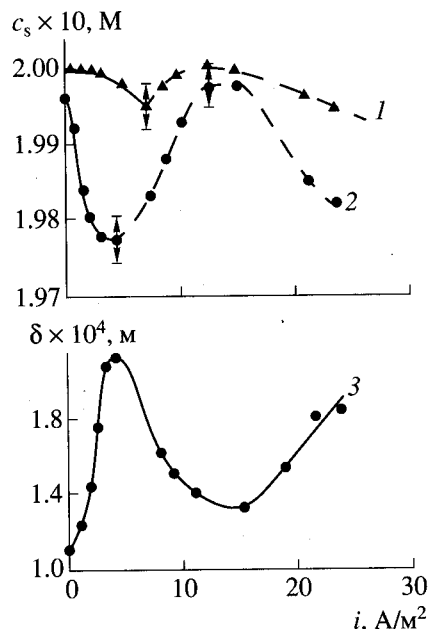


Рис. 6. Зависимость поверхностной концентрации у мембран МА-40 (1) и МК-40 (2), толщины диффузионного пограничного слоя у мембраны МК-40 (3) от плотности тока при электродиализе раствора глицина концентрации 0.2 М. Скорость протока раствора 1.1×10^{-3} м/с, координата по направлению подачи раствора 8×10^{-3} м, межмембранное расстояние 1.2×10^{-3} м.

нарном гидродинамическом режиме позволило Клифтону и Санчесу отметить тот факт, что с увеличением плотности тока толщина диффузионных слоев растет [14]. Наши исследования показали, что по мере увеличения поляризующего тока до его предельной величины толщина диффузионного пограничного слоя у ионообменной мембраны увеличивается. При плотности тока $4 A/m^2$, соответствующей минимуму поверхностной концентрации глицина, δ достигает максимального значения 2.1×10^{-4} м, которое превышает в два раза область концентрационных изменений в отсутствие тока. После максимума дальнейшее увеличение плотности тока приводит к резкому уменьшению толщины диффузионного пограничного слоя, которое для обычных классов электролитов не наблюдается. В данном случае перезарядка ионов амфолита при превышении предельной плотности тока приводит к смене типа основного переносчика электрического тока. Поток аминокислоты через ионообменную мембрану ограничивается и соответственно уменьшается видимая область концентрационных изменений у ее поверхности. Основную долю тока начинают переносить продукты гетеролитической реакции диссоциации воды, происходящей у межфазной границы на расстоянии от поверхности мембраны, сравнимом с длиной

волны луча лазера. В области высоких токов, когда побочные эффекты концентрационной поляризации снимают ограничения на массоперенос, вновь наблюдается рост области концентрационных изменений. Аналогичный ход зависимости толщины диффузионного пограничного слоя от плотности тока был зафиксирован для всех исследуемых аминокислот.

В работах [7, 15] предложен метод измерения предельной плотности тока как ее величины, соответствующей минимуму поверхностной концентрации. Так как при электродиализе растворов амфолитов максимальное значение толщины диффузионного пограничного слоя достигается при минимуме концентрации на поверхности мембраны, то возможно определение предельной плотности тока по максимуму на функциональной зависимости толщины диффузионного пограничного слоя от плотности тока.

Анализ параметров диффузионных пограничных слоев при электродиализе растворов аминокислот с разными изоэлектрическими точками выявил уменьшение градиентов концентрации и увеличение поверхностной концентрации при плотностях тока выше предельного, что является прямым доказательством накопления биполярных ионов в диффузионных пограничных слоях и наличия барьерного эффекта.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-03-32194а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Войтович И.М., Шапошник В.А., Котов В.В.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1976. Вып. 11. С. 106.
2. *Шапошник В.А., Елисеева Т.В., Селеменов В.Ф.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 794.
3. *Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Ельникова Л.Ф., Бледных В.М.* // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. С. 140.
4. *Шапошник В.А., Селеменов В.Ф., Терентьева Н.П., Орос Г.Ю.* // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. С. 1183.
5. *Елисеева Т.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 1994.
6. *Коломеец Ю.В.* Интерферометры. Л.: Машиностроение, 1976. 296 с.
7. *Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Praslov D.B.* // J. Membr. Sci. 1995. V. 101. P. 23.
8. *Вест Ч.* Голографическая интерференция. М.: Мир, 1982. 502 с.
9. *Батлер Дж.* Ионные равновесия: математическое описание. Л.: Химия, 1973. 446 с.
10. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974. 350 с.
11. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
12. *Ibl N., Barrada Y., Trumpler G.* // Helv. Chim. Acta. 1954. V. 36. S. 583.
13. *Праслов Д.Б., Шапошник В.А.* // Электрохимия. 1991. Т. 27. С. 415.
14. *Sanchez V., Clifton M.* // J. Chim. Phys. Et. Phys.-chim. Biol. 1980. V. 77. P. 421.
15. *Шапошник В.А., Васильева В.И., Кессоре К.* // Электрохимия. 1991. Т. 27. С. 891.