

УДК 541.13:621.35977

**ЭФФЕКТЫ ЦИРКУЛЯЦИИ И ОБЛЕГЧЕННОЙ
ЭЛЕКТРОМИГРАЦИИ АМИНОКИСЛОТ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ
С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ**

© 2000 г. Т. В. Елисеева, В. А. Шапошник

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 18.11.98 г.

Экспериментально получены зависимости потоков массы аминокислот и минеральных ионов от плотности постоянного электрического тока при электродиализе. Обсуждено взаимное влияние компонентов на транспорт при малых напряженностях электрического поля на мембранах. Рассмотрены эффекты циркуляции и облегченной электромиграции аминокислот, приводящие при малом превышении предельной плотности тока к снижению потоков аминокислот через мембраны, а при большом превышении предельной плотности тока к интенсивному сопряженному транспорту биполярных ионов с ионами среды через мембраны.

Важной особенностью переноса аминокислот через ионообменные мембраны при электродиализе является наличие максимума потоков массы как функции плотности тока, причем максимум достигается при предельной диффузионной плотности тока [1]. Было установлено, что при электродиализе однокомпонентного раствора глицина потоки его массы через ионообменные мембраны увеличиваются при увеличении плотности тока до предельной (линейная концентрационная поляризация ионообменных мембран), а затем уменьшаются в области нелинейной концентрационной поляризации. Уменьшение потоков аминокислоты в области нелинейной концентрационной поляризации было названо барьерным эффектом [1, 2]. Задачей настоящей работы является исследование зависимости потоков массы от плотности электрического тока или напряженности при электродиализе двухкомпонентных растворов глицина или фенилаланина и хлорида натрия, моделирующих смеси аминокислот и минеральных компонентов на стадии очистки аминокислот в процессах биотехнологии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная работа была проведена в семисекционном электродиализаторе, разделенном чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами марок МК-40 и МА-40 в порядке, указанном на рис. 1. Анод изготовлен из платины, а катод из нержавеющей стали. Направление линий постоянного электрического тока было ортогональным по отношению к направлению подачи растворов. Размер каждой секции составлял величину 0,3 (межмембранное расстояние) \times 1 \times 20 (расстояние по направлению подачи

раствора) см³. В секцию 4 подавали исследуемую смесь растворов 0,1 М глицина (в некоторых экспериментах фенилаланина) и 0,01 М хлорида натрия. В секции 1, 3, 5, 7 подавали 0,01 М раствор хлорида натрия, а в секции 2 и 6 0,05 М раствор хлорида натрия. Эксперименты проводили в гальваностатическом режиме, контролируя силу тока в аппарате, или при задании постоянной напряженности на одной из мембран (потенциостатический режим). При проведении экспериментов в потенциостатическом режиме вплотную к мембране подводили стеклянные капилляры, соединенные через солевые мостики с хлорсеребряными электродами. Постоянную разность электрических потенциалов между капиллярами измеряли вольтметром с высоким сопротивлением и поддерживали ее постоянное значение, регулируя напряжение на клеммах электродиализатора.

В вытекающих из секций 3, 4, 5 растворах определяли глицин и хлориды титриметрически, фенилаланин методом прямой спектрофотометрии при длине волны 257 нм, содержание ионов натрия измеряли методом пламенной фотометрии. Кроме того, в вытекающих из секций 3, 4, 5 растворах определяли рН методом прямой потенциометрии с помощью стеклянного электрода. По изменению рН в растворах секций 3 и 5 мы судили о достижении предельного состояния на мембранах. Для этого была применена методика несимметричной поляризации ионообменных мембран [3]. В частности, для определения предельной плотности тока на катионообменной мембране, разделяющей секции 4 и 5, в секцию обессоливания 6 подавали более концентрированный раствор хлорида натрия, чем в секцию обессоливания 4. В связи с этим при увеличении плотности тока сначала достигалась предельная

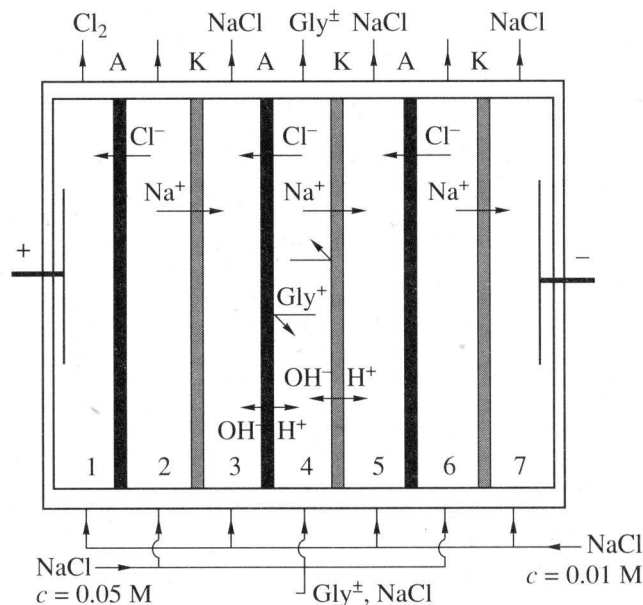


Рис. 1. Схема электродиализатора: А – анионообменная мембрана, К – катионообменная мембрана, 1–7 – номера секций.

плотность тока на катионообменной мембране, разделяющей секции 4 и 5, но при этом не достигалась предельная плотность тока на анионообменной мембране, разделяющей секции 5 и 6. При плотностях тока выше предельных избыточный ток преимущественно переносят ионы среды, образующиеся при необратимой каталитической диссоциации молекул воды на межфазных границах ионообменной мембраны и раствора в секциях обессоливания [4]. В данном случае при превышении предельной плотности тока на катионообменной мембране, разделяющей секции 4 и 5, избыточный ток сверх предельного переносили преимущественно водородные ионы, в то время как на анионообменной мембране, разделяющей секции 5 и 6, предельная плотность тока не достигалась и нейтрализующего среды потока гидроксильных ионов не было. Вследствие этого изменение pH раствора секции концентрирования 5 показывало достижение предельной плотности тока на катионообменной мембране, разделяющей секции 4 и 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Отличается ли массоперенос аминокислоты из однокомпонентного раствора и из смешанного раствора с сильным электролитом? Для ответа на этот вопрос мы провели эксперименты при задании постоянной напряженности на катионообменной мембране МК-40, разделяющей секции 4 и 5, при подаче в секцию 4 однокомпонентных растворов хлорида натрия или фенилаланина

($c_0 = 0,01 \text{ M}$) и их двухкомпонентного раствора. Для экспериментов была выбрана линейная часть зависимости потоков от напряженности постоянного тока. На рис. 2 показаны результаты эксперимента. Большие потоки ионов натрия в сравнении с фенилаланином через катионообменную мембрану из однокомпонентных растворов объясняются прежде всего тем, что хлорид натрия практически полностью диссоциирован, в то время как концентрация катионов фенилаланина составляет только $6 \times 10^{-6} \text{ M}$, а большая часть находится в форме биполярных ионов. Низкая концентрация катионов фенилаланина объясняет малую величину его потока через катионообменную мембрану.

Из приведенных на рис. 2 данных следует, что потоки ионов натрия через катионообменную мембрану из двухкомпонентного раствора с фенилаланином меньше, чем потоки при электродиализе однокомпонентного раствора. Причиной снижения потоков при электродиализе смешанного раствора является сопряженный транспорт ионов натрия с биполярными ионами фенилаланина. Так как радиус ионов натрия, в сольватной оболочке которого находятся кроме молекул воды биполярные ионы аминокислоты, больше радиуса гидратированных ионов натрия, это приводит к уменьшению скорости миграции натрия. С другой стороны, как видно из рис. 2, одновременно возрастает транспорт фенилаланина за счет частичного переноса биполярных ионов при сопряженном транспорте с ионами натрия. Полученный результат позволяет сделать вывод, что перенос аминокислот из смесей с сильными электролитами значительно больше, чем перенос из их чистых растворов.

Рассмотрим перенос аминокислоты через ионообменные мембраны при электродиализе в гальваностатическом режиме в широком интервале плотностей тока. На рис. 3 приведены зависимости потоков натрия, хлорида и глицина от плотности тока. Потоки хлор-ионов через анионообменную мембрану (кривая 1) и натрия через катионообменную мембрану (кривая 2) значительно выше потоков глицина как через анионообменную (кривая 3), так и через катионообменную (кривая 4) мембраны, как и в экспериментах при малых напряженностях электрического тока при электродиализе фенилаланина (рис. 2). Зависимость потоков глицина от плотности тока имеет два экстремума. Максимум соответствует достижению предельной плотности тока на мембранах, определенной по изменению pH раствора в секциях 3 и 5. При больших величинах плотности тока резко возрастают потоки водородных ионов через катионообменную мембрану и гидроксильных ионов через анионообменную мембрану, образующихся при необратимой диссоциации воды на межфазных границах. Оставшиеся после их

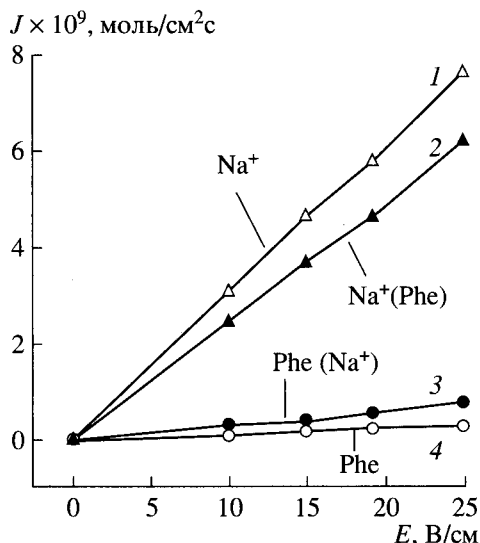
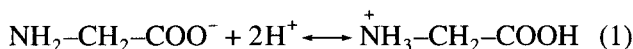
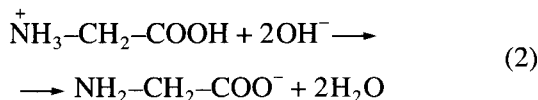


Рис. 2. Зависимость потоков (J) ионов натрия (1, 2) и фенилаланина (3, 4) через катионообменную мембрану МК-40 от напряженности электрического поля (E) (1, 4 – индивидуальные растворы компонентов, 2, 3 – смешанные растворы).

электромиграции через мембраны гидроксильные ионы в диффузионном пограничном слое у катионообменной мембраны и водородные ионы в диффузионном пограничном слое у анионообменной мембраны в секции 4 образуют барьерные слои, ограничивающие электромиграцию глицина, как это показано на рис. 4. При электромиграции к аноду анионы глицина попадают в диффузионный пограничный слой у анионообменной мембраны, где перезаряжаются в кислой среде в катионы по реакции



и мигрируют в противоположную сторону в направлении катода. При попадании в диффузионный пограничный слой у катионообменной мембраны, имеющий щелочную реакцию среды, катионы аминокислоты перезаряжаются в анионы



и мигрируют в противоположную сторону. Циклы повторяются и их результатом является снижение потоков аминокислот при превышении предельной плотности тока. При этом каждый из диффузионных пограничных слоев у мембран при нелинейной концентрационной поляризации представляет собой барьер для электромиграции ионов аминокислоты, а в совокупности действие двух барьерных слоев приводит к циркуляции аминокислот в растворе секции обессоливания.

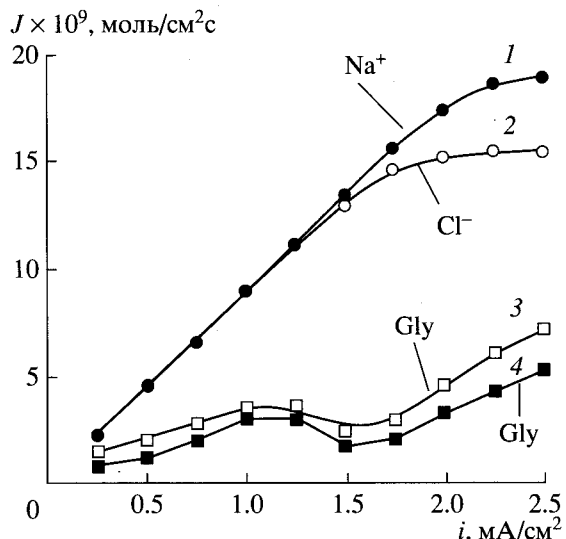


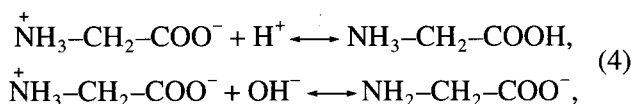
Рис. 3. Зависимость потоков (J) ионов натрия (1) и глицина (3) через катионообменную мембрану МК-40, ионов хлора (2) и глицина (4) через анионообменную мембрану МА-40 от плотности тока (i).

Уменьшение потоков аминокислот имеет предел, характеризуемый минимумом на рис. 3. После этого циркуляционный эффект уменьшается, и при дальнейшем увеличении плотности тока наблюдается увеличение потоков аминокислоты. Таким образом, для разделения минеральных ионов и аминокислоты наиболее эффективным будет электродиализ при плотности тока, соответствующей минимуму потоков аминокислоты. Величины отношения потоков α

$$\alpha = \frac{J_1}{J_2} \quad (3)$$

хлоридных ионов и глицина через анионообменную мембрану при плотностях тока 0.5, 1.0 и 1.5 МА/см² составляют соответственно 2.2, 2.5 и 5.7. При дальнейшем увеличении плотности тока отношение потоков снова уменьшается.

Причиной увеличения потоков аминокислоты при плотностях тока выше 1.5 МА/см является сопряженный транспорт биполярных ионов с водородными ионами в катионообменной и гидроксильными ионами в анионообменной мембранах



переносчиками избыточный сверх предельного ток в условиях нелинейной концентрационной поляризации мембран. В работе [5] был изучен облегченный транспорт борат-сахарных комплексов, в которых боратные ионы играют роль переносчиков при электродиализе. В наших

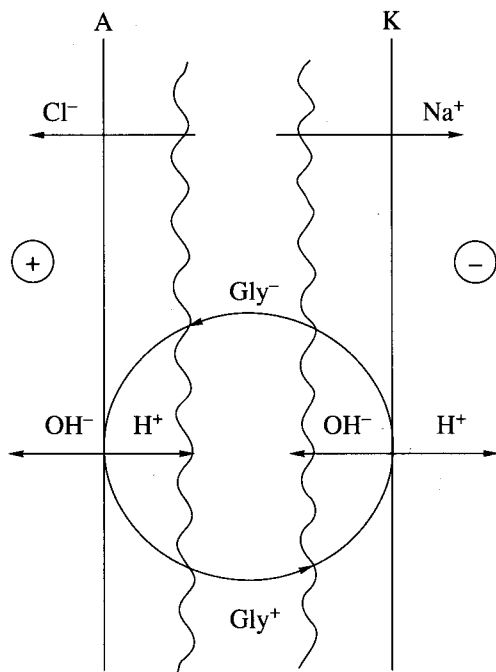


Рис. 4. Схема, поясняющая принцип циркуляционного эффекта при электромиграции ионов глицина (Gly).

экспериментах роль переносчиков при облегченной электромиграции биполярных ионов играют водородные или гидроксильные ионы. Так как непосредственно на биполярные ионы не действует градиент электрического потенциала, то образование катионов или анионов, в соответствии с реакциями (4) приводит к принципиальной интенсификации транспорта аминокислот через мембраны. Водородные и гидроксильные ионы

не покидают мембраны, а передают биполярные ионы как эстафету. При этом в отличие от известных процессов переносчики не вводятся в раствор или мембрану, а самопроизвольно образуются при нелинейной концентрационной поляризации ионообменных мембран.

Потоки глицина через катионообменную мембрану на разных стадиях поляризации были выше потоков через анионообменную мембрану. Причиной этого является то, что вторичные и третичные амины, являющиеся ионогенными группами в анионообменной мембране, каталитически ускоряют реакцию диссоциации воды на межфазной границе мембрана/раствор в большей степени, чем сульфогруппы в катионообменных реакциях [6]. В связи с этим барьерное действие на всех стадиях поляризации анионообменных мембран было более высоким, а потоки более низкими.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шапошник В.А., Селеменов В.Ф., Терентьева Н.П., Орос Г.Ю. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. С. 1183.
2. Шапошник В.А., Елисеева Т.В., Селеменов В.Ф. // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 794.
3. Исаев Н.И., Шапошник В.А. Синтез и свойства ионообменных материалов. М.: Наука, 1968. С. 256.
4. Simons R. // Nature. 1979. V. 280. P. 824.
5. Ланжевэн Д., Метайе М., Лаббе М., Шанто К. // Электрохимия. 1996. Т. 32. С. 265.
6. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 436.