

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОННОГО ОБМЕНА АМИНОКИСЛОТ НА КАТИОНИТАХ

Ю. Е. Мамонтова, Т. К. Стекольников, Ю. А. Стекольников

*Кафедра защиты растений и химии,
ФГБОУ ВПО «Елецкий государственный университет
им. И. А. Бунина», г. Елец; chitic55@mail.ru*

Ключевые слова и фразы: катиониты; метионин; сорбция; термодинамические функции.

Аннотация: Исследовано влияние рН, температуры, ионной силы, структурных форм ионитов на избирательность сорбции метионина. Наибольшей избирательной сорбцией метионина обладает менее регулярный поликонденсационный катионит КУ–5. Показано, что наблюдается энтальпийное управление сорбцией метионина, что приводит к существенной изменчивости процесса в зависимости от природы раствора и типа сорбента. Поглощение метионина сопровождается возрастанием межионного и кулоновского взаимодействия.

Изучение изменения термодинамических функций с целью выявления природы сил действующих между ионом и сорбентом и нахождение функций, определяющих избирательность процесса, позволяют объяснить избирательное поглощение ионов либо как результат значительной энергии дополнительной связи, либо возникновением энтропийного эффекта сорбции. Расчет термодинамических функций процесса сорбции метионина на сульфокатионитах в водородной форме из кислых водных растворов рН = 2 с ионной силой, не превышающей 0,1N, основан на применении уравнения изменения термодинамического потенциала Гиббса с использованием экспериментальной зависимости константы равновесия от температуры. Метод измерения энтальпии по зависимости константы равновесия от температуры дает возможность достаточно надежно определить порядок величины ΔH процесса обмена, что достаточно для выяснения того или иного фактора – энтальпийного или энтропийного – в определении избирательности ионообменной сорбции [1, 2].

Как установлено экспериментально, коэффициенты избирательности ионов метионина, определенные для систем с различной ионной силой, независимо от относительного содержания ионов метионина в ионитах КУ-2-8, КУ-23, КУ-5, являются постоянными величинами. Кроме того, степень набухания, независимо от заполнения ионита органическим ионом, также остается постоянной. В связи с этим отношение коэффициентов активности ионов в фазе ионита принимаем постоянным [3].

В разбавленных водных растворах метионина, суммарная концентрация ионов в которых не превышает 0,1N, можно принять отношение коэффициентов активности ионов в водной фазе постоянным, и, пренебрегая ролью коэффициентов в обеих фазах, для приближенного расчета термодинамических функций можно использовать коэффициент равновесия, равный коэффициенту избирательности (при обмене одновалентных ионов). Зависимость коэффициентов избирательности от температуры приведена на рис. 1, характеристика термодинамических функций – в таблице.

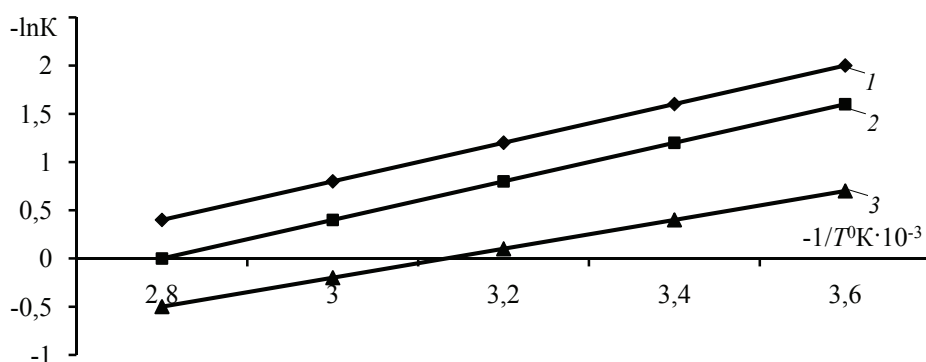


Рис. 1. Зависимость коэффициентов избирательности сорбции метионина от температуры:
 1 – катионит КУ-5; 2 – катионит КУ-2-8; 3 – катионит КУ-23

Термодинамические функции процесса сорбции метионина из водных (0,1N) растворов метионина pH = 2

Ионит Н-форма	T, К	K ^{мет+} _{H⁺}	ΔG	ΔH	$T \Delta S$
			ккал/моль		
КУ-2-8	293	2,4	-0,5		-2,8
	313	1,6	-0,3	-3,3	-3,0
	347	1,0	0		-3,3
КУ-23	293	1,1	-0,1		-2,9
	313	0,8	-0,2	-3,0	-2,8
	338	0,5	-0,4		-2,6
КУ-5	293	5,2	-1,0		-3,0
	313	3,4	-0,7	-4,0	-3,3
	338	2,2	-0,5		-3,3

Как следует из экспериментальных данных, с изменением температуры происходят существенные антибатные изменения коэффициентов избирательности метионина (особенно большие у катионита КУ-5), которые соответствуют значительному изменению энтальпии системы, а следовательно, большой энергии взаимодействия ионов метионина с функциональными группами сорбента даже при небольшой отрицательной величине термодинамического потенциала. При поглощении метионина всеми исследованными катионитами энтальпия и энтропия имеют отрицательные значения. Указанные функции не изменяют знака также в случае обмена ионов метионина на макропористом катионите КУ-23, когда при повышенной температуре константы равновесия становятся меньше единицы (что отвечает обогащению сорбента ионами натрия). Значительные отрицательные величины энтропийных составляющих объясняются возрастанием упорядоченности систем, определяемой энергией взаимодействия иона метионина с сорбентом (мерой которой служит величина изменения энтальпии). Полученные результаты расчета термодинамических функций демонстрируют энтальпийный

характер взаимодействия метионина с ионитом, одновременно наблюдается существенное влияние природы раствора и сорбента на избирательность сорбции, позволяющее полагать, что поглощение метионина сопровождается возрастанием межионного и дополнительного взаимодействий в ионите, увеличивающих локализацию катионов и приводящих к уменьшению внутренней энергии и энтропии. Уменьшение избирательности сорбции с повышением температуры является следствием ослабления дополнительного взаимодействия. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что несмотря на влияние, оказываемое на сорбцию метионина сольватационным эффектом, существенную роль в избирательности сорбции ионов метионина играет его взаимодействие с матрицей смолы. Уменьшение набухания ионита приводит к усилению дополнительного (помимо кулоновского) взаимодействия. Энтальпийное управление избирательностью сорбции ионов метионина приводит к существенной изменчивости процесса в зависимости от природы раствора и типа сорбента [4].

Из экспериментальных данных установлено, что независимо от ионной силы раствора (0,1 – 2N) существует следующее соотношение активных форм метионина, %:

pH.....	1	2	3	4
катионы.....	95,4	66,4	16,6	1,8
цвиттер-ионы.....	4,8	33,6	83,4	98,2

Изменение величины pH в сторону низких значений способствует образованию катионов метионина, а более высоких – цвиттер-ионов. Изучение обменной емкости в статических условиях катионита КУ-2 по метионину от pH раствора показало, что сорбция метионина зависит от кислотности равновесного раствора как в разбавленных, так и концентрированных солевых средах. При сорбции метионина из водного раствора емкость увеличивается с ростом pH раствора и достигает своего максимума в изоэлектрической области метионина 5,9 (рис. 2, кривая 1). В водно-солевых растворах максимум обменной емкости наблюдается в сильно-кислотной области (см. рис. 2, кривая 2), а в изоэлектрической области поглощение метионина незначительно. Ионообменная сорбция катионов метионина лучше происходит в сильно-кислой среде, в промежуточной области pH возможно дополнительное присоединение цвиттер-ионов, а в слабокислых и нейтральных наблюдается необменная сорбция цвиттер-ионов на смолах, сопровождающаяся образованием катионов метионина (см. рис 2, кривые 1, 2). Малая сорбция метионина водородной формой катионита объясняется наличием большого количества конкурирующих ионов натрия, процесс сорбции которых приводит к электростатическому отталкиванию отрицательно заряженных карбоксильных групп метионина и сульфогрупп катионита.

Из данных рис. 3 следует, что в динамических условиях сорбция метионина из водных растворов также выше, чем из водно-солевых. Видно, что с возрастани-

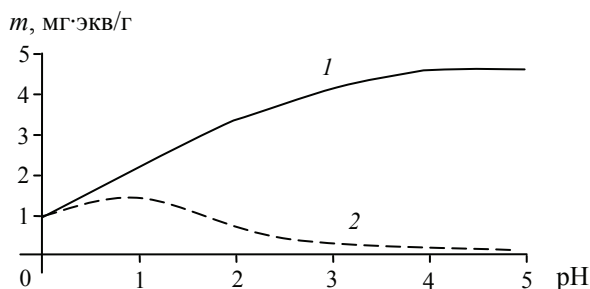


Рис. 2. Сорбция метионина в Н-форме из водного (1) и водно-солевого (2) растворов (концентрация метионина 0,07N, концентрация Na_2SO_4 – 1,4N)

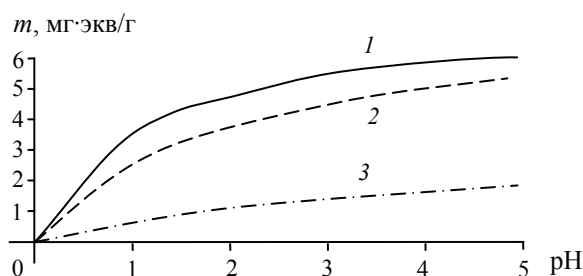


Рис. 3. Изотермы сорбции метионина из водных и водно-солевых растворов на катионите КУ-2-8 в Н-форме:

1 – водный раствор метионина рН = 5; 2 – водный раствор метионина рН = 1,5;
3 – водно-солевой (концентрация Na_2SO_4 – 1,4N) раствор метионина рН = 1,5

ем концентрации в водном растворе в изоэлектрической области достигается максимальная величина поглощения 5,66 мг·экв/г, хотя содержание сульфогрупп в катионите 4,5 мг·экв/г, что можно объяснить вкладом необменной сорбции метионина или образованием ассоциатов.

При сорбции метионина из водных и водно-солевых растворов на сульфокатионитах в Na-форме максимум обменной емкости наблюдается в сильно-кислой области рН (рис. 4, кривые 1, 2). Преобладание катионов метионина в сильно-кислой среде обуславливает сорбцию по ионообменному механизму, конкурирующая сорбция катионов натрия в водно-солевых средах уменьшает обменную емкость в них по отношению к метионину в сравнении с водными растворами. Отметим, что как в водном, так и водно-солевом растворе сорбция метионина на натриевой форме катионита невелика. Аналогичные кривые сорбции метионина из водно-солевых растворов получены на катионитах КУ-5 в натриевой форме (рис. 5, кривые 1, 2).

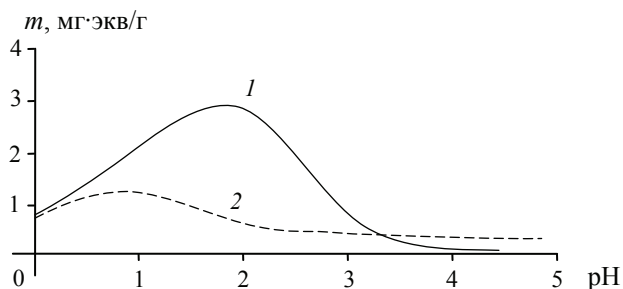


Рис. 4. Сорбция метионина на катионите КУ-2-8 в -форме из водного (1) и водно-солевого (2) раствора в зависимости от рН
(концентрация метионина – 0,07N, концентрация Na_2SO_4 – 1,4N)

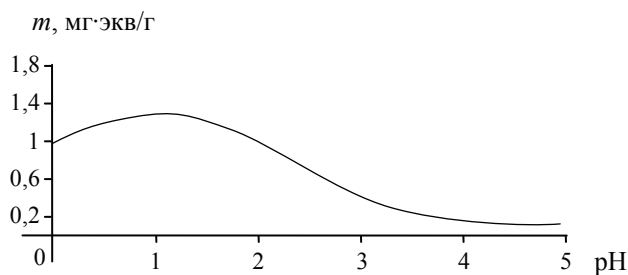


Рис. 5. Сорбция метионина из водно-солевых растворов (0,1N метионина + 2N Na_2SO_4) в зависимости от рН на катионите КУ-5

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено влияние рН, температуры, ионной силы раствора, структуры и формы сорбента на избирательность сорбции метионина. Показано, что в водно-солевых системах метионина максимальная сорбция осуществляется при рН1 – рН2; количество сорбированного метионина на всех сульфокатионитах изменяется антибатно с температурой; избирательность сорбции в водносолевых растворах значительно выше, чем в водных растворах; наибольшей избирательностью обладает менее регулярный поликанденсационный катионит КУ-5 [1 – 4].

Список литературы

1. Пат. 1311619 Российская Федерация, МПК⁴ С 07 С 149/247. Способ получения метионина / Больце Р., Гайгер Ф., Шпиндлер М. ; патентообладатель Дегуса АГ (фирма). – № 3792608 ; заявл. 26.09.1984 ; опубл. 15.05.1987, Бюл. № 18. – 3 с.
2. Пат. 1503680 МПК⁴ С 07 С 149/247, С 07 С 99/08. Способ получения концентрированного водного раствора Na-соли метионина / Жиро Ж. ; заявитель и патентообладатель Рон-Пуленк Нютрисьон Анималь (фирма). – № 4202902 ; заявл. 16.07.1987 ; опубл. 23.08.1989, Бюл. № 31. – 2 с.
3. Славинская, Г. В. Использование асимптотического уравнения динамики сорбции для прогнозирования ионообменных процессов / Г. В. Славинская, Г. А. Чикин // Ионообменные методы очистки веществ : межвуз. сб. науч. тр. – Воронеж, 1998. – Вып. 23. – С. 94 – 102.
4. Ионообменные методы очистки веществ / под ред. Г. А. Чикина, О. Н. Мягкого. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1984. – 372 с.

Thermodynamic Characteristics of Ion Exchange of Amino Acids on the Cation Exchangers

Yu. E. Mamontova, T. K. Stekolnikov, Ju. A. Stekolnikov

*Yelets State University named after I. A. Bunin, Yelets;
chimic55@mail.ru*

Key words and phrases: ion exchanger; methionine; sorption; thermodynamic functions.

Abstract: The paper describes the influence of pH, temperature, ionic strength, structural forms of ionites on the sorption selectivity of methionine. A less regular polycondensation cation exchanger KU – 5 has demonstrated the highest selective sorption of methionine. It is shown that there is an enthalpic control of methionine sorption, which leads to a significant process variability, depending on the nature and type of the sorbent solution. Methionine sorption is accompanied by an increase in interionic Coulomb interaction.

Thermodynamische Charakteristiken des Ionenaustausches der Aminosäuren auf den Kationiten

Zusammenfassung: Es ist der Einfluss von pH, der Temperatur, der Ionenkraft, der strukturellen Formen der Ioniten auf die Selektivität der Methioninsorbition

beschrieben. Weniger regulärer Polykondensationskationit K-5 verfügt über die am meisten Wahlsorption des Methionines. Es ist vorgeführt, dass die Enthalpiesteuerung von der Methoninsorption beobachtet wird, was zur wesentlichen Veränderlichkeit des Prozesses je nach der Natur der Lösung und des Sorbenttypus führt. Die Absorption des Methonines wird vom Anwachsen der Interionen- und Kulonenwechselwirkungen begleitet.

Caractéristiques thermodynamiques de l'échange des ions des amino-acides sur les échangeurs des cations

Résumé: Est étudiée l'influence de pH, de la température, de l'intensité des ions, des formes structurales des échangeurs sur la sélectivité de la sorption de la méthionine. Le moins régulier des échangeurs de polycondensation KY-5 possède la plus grande sorption de sélectivité. Est montré qu'on observe la commande enthalpie de la sorption de la méthionine ce qui amène au changement significatif du processus compte tenue de la nature de la solution et du type de sorbant. L'absorption de la méthionine est accompagnée par l'augmentation de l'interaction entre les ions et celle coulombienne.

Авторы: *Мамонтова Юлия Евгеньевна* – аспирант кафедры защиты растений и химии; *Стекольников Теймураз Карлосович* – аспирант кафедры защиты растений и химии; *Стекольников Юрий Александрович* – кандидат химических наук, профессор, заведующий кафедрой защиты растений и химии, ФГБОУ ВПО «Елецкий государственный университет им. И. А. Бунина», г. Елец.

Рецензент: *Котов Владимир Васильевич* – доктор химических наук, профессор кафедры химии, ФГБОУ ВПО «Воронежский аграрный университет им. К. Д. Глинки», г. Воронеж.
